

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

<b>НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР</b> .....	4
<b>АНЫҚТАМАЛАР</b> .....	5
<b>БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР</b> .....	6
<b>КІРІСПЕ</b> .....	7
<b>1 ӘДЕБИ ШОЛУ</b> .....	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
<b>2 ЭКСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ</b> .....	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
<b>3 АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ</b> .....	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 (СЕР) әсері .....	69
3.4	Беттік-активті заттар мен суда ерігіш полиэлектролиттер композицияларының коллоидтық-химиялық қасиеттері .....	76
3.5	БАЗ/СЕР және БАЗ/СЕР/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
	<b>ҚОРЫТЫНДЫ</b> .....	94
	<b>ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ</b> .....	96
	<b>ҚОСЫМШАЛАР</b> .....	104

## НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі стандарттарға сәйкес сілтемелер пайдаланылған:

МемСТ 7.1-2003 – Библиографиялық жазба. Библиографиялық сипаттама. Құрастырудың жалпы талаптары мен ережелері.

МемСТ 7.32-2001 – Библиотекалық (кітапханалық) және баспа ісі ақпараттары бойынша стандарттар жүйесі. Ғылыми-техникалық жұмыс бойынша есеп беру. Рәсімдеудің құрылымы мен ережелері.

МемСТ 4517-87 - Реактивтер. Талдау кезінде пайдаланылатын қосымша реактивтер мен ерітінділерді дайындау әдістері.

МемСТ 25336-82 – Зертханалық шыны ыдыстар мен құралдар. Типтері, негізгі параметрлері және өлшемдері.

МемСТ 1770-74 – Зертханалық шыны өлшеуіш ыдыс. Цилиндрлер, мензуркалар, колбалар, пробиркалар. Жалпы техникалық шарттар.

МемСТ 2922-91 – Зертханалық шыны ыдыс. Градуирленген пипеткалар.

МемСТ 24104-2001 – Зертханалық таразылар. Жалпы техникалық талаптар.

МемСТ 13646-68 – Дәл өлшеулер үшін шыны сынапты термометрлер.

МемСТ 12.1.008-76 - Еңбек қауіпсіздігінің стандарттар жүйесі. Биологиялық қауіпсіздік. Жалпы талаптар. Техникалық шарттар.

МемСТ 7.12-93 –Библиотекалық және баспа істері ақпараттары бойынша стандарттар жүйесі. Библиографиялық жазба. Орыс тілінде сөздердің қысқартулары. Жалпы талаптар мен ережелер.

МемСТ 8.417-2002 – Өлшеулер бірлігін қамтамасыз етудің Мемлекеттік жүйесі. Физикалық шама бірліктері.

## АНЫҚТАМАЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі терминдерге сәйкес анықтамалар қолданылған:

**Беттік-активті заттар (БАЗ)** – гидрофильдік бөліктен және гидрофобтық көмірсутек радикалынан тұратын, құрылысы дифильді, фазааралық бөлу беттерінде өз еркімен адсорбцияланып, еріткіштің беттік керілуін төмендететін заттар.

**Беттік керілу** – фазааралық бөлу бетіндегі молекулалардың күйі арқылы анықталатын, беттің меншікті еркін энергиясы арқылы сипатталатын, беттің бірлік периметріне тангенциальді әсер ететін күш.

**Дисперстік жүйе** – кем дегенде екі фазадан тұратын және біріншісі (дисперстік фаза) екінші фазада (дисперстік орта), ұсақ бөлшектер түрінде таралған гетерогенді жүйелер.

**Гидрофобтық байланыстар** – сулы ортадағы полярсыз бөлшектер мен молекулалар арасындағы және күрделі молекулалардың көмірсутек радикалдары арасындағы байланыстар.

**Адсорбция** – фазааралық бөлу бетінде заттың өз еркімен шоғырлануы.

**Жұғу** – тамшының пішіні мен сұйықтың қатты дене бетімен жанасуы арқылы анықталатын, сұйықтың қатты дене бетіне адгезиясы мен анықталатын құбылыс.

**Беріктілік** – дисперсті бөлшектердің механикалық күштің әсерінен бұзылуға төтеп беру қасиеті.

**Модификация** – беттің қасиетін беттік-активті заттардың, суда ерігіш полиэлектролиттердің химиялық адсорбциясы арқылы өзгерту.

## БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

- А – адсорбция
- АБАЗ – анионды беттік активті заттар
- БАЗ – беттік активті заттар
- $\sigma$  – беттік керілу күші (беттік энергия)
- ГЛБ - гидрофильді – лиофильді баланс
- ИҚ - инфра қызыл
- ИҚС - инфрақызыл спектроскопия
- КБАЗ – катионды беттік активті заттар
- pH - қышқылдық деңгей
- МТКК – мицелла түзудің критикалық концентрациясы
- NaКМЦ – натрийдің карбоксиметилцеллюлоза
- SDBS – натрийдің додецилбензолсульфонаты
- ПДМДААХ – полидиметилдиаллиламмоний хлориді
- СЕП – суда ерігіш полиэлектrolиттер
- СТАВ – цетилтриметиламмоний бромиді
- С – концентрация
- ТХ-100 – оксиэтилденген алкилфенол (Тритон -100)
- Т - абсолюттік температура
- R - универсалды газ тұрақтысы
- $\tau$  - уақыт
- $\zeta$  – электркинетикалық потенциал

## 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 поликомплекстерін 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-CsI) 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 полиэлектролитердің (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 полиэлектролитердің композицияларының су/ауа шекарасындағы беттік керілуге әсері зерттеліп, алынған изотерма негізінде адсорбцияның  $\Gamma_{max}$  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 өндірісіндегі 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 акттерімен 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 гидрофизациялау, 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  $\zeta$  -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.

## 1 ӘДЕБИ ШОЛУ

### 1.1 Элементарлы күкіртті зерттеу нысаны ретінде қарастыру

Элементті күкірт – сары түсті, суда нашар еритін, су жұқтырмайтын, жылу мен тоқ өткізбейтін, морт келетін биологиялық активті, бактерицидтік қасиеті бар қатты зат [1]. Күкірттің бірнеше кристалдық түрлері белгілі, оның ішіндегі орнықтылары ромбылық  $\alpha$ -күкірт және моноклинді  $\beta$ -күкірт. Табиғатта бос күйінде (саф К.) және сульфидті (мыс, пирит, галенит, антимонит, т.б.), сульфатты (гипс, ангидрит, барит, мирабилит, т.б.) минералдар түрінде кездеседі [2]. Қарапайым күкірт – Қазақстан Республикасының экономикасы үшін үлкен мәні бар минералды шикізат, адамның тіршілік етуі және өсімдіктердің дамуы мен өсуі үшін айрықша маңызды инертті, уытты емес минерал. Осы химиялық элемент аз мөлшерде тіршілік иелерінің бәрінде, соның ішінде адам ағзасында да бар және жер қыртысының шамамен 0,05 % құрайды [3].

Күкірт сонымен қатар шикі мұнай мен ілеспе газдың құрамында кездеседі. Мысалы, Теңізде өндіріліп жатқан мұнайдың құрамында шамамен 14% күкіртті сутек пен басқа да күкіртті қосылыстар бар. «Теңізшевройл» ЖШС (ТШО) -ның газ өңдеу зауытында шикі мұнай мен ілеспе газ күкіртті сутегінен тазартылады, сөйтіп, сары түсті сұйық немесе қатты түрдегі қауіпсіз қарапайым күкірт алынады [4].

Күкірт өнеркәсіптік шикізат ретінде 30 мыңнан астам өнім түрлерін өндіруде, соның ішінде бірінші кезекте минералдық тыңайтқыштар және қағаз, резеңке, асфальт, тоқыма, косметика, пластмасса және бояу өндірісінде маңызды компонент болып табылады [5]. Жуырда Қазақстан Республикасы Президентінің жанындағы Шетелдік инвесторлар кеңесінің отырысында Елбасы Нұрсұлтан Назарбаев еліміздегі күкіртті пайдалану мәселесін көтерген болатын. Мұның өзі күкірт өндірісі тікелей Президенттің назарында екенін көрсетеді.

Бүгінде күкірт өндірісінде Қазақстан жетекші жабдықтаушылардың бірі болып табылады. 2009 жылдың қараша айының қорытындысы бойынша «Теңізшевройл» ЖШС (ТШО) -дағы тауарлық күкірт сату көлемі 2,6 миллион метрикалық тонна құрады, бұл осы уақытта өндірілген күкірт көлемінен 43%-ға көп. Кәсіпорында алдағы уақытта өнім өткізу көлемін елеулі арттыруға ықпал ететін күкірт түйіршіктейтін өнеркәсіптік жаңа қондырғылардың құрылысы қарқынды жүргізілуде. 2006-2009 жылдардың деректері бойынша “Теңізшевройл” ЖШС жоғары сапалы күкіртті төрт тауарлық түрде Қазақстан, Ресей, Украина, Қытай және басқа әлемнің 30 еліндегі 100 сатып алушыға жеткізуде. Теңіз күкіртін алушылар негізінен Жерорта теңізі аймағы мен Орталық Азия елдерінде. “Теңізшевройл” ЖШС-ның маркетинг бөлімінің мамандары осынау маңызды өнімді әлемдік нарыққа ойдағыдай шығаруда. Тек 2006 жылдан бері күкірт сатып алушылар қатары 50-ге көбейді [6]. Күкірт көптеген өнімдер алуға кеңінен қолданылады: күкірт қышқылы, бояғыш заттар, медицинада түрлі жақпа майлар алуға [7], резина каучук өндірісінде, тұрмыста жертөле мен қоймаларды аластау үшін, оқ-дәрі және сіріңке өндірісінде [8], сонымен қатар нанохимияның қарқынды дамуы нәтижесінде наноразмердегі

күкірт бөлшектері нанокөмешікті литий батерияларын алуда [9,10], карбон наноталшықтарын модификациялауда [11], күкіртті көміртектер, резина, целлюлоза, тыңайтқыштар т.б. алуда кеңінен қолданылады [12].

Қазіргі уақытта күкірт өндірісі оның сұранысынан біршама артық болып тұр, мұндай диспропорция 2015-2020жж дейін сөзылады деп болжануда. Бұл күннен күнге көлемі өсіп келе жатқан құрамында көмірсутектері (газ, мұнай) өңдеу мен коксхимиялық, металлургиялық және энергетикалық өндірістердегі қалдық және түтін газдардан күкірт өнімдерін терең тазалау әсерінен болып отыр. Бұл қоршаған ортаны қорғау талаптарын туғызады [13].

Күкірт өнімдерінің негізгі түрлеріне деген сұраныс тұрақтанып, жаңа технологияларды енгізу арқылы осы бағытты азайту тенденциясы жасалуда. Мұндай жағдайда күкіртті қолданудың жаңа жолдарын жасау мәселесі туындайды, ең перспективті бағыт күкіртті материалдар қолданылатын жаңа ғылыми жұмыстардың жасалуы болып табылады. Ол күкірттің шикізат ретіндегі өзіндік құнын арттырып, дәстүрлі емес материалдар ауданында қолданылуын кеңейтеді.

Кесте 1-Элементарлы күкірттің әртүрлі формаларының шартты классификациясы

<b>Тауарлы формалар</b>	<b>Препаративті формалары</b>	<b>Арнайы формалар</b>
Түйіршіктелген Сұйық Ұнтақталған Тұндырылған Күкіртті түс Медициналық Қабыршақталған Пластинка тәрізді Полимерлі Легирлеудің ерекше тазалығы	Коллоидты Коллоидты паста Жұққыш ұнтақ «ізбесті-күкіртті қайнатпа» Кальцийлі полисульфиді және оның түрлендіргіш формалары Механо-белсендірілген ультра-күкірт Күкіртті-бентонит Композициялы Сополимерлі Түрлендірілген	Күкіртті-энтмологиялық Кері эмульсия Күкіртті жақпа Күкірт-полиэтилен композициясы күкіртті полимерлер Күкіртбетон үшін түрлендіріліп байланыстырылған

Күкірттің бағалы спецификалық қасиеттері – гидрофобтылығы, бактерицидтік және байланыстырушы қасиеті, төменгі улылығы, қышқылдық ортадағы химиялық тұрақтылығы жоғарыда аталған мәселелерді шешуге сілтеме бола алады. Дегенмен, күкірттің нәзіктігімен, байланысты басқа жұптармен нашар сәйкестігі, нашар ерігіштігі, спецификалық исі т.б. күкіртті тиімді пайдалануда шектеулер туғызады. Күкірттің көптеген аллотропиялық түрлері мен кристалды формалары, алу жолына тәуелді қасиеттері,

коспалардың болуы мен сақтау жағдайлары материал тану аспектісінде күкіртті қолданудың қосымша қиындықтарын туғызады. Сондықтан шикізаттың шығу тарихы мен күкіртті түрлендірудің таңдап алынған бағытын алдын ала ескеру керек.

Элементарлы күкірттің әртүрлі формаларының шартты классификациясы тарихи қалыптасқан терминологияларды пайдаланып жасалған жалпы құрылымы көрсетілген (кесте 1).

Кестеден көрініп тұрғандай күкірттің белгілі формаларын үш негізгі топқа бөлуге болады. Тауарлы, яғни өндірілген заттық өнімдер және арнайы, соның ішінде белгілі қолдану ауданына бағытталған препаративті және препаратталған [14,15].

## **1.2 Күкірттің тауарлы формасы**

Күкірттің тауарлы формаларының түрлері көп ғылыми технологиялық әдебиеттерде және жарнамаларда келесі формалары келтіріледі: мысалы техникалық күкірт, табиғи ұнтақталған техникалық күкірт, табиғи тұндырылған техникалық күкірт, газды түйіршіктелген күкірт, газды қабыршықталған техникалық күкірт, 80%-дық ұнтақты жұққыш полимерлі күкірт, медициналық күкірт, іріктелген, табиғи т.б. күкірттің (табиғи ілеспелі және т.б.) әртүрлі күйлерінің мұндай көп болуы оны тазалау және қолдану аумағына байланысты. Шикізаттың құрылымының өзгеруіне байланысты, технологиялық және экологиялық талаптарды күшейту оны қолданудың жаңа бағыттарын жақсарту жағына қарай күкірттің тауарлы формасына қайта бағалау енгізілді [16].

Қазіргі уақытта оның түрлеріне іріктелген, түйіршіктелген және сұйық формалары жатады [17]. Іріктелген күкірттің ерекшелігі – биіктігі 3 м-ге дейін болатын күкірт блоктарын, бетондалған алаңда бұзу арқылы сұйық күкіртті құю және қатыру жолымен дайындау технологиясының қарапайымдылығында. Күкірт блоктарын эксковатырдың көмегімен ашық сақталуы өнімнің ластануына (зольділіктің артуы) және ылғалдануына әкеліп, күкірттің сұрыптылығын төмендетеді. Іріктелген күкіртті алу технологиясы өлшемі 100x50x8 ÷ 10 м (Канадада қолданылатын) болатын күкірт блоктарын ұзақ мерзімді сақтау практикасына жарамды, яғни атмосфералық ластануға қорған болады.

Түйіршіктелген күкірттің ерекшеліктері ретінде сақтаудың қолайлылығы мен қауіпсіздігі, тасымалға жеңілдігі (кез-келген транспортпен), төменгі шығыны, санитарлы – гигиеналық шарт пен өндіріс мәдениетінің жақсаруын айтуға болады. Түйіршіктеудің технологиясын түрлендіру (ауалы, қайнау қабаты, сулы) өлшемдері (0,5 тен 2 мм-ге дейін) мен түйіршік формаларын (дәнек, дөңгелек, капсула және шар тәрізді) реттеуге мүмкіндік береді. Нәзік қатты күкірттің ең жақсы геометриялық формасы сфера тәріздес, ол массасы мен көлемі жағынан ең қолайлы әрі берік болып келеді. Әсіресе тізбектелу принципі бойынша түйіршіктелу процесі жүреді. Арнайы берік түйіршіктердің (3-4 мм) өсуші бөлшектердің шашыратылатын сұйық орта арқылы бірнеше рет өтуі нәтижесінде қол жеткізіледі. Мұнда температура мен уақытты

бақылау арқылы, жағылатын қабаттардың алдыңғысымен тиімді яғни түйіршіктердің монолитизациясын қамтамасыз етеді [18].

Сұйық күкірт біріншілік форма ретінде үздіксіз сұраныстың өсуімен сипатталады, ол басқа формалардың алынуына базалық өндіріс (Клаус тәсілі) болып табылады. Бұл әсіресе тонналап қолданылатын тұтынушылар мен салыстырмалы аз қашықтыққа тасымалдаушыларға (800-1000 км) қатысты. Сұйық күкірттің сақталуы мен тасымалдануы үшін жұмсалатын қаржы мен энергетикалық шығын, сонымен қатар тасымалдау кезіндегі статистикалық электрдің жиналу мәселесі өнімнің жоғары тазалылығымен, ластанбаушылығымен, шығынның болмауымен компенсацияланады [19].

Жоғарыда айтылған күкірттің үш формасынан басқа шығарылатын формаларына қысқаша тоқталайық, олар шектеулі қолданылады, немесе күкірттің арнайы түрлерін алуда маңызды роль атқарады. Іріктелген күкіртті ұнтақтау инертті газ ортасында жүргізілгенде шина және резина-техникалық өндірісінде, ауылшаруашылықта қолдану үшін түйіршіктелген құрамы белгілі ұнтақ күкірт алынады. Ұнтақталған күкіртті қолданудың эффективтілігі ұнтақтың дисперстену дәрежесі мен ұнтақтығына байланысты, өйткені өз кезегінде бастапқы іріктелген күкірттің құрылымдық ерекшелігі полимерлі (сұйық күкірттің тез сууына байланысты) және моноклинді аллотропиялық түр өзгерісіне тәуелді. Бұл бастапқы күкірттің ұнтақталуын нашарлатып үгітілген күкірттің қайтадан іртіктелуін туғызуы мүмкін. Практикада ұнтақтау қабілетін жақсарту үшін суыту арқылы іртіктелген күкірт алмай тұрып сұйық ортаға 293-393 К температурада оңай ыдырайтын, мысалы 0,005-0,01 %  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  тұзын қосу ұсынылады. Мұның жағымсыз жағы үгіту процесіндегі күкірттің іртіктелген ұнтақтары іртік күкірттің шығуы мен аэросил немесе каолин (0,1-0,2% күкірт массасына қатысты) сияқты кейбір минералды қоспалардың енуіне байланысты неғұрлым төмендеуімен анықталады [20]. Үгінді мөлшерінің 5 мкм-ге дейін өсуі күкірттің суда жұғуын жақсартып, үгітілген күкіртті тауарлы формадан аралық формаға айналдырады. Ал ауылшаруашылығында пайдаланылатын жұғатын ұнтақ – препаративті форма алуға және шино өндірісіндегі түйіршіктелген жұқа дисперсті ұнтақ алуға арналған.

Күкірттің жоғары сапалы жағдайдағы дисперстілігінің артуына, ашық сары түсті ұсақ аморфты тұндырылған күкірт алу кезінде қол жеткізуге болады. Ол үшін күкіртті материал немесе іртіктелген күкірт фильтрациядан кейін тұз қышқылымен қышқылданатын кальций полисульфидінің түзілуімен жүретін ізбест суымен өңдейді. Бөлінген күкірт (коллоидты күйге жақын) центрифугада сусыздандырып, кептіріледі. Мұндай тәсілмен алынған өнімнің құндылығының жоғарылығына байланысты дамымады, бірақ оның бірінші сатысынан кейінгі шектеу (ізбест сүтімен өңдеу) күкірттің көп функционалды препаративті формасын алуға мүмкіндік береді.

Тұндырылған күкіртке жақын қасиеттерге ие оның күкіртті түсі бар ұсақ бөлшектер түріндегі күкірттің вазгокека арқылы алынған өнімі, ал  $\text{CS}_2$  күйіндегі циклдық және сызықты молекулалардың ерімейтін қоспасы.

Сонымен қатар медициналық күкірт – инертті газ ағынында немесе жұққыш беттік активті заттардың қатысында ылғалды үгітілген күкірттің аса таза үгінділері өнімі алынады. Соңғы аталған өнім препаративті форма ретінде фармацевтикалық және косметикалық препараттар өндірісінде қолданылады.

Негізінен күкірт өзінің шикізат түріне, қайта өңдеу технологиясы мен өндірістің жалпы мәдениетіне тәуелсіз зиянды заттар қоспаларымен ластанған болып келеді. Көптеген тұтынушылар үшін күкірт арнайы тазалаудан өтпесе жарамсыз болып табылады. Күкірттің қолданылу саласына байланысты әртүрлі қоспалардан тазартылады, мысалы,  $CS_2$  өндірісі үшін битумнан, шина және резинотехнологиялық өндірістер үшін ылғалдан, целлюлоза – қағаз өндірісі үшін селеннен, күкірт қышқылы өндірісі үшін хлордан, фармацевтикалық өндірістер үшін күшәннен (мышьяк) тазалау қажет. Техникалық газды күкіртте (99,9-99,98 %) золь (0,02-0,05 %), органикалық заттар (0,01-0,06 %) және судың (0,2 %) рұқсат етілген нормасы белгіленген. Клаус әдісімен алынған күкіртте экологтардың қатаң бекітілген талаптарына сәйкес күкірттісутек ( $H_2S$ ) және полисульфандардың (10 ppm-ге дейін) қалдық мөлшері бар [21]. Оптикалық приборлар мен люминофор дайындау үшін электронды техникада қолданылатын Cd және Ga сульфидтерін алуда күкірттің тазалығына жоғары талаптар қойылады. Күкірттің күрделі молекулярлы құрамы, қоспалардың болуы, жүйедегі химиялық айналулардың болуына байланысты аса таза күкірт алу қиындығына қарамастан жаңа әдістер комбинациясы (химиялық, кристаллизация, дистилляция) жаңа техника талаптарын қанағаттандыратын қоспа дәрежесі 10-4 % болатын күкірт алуға мүмкіндік береді [22].

Пайдалы серіктермен қосылған қоспалар күкірттің тұтқырлығына, беттік керілуіне, түстің белгілі аномалиясына, жылу сиымдылығына т.б. сияқты өзіндік қасиеттеріне әсер етеді. Мысалы, кейбір еріткіштер (бензол) мен қалдық  $H_2S$ -тің аз мөлшерлері қосылса оның қасиеттері өзгереді. Олардың әсерлерін негіздей отырып легирленген күкірт түсінігі (металл, полимер, керамикалармен аналог) пайда болады.

### **1.3. Күкірттің препаративті формалары және ауылшаруашылығында қолданылуы**

Күкірттің шығарылу формасына сәйкес қасиеттері, олардың қолданылу бағытына байланысты. Өсімдіктерге оңай жағылатын жоғарыдисперсті ұнтақтар күкірттің ең қарапайым формасы, оның басқа пайдалы қасиеті күкірт үлгілерінің тығыздықтарының кемуі. Мысалы, күкірттің барлық формасы үшін ол  $950-1000 \text{ кг/м}^3$ , ал ромбалық формасы үшін  $2070 \text{ кг/м}^3$  құрайды [23].

Бірақ күкірттен материалдар дайындау және т.б. операциялар орындау үшін күкірттің басқа заттармен сәйкес келуі маңызды фактор болып табылады. Өкінішке орай күкірттің кез-келген түрі басқа заттармен қиын сәйкес келеді. Мысалы, ерігіштік параметрлері бойынша (когезия



энергиясы, тығыздығы) күкірт көмірсутек қосылыстарынан қатты өзгешеленеді, көмірсутек қосылыстары -  $26 \text{ (мДж/м}^3)^{1/2}$  болса, ол  $14,3-18,4 \text{ (мДж/м}^3)^{1/2}$ . Сондықтан күкірт көрсеткіштеріне жоғары кополиарлы төмен және жоғары молекулалы қосылыстар, бірақ олардан айырмашылығы ол гидрофобты затқа жатады [24]. Күкірт көптеген кәдімгі еріткіштерде (жоғары улы  $\text{CS}_2$  ескермегенде) нашар ериді. Суға нашар жұғылады, тығыздығы мен кристалдығы жоғары, сондықтан осы қасиеттері оның қолдану аумағын шектейді.

Осыған байланысты жұмыстың рационалды тәсілдерін жасауды қамтамасыз ететін, белгілі объектілерге максималды адаптациялану (қалыптасу) мүмкіндігін туғызатын, композициялар мен қоспаларға біркелкі таралу мен белгілі қолданылу бағытына сәйкес басқа талаптарға жауап беретін, препаративті формадағы күкірттің нанобөлшектері ерекше мәнге ие болады. Препаративті формалардың ішінен екі негізгі топты сәйкес келетін күкірттің көмірсутекті қоспалары және табиғи объектілерге арналған сумен немесе сулы препараттарға жұғылған қоспалары жатады.

Соңғы аталған форма түрлері ауылшаруашылығы және орман шаруашылығында өсімдіктерді қорғау үшін қолданылатын нанодисперсті коллоидты күкірттер. Олар өте ұсақ заттар, коллоидты диірмендерде үгіту арқылы алынып, қолдану алдында сабынды сумен араластырады [25]. Ыңғайлы күкірт паста түріндегі коллоидты күкірт, ол ылғалды ұнтақ түрінде немесе сұры-сары түсті іртіктерді қосытып алынған ұнтақ түріне ие. Күкірт 88-96 % құрайды [26]. Суспензия түріндегі жұмысшы сұйықтықта үздіксіз араластыру арқылы коллоидты күкіртке су қосып дайындайды. Диспергатор ретінде целлюлозалы қағаз өндірісінің қалдықтары – лигносульфон қышқылдарының кальций-натрийлі тұздары кешендері немесе т.б. пайдаланылады.

Оперативті қолданылыстар үшін күкірттің азғана мөлшері бар – 70 % және 35 % (сульфарид) паста тәрізді коллоидты препараттар шығарылды (кішкене қаптамаларда) [27].

Нанодисперсті коллоидты күкірт алма, қауын-қарбыз, қызанақ және қарақат ағаштарын құрттардан, мучинистая роса, паршаклейц терден өсімдіктерді қорғау үшін қолданылады. Ең маңыздысы, нанодисперсті коллоидты күкірт адам және жануарлар үшін зиянсыз, тіпті оның ішке енуі белгілі мөлшерде пайдалы деп те есептеледі. (жеңіл іш өткізетін қасиеті бар). өсімдіктер өздерінің дәнекері мен жапырақтарында байланыстырылған күкіртті ақуыз заттар түрінде жинайды (мысалы, құрғақ затпен салыстырғанда арам жапырақта 0,8 % күкірт болады) [28].

Күкірттің 80 % және 90 %-дық жұққыш ұнтақ нанобөлшектері жиі қолданылады [29,30]. Оны ұнтақталған немесе газды күкіртті жұқалығы 200 нм-ге дейін үгітіп дайындайды. Дайындау инертті газ ағынында шашыратылып, кептірілген суспензиямен шайылып, диспергатор ортасында жүргізіледі. Соңғы өнім – күкірт қоңыр түсті нанодисперсті гидрофильді ұнтақ болады, сақтау мерзімі 3 жылға дейін. Диспергатор ретінде жоғарыда айтылған лигнинсульфо қышқылы тұздары және

құрамында шектеулі мөлшері болатын редуцирлегіш заттар – органикалық қышқылдар, көмірсулар қоспалары алынады. Жұқтырғыш немесе беттік активті заттар ретінде диспергирленетін агенттер әсерін жақсартатын полиэтиленгликольдің ТХ-80, ТХ-100 және СТАВ, SDBS т.б. алкиларилді эфирлері қолданылады. Өнімнің біріккіштігін (жабысқақтығын) төмендету үшін сақтау кезінде силикагель немесе 15 % каолин, диатамит, бентанит сияқты минералды қоспалар пайдаланылады. Суда ерігеннен кейін 0,2-1 % күкірті болатын жұмысшы ерітінділер жылдам, әрі толық жұмыс бетін жұқтырады (өсімдік жапырақтарын т.с.с). Суда диспергирленген күкірттің барлық формасы агрегаттық тұрақтылығы жеткіліксіздігімен өзгешеленеді. Өйткені мұндай формалардың әсер ету эффектісі күкірт бөлшектері мөлшерінің азаюымен және сулы ортадағы тұрақтылығының өсуімен артады, яғни ол шын сулы ерітінді түрінде көрінеді. Бұрында ауылшаруашылығында сөндірілген әкте еріген күкірт пен ауадағы сумен еріп дисперсті активті күкірт түзетін "күкіртті избест қайнатпасы" (кальций тиолисульфидінің сулы ерітіндісі) деп аталатын зат қолданылатын [31]. Мұндай препаративті форманы дайындаудың қиындықтары – ұзақтығы, избестегі күкірттің толық ерімеуі, реакцияның қатаң жағдайы (373К), қатты қалдықтардың түзілуі (әрекеттеспеген компоненттер), күкірт ерітіндісінің жоғары концентрациясының 15-20 % жоғары емес, жеткіліксіздігі, селективтілігі төмен (кальций тиосульфатының көп мөлшерде түзілуі), қолдану кезінде күкірт сутектің  $H_2S$  бөлінуі осы формаға деген қызығушылықтарды төмендетеді. Күкіртсутек бөлінгендіктен бұлар улы заттар категориясына жатады және осы уақытқа дейін өсімдіктерді олардан қорғайтын ешқандай әдістер жоқ.

Алайда бұл препаративті формаға деген қызығушылық жоғалмайды. Жүргізілген жұмыстардың нәтижесінде синтездеудің тиімді температурасы анықталды 368К [32]. Күкіртті шикізаттық түрлері кеңейтіліп, ерітіндінің концентрациясы 25 %-ға дейін көтеріледі [33]. Синтездеу сызбанұсқасын өзгерту жолымен әдісті айтарлықтай жақсартуға қол жеткізілді [34]. Бастапқы компоненттер ретінде  $H_2S$ , S және CaO-дің қолдану жоғары селективті ( $CaS_2O_3$  болмауы) кальций полисульфидінің концентрлі сулы ерітіндісін жұмсақ жағдайда (333-334 К, 1-2 сағ) алуға мүмкіндік береді. Бұл берілген жүйеде активті CaS-нің түзіліп, оның ары қарай күкіртпен әрекеттесуімен байланысты болуы мүмкін (S пен CaS тұрақсыздығына байланысты).

Алынған формаға аздаған концентрацияда (1 % - ға дейін) суда еритін полимерді (полиэтиленгликоль, поливинил спирті және т.б.) енгізу жоғары дисперсті күкірттің бөлінуін реттеп отыруға және оны өңделетін бетке бекітуге мүмкіндік береді [35]. Бұл кезде күкірттің биологиялық белсенділігі сақталады. Кальций полисульфидінің күкіртсутек түзілуінсіз бұзылуы тотығу-тотықсыздану механизімі бойынша жүреді. Түрлі шашыратқыш құрылғылардың көмегімен препаративті форманың сұйытылған сулы ерітіндісінен күкіртті біртекті дисперсті сабын түрінде арудың жеңілдігі кез-келген тегіс, тегіс емес және т.с.с. бетті өңдеуге

мүмкіндік береді. Сондықтан ол әртүрлі бағытта: ауылшаруашылығында, орман ағаштары зиянды жәндіктер мен аурулардан қорғауда, бау-бақша өсіруде, көптеген жеміс-жидектерді профилактикалық қорғау үшін, құрылыста дәстүрлі құрылыс материалдарының (бетон, кірпіш, және т.б.) гидрофобизаторы ретінде қолданылуы мүмкін [36].

Қарастырылып отырған препаративті формаға қатысты екі жағдайға назар аудару қажет. өте аз мөлшерде енгізгенде (2-4 % және одан жоғары, күкіртке есептегенде) ал түрлі толықтырғыштары: құм, бор, ағаш ұны, фосфогипс және т.б. тұтқырлаушы қасиет көрсететіндігі анықталды. Күкіртті бетонда, яғни күкіртпен байланыстырылған (сұйық күйі арқылы) толықтырғыштардан тұрақты композициялық материалдарда күкірттің мөлшері 15-тен 60 %-ға дейінгіні құрайды, орта есеппен 30-35 % [37]. Композициялық материалдарда мұндай қосу әрекетінің эффективтілігінің айтарлықтай өзгеруі компоненттердің біреуі немесе екеуі де нано формада болғанда, яғни бөлшектердің өлшемі 10-100 нм болған жағдайда байқалады. Кальций полисульфидінің сулы препараты композицияда әдеттен тыс қасиеттерге ие болып келетін күкірттің наноөлшемді құрылымдық элементтерін қалыптастыруға қабілетті болуы мүмкін.

Екінші жағдай, кальций полисульфидінің сулы ерітінділерінен түзілетін күкірттің құрылымдық типіне байланысты. Аморфты тип күкірттің геометриялық кеңестіктік шектелуі жағдайында (жұқа қабаттар, тар тиектер т.с.с.) кристалдануынан пайда болады [38]. Бұл күй күкірт (10 %) силикагель композициясындағы ұзақ өмір сүруші аморфты күкіртті рентгенфазалық талдау әдісімен тікелей анықтау арқылы дәлелденді. Бұл кезде аморфты толықтырғыштың матрицасына күкіртті тек кальций полисульфидінің сулы ерітіндісі арқылы ғана енгізуге болады. Ол дисперсті күкіртті кристаллизацияны шектейтін кеңістікке жеткізуді қамтамасыз етеді. Мұндай көріністің құрылыс материалдары жағдайында да орын алуы айқын, күкірттің гидрофобтанушы әсері де осыған байланысты.

Күкірттің шектеу болмаған жағдайда кристаллизацияға жоғары қабілеттілігіне байланысты ғылыми-техникалық әдебиеттердегі күкірттің аморфты формасына жасалатын сілтемелер күмән туғызады. Жоғарыда айтып кеткендей және ары қарайғы күкірттің препаративті формасына арналған бөлімде көрсетілгендей бұл күй өте спецификалы және ерекше жағдайларда ғана түзіледі.

Күкірттің енді бір формасы – механо-активтелген [39], оны тек өзіне тән белгілері бойынша препаративті формаға жатқызуға болады. Мұндай күкірттің ұзақ уақытты күш дезинтеграторлы құрылғыда еркін соққы режимінде (аппараттың соққылы элементтерімен ұшу кезінде бөлшектердің қысқа уақытта және жоғары жиілікте соқтығысуы) механикалық әсер ету кезінде қалыптасады. Дисперстілік дәрежесінің өсуінен басқа, күкірт үлгілерінің біршама сипаттық өзгерістері бастапқы орторомбтық күкірттің рентгенограммасындағы пиктердің күйі мен енінің өзгеруі болып табылады. Бұл соққылы әсер ету нәтижесінде күкірт артық энергия қоры бар активті күйге ауысатындығын білдіреді, ал өңдеу салдары бұзушылық сипаттағы қайтымсыз өзгеріс нәтижесінде емес,

кристалдың ақаулық құрылымына негізгі күйден қозған күйге қайтымды ауысуында жатыр. Өңдеу саласынан болатын химиялық өзгеріс – күкірттің реакциялық қабілетінің жоғарлауы, нәтижесінде жоғарыда қарастырылып кеткен кальций полисульфидінің синтездеу уақты мен температурасы төмендейді. Күкірттің жоғары реакциялық қабілеттілігі S-органикалық және басқа да қосылыстарды синтездеу аймағындағы мүмкіндіктерді кеңейте отырып, басқа да реакцияларда орын алатыны айқын.

Күкірттің табиғи объектілерде, атап айтқанда тыңайтқыш ретінде қолданылатын препаративті формаларына орала отырып, нано-күкірт (немесе бентонит күкірт), яғни сыртында күкірт қабаты бар балшық жайында айта кетуге болады. Күкіртті үнемді қолдану мақсатында ұсынылған бұл форма өзін – өзі ақтамады. Алайда, жақын уақытта қайнау қабатында түйіршіктеу технологиясымен күкірттің оңай ыдырайтын перспективті формасы алынды. Ол таза күкірттің тегіс сфералық түйіршігі (85-90 %) мен бентониттің (10-15 %) қоспасы түрінде болып келеді. Бентонит – белсенділігі жоғары күкіртті ісіндіріп, генерациялау арқылы түйіршіктердің жылдам ыдырауын (бірнеше сағат) туғызатын агент болып табылады (бөлшектер шамамен 300 нм). Жоғары активті күкірт біртіндеп сульфатқа айналады да күкіртті тыңайтқыштардың мөлшермен енгізілуін қамтамасыз етеді. Мұндай әдіс топырақтан оңай шайылып кететін (барлық сульфаттар тәрізді) сульфатаммониймен дәстүрлі тыңайту жолына қарағанда біршама ыңғайлы, әрі тиімді болып табылады. Сондай-ақ бентонит аталған формада топырақты қопсытушы рөлін атқарады.

Сонымен қатар, кеңінен қолданылатын тыңайтқыштарды (карбамид, суперфосфат және т.б.) капсула түрінде алу үшін күкіртті жабындар пайдаланылатын нано-күкірттің қазіргі заманғы нұсқасы ұсынылған [40]. Жабынның қалыңдығын түрлендіру тыңайтқышты босату жылдамдығын реттеуге мүмкіндік береді. Сол арқылы топырақта еру салдарынан шығындалудың алдын алып, тыңайтқышты үнемдеуге мүмкіндік туады. Сонымен бірге пайдалану салдарынан топырақтағы нәрлендіруші күкірттің жойылып кетуін ескере отырып, топыраққа күкірт те енгізіледі.

Күкірттің гидрофобты (көмірсутекті) материалдарға арналған препаративті формалары күкірттің және полимерлі күкірттің түрлі технологиялық қосындылармен қоспасы түрінде болып келеді. Элементарлы күкірт үшін бұл қосындылар (добавки) вулкандашу жүйе ретінде енгізіледі. Күкірттің 1 % күйемен (қара - қоңыр түсті ұнтақ), 25 немесе 35 % полиизобутиленмен (қатты пластиналар), 2 %  $MgCO_3$  қоспалары ұсынылған.

Құрамында 25-50 масалық үлес (%) цинк оксиді немесе бентониті бар жоғарыдисперсті модификацияланған (түр өзгеріске ұшыраған) газды күкірттің композициясы жасап шығарылған. Ол ұнтақтың меншікті беттік электрлік кедергісін айтарлықтай азайтуға және ұнтақтау кезіндегі статикалық электрдің жинақталуын төмендете отырып процестің өрт және жарылысқа қауіпсіздігін қамтамасыз етуге мүмкіндік береді. Бұл форманы бутадиенстирол каучугын вулкандашу үшін қолданудың мүмкіндігі көрсетілген.

"Кристеке " полимері күкірт жағдайында каучуктерді вулкандашу үшін май толтырылған композицияларды, сондай-ақ атактикалық және жоғары индексті

полипропиленнен, тиоколмен, термопренмен, каучукпен қоспаларын да қолданады, екінші компонент күкірт массасының шамамен үштен бір бөлігін құрайды. Препаративті форманы қолданудың негізгі бағыты каучуктағы күкірттің түрлі формаларын дисперсиялауды жеңілдететі отырып вулкандану шарттарын жақсарту екендігін байқау қиын емес.

#### **1.4 Күкірттің нанобөлшектерін алудың қазіргі кездегі әдістері**

Күкірттің суспензиялары басқа да гидрофобты заттардікі тәрізді беттік активті заттардың (БАЗ), суда ерігіш полиэлектролиттер (СЕР), минералды қоспалар және олардың композициялары қатысында тұрақтырақ. Алайда оларды қосу жолы әртүрлі. Жоғарымолекулалы БАЗ-тар суда ерігіш полиэлектролиттер (СЕР) – күкірт бөлшектерінің беттеріне судың жұғу қабілетін арттырады, сулы ерітіндіде механикалық әсер еткенде нанобөлшектерге дейін дисперсиялануына мүмкіндік жасайды.

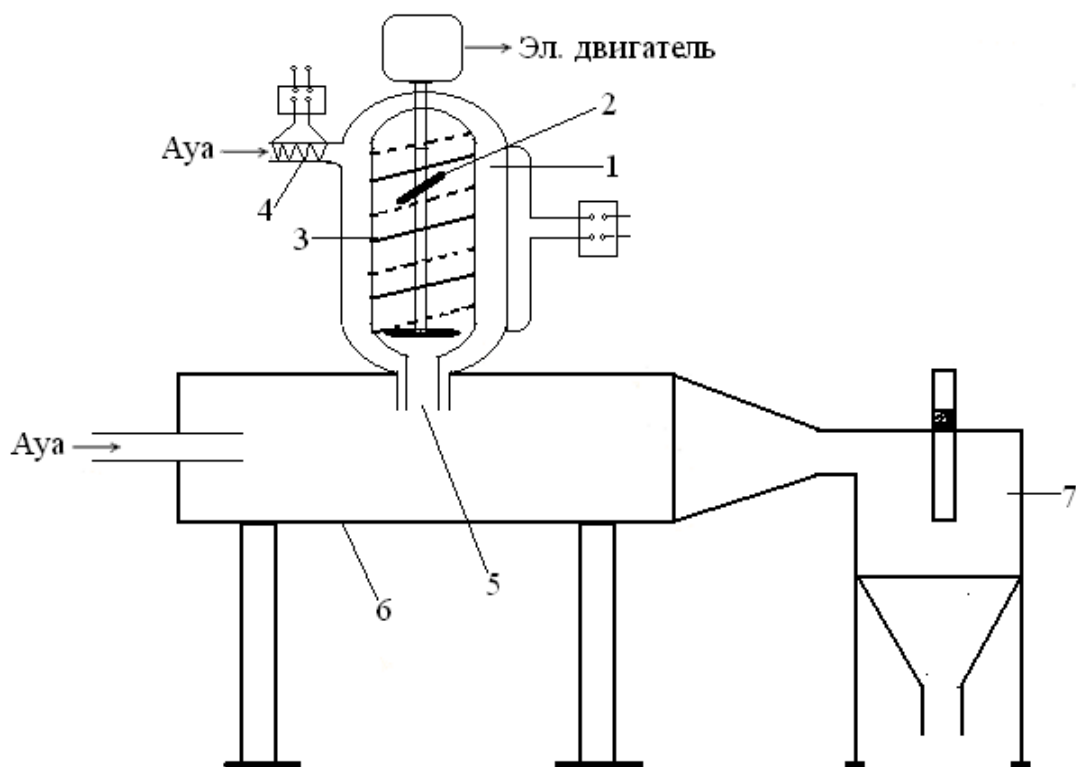
Күкірттің жұққыш нанобөлшектер күкірт суспензиясын буландыру әдісімен алады. Бұл әдіс көп сатылы әрі қиын болып табылады. Сонымен бірге, шарикті диірменде үгітілген күкірттің дисперстілігі жұқтырғыш пен тұрақтандырғыштың көп мөлшерін талап етеді. Балқытылған пестицидтерден нанодисперсті күкірт дайындаудың басқа да әдістері бар. Мысалы, балқытылған күкірттің ішіне көп мөлшерде толтырғыш енгізеді, тозаңдандыра кептіргішке арналған аппараттар типі бойынша құрылғы камерада тозаңдандырады. Инсектицидтің немесе басқа да күкірттің тамшылары толықтырғыш бөлшектеріне жабысып, камераның түбіне қарай түседі. Бірақ бұл әдіспен жоғары концентрациялы күкірттің нанобөлшектерін алу мүмкін емес, соңғы өнімдегі толықтырғыштың мөлшері (40-50 %) болады. Осыған байланысты күкірттің жұққыш ұнтақтарының композициясын алудың жаңа әдістері жасап шығарылған.

Қазіргі кезде нанодисперсті күкіртті алудың бірнеше әдістері бар солардың ішінде A.S.Deshpande қатарлылар кері эмульция әдісін қолдана отырып күкірт сутек газынан, Biodegradable iron Chelation катализаторының қатысында 5-10 нм аралығындағы ромбылық  $\alpha$ -күкірттің нано бөлшектерін синтездеген [42]: Yiming Guo қатарлылар да кері микроэмульция әдісін қолдана отырып, полисульфид натрийдан гидрохлорит қышқылының қатысында су/мұнай ортада күкірттің 10-20 нм аралығындағы нанобөлшектерін алған[43]. Rajib қатарлылар тиосульфат натрийді әр түрлі бейорганикалық және органикалық қышқылдар мен әрекеттесіру арқылы күкірт бөлшектерін алған сосын әр түрлі ПАВ тармен модификациялау арқылы 30-60 және 200-400 нм аралығындағы күкірттің нано бөлшектерін алған [44,45]. Samrat Roy Choudhury қатарлылар жоғарыда Yiming Guo қолданған әдіс негізінде, өлшемдері ~ 3 мкм болатын күкіртті натрий сульфиді мен аммоний сульфидінің 2 mol/l ерітіндісіне, полисульфид натрий мен полисульфид аммоний түзілгенше араластыра отырып қосқан. Сосын дайындалған полисульфид натрий мен полисульфид аммонийдің жеке-жеке колбаға 5 ml алып, үстіне pH  $\geq$  9 болатын PEG-400-дың сулы ерітіндісін, құмырсқа қышқылы араластыра отырып қосқан. Нәтижесінде түзілген тұнбаны центрифуга арқылы тұнбаға түсіріп,

бөлшектердің өлшемдері 20-50 нм аралығындағы күкірттің нанобөлшектерін синтездеген. Әрі алынған күкірттің нанобөлшектерін әр түрлі физика-химиялық әдістермен зерттеген [46].

#### 1.4.1 Нанодисперсті күкірт ұнтағын алу әдісі

Күкірт композициясы балқымасының тозаңдандырудың модельді технологиялық сызбасы жасап шығарылған (сурет 1). Ол реактордан (1), ауаны жылытқыштан (4), тозаңдандырғыш камерада (6), және циклоннан (7) тұрады. Реактордағы күкіртті ұнтақталмаған күйде салуға болады. Реактордағы температура жылытқышпен (3) 10 мин ішінде 130 °С-қа дейін көтеріледі. Бұл температурада күкірт пен сульфанол балқытылып ұнтақ түріндегі тұрақтандырғыш (К-15) және минералды қоспамен (каолин) араластырылады (2). Содан соң күкіртті композицияның балқымасы ыстық ауамен форсункада (5) тозаңданады. Ыстық ауа тозаңдандырғыш камераға (6) реактор арқылы беріледі. Тозаңдандырғыш камера – бұл циклонға (7) нанодисперсті ұнтақтарды беруге, дисперсиялауға және кристалдануды жүзеге асыруға мүмкіндік беретін аэродинамикалық түтік. Күкірттің жұғатын нанобөлшектері циклонда жиналады. Бұл әдіс дисперсияланған күкірт нанобөлшектерін алуға мүмкіндік береді [47].



1 – реактор; 2 – араластырғыш; 3 – жылытқыш; 4 – ауаны жылытқыш;  
5 – форсунка; 6 – тозаңдандырғыш камера; 7 – циклон

Сурет 1– Нанодисперсті ұнтақ алуға арналған моделді технологиялық қондырғы

Автор жұқтырғыш – сульфанол мен жаңа тұрақтандырғыш К-15-тің

күкіртпен тиімді қатынасын анықтау үшін күкірт (80 %) пен минералды қоспа каолиннің (3 %) тұрақты мөлшерінде, олардың концентрацияларын өзгерте отырып бірнеше тәжірибе жүргізген. Жұғатын ұнтақтардың агрегаттық тұрақтылығын бағалау үшін 1 %-дық сулы суспензияның тұрақтылығы ГОСТ 16484-79 талаптары бойынша анықтаған.

Гидрофобты ұнтақтардың бетінің гидрофильденуінің және олардың суспензияларын тұрақтандырудағы біршама кең таралған себебі – сорбция. Сондықтан күкірт ұнтақтарының адсорбциялық қасиеттерін судың бөлініп шығу (высасывания) жылдамдығы, оның буларының сорбциясы, меншікті беті бойынша сипатталған. БАЗ концентрациясының артып, сәйкесінше тұрақтандырғыш концентрациясының төмендеуімен сулы суспензиялардың агрегаттық тұрақтылығы мен су буларының сорбциясы азаяды. 80 %-дық күкірттің гидрофобты бетінің гидрофильденуі мен тұрақтануы 3% сульфанол, 14 % К-15 және 3 % каолин қосқанда максимум шамаға (мәнге) жететіндігін анықтаған.

Өсімдіктің өңделетін бетіне қатысты тиымды болып табылатын жоғары агрегаттық тұрақтылық (60 %) және жақсы адгезиялық қасиеттер препараттың жұмсалатын нормасын (қалыпты мөлшерін) 8-10 есе қысқартуға мүмкіндік берді. 80%-дық жұғатын күкірт ұнтағын қолдану арқылы ауыл шаруашылығындағы химикаттардың қолданысы қысқарады. Бұл қоршаған ортаны қорғауда маңызды рол атқарады [48].

#### 1.4.2 Гидрофильденген күкірттің нанобөлшектерін өндіру

Күкірт ауылшаруашылық өсімдіктерінің аурулары мен зиянкестерімен күресуде тиімді құрал болып табылатындығы жайлы жоғарға бөлімдерде айтылды. Бұл мақсаттарға нанодисперсті күкірттің сулы суспензиясын, кейде жай күкірт ұнтаған пайдаланады. Күкірт бөлшектерінің өлшемі кішірейіп, сулы суспензияның тұрақтылығы өскен сайын оның әсер ету мүмкіндігі артады [49].

Ауыл шаруашылығының қажеттілігі үшін өндірісте шығарылатын күкірт препараттарының ішінде (коллоидты, жұққыш, аққыш), күкірттің 80%-дық жұққыш ұнтағы кең қолданыс тапты. Ол – сұр-қоңыр түсті, сумен сүт түстес тұрақты суспензия түзетін нанодисперсті өнім. Препараттың гранулометриялық құрамы ; өлшемі 200 нм бөлшектер 54-70 %, 300-400 нм-ге дейін 86-98 %. Себілу тығыздығы 0,82-0,05 г/см<sup>3</sup>. Ауыл шаруашылығында құрамында 0,1-1,0 % дық күкірт бар сулы суспензия қолданылады.

Нанодисперсті жұғатын ұнтақты бірнеше әдіспен алуға болады, олардың көпшілігі күкірт бөлшектерінің өлшемі 20 мкм-ден аспайтындай етіп ұнтақтап, ары қарай бөлшек беттерін гидрофилизаторлармен өндеуге негізделген. Кейбір әдістерде газдарды күкіртсутектен сұйықты – тотықтырғышты әдіс арқылы тазалау кезінде түзілетін жоғары дисперсті күкірт қолданылады.

Ерітіндіден бөлінген өлшемі 3-5 мкм күкіртті гидрофилизатормен өндеп, содан соң тозаңдандыра кептіргіште кептірегінде өлшемдері 200-300 нм алығанда болатын күкірттің нанобөлшектері алынады. 80 %-дық жұғатын күкірт ұнтағын өндіруді « Байер » фирмасы жүзеге асырған. Процестің негізі – күкіртті диспергаторлы жәнк жұқтырғышты ортада жұкадисперсті ұнтақтауда

және ары қарай алынған суспензияны тозаңдандыру жолымен инертті газ ағынында кертiруде болып табылады.

Элементарлы күкірт гидрофобты болғандықтан сумен айтарлықтай тұрақты суспензиялар түзеді. Сондай-ақ, оны нанобөлшектерге дейін ұнтақтау, әсіресе іртікелмей (біріктірілмей) ұнтақ күйінде сақтау қиынға түседі. «Байер» фирмасы жасаған процесте күкіртті майдалап ұнтақтауды диспергаторлы ортада жүргізеді. Мұнда бөлшектердің беті гидрофильді заттардың, мысалы лиянинсульфо қышқылдарының аммоний тұзы ерітіндісінің жұқа қабықшасымен қапталып, күкірттің бірігуін болдырмайды. Қолданылып отырған диспергатор жақсы жұқтырғыш болып табылады және күкірттің әрбір нанодисперсті бөлшектеріне гидрофильді қасиет береді. Бұл сулы суспензиялардың тұрақтылығын айтарлықтай арттырып, ұнтақтаудың өнімділігін жақсартады. Сонымен бірге бұл заттардың болуы жұғатын күкірт ұнтағын сақтау кезінде фитоцидтік қасиеттерінің өнімділігінің өсуіне әкеледі. Сондықтан, өндірісте редуцирлеуші заттарының мөлшері төмен болып келетін диспергаторларды қолданады.

Күкірттің жұқтырғышы ретінде май қышқылдарының металл эфирлерін гидрлеу арқылы алынған полиэтиленгликольді эфирлердің ( $C_{10} - C_{18}$ ) қоспасы болып табылатын синтаналдар – ДТ-7 және ДС-10 зерттелген. Жұғатын күкірт ұнтағына 0,05 % синтанал ДС-10 – ды енгізгенде ұнтақтау уақты 45 минуттан 39-ға қысқарып, диірменнің өнімділігін 11,6 80%-ға арттырады. Синтаналдарды қолдану тиімділігі аз диспергаторлардың дисперсиялаушы қасиеттерін жақсартады.

80 %-дық жұғатын күкірт nanoұнтағының құрамына негізгі әрекеттесуші бастама – нанодисперсті күкіртпен қатар, тұнбаның қопсытылуын қамтамасыз ететін – диспергаторлар, өнімді сақтау кезінде оның бірігіп кетуін төмендететін толықтырғыш – каолин сияқты басқа да заттар кіреді. Өндірістің технологиялық сызбанұсқасы 2- суретте келтірілген.

Ұнтақталған күкірт сәйкесінше қосындылармен бірге және айналмалы су интенсивті араластыратын араластырғышы бар ыдысқа беріледі (1), ( $n=955$  об/мин). Түзілген біртекті қоспаны буферлі ыдысқа (2) араластырғышымен бірге құяды да насоспен (3) шарлы диірменге (4) жібереді, ұнтақтаудың бірінші кезеңі. Диірменнен ұнтақталған масса дірілді (5)-ке өтеді. Мұнда өз ағысымен екі пропеллерная араластырғышпен жабдықталған ыдысқа (6) бағытталады.

Екінші кезеңдегі ұнтақтау біріншіге ұқсас жағдайда жүргізіледі. Суспензия ыдыстан (6) насоспен (7) буферлі ыдыс (8) арқылы шарлы диірменге (10) беріледі. Диірменде (10) алынған майда суспензия виброгрохоттан (11) өтіп жинақтауышқа (12) түседі, мұнда (14) ыдыстан диафрагмалы насоспен (13) целлюлозаның 0,6 %-дық сулы ерітіндісі беріледі.

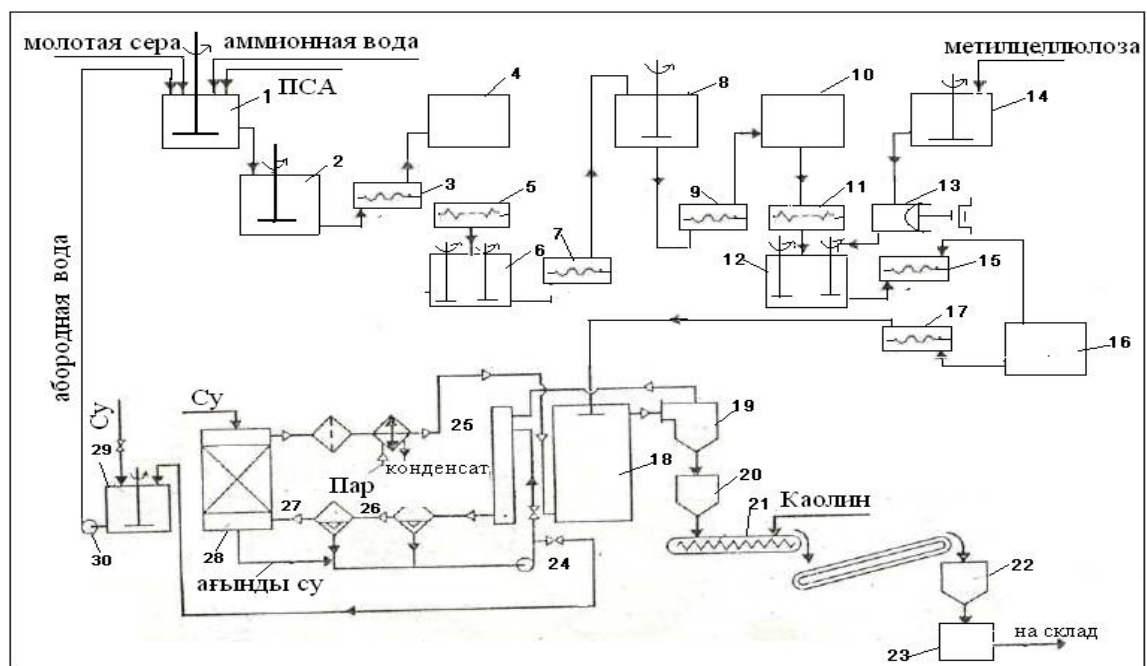
Дайын суспензия (16) ыдыстан насоспен сорып (17) дискілі тозаңдана кептіргішке (18) беріледі. Суспензияны кептіруді ылғалдылық 1-3 % қалғанға дейін, суспензияны газ тогында тозаңдатқышпен тозаңдандыру жолымен жүргізеді (құрамында 4 %-дан аспайтын оттегісі бар түтінді газдар). Инертті газдың температурасы кіре берісте 408К, шығарды 333 К.

Инертті газ ағынымен кептірілген ұнтақ циклондарға 19 шығарылады. Бұл



жерде бөлінген өнім шанаққа (бункер) (20) жиналады, одан тізбекті конвейерге (21) шашыратылады. Осы жерде каолиннің қажетті мөлшерін беріп, ары қарай дайын өнім (22) шанағына тасмалданады. Фасовочты автоматтың (23) көмегімен күкірт ұнтағын бастапқыда полиэтилен, одан кейін қағаз қаппен 20 кг-нан қаптайды.

Циклондардан кейін инертті газдың құрамында біраз күкірт ұнтағы қалады. Сондықтан оны насостың (сораптың) көмегімен (24) айналдыра отырып сумен жуатын вентури аппаратына (25) бағыттайды. Осы судың бір бөлігі айналмалы су ыдысына (29) жіберіліп, ал судың жетпеген мөлшері жаңадан толтырылып отырады. Содан соң, газ су тамшыларын бөлгіш ыдыстардан (26) және (27), сондай-ақ 303 К ге дейін сумен салқындатылатын мұнарадан (28) жүріп өтеді. Бұл кезде кептіру процесінде суспензиядан бөлінген су булары конденсацияланады. Салқындатқыштан өткеннен кейін (28) инертті газ газды сүзгіде (31) тазаланады, қыздырғышта (32), 408К-ге дейін қыздырады да, кептіргіш жүйеге беріледі. Және кәсіпорындар шығаратын күкіртті өнімдердің кейбір түрлеріне уақытша механикалық шарттар (ТШ, ТУ) қойылады. Мысалы, "80 %-дық жұғатын ұнтақ" сортты (сұрпты) күкіртке ТУ 6-04-47-81 орындалады.



1, 2, 6, 8, 12, 14, 16, 29 – араластырғышы бар ыдыстар; 4, 10 – шарлыдиірмендер; 3, 7, 9, 13, 15, 17, 24, 30 – насостар; 18 – дискілі тозаңдандыра кептіргіш; 19 – циклон; 20, 22 – шанақтар; 21 – конвейер; 23 – фасовочный автомат; 25 –Вентури аппараты; 26, 27 – бөлгіш ыдыстар; 28 – мұнаралы салқындатқыш; 31 – газды сүзгі; 32 – газды жылытқыш

Сурет 2 - «Байер» фирмасының әдісі бойынша 80 %-дық жұғатын күкірт ұнтағын өндірудің технологиялық сызбанұсқасы  
Жұғатын, әрі тұрақты күкірт суспензияларын алудың келтірілген әдістері

жеткілікті дәрежеде күрделі, әрі белгілі бір аппараттық жабдықтауды қажет етеді. Әдетте, әдеби мәліметтерде технологиялық сызбанұсқаның параметрлері жоқ, және оны іске асыру біршама қиындық туғызады. Сонымен қатар органикалық және бейорганикалық қышқылдар қолданылған, алынған күкірт бөлшектерін олардан тазарту біршама қыйын, сонымен қатар адам денсаулығына зиянды күкірт сутек қатарлы улы газдар да пайдаланылған.

### **1.5 Нанобөлшектерді алу тәсілдері**

Нанобөлшектер дисперсті жүйелердің құрылымдық элементтері болып табылады. Коллоидтық химияның негізгі мәселесә-практикалық жағынан қажетті химиялық және физикалық қасиеттері бар нанобөлшектерді алу жолдарын дамыту. Наножүйелер өндістің барлық салаларында да қолданылатындықтан, нанобөлшектерді алу қазіргі кездегі қолданбалы маңызы зор мәселе. Нанобөлшектерді алу үшін екі мәселені шешу керек [50].

1. Белгілі бір өлшемді және тиісті түрдегі белгілі бір өлшемді және тиісті түрдегі нанобөлшектерді алудың тиімді тәсілдерін дамыту. Коллоидтық химияда нанобөлшектердің өлшемі мен түрін реттеуге мүмкіндік беретін физикалық және химиялық әдістемелер бар.

2. Нанобөлшектерді тұрақтандыру, яғни олардың өлшемі мен түрін ұзақ уақытқа дейін сақтау. Тұрақтандыру коллоидтық химияның негізгі мәселелеріне жатады. Себебі наножүйелерге фазалардың жанасу шекарасындағы беттік бос энергияның салдарынан термодинамикалық тұрақсыздық тән. Сондықтан меншікті беттік ауданы үлкен жоғары дисперсті бөлшектер мен нанобөлшектер үшін тұрақтандыру мәселесі өте маңызды. Тұрақтандырусыз бөлшектер бірігіп, дисперсті жүйе жойылады. Қазіргі заманда коллоидтық химияның нанодисперсті жүйелерді тұрақтандыратын бірнеше тиімді әдістері бар. Бұл әдістер іс жүзінде кеңінен қолданылады.

Нанобөлшектерді алу тәсілдерін екі топқа бөледі: диспергациялық (жоғарыдан төмен) және конденсациялық (төменнен жоғары қарай).

**Диспергациялық әдістер.** Бұл әдістерде заттың ірі (макроскопиялық) үлгілерін наноөлшемдегі бөлшекерге дейін ұсақтайды. Дисперсиялағанда заттың химиялық құрамы мен агрегаттық күйі өзгермей, тек бөлшектердің өлшемдері мен түрі ғана өзгеріске ұшырайды.

Диспергациялық әдістерді көбінесе дөрекі дисперстік (1мкм және одан да үлкен) бөлшектерді алу үшін қолданады. Арнайы құралдар арқылы бөлшектердің өлшемдерін 10-100 нм ге дейін кішірейтуге болады [51].

**Конденсациялық әдістер.** Бұл әдістер жоғары дисперсті және нанодисперсті бөлшектерді алу мүмкіндік туғызады, сондықтан оларды нанотехнологияларда кеңінен қолданады. Конденсациялық әдістерді химиялық және физикалық деп екіге бөледі [52].

**Физикалық конденсациялық әдістер.** Бұл топтағы әдістердің негізгі принципі бойынша жаңа фаза бөлшектерін будан (конденсациялау) не сұйықтықтан (кристалдау) бөліп алады. Дисперстік бірнеше текті фазалық ауысу нәтижесінде түзіледі. Физикалық конденсацияның негізгі шарты – бастапқы гомогенді жүйе температура не қысымның өзгеруінен

термодинамикалық тепе-теңдіктен ауытқу керек [53]. Аэрозолдерді алу үшін температура мен қысымды өзгертеді. Мысалы, судың қаныққан буы бар жүйеде температураның азаюынан туман пайда болады. Сонымен қатар, егер ауада фосфор оксиді, мырш оксиді, күкірт және т.б. заттардың қаныққан булары болса, онда температураның төмендеуінен қатты дисперстік бөлшектер түзіліп, түтін пайда болады.

Металл нанобөлшектерін алу үшін екі сатылық физикалық әдістер кеңінен қолданылады. Бірінші сатыда металды атомдық өлшемдерге дейін дисперсиялап, буға айналдырады; екінші сатыда осы буды конденсациялап, нанобөлшектер алады. Бұл әдістеменің бірнеше нұсқауы бар [54].

**Молекулалық шоғырлар әдісі.** Жіңішке саңылауы (диафрагмасы) бар вакуумды камераға бастапқы затты орналастырады. Қажетті жоғары температураға дейін қыздырғанда зат буланып, диафрагмадан өте келе, буланған бөлшектер шоғыр түзеді. Оны қатты бетке бағыттайды, осы бетте бу конденсацияланып, нанодисперсті бөлшектер немесе қалыңдығы 10 нм болатын жұқа қабыршық түзеді.

**Аэрозольді әдіс.** Метал инертті газдың сиретілген атмосферасында буланады. Температураның төмендеуімен бу конденсацияланып, өлшемдері 1-100нм болатын дисперстік метал бөлшектері түзіледі. Аэрозольді әдіс әртүрлі металлдардың (темір, кобальт, мыс, никел, күміс, алтын, алюминий) және олардың қосылыстарының (оксидтер, нитридтер, сульфидтер) нанобөлшектерін алу үшін қолданылады [55].

**Тозандатқыш кептіру.** Әдістің бірінші сатысында берілген заттың (мысалы, тұздың) ерітіндісін ыстық ауа ағысында ұсақ тамшыларға дисперсиялайды. Бір қалыпты температурада еріткіш ұшып, тұздың дисперстік бөлшектерін түзеді. Жоғары температурада еріткіштің еруімен қатар тұздың термиялық ыдырауы жүріп, оксидті нанобөлшектер түзіледі.

**Криохимиялық синтез.** Бұл әдістің негізгі ерекшелігі – алдымен металды қарқынды қыздыру арқылы инертті газ ағысында буландырады. Ары қарай металл буы субстрат бетінде аса төмен температурада газдың артық (мың есе) мөлшерінде конденсацияланып, нанобөлшектер түзіледі. Аса төмен температурада аса сұйыту нанобөлшектердің субстрат бетіндегі диффузиясына кедергі жасап, кіші өлшемдерін сақтайды [56].

**Плазмалық әдіс.** Инертті атмосферада электр (вольт) доғасын алып, анод ретінде буланатын материалды пайдаланады. Анодтан шығатын бу ағысына өте үлкен температура (7000 К) береді, ал доға сыртындағы температура оған қарағанда аз болады. Нәтижесінде металл буы аса қанығып, нанобөлшектер түрінде конденсацияланады.

**Золь-гель әдісі.** Бұл әдіс коллоидтық ерітіндіден (зольден) нанодисперстік қатты бөлшектерді бөліп алу үшін қолданылады. Белгілі жағдайда дисперстік бөлшектер бір-бірімен бірігіп, кеңестік құрылым – гель түзеді. Гельді жылдам кептірсе, нанодисперстік бөлшектерден тұратын ұнтақ алынады [57].

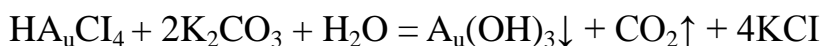
Аса критикалық кептіру әдісі де тымді. Мұнда ылғал гельді жабық аппаратта геледегі сұйықтықтың температурасы мен қысымынан да үлкен температура мен қысымда қыздырады. Нәтижесінде ылғал гель кеуектері өте

жіңішке (2 нм-ге дейін) аэрогельге айналады.

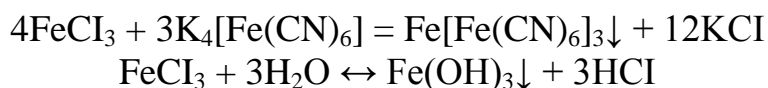
**Еріткішті алмастыру әдісі.** Бұл әдісті зольдің қатты нанобөлшектерін алу үшін пайдаланады. Берілген заттың ерітіндісін үнемі араластыра отырып, осы зат ерімейтін сұйықтыққа құяды. Аса қанығу нанобөлшектердің түзілуіне әкеледі. Аса қанығу неғұрлым үлкен болса, бөлшектер соғұрлым кіші болады. Осы әдіспен органикалық еріткіштерде жақсы еріп, суда ерімейтін күкірт, фосфор, канифоль және т.б. заттардың гидрозолін алады. Органикалық еріткіш ретінде әдетте ацетон, этил, изопропил спирттерін қолданады [58].

**Химиялық конденсациялық әдістер.** Химиялық әдістерде құрамы және өлшемдері белгілі бөлшектер химиялық реакция арқылы алынады.

Ерімейтін заттарды алу үшін жүргізілетін химиялық реакциялар. Бұл әдісті коллоидтық ерітінділерді (зольдерді) алу үшін қолданады. Алғаш рет осы әдісті өлшемдері 5-20 нм болатын коллоидтық алтынның нанобөлшектерін алу үшін М.Фарадей қолданған. Әдістің мәні келесі: ерімейтін заттың түзілуіне әкелетін химиялық реакцияның нәтижесінде ерітінді жаңа фазаның туыншағы пайда болуына жеткілікті аса қанығу жағдайына жетеді. Мұндай реакциялар – тотығу-тотықсыздану, алмасу, гидролиз. Мысалы ретінде алтын золінің түзілу реакциясын келтіруге болады:



Басқа мысалдар – берлин көгілдірінің коллоидтық ерітіндісі мен темір гидроксиді золін алу:



Алынатын бөлшектердің өлшемдері дисперсті жүйені алу жағдайына, дәлірек айтқанда – бір уақытта жүретін жаңа фазаның түзілу мен өсу үдерстері жылдамдықтарының қатынасына байланысты. Жоғары дисперстік бөлшектерді алу үшін жаңа фазаның түзілу жылдамдығы оның өсу жылдамдығынан үлкен болуы керек. Бір компоненттің концентрлі ерітіндісін екінші компоненттің сұйытылған ерітіндісіне араластыра отырып құйса, осы шарт орындалады.

**Гидротермалды синтез.** Қазіргі заманғы бейорганикалық нанобөлшектерді алудың тиімді тәсілі. Бұл әдісте химиялық реакциялар сулы ерітінділер  $P > 1$  атм қысым мен  $100^\circ\text{C}$ -тан жоғары температурада жүргізіледі. Гидротермалды жағдайда, яғни қысым мен температураның үлкен мәндерінде көптеген бейорганикалық заттар: силикаттар, сульфидтер, фосфаттар, оксидтер ериді. Сумен қатар еріткіш ретінде қышқылдардың, негіздердің, оксидтердің сулы ерітінділері қолданылады [59].

Гидротермалды синтез кезінде бастапқы компоненттердің қоспасы

олардың еру температурасына дейін қыздырылады. Компоненттер әрекеттесіп, реакция өнімі түзіледі. Гидротермалды синтез оксидтер, сульфаттар, ферриттердің және тағы басқа бейорганикалық заттардың дисперстік бөлшектерін және нанобөлшектерін алу үшін пайдаланылады.

Органикалық нанобөлшектерді алу үшін судың орнына органикалық еріткіштерді алады. Органикалық заттар үшін бұл әдіс *сольвоотермалды синтез деп аталады*.

Гидротермалды аралас әдістерді де қолданады. Аралас *гидротермалды-микротолқынды* әдісте қыздыру жылдамдығын тиімді өсіруге болады. Осыған байланысты гидротермалды-микротолқынды тәсілді керамикалық оксидтер мен ферриттерді алуда пайдаланады.

Тағы бір аралас әдіс – *гидротермалды-электрохимиялық синтез*, мұнда сілті ерітіндісінде металл электролизі жүргізіледі. Бұл тәсіл тұздардың жұқа наноқабыршақтарын алу үшін тиімді. Гидротермалды синтездің маңызды бағыты – нанотүтікшелерді алу.

**Нанобөлшектерді микрореакторларда алу.** Көптеген технологиялық үдерістерде бөлшектер монодисперсті болғаны маңызды. Бұл мәселені шешу үшін химиялық синтезді шектеулі көлемде микро-реакторда жүргізеді. Өлшемдері бірнеше нанометрді құрайтын микрореакторлар нанореакторлар деп аталады. Қолданыстағы нанореакторлардың негізгі типтері дисперсті жүйелер болып табылады [60]:

- Микроэмульсиялар;
- Мицеллалық жүйелер
- Жіңішке кеуекті денелер (мысалы, целиттер).

Мысал ретінде микроэмульсиялық нанореакторда дисперстік бөлшектердің алынуын қарастырайық.

Микроэмульсиялар-сұйық, мөлдір (немесе әлсіз опалесценцияланатын) ұсақ дисперсті термодинамикалық тұрақты жүйелер. Микроэмульсиялар тура және кері болады. Тура эмульсияларда дисперстік фазаны «май» микротамшылары, ал кері микроэмульсияларда – су микротамшылары құрайды. Микроэмульсияның алу жолына және тұрақтандырғыштың (беттік-активті заттың) табиғатына қарай су тамшыларының өлшемдерін 1-100 нм аралығында өзгертуге болады. микротамшыда жаңа фаза түзіліп, бөлшектің түрі мен өлшемдері тамшының түрі мен өлшемдерін қайталайды.

Мицеллалық жүйелердегі ультрадисперстік бөлшектерді алу тәсілі *темплантты синтез* деп жиі аталады. Бұл тәсілдің артықшылығы- беттік-активті зат ертіндісінің концентрациясына қарай мицеллалар әртүрлі: сфералық, цилиндрлік, пластиналық түрде болады. Сондықтан темплантты синтез арқылы сфералық нанобөлшектермен қатар наноталшықтар алуға болады. Тәсілдің тағы бір артықшылығы – синтез аяқталғаннан кейін бөлшекті беттік-активті заттан оңай тазартып алуға болады.

### **1.6 БАЗ-СЕРП композицияларының коллоидты-химиялық қасиеттері**

Бастапқы компоненттердің сулы ерітінділерінің араласуы нәтижесінде түзілген қарсы зарядталған суда ерігіш полиэлектролиттер (СЕРП) мен беттік-

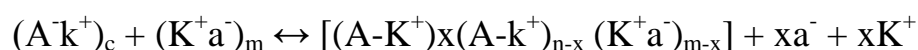
активті

Заттардың комплекстері тұзды байланыс пен гидрофобты әрекеттесулердің кооперативті жүйелері мен тұрақтандырылған қосылыс болып табылады [61-64]. Мұнда олар қарама-қарсы зарядталған полиион ерітінділерінің араласуы нәтижесінде алынған интерполиэлектрлиттік комплекстерге ұқсас болып келеді [65].

БАЗ-дың дифильді иондарымен ПЭ-нің әрекеттесуі полимерлі тізбектің гидрофобтылық қасиетінің өсуіне,  $\xi$ -потенциал мен тығыздықтың төмендеуіне және ерітінді лайлылығының жоғрлауына алып келеді [66].

Бұл реакция өнімдері аса ерекше физико-химиялық қасиетке ие болғандықтан макромолекулалы қосылыстың жаңа классын түзіп, олардың практикалық пайдалануында мүмкіндіктердің кең спектрімен қамтамасыздандырады [67].

Полимерлі электрлиттердің БАЗ-дармен әрекеттесу процесі ақуыз, полиқышқыл, полинегіз және полиамфолиттердің мысалында жеткілікті дәрежеде зерттелген. Зезин А.Б., Кабанов В.А., Измайлов В.Н., Мусабеков К.Б., Бектуров Е.А. және қызметкерлер көптеген зерттеулер жүргізу нәтижесінде компоненттің эквивольді қатынас көлемінде полиэлектрлиттердің БАЗ-дармен әрекеттесуі ерімейтін комплекстің түзілуіне алып келетінін көрсетті [68,69]. Реакцияға түсуші топтарға БАЗ бен макромолекуланың қарама-қарсы зарядталған функционалды топтары жатады. Осылайша анионды БАЗ - натрий додецилсульфаты) - полинегіз ерітіндісіне: поли - L – лизин (ПЛ), поли - L - орнитин (ПО), поли - N, N - диметиламиноэтилметакрилатқа (ПДМАЭМА) енгізгенде ертнді рН-ы жоғарылайды, ал полиакрил (ПАК) және поли - L - глутамин қышқылы (ПГК) мен катионды детергент - октадецилтриметиламмоний бромидінің (ОДТМАБ) араласуы ертінді рН-ның төмендеуіне алып келеді [70]. Сәйкес келетін детергенттер мен полиэлектрлиттер қоспасының мұндай сипаты полиэлектрлит молекуласы мен БАЗ-дың дифильді иондары арасында электростатикалық контактың пайда болуымен түсіндіріледі. Полиэлектрлит пен БАЗ-дың ионды реакциясының бірлік іс әрекетін келесі сызбанускамен көрсетуге болады. [71] жұмыста екі әртүрлі полимерлер немесе полимер мен төменмолекулалық қосылыс арасында полиэлектрлиттік комплекстің түзілуі процесі жалпы түрде сызбанускасы төмендегідей:



Мұндағы: А және К- полимер құрамындағы анионды және катионды топтар, және төменмолекулалы қарсыиондар.

Өзгеру дәрежесі (а) түзілген шекаралық байланыс санының осындай байланыстың максималды мүмін санына қатынасымен ( $n > m$  болғанда  $a = x/m$  немесе  $m > n$  болғанда  $a = x/n$ ) анықталады.

БАЗ-дың дифильді иондарын ПЭ макромолекулаларымен электростатикалық байланысуы полимер ионданған аймақтарда байқала бастайды, ал кер жағдайда мұндай реакция мүмкін емес. бірақ БАЗ-дың

концентрациясы жоғарылағанда оның көмірсутек радикалдары мен полиэлектролиттің зарядталмаған макромолекулаларымен әрекеттесуінің арқасында БАЗ-дың дифильді иондары байлануы мүмкін, бұл детергент дифильді иондарының суммарлы заряды полимерлі тізбекке ие болу нәтижесінде полимердің суда еруі жақсарады. Мұндай нәтижелерге, иондану дәрежесі шамалы болатын октадецилтриметиламмоний хлоридін (ОТМ) және децилтриметиламмонийдің (ДТМ) қышқыл ерітінділеріне (ПГК) олипептидтің карбоксильді топтарын енгізу алып келеді [72]. Алайда ДТМ жғғдайында полипептидтің еру эффектісі БАЗ-дың ОТМ-мен салыстырғанда жоғары концентрациялары кезінде байқалады. Мұндай құбылыстар сонымен қатар синтетикалық полимерлерде - поливинил спиртінде (ПВС), ливинилацетатта (ПВА) және оның туындыларында табылған. липептидтің БАЗ-бен әрекеттесуі нәтижесінде түзілген полиэлектролит - 3 тұзды комплексі БАЗ-ды алифатты радикалдарының бір-бірімен және макромолекулалық тізбектің гидрофобты аймақтарымен тұзды байланыстардың тұрақтануы нәтижесінде тұрақты болып шығады [83]. Рейнольдс, Тэнфордс және Нельсон жұмыстарында ақуыздардың беттік активті заттармен әрекеттесуі негізінен гидрофобты және электростатикалық байланыстардың есебінен жүзеге асады. Бұл кезде түзілетін комплекстердің әрекеттесу сипатына әртүрлі факторлар соның ішінде полимер және БАЗ концентрацияларының қатынасы және ертіндіде БАЗ-концентрациясының спецификалық әсер тигізеді [73].

Оптикалық дисперсиялық айналу әдісімен, ферментативті кинетика, дифференциалды спектроскопия әдістерімен концентрациялардың кең интервалында соның ішінде мицелла түілу концентрацияларының аймағында БАЗ-ды байланыстыру кезінде а-химотрипсиннің конформациялық байқалуларының дәрежесі анықталған.

Зезин және Фельдштейн потенциометрлік әдісімен модифицирленген БАЗ-дың ақузды формаларының конформациялық өтулері зерттелген [74]. Зертеулер поли- L-лизин, поли-L-глутамин, полиакрил қышқылдарымен және катионды сонымен бірге анионды детергенттермен жүргізілген. Ионгенді БАЗ-дар полиэлектролиттермен электростатикалық байланысады. Әрекеттесудің мұндай түрі БАЗ-дар мен полиэлектролиттердің көмірсутекті радикалдарының гидрофобты әрекеттесуімен реттеледі. Бұл кезде әртүрлі конформациялық эффектілер, ПЛ-дің қабатты конформациясының және түйінтәрізді ПГК-ның тұрақталуы байқалады. БАЗ-дың полипептид макромолекуласымен электростатикалық байланысуы ақуыздың соның ішінде полизинің (3-формасын, полиорнитиннің а - шиыршығын және полиглутамиль қышқылының екіншілік құрылысын тұрақтандыратыны көрсетілген.

ПЭ-БАЗ ассоциаттарының түзілуінде полиэлектролиттер макромолекулаларының, беттік-активті заттар молекулаларының формасына, заряд белгісіне, табиғатына, құрылысына тәуелді гидрофобты және сутекті, электростатикалық байланыстар қатысады [75].

ИҚ-спектроскопиясының әдісімен цетиламиннің металенді аймақтың әртүрлі ұзындығы бар полимерлі қышқылдармен - полиметакрил қышқылымен және аминакарбон қышқылымен байланысу процесі зерттелген.

Комплекстердің ИҚ – спектрлерін бастапқы заттардың ИҚ-спектрлердің ИҚ-спектрлерінің қоспасы болып табылатын полиқышқылдардың цетиламинмен қоспасының спектрлері мен салыстыру арқылы, полиқышқылдар мен цетиламин әрекеттесуі кезінде цетиламиннің  $\text{NH}_3^+$  топтары мен полиқышқылдардың зарядталған  $\text{COO}^-$  топтарымен электростатикалық байланысуының есебінен комплекстер түзіледі деп анық айтуға болады. Бұған қоса, біріншіден карбоксилды топтардың орынбасу дәрежесі полимерлі матрицаға практика жүзінде тәуелді болмайтыны және екіншіден, бастапқы реагенттердің эквимольді әрекеттесуіне қарамастан комплекс құрамы бастапқы қоспа құрамынан айрықша болатыны керсетілген [76].

БАЗ-ПЭ әрекеттесуін зерртеуге арналған әдістерінің бірі вискозиметрия болып табылады. Осылайша натрий додецилсульфатын ПАК ерітінділеріне қосқан кезде тұтқырлықтың өсіуі байқалады. ДДС-ты калий поливинилсульфаты және карбоксиметилцеллюлоза ерітінділеріне қосу тұнбаның түсуіне алып келеді. Байқалатын эффектілерді Саито гидрофобты әрекеттесулердің нәтижесінде ПЭ-нің дессоциацияланбаған молекулаларында детергенттің адсорбциясымен түсіндіреді.

ПЭ және ионогенді БАЗ-дың әрекеттесуі ерітінді рН-ның тез өзгеруімен бірге жүреді. Полимерлі қышқылдардың нейтралдануының төмен дәрежесі кезінде олардың ерітіндісіне натрий додецил сульфатын енгізу ерітінді рН-ның көбеюін тудырады.

ПЭ-ионды БАЗ жүйесінде электростатикалық және гидрофобты әрекеттесулердің нәтижесінде беттік-активті заттар молекулаларының касиеттерінің өзгеруі жүзеге асады. Қызығушылық танытатын фактілердің бірі БАЗ-дың ерітіндісімен (ПЭ жоқ) салыстырғанда БАЗ-дың МТКК-ның 100 есе төмендеуі болып табылады. Бұл кезде мицелла түзілудің және адсорбцияның бос энергиясын  $[\text{БАЗ}]/[\text{ПЭ}]$  қатынасының 0,001-ден 0,1-ге дейінгі интервалда бір  $\text{CH}_2$  тобына есептеген кезде тұрақты болып қалады және өлшемі бойынша оксиэтилденген фенолдар мен спирттерге жақындайды. ПЭ-тің макромолекулярлы тізбегінің ішінде ПЭ-мен байланысқан БАЗ молекулаларының радикалдарының гидрофобты әрекеттесулерінің есебінен мицеллатәрізді кластерлер түзіледі. Бұған қоса комплекстердің ішінде әртүрлі БАЗ-ПЭ комплекстеріне қатысты болатын БАЗ молекулаларының радикалдарының әрекеттесуінің нәтижесінде кластерлердің агрегациясы жүзеге асады. Мұндай әрекеттесулер «статикалық түйін - глобула» кооперативті өтулерімен жүреді.

Молекулаішілік мицеллалардың (кластерлердің) қозғалғыштығы БАЗ-дың таза ерітіндісіндегі мицеллалардың қозғалғыштығымен салыстырғанда айтарлықтай аз. Бұл жағдай [77, 78] жұмыстарда спинді зонт әдісімен нақтыланған. Комплекс құрамы, ерімейтін комплекстің түзілуі БАЗ молекулаларының қозғалғыштығына әсер етпейді. Қоспадағы БАЗ концентрациясы аз болған кезде тек қана БАЗ-дың иолиэлектролитпен байланысу ғана жүрмей сонымен бірге БАЗ-дың полиэлектролитті комплексінің құрылысы және БАЗ-дың комплекшілік мицеллаларының құрылысының



түзілуі жүреді деп болажанады.

Синтетикалық полиэлектролиттер ПАК, ПМАК, полиэтиленимин, поли-2-метил-5-винилпиридин, метилметакрилаттын метакрил қышқылымен сополимерлерінің, винилпиридиннің бутилметакрилатпен сополимерінің кері зарядталған БАЗ-бен (анионды ДДС, катионды ЦТМАБ) әрекеттесуін жүйелі түрде зерттеу К.Б. Мусабеков және Ж.А. Абилов жұмыстарында жүзеге асырылған. Авторлар СПЭ және БАЗ-дың ионалмастырғыш әрекеттесуі кезінде рН-тың өзгеруі табылған. Синтетикалық полиэлектролиттердің және БАЗ-дың әрекеттесуін жалпы сызбанұсқамен сипаттауға болады.

БАЗ-дың полиэлектролитпен электростатикалық байланысу мөлшерінің дәрежесі рН мәндерінің көмегімен есептелген бұл мөлшерді, бөлініп жатқан қышқыл мен негізді нейтралдау арқылы көбейтуге болады. БАЗ-дың көмірсутекті радикалының ұзындығы өскен сайын электростатикалық байланысу дәрежесі өседі

Электростатикалық байланысудың максималды дәрежесі ( $n_{\max}$ ) байқалатын БАЗ-дың салыстырмалы концентрациясы полиэлектролит табиғатына тәуелді болады. қоспада  $n_{\max}$  -тан жоғары болатын БАЗ концентрациясы кезінде СПЭ-БАЗ комплексінің электрокинетикалық потенциалының белгісінің инверсиясымен бірге жүретін, БАЗ-дың полярсыз радикалдарының гидрофобты әрекеттесуі байқалады.

ПАК, ПМАК, МАК-ММА полиқышқылдары үшін байланысу дәрежесі сәйкесінше 13, 6,0 және 4,0% құрайды. Макромолекулалардың гидрофобтығы өскен сайын әрекеттесудің темендеуін байқауға болады. Бул жағдай молекула ішілік және молекула аралық гидрофобты әрекеттесулердің күшеюімен және ПЭ шағын түйндерінің түзілуімен, сонымен бірге түйндер өткізгіштігінің БАЗ иондары үшін өткізгіштігінің төмендеуімен түсіндіріледі [79, 80].

БАЗ-дың полиэлектролитті комплекстерінің электрокинетикалық потенциалының белгісінің инверсиясы, ерітінділердің тұтқырлықтарының мәндері, комплекстердің седиментация константалары бойынша молекулаішілік мицеллалардың түзілуі табылған. Олардың түзілуі күшті полиэлектролиттер жағдайында байқалмады, себебі полиэлектролиттің функционалды топтарының электростатикалық әрекеттесу реакциясына толық енгізілуі байқалады. Полиқышқылдардың катионды БАЗ-дармен әрекеттесуі : заңдылықтары полинегіз-анионды БАЗ жүйелеріне де тән болады. БАЗ-дардың молекулярлы ерітінділерімен салыстырғанда мицеллярлы күйдегі БАЗ-дармен СПЭ-нің электростатикалық әрекеттесуінің үлкен дәрежесі анықталған. Полимер - полимер жүйесінде әрекеттесу аналогиясы жүргізіледі.

Қоспадағы БАЗ-дың салыстырмалы концентрацияларының аз мәндерінің аймағында СПЭ-нің беттік-активті заттармен әрекеттесуі кезінде радиусы  $(0,8-1,1) \cdot 10^{-7}$  м болатын колоидты дисперсті белшектер түзіледі. БАЗ-дың ішкімолекулалық мицеллалары түзілген кезде комплекстердің мөлшерлері өседі. БАЗ-дың ішкімолекулалық мицеллаларының түзілу аймағында ерітінділердің тұтқырлықтары тез өседі.

Полиэтиламиннің катионды СПЭ-нің ДДС-пен әрекеттесуін зерттеу кезінде құрамы эквимольді емес болатын комплекстің түзілуі байқалмаған. Оптикалық

әдіспен және потенциометрлік титрлеу әдісінің көмегімен ПЭИ-нің детергентпен байланысуы электростатикалық және гидрофобты әрекеттесу нәтижесінде жүретіні көрсетілген.

Байланысу дәрежесі температураны жоғарылатқан кезде төмендейтіні және ПЭИ-дің молекулалық массасы  $2,4 \cdot 10^3$ -нен  $1,0 \cdot 10^4$  дейінгі аралықта жоғарылауы кезінде өсетіні анықталған. Бұл жағдай ПАК-тің молекулярлы массасының ЦТМАБ-пен байланысу дәрежесіне әсерін зерттеу нәтижелерімен айтарлықтай жақсы байланысады. Полиэлектролиттің молекулярлы массасы өскен сайын полэлектролиттің БАЗ-бен әрекеттесуінің күшею эффектісі полимердің молекулалық масасы артқан сайын түйіндегі сегменттердің тығыздығының жоғарылауы тұралы сипаттамалардың негізінде түсіндірілген [81].

Минералды тұздардың қатысында БАЗ-дың полиэлектролитпен байланысу дәрежесі заңдылықты түрде төмендейді, ал ауыспалы металдар иондарының қатысында тұрақтылығы орта рН-на тәуелді болатын координациялық комплекстер түзіледі.

Полиэлектролит ионогенді емес БАЗ жүйесінде комплекстүзілу қызығушылық танытады. Мұндай жүйелердің әрекеттесулерін зерттеудің негізін Саито салған. [82] жұмыста ПАК пен полиоксиэтиленнің алкилды эфирлермен жалпы формуласы  $(EO)_n RE$  акрилды эфирлермен  $(EO)_n OE$   $n=8$  және 20, додецилды эфирлермен  $(EO)_n HE$   $n=6,8,20,50$ , гексадецилды эфирлермен  $(EO) 20 HE$  әрекеттесуі полиоксиэтиленнің эфир - оттегі атомдары мен полиқышқылдың карбоксилды топтары арасында пайда болатын сутектік байланысқа қосымша ретінде анық білінетін гидрофобты байланыстармен шартталған. Авторлар полиоксиэтиленнің алкилды эфирінің концентрациясын, сутектік байланыстармен қанығуға сәйкес келетін, БАЗ-дың белгілі бір концентрациясына дейін жоғарылатқан кезде қышқыл ерітіндісінің рН мәнінің жоғарылауы байқалған. рН-тің өзгеру эффектісі ионды емес БАЗ-дың молекулярлы салмағына яғни оксиэтилды топтар санына тәуелді болады.

Полиқышқылдардың (ПАК, ПМАК) олигомерлермен, жеке алғанда молекулалық массасы 490-нан 3900-ға дейін ауытқыған моноорынбасылған полиэтиленгликольдермен әрекеттесуі зерттелген. БАЗ-дың гидрофильді - липофильді балансын шектік гидрофобты топтардың табиғатымен реттеген. Қоспадағы олаигомерлердің аз концентрациясы кезінде комплекстердің түзілуі сутектік байланыстардың полиқышқылдар макромолекулаларымен сызықтық кезектестігінің түзілуі нәтижесінде жүзеге асады. ПМАК құрамында  $CH_3$

топтарының болуы гидрофобты әрекеттесулерді күшейтеді және комплекс БАЗ/ПЭ қатынасының аз мәндері кезінде түзіледі. Күйлері беттік-активті заттар молекулаларының ГЛБ-мен анықталатын, мицеллярлы формада болатын комплексте БАЗ болуы мүмкін. БАЗ радикалының ұзындығының кобекл БАЗ молекуласының сулы ортадан гидрофобты комплекске өтуі кезінде энергия утуының нәтижесінде комплексті тұрақтандырады. ПАВ-ПАК комплексінің түзілуі термодинамика жағынан көбірек тиімді болатыны көрсетілген.

Қоспада ионды емес БАЗ-дың айтарлықтай үлкен концентрациясы кезінде ( $n > 2$ ) мицеллярлы фазаның мөлшері үстемдікке ие болады және

макромолекулалардың БАЗ мицеллаларымен әрекеттесуі термодинамика жағынан тиімдірек болады. Полимерлі тізбектердің үстіне БАЗ мицеллаларының «ілінуі» комплекстердің күшті гидрофилизациясын тудырады.

Авторлар полиэтиленминнің негізінен ОП-7 мицеллаларымен әрекеттесетінін көрсетіп және бұл кезде түзілген БАЗ поликомплексі ионды емес полимерге ұқсас болады. Осылайша құрамында БАЗ мөлшері көп болатын ( $n=20$ ) полиэлектролитті комплекстер ПЭИ-ОП-7; ПАК(ПМАК)-ОП-7 ерітінділерін сұйылту келтірілген тұтқырлықтың төмендеуіне алып келеді. бұл жағдай «полиэлектролитті эффектiнiң» жойылуын және комплексе ионгендi емес полимер қасиеттерiнiң пайда болуын көрсетедi.

Полиэлектролит-БАЗ әрекеттесуінің заңдылықтары, поликомплекстер катысында әр түрлі фазалық шекарада жүретін коллоидты химиялық процестердің түсілуінде үлкен маңызы бар.

### **1.7 Беттік-активті заттар, суда ерігіш полиэлектролиттер және олардың композицияларының нанобөлшектердің агрегаттық тұрақтылығына әсері.**

Гидрофобты нанобөлшектердің агрегаттық тұрақтылығы дегеніміз: бөлшектердің бір-біріне жабысуына (бірігуіне) қарсы тұруы немесе жүйелердің дисперстік сақталуы.

Гидрофобты нанобөлшектердің агрегаттық тұрақтылығы, табиғаты жөнінде әртүрлі көз қарастар қалыптасқан. Соның ішінде күкірттің сулы дисперстік құрылысының түзілуі. Бірнеше зеттеулердің түсіндіруі бойынша күкірт бөлшектерінің сулы ортада таралып түзілуі қабілеті бөлшектердің ұлғаюына байланысты, бұл гидраттың қабықша қасиетіне көп назар аударады. Басқалары тек қатты бөлшектердің әсерлесуі және дисперстік фазасына, сольваттық қабықшаның ролін ескермегенде. П.А. Ребиндер мектебі [83] гидрофобты бөлшектердің тұрақтылығына сольваттық қабаттар шешуші роль атқарады деп есептейді. Осы уақытқа дейін сольватты қабаттың беттік құрылысы және тебісу күшінің физикалық табиғаты жөнінде толық түсіндірілмеген.

Осы теорияға сәйкес сольватты қабатпен әлсіз қапталған едәуір гидрофобты бөлігінің бетінде, аталған күкірт бөлшектері сұйық ортада Ван-дер-Ваальс күшімен әрекеттеседі.

Осындай әрекеттесудің нәтижесінде кез-келген сыртқы әсерлерге тұрақты, кеңістік тор пайда болады.

П.А.Ребиндер тұрақтылық өлшемін уақыт бойынша жай өзгеру деп түсіндіреді. Оның түсіндіруі бойынша едәуір күшті фактор тұрақтылық жүйесі болып механикалық-құрылымдық фактор, ол жан-жақты сипаты бар және концентрлі дисперстік жүйені алуда орын алады, электрокинетикалық фактор тек күшті фактор болмаған жағдайда маңызы бар.

Авторлар [84] дисперсті жүйенің агрегаттық тұрақтылығын энтропиялық фактормен, беттік-активті заттардың, полимердің және олардың композицияларының макромолекула тізбегі микроброундық қозғалыс бағытында қозғалады және молекулалардың өзара тебісуі, сирек адсорбатты

бөлшектермен, адсорбциялық қабат аймағында осмостық қысым, сол сияқты дисперстік фазасын дисперлеген жағдайда энтропия жүйесінің ұлғаюымен түсіндіреді. Дисперстік жүйенің тұрақтылығы нанобөлшектердің екі қарама-қарсы бағытталған тартылыс және тебісу күшінің арасындағы әрекеттесу нәтижесінде анықталады. Тартылыс және тебісу күшінің балансы қарастырылғанда, олардың жақындастырылуы кезінде кез-келген дисперстік бөлшектердің пайда болатыны ДЛФО [85] теориясына негізделеді.

Тартылу күші молекулалық өзара әсерлесу сипаты болады, (Ван-дер-Ваальс күш), ал тебілу күші табиғаты электрокинетикалы, олар қос электрлі қабатпен қоршалған, бөлшектердің жақындасуынан пайда болады.

Бұл екі күштің тартылуы және тебісу нәтижесінде дисперстік жүйенің тұрақтылығын дәлелдейді.

Тебісу күшінің жоғарылығынан-жүйе едәуір тұрақты, тартылу күшіне ауысуы коагуляцияға ұшыратып-тұрақтылықты бұзады.

Жоғарыда айтылғандарды қорытындылап, қазіргі кезде коллоидтық жүйенің агрегаттық тұрақтылығын негізгі бес топқа бөлеміз:

1. (Шульце-Гарди ережесі) Дерягин талдауы, үндеуінде коллоидты ерітінділердің тұрақтылық ион теориясы.

2. Тұрақтылықтың механикалық-құрылымдық факторы-бөлшектер бетінде гель тәрізді құрылымдық қабық пайда болады, үлкен кедергімен бөлшектерді жақындастырмайды.

3. Дерягиннің расклинивающего қысым теориясы бөлшектерді жақындастыруына кедергі болатын сольваттық қабықтың қабат аралық қысымы.

4. Тұрақтылықтың термодинамикалық факторы. Жүйедегі коагуляциялық процеске энтропийді фактор кедергі болады.

5. Стерикалық фактор. Фаза бөлімінің бетінде стабилизаторлық (тұрақтандырғыштық) қабат адсорбцияланады.

Соңғы кездерде дисперстік жүйенің тұрақтылығын реттеуде неше түрлі беттік-активті заттар, суда ерігіш полимерлер (СЕП) және олардың композициялары қолданылады, қосылған қоспа күкірт бөлшектерінің дисперсиясының тұрақтылығын едәуір өзгертеді. БАЗ, СЕП және БАЗ-СЕП композицияларын қосу жағдайына және қосқан көлеміне байланысты дисперсті жүйенің тұрақтылығының ұлғаюы (көп мөлшерде) сол сияқты төмендеуі (аз мөлшерде) ықтимал. Бұл күкірт нанобөлшектерінің гидросуспензиясын тұрақтандыруда, ірі гидрофобты бөлшектерді адсорбциялық түрлендіру арқылы майда гидрофильді бөлшектерге дейін диспергілеуде және көбіктерді тұрақтандыруда т.с.с. кең түрде пайдалануда. Бұл процестер негізінде жоғары молекулалы қосылыстардың полиэлектролитті әсерімен немесе беттік актив сипатымен дисперстік бөлшектердің агрегациялық дәрежесін өзгерту болып табылады.

Жоғары молекулалы реттегіштер үш топқа бөлінеді: бейорганикалық полимерлер, табиғи заттар, синтетикалық органикалық полимерлер.

Табиғи реагенттерге қарағанда синтетикалық жоғары молекулалық реттегіштер әдетте көп қолданыс табуда, өйткені ол заттардың молекулалық салмағы үлкен. СЕП аз құрылымы түзуші ретінде пайдаланады, флокулянттар

және тұрақтандырғыштар белгілі бір полимерлеу дәрежесі, макромолекула формасы және функционалдық топтың химиялық табиғаты болуы керек.

СЕР амфотерлік сипаты үлкен тиімділікке ие, өйткені оларда макромолекулалардың конформациясы үшін табиғи және жасанды дисперсті жүйесімен өзара әсерлесуі рН ортаның белгілі мәнін қамтамасыз ететін [86], қышқыл және негіздік топтар бар. СЕР аз концентрация кезіндегі тұрақтандырғыштық әсерін түсіндіру үшін бірнеше теория ұсынылған. СЕР фаза білімінің шекарасында адсорбциялық құбылыспен басталады және дисперстік жүйенің өзара әсері теориясымен келісілген.

Макромолекула адсорбциясы иондалмаған карбоксильді, амидті топтардың және дисперстік жүйенің беттік бөлшектердің арасында сутекті байланыс пайда болу нәтижесінде жүреді деп есептейді, мұндағы иондалған топтар макромолекуланың әсер етеді, олардың бұрылуына кедергі болып және иондалмаған амидті және карбоксильді топтардың әсер ету кеңістігін кеңейтеді.

Макромолекулалық тізбек бірнеше бөлшектерде бөлек сегменттермен адсорбцияланып, оларды үлкен агрегатқа байланыстырады.

Еңбектерде [87] қатты бетті органикалық, төмен және жоғары молекулалық беттік активті заттардың адсорбциясы, органикалық заттардың функционалды топтары және күкірт бөлшектерінің бетінде гидроксил топтарының арасында сутектік байланыс пайда болуымен байланысты. Сутек атомы күшті теріс элементті атоммен ковалентті байланыс, сол элементтің басқа атоммен сутектік байланыс құрай алады. Бұл жағдайда сутектік байланыстың негізгі үш типі болуы мүмкін: аммоний қосылыстары үшін N-H-, гидроксидтер, спиттер, фенолдар, және су –O-H-O, карбоксил топтары -COOH.

Полиэлектролит адсорбциясы Ленгмюр теңдеуімен сипатталады. Ла-Мердің есептеуінше алғаш біріншілік адсорбция болады, содан соң макромолекуланың адсорбцияланғаны активті ортаның жоғары бөлігін қамтиды, ал қалған бөлігі бос қалады. Содан соң екіншілік адсорбция жүреді, ол адсорбцияланған молекуланың бос сегменттері басқа бөліктің жоғары жағымен полимерлі тізбек байланысымен жабылады.

Ла-Мердің теориялар макромолекуланың ассоциациясы, құрылысымен және адсорбциялық-сольваттық қабаттың қасиетін есептемейді. Басқада ізденушілер  $\sigma$ -адсорбция полимолекулалық сипатқа ие және Ленгмюр теңдеуіне бағынбайды.

Электрофоретикалық қозғалыспен электрокинетикалық потенциал бөлігінің төмендеуі макромолекула полиэлектролит адсорбциясы нейтралзация зарядын шығаруымен келісімді.

Горловский мен Хайман [88] флокуляциялық суспензия полиэлектролитіндегі теңдеу бойынша флокуляция полимерлік тізбектегі қатты суспензия бөлігінің ассоциаты макромолекула бойынша қатысты болады. СЕР дисперстік жүйедегі қатысушы флокуляцияны ғана жинақтамайды, сонымен бірге жүйенің стабилизациясында әр түрлі эффектке қарамай екі процесс те бір және сол физикалық табиғатқа және полиэлектролит адсорбциясының жоғары бөлігіне қатысты болады.

Егер адсорбциясының нәтижесінде бөлшек бетінің заряды жоғарыласа, электростатикалық тебу күші жоғарылап және жүйе агрегативті тұрақтылыққа

ие болады. Көптеген ізденушілердің жорамалы макромолекуланың жоғарғы бөлігі дисперстік ортада табылады және макромолекуланың шетке жақындауына кедергі болады, тартылыс күші әсер етеді. Сонымен қатар полиэлектролиттің құрамындағы өзгеріске ассоциациялық молекула полимерлі толық торды қамтиды, сондағы бөлікті қозғалмайтын жағдайда ұстайды.

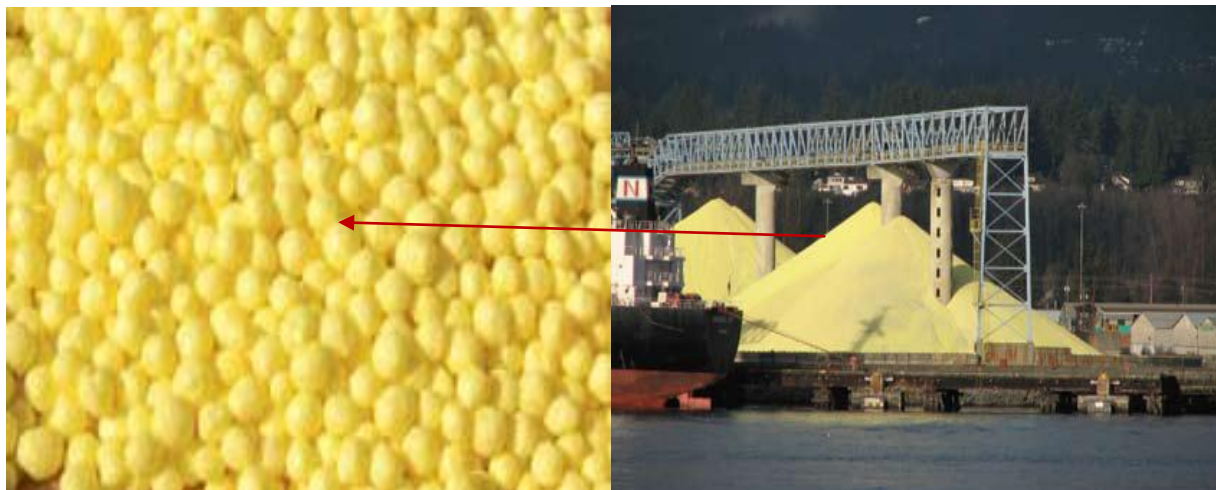
Осындай көп жағдайда БАЗ, СЕП және олардың композицияларының дисперстік жүйедегі механизмі көп фактормен және керекті варианттармен түсіндіріледі: қатты фазаның табиғатының бөлігі және оның концентрациясы, адсорбциялық күштің табиғаты, макромолекуланың ассоциациясы және адсорбциялық сольваттық қабаттың құрамындарына қатысты болады.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ

### 2.1 Зерттеу нысандары

#### 2.1.1 Түйіршікті күкірт

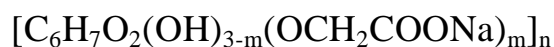
Жұмыста батыс Қазақстан облысында орналасқан «Теңізшевройл» ЖШС (ТШО) кәсіп орнының мұнай өнімдерін өңдеу барысында қосымша өнім ретінде өндірілетін түйіршікті күкірт қолданылды. Күкірт – ақшыл-сары түсті, модификацияланған үлкен түйіршік түрде болады.



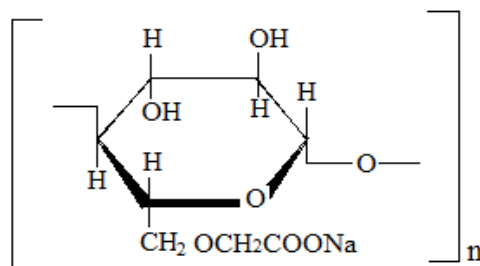
#### 2.1.2 Беттік-активті заттар мен суда ерігіш полиэлектролиттер

Күкірт бетін өңдеу үшін, суспензиялардың тұрақтылығы мен тұтқырлығын реттеу үшін төменгі және жоғары молекулалы беттік-активті заттар мен суда ерігіш полиэлектролиттер қолданылды.

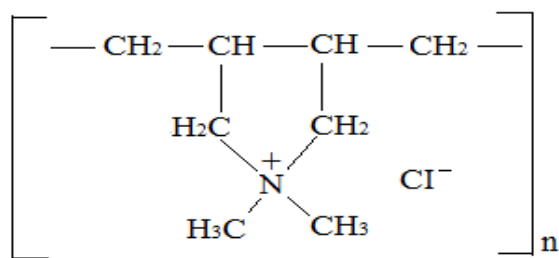
Аниондық полиэлектролит ретінде – натрий карбоксиметилцеллюлоза (NaКМЦ – целлюлоза гликол эфирінің натрий тұзы), маркасы «Камцел-0», Брутто формуласы [89].



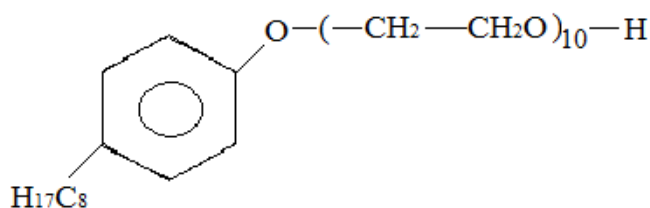
мұндағы  $n=580$ ,  $m=1\div 3$  құрлымы келесідей:



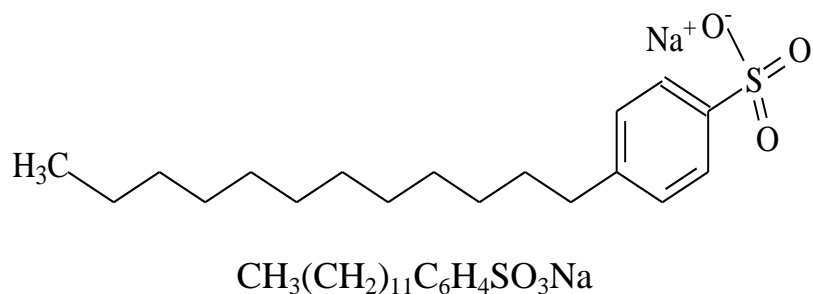
Катиондық полиэлектролит ретінде – полидиметилдиалиламмоний хлориді (ПДМДААХ), маркасы – ВПК-402, ЗАО «Каустик», Россия. Төмендегідей құрлымдық формаға ие [90].



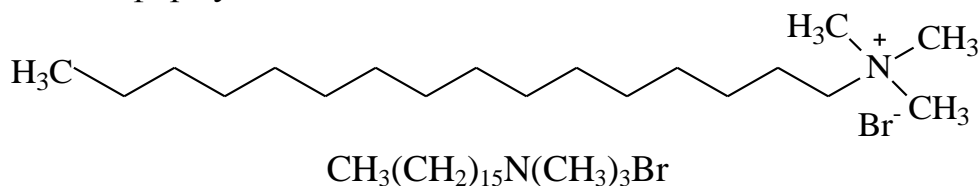
Ионсыз беттік-активті зат ретінде - оксиэтилденген алкилфенол (ТХ-100). Мицелла түзілудің критикалық концентрациясы 0,1 mM [91]. Құрлымдық формуласы



Анионды беттік-активті зат ретінде - додецилбензолсулфатат натрий, шетелде бұл затты (SDBS) түрінде белгілейді, сүзбе секілді массаға ие ақсары түсті "Unilever Research Laboratory Port Sunlight, Birkenhead, Cheshire, England", фирмасында өндірілген. Молекулалық массасы 348,48 г/моль, мицелла түзілудің критикалық концентрациясы 1,15 mM [92]. Төмендегідей құрлымдық формаға ие.



Катиондық беттік-активті зат ретінде - алдын ала тазартусыз қолданылатын, «Schuchardt» фирмасында өндірілген цетилтриметиламмоний бромиды. Шетелдік әдебиеттерде көбінде СТАВ – белгіленеді. Молекулалық массасы 364,36 г/моль, мицелла түзілудің критикалық концентрациясы 1,0 mM [93]. Жалпы формуласы:



Суда ерігіш полиэлектролиттер (СЕП) мен беттік-активті заттарды (БАЗ) зерттеу нысаны ретінде таңдап алудың бір себебі олар суда жақсы ериді.



Екіншіден, NaКМЦ өндіріс қалдықтарынан және оңай табылатын мономерлерден алынады. Ал ПДМДААХ біршама анық зерттелген полиэлектролит, әрі қолданылуы да әр түрлі. Мысалы, суды тазартуға эффективті жоғары флокулянт болып табылады, ал СТАВ, SDBS және ТХ-100 жақсы көбік түзгіштер.

Жұмыста концентрациясы 0,01-1,0 % болатын полиэлектролитердің сулы ерітінділері қолданылды. Полиэлектролит концентрациясын есептегенде молекулалық масса үшін макромолекуланың мономерлік тізбегінің массасы алынды (яғни концентрациясы % деп белгіледік).

Минералды қоспа ретінде диатомит алынды. Химиялық құрамы [94]:

$Al_2O_3$  52 %

$SiO_2$  48 %

Диатомит – ақ түсті минерал.

## 2.2 Зерттеу әдістері

### 2.2.1 Күкіртті ұнтақтау әдістемесі

Күкірттің нанодисперсті бөлшектерін алу екі сатыда жүргізілді. Бірінші сатыда түйіршікті күкіртті коллоидтық Fritsch Pulverisette (Германия диірменінің көмегімен 5 мин ұнтақтайды. Ұнтақталған күкірт бөлшектерінің өлшемі 10-100 мкм аралығын құрады.



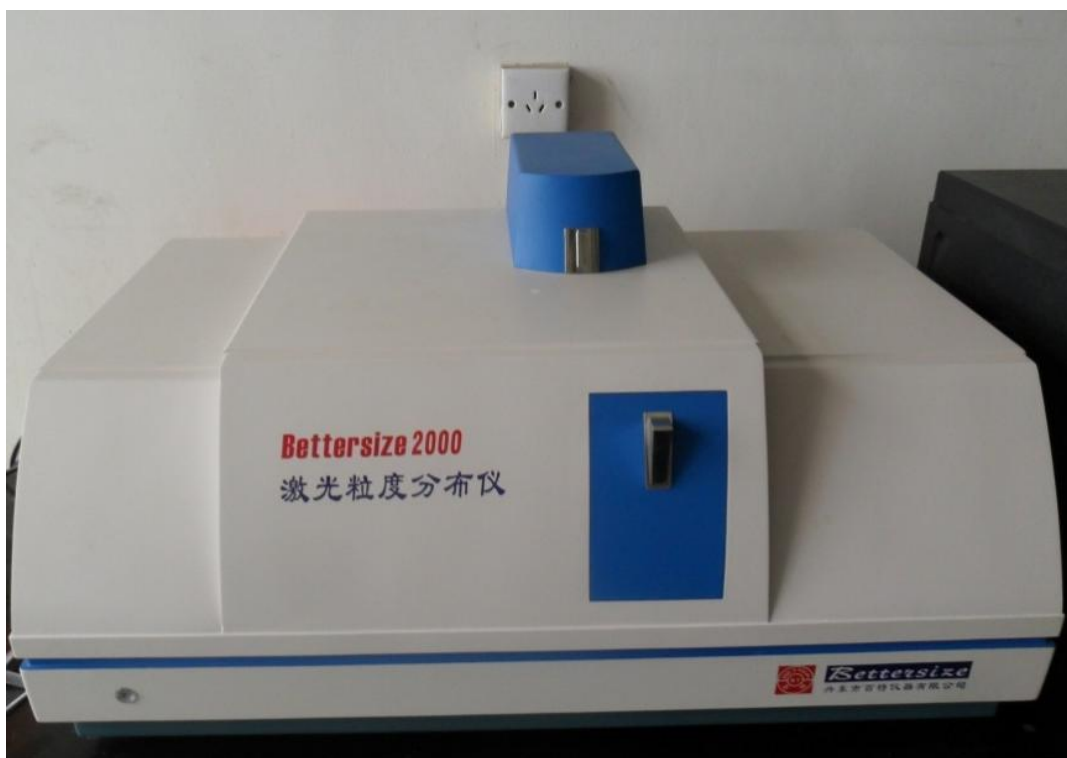
Сурет 3 – Түйіршікті күкіртті ұнтақтауға арналған диірмен

Екінші сатыда алдын ала ұнтақталып алынған күкіртті беттік-активті заттармен (БАЗ), суда ерігіш полиэлектролиттермен (СЕР), минералды қоспамен және олардың композицияларының ерітіндісімен ультрадиспергатордың KQ-600GKDV (Қытай) - көмегімен 5 мин диспергілеп, лиофильді құрғатқыш (Christ ALPHA 1-1 LD plus) құралының көмегімен құрғатылды. Бөлшектердің өлшемі laser size analysis (LSA) әдісімен анықталды.

БАЗ, СЕП және олардың композицияларының су/ауа шекарасындағы беттік керілу мен МТКК Вильгельми әдісімен Surface tensiometer DCAT-21 (Date physics, Германия) көмегімен бөлме температурасында ( $28 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ) анықталды.

### 2.2.2 Гидросуспензиядағы күкірт бөлшектерінің дисперстілігін анықтау

Диспергіленген күкірттің судағы тұрақты суспензиясын алу үшін күкірт ұнтағының дисперстілігін білу қажет. Осы мақсатта ұнтақталған күкірттің дисперстілігі мен суспензиясының тұрақтылығы екі түрлі жолмен: седиментациялық талдау және Bettersize-2000 құралының көмегімен LSA әдісімен анықталды (сурет 4).



Сурет 4 – Бөлшектердің өлшемін анықтайтын құрылғы

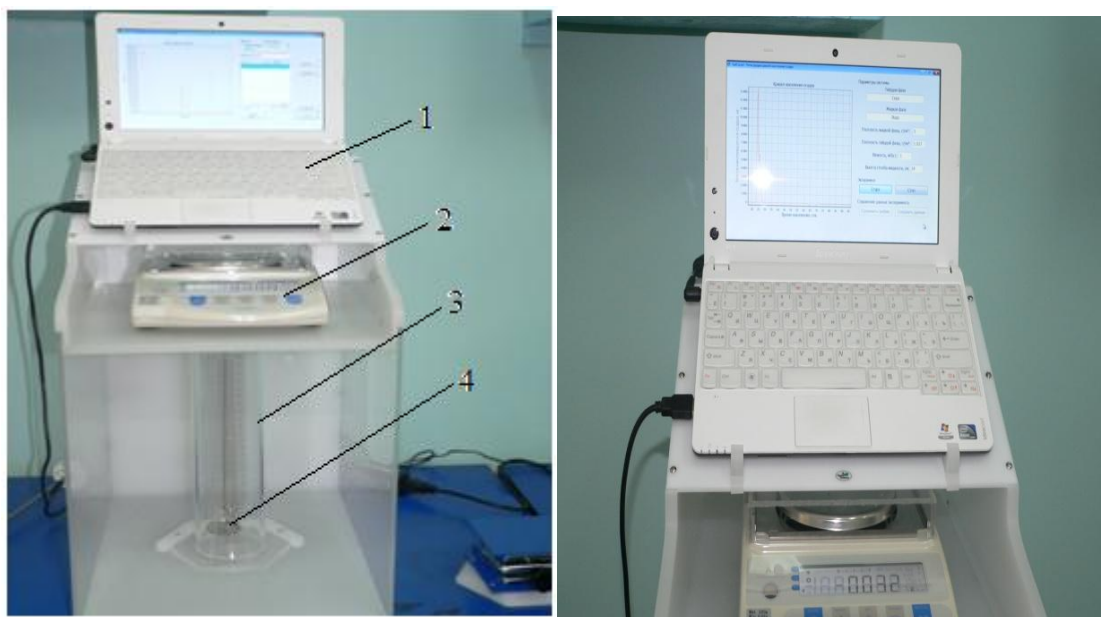
### 2.2.3 Фигуровскийдің таразысы арқылы седиментациялық анализ жүргізу

Фигуровский таразысы (сурет 5) серпімді, біртіндеп жіңішкеретін шыныдан, кварцтан немесе басқа қалдық деформацияға ұшырамайтын материалдан жасалған өзектен тұрады. Өзектің ұшы иілген ілгіш, оған жеңіл шыныдан жасалған, цилиндрге құйылған суспензияға батырылатын табақша ілінеді [95].

Суспензия шөгіп табақшаға түсіп, таразының мәнінің өзгеруіне әкеледі. Шыны түтікшенің деформациясы Гук заңы бойынша, яғни  $\Delta L = G \cdot \Delta r$  теңдеуі орындалуы тиіс. Мұндағы  $\Delta r$  – тұнба массасының өзгерісі;  $G$  – серпімділік (Гук) коэффициенті;  $\Delta L$  – деформация шамасы.

Табақшаны суспензияға батырғанда, оның бетіне дисперстік фазаның бөлшектері отырады да, соның нәтижесінде шыны түтікше төмен қарай

майысып, деформацияланады. Шыны түтікшенің деформациясын арнайы бағдарламамен жабдықталған компьютер арқылы өлшеуге болады. Түтікше деформациясының уақытқа байланысты өзгерісін график түрінде өрнектесек, ол тұнба массасының ( $\Delta\rho$ ) уақытқа ( $\tau$ ) байланысты өзгерісі болып саналады. Өйткені Гук заңына сәйкес тұнба массасы мен түтікше деформациясы арасында тура байланыс бар. Фигуровский таразысының артықшылығы, ол арқылы сұйық суспензиядағы (0,01 ÷ 0,5%) шөгу құбылысын зерттеуге және бөлшектің шөгу биіктігін (H) өзгертуге болады.



1 – компьютерлік жүйе, 2 – электронды таразы, 3 – цилиндр,  
4 – шыны табақша

Сурет 5 – Седиментометр-тензиометр СТ-СВ-2

**Седиментациялық анализ жүргізу реті.** Компьютерлік жүйемен (1) жабдықталған электронды таразыға (2) шыны табақшаны (4) бекітіп, оның астына дисперстік ортамен (сумен) толтырылған цилиндрді (3) қояды. Сонан соң шыны табақшаны (4) таза дисперстік ортаға батырып, ары қарай жүйені стандартты жағдайға келтіреміз. Сонан соң шыны табақшаны алып, цилиндрге нанодисперсті күкірт ұнтағы (0,2 ÷ 0,5 %-дық суспензия алу үшін) қосады. Суспензияны араластырып болған соң, табақшаны суспензияға батырады да, компьютерлік жүйені іске қосамыз. Сосын компьютерден деформация шамасының уақыт бойынша өзгерісін анықтауға кіріседі. Бастапқы кезде деформация шамасын жиі (әрбір 30 сек сайын) анықтайды да, сонан соң өлшеу уақыты аралығын ұлғайта түседі. Бақылауға суспензиядағы дисперстік фазаның бөлшектері толығымен шөккенше, немесе деформация шамасы жарты сағат бойында өзгермейтін жағдайға жеткенше жүргізеді. Одан кейін ординат өсіне иіннің иілуі бірлігіндегі салмақты, абсцисса өсіне уақытты белгілеп, шөгу қисығын сызуға болады. Бұл қисықты Оден

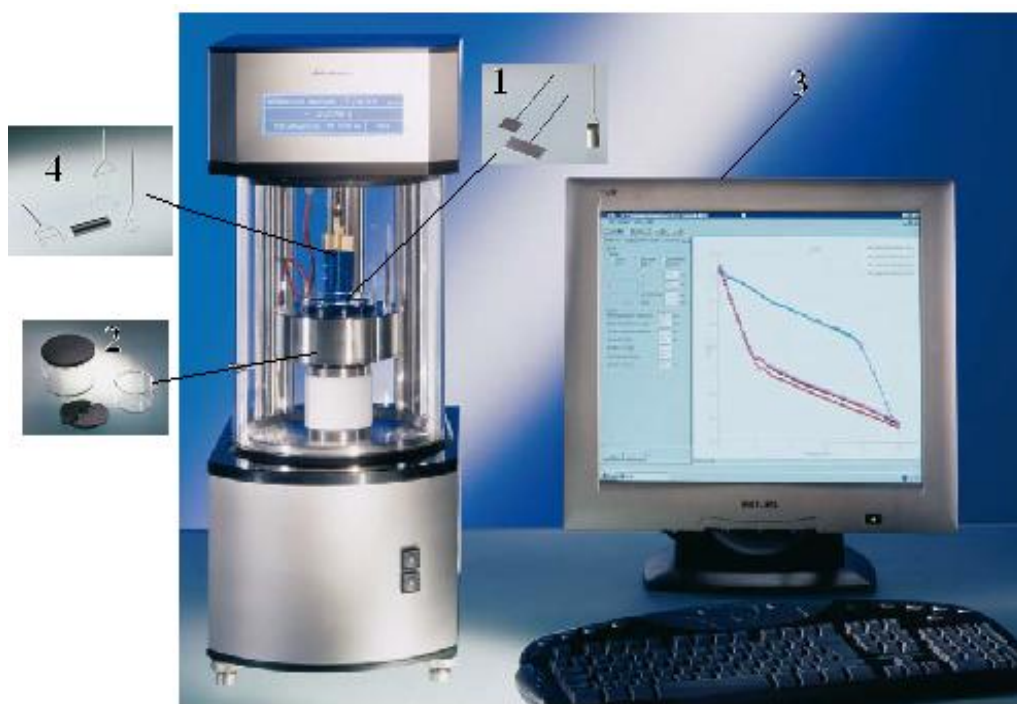
әдісіндегідей графикалық жолмен талдайды. Фракция салмағы граммен емес, ұнтақтың барлық салмағының пайызымен алынады. Осы фракцияның размерін есептеу келесі формуламен анықталды.

$$r = \sqrt{\frac{9\eta H}{2g(\rho - \rho_0)\tau}} = \sqrt{Ku}, \quad (1)$$

мұндағы  $\eta$  - дисперсті орта тұтқырлығы ( $H_2O$ );  $H$  – табақшаға дейінгі суспензия биіктігі;  $\rho$  және  $\rho_0$  - дисперсті фаза және дисперсті орта бөлшектерінің тығыздығы;  $g$  - еркін түсу үдеуі;  $\tau$  - шөгудің уақыты.

2.2.4 Беттік керілуді анықтау әдістемесі ( Вильгельми әдісі) және қатты беттегі адсорбцияны анықтау

Синтетикалық полиэлектролиттер мен беттік-активті зат (БАЗ) және олардың композициялары ерітінділерінің беттік керілуі ( $\sigma$ ) Вильгельми әдісімен Surface tensiometer DCAT-21 (Date physics, Германия) құралының көмегімен бөлме температурасында ( $28 \pm 0,5$  °C) анықталды. Бұл әдіс дәлдігі бойынша көпіршікті немесе үзілген тамшы әдісіне қарағанда жақсы (тиімді). Бұл әдіс ұзақ уақыт аралығында фаза аралық керілуі өзгертін ерітінділердің  $\sigma$ -сын есептеуге қолайлы болғаны үшін таңдалынып алынған, құрылғы сұлбасы 6-суретте көрсетілген [96].



1 – платиналы пластинка, 2 – термостатталған стакан, 3 – компьютер,  
4 – өлшегіш таразы ілгіші

Сурет 6 – Вильгельмидің батырылған пластинка әдісімен беттік керілуді анықтау құрылғысының (Surface tensiometer DCAT-21) сызбасы

Зерттеліп жатқан ерітіндіні автоматты түрде жеңіл әрі ақырын, жоғары-төмен қозғалатын тұғырға орналастырылған, термостатталған стаканға (2) орналастырады. Көтеріңкі стол ақырын және жеңіл қозғалады, осылайша теңселу пайда болмайды. Ерітіндідегі пластинканы (1) тарту күші  $\pm 10^{-6}$  кг дәлдікпен арнайы құрылған бағдарламаның көмегімен компьютер арқылы өлшенеді. Таразы стаканының (чашкасының) орнына беті және ернеуі тегістеліп өңделген көлемі  $(24 \times 24) \times 10^{-3}$  м платиналы пластинка (1) ілінеді. Өлшеуіш пластинка бетінің кедір-бүдірлігі зерттелуші ерітіндімен платинаның дымқылдануын жоғарлатады, ол өлшеудің дәлдігін арттырады. Өлшеуіш шыны ұяшық  $\pm 0,05$  °C дәлдікте U-2 термостат көмегімен термостатталған. Шыны ұяшық пен өлшеуіш пластинка әр өлшеу алдында ыстық хром қоспасымен шайып, мұқият дистилденген суда жуады.

Беттік керілуді ( $\sigma$ ) өлшеу келесідей жүргізіледі: столды көтере отырып зерттелуші ерітінді бетінің, ашық арретирде таразыға ілінген горизонтальді ернеулі пластинкамен түйісуіне қол жеткізді. Түйісу барысында пластинка барлық жағдайда да бірдей тереңдікке  $h$  тез тартылады. Пластинканың тартылу күшін ( $P_x$ ) өлшегіш таразы көмегімен пластинканың бастапқы күйіне келе сала алғашқы есептеуді жүргізеді.

Пластинканың өте жоғары  $a$  мәнінің салдарынан алғашқы тез тартылудан кейінгі уақытта беттік керілудің баяу өзгерісі барысында  $P_x$  шамасы төмендеуі байқалады. Ал таразы көмегімен белгілі уақыт аралықтары өткенде жазып отырады.

Беттік керілуді мына теңдеумен есептелінеді:

$$\sigma = \frac{P + shd}{2(1+b)} g \quad (2)$$

мұндағы:  $P$  – пластинка салмағы, кг;  $S$  – пластинканың көлденең қимасының ауданы, м;  $b$  – қалыңдығы ( $b < 1$ ), м<sup>2</sup>;  $h$  – батырылу тереңдігі, м;  $d$  – зерттелетін ерітінді тығыздығы, кг/м<sup>3</sup>.

Уақыт бойынша  $\sigma$  баяу төмендеуіне байланысты (пластинка көтеріледі) шеткі бұрыш барлық уақытта ағып кету бұрышы болып табылады, және  $0^\circ$  деп алады. Бұл жұмыста дымқылдануға  $a$  мәнінің нәтижесінің әсерін ескерместен тегістеліп өңделген платиналы пластинка қолданылады. Сұйытылған сулы ерітіндіні өлшегендіктен, олардың тығыздығын судың тығыздығымен ( $d=1$ ) тең деп есептеуге болады және гидростатикалық теңдеуді ескермеуге де болады. Осылайша,  $\sigma_x$  келесі формуламен анықталады:

$$\sigma_x = \frac{\sigma_0 P_x}{P_0} \quad (3)$$

мұндағы:  $\sigma_0$ ,  $P_0$  – таза суға қатысты;  $\sigma_x$ ,  $P_x$  – зерттелуші ерітіндіге қатысты. Сенімділік коэффициенттік  $\sigma = 0,95$  өлшем қателіктері  $\pm 0,2$  mN/m

ге көтеріледі. Өлшеу  $T = 298 \text{ K}$  жүргізіледі.

Сонымен қатар беттік керілуді сталогмометрлік әдіспен де анықтауға болады. Бұл әдіспен анықтау сталогмометрлік түтіктің төменгі бөлігіндегі капилляр ұшынан баяу үзілетін сұйықтық тамшысының салмағын немесе көлемін анықтаудан тұрады. Әдістің негізінде үзілу кезіндегі тамшының ауырлық күші беттік керілу күштеріне теңесуінде жатыр. Әдетте тамшылардың үзілу радиусы  $r$  сталогмометрлік түтіктің капиллярының ішкі периметрі сызығы бойынша жүрмейді, аз радиусы бар тамшы мойнында жүзеге асады.

Капилляр радиусын анықтаудың қиындығына байланысты беттік керілуді сталагмометрлік түтіктен зерттелетін сұйықтық пен беттік керілуі белгілі сұйықтықтың (су) ағуы бойынша мәліметтерді салыстыру жолымен табады.  $\sigma_{сұй}$  мәнін келесі формула бойынша есептейді:

$$\sigma_{сг} = \sigma_{ст} \cdot P \cdot n_{ст} / P_{ст} \cdot n_{зеп} \quad (4)$$

Мұндағы  $\sigma_{ст}$ ,  $P_{ст}$ ,  $n_{ст}$  – стандартты сұйықтық мәндері,  $\sigma_{сг}$ ,  $P$ ,  $n_{зеп}$  – зерттелетін сұйықтық мәндері.

Бес рет өлшеуден тамшылар санының орташа мәнін алады. Өлшеуді тамшылардың баяу қалыптасуы жағдайларында (минутта тамшы) жүргізеді, осы кезде сұйықтық ағу жылдамдығын тұрақты ұстайды. Жұмысты бастар алдында асталогмометрлік түтіктің капиллярын тазалау үшін хром қоспасымен және сумен жуады.

Зерттелетін ерітіндінің БАЗ-дың күкірттегі адсорбциясын сол ерітіндінің күкірт салғанға дейінгі және күкірт қатысындағы беттік керілуін Surface tensiometer Date physics, DCAT-21 құралының көмегімен, Вильгельм әдісімен БАЗ-дың ерітіндісінің концентрацияға тәуелділік қисықтары алынып, осы қисықтардың көмегімен адсорбциядан кейінгі ерітіндідегі концентрациясы табылады. Осы екі концентрацияның айырмасының күкірт массасына қатынасы  $A = \frac{(C_1 - C_2)V}{m}$  бойынша адсорбция мәні есептеледі. Адсорбция изотермасы  $A = f(C_2)$  салынады. Ленгмюр теңдеуін қолданып  $C_2/A = f(C_2)$  графигі тұрғызылып максималды адсорбция мәні есептеледі.

### 2.2.5 Жұғу бұрышын анықтау әдістемесі

Жұғу бұрышын  $\theta$  гониометрлік қондырғысы және арнайы жылжымалы үстелшесі бар, арнайы компьютерлік бағдарламамен жабдықталған горизонтальды микроскоп көмегімен анықтайды (сурет 7). Микроскоптағы жылжымалы үстелшеге сұйықтықтың булануын болдырмау мақсатымен, тамшы үстінде қаныққан будың тепе-теңдік қысымын тудыру үшін тік бұрышты кювета орналастырылады [97]. Көлемі  $0,04-0,05 \text{ см}^3$  ерітінді немесе су тамшысын кюветада орналасқан, алдын ала престеліп жасалған күкірттің бетіне микрошприц көмегімен тамызады. Үлгі бетінде тамшы түзілгеннен

кейін 5 минуттан соң жұғу бұрышының мәнін компьютер арқылы «DropShape» бағдарламасының көмегімен өлшейді. Осы уақыт ішінде бұрыш мәні  $5-10^0$ -қа төмендеп, әрі қарай тұрақты болады. Бақылау өлшеулерді 5 сағат бойы әрбір 30 минуттан соң жүргізеді.

Жұғу бұрышын жанама жүргізу әдісімен, сонымен бірге негізгі параметрлерді: бетпен тамшының әсерлесу ауланының биіктігі  $h$  және радиусы  $r$  бойынша есептеулер арқылы анықтайды:

$$\theta < 90^0 \text{ болғанда } \cos \theta = \frac{r^2 - h^2}{r^2 + h^2} \quad (5)$$

$$\theta > 90^0 \text{ болғанда } \cos \theta = 1 - \frac{h}{2}$$

$\theta$  орташа мәнін 15-20 өлшеуден есептейді. Қатты-сұйық-газ жүйесінде  $\theta$ -ні өлшеу қателігі кварц үшін  $\pm 0,5^0$ , тефлон үшін  $\pm 2,0^0$  және қатты-сұйық-сұйық жүйесінде кварц үшін  $\pm 1^0$ , тефлон үшін  $\pm 3^0$ .



Сурет 7 – гониометірлік қондырғысы және арнайы жылжымалы үстелшесі бар горизонтальды микроскоп

#### 2.2.6 Электрокинетикалық потенциалды электрофорез әдісімен анықтау

Электрокинетикалық  $\zeta$  (дзета) потенциалды электрофорез әдісімен анықтау үшін, кең  $U$  тәрізді түтікшеден және оған зерттелетін зольмен толтыру үшін балқытып жапсырылған жіңішке құйғышы бар түтікшеден тұратын құрал қолданылады. Алдымен құйғыш арқылы кранның жабық күйінде аздаған золь құю керек. Сосын кранды абайлап, аздап ашып, кранның тесігінде ешбір ауа қалмайтындай және де  $U$  – тәрізді түтікшенің төменгі бөлігіне өтпейтіндей етіп золь жібері керек. Кранды жауып, жіңішке түтікшені зольмен, ал  $U$  – секілді түтікті айдалған (дистильденген) сумен, не басқа сұйықтықпен толтырады [98].

Құралды штативке бекітіп, кранды ашып,  $U$  – секілді түтікке коллоидтық ерітіндіні ептілікпен, абайлап, өте жай жіберсе, золь мен судың (сұйықтықтың) арасында айқын шекара пайда болады. Түтіктің екі жағындағы суға (сұйықтыққа) тұрақты тоққа қосылған электродтар салып, боялған шекараның көтерілу жылдамдығын (екінші тармағында) жазып отыру керек.

Бояулы шекараның деңгейі алдын-ала белгіленген өлшемнің нөлдік нүктесіне жеткенде секундометрді қосып золь әрбір 3 минутта қанша қашықтыққа жылжитынын белгілеп отыру қажет. Осылайша 5-7 рет өлшеу керек.

Электрокинетикалық потенциал Смолуховскийдің формуласы арқылы анықталды:

$$\xi = \frac{4\pi\eta}{N\varepsilon} \cdot U \cdot 300^2, \text{В} \quad (6)$$

мұндағы  $U$ -электроретикалық жылдамдық;  $\eta$  -ортаның тұтқырлығы;  $N$ -потенциал градиенті, В/см;



Сурет 8 – Электрофорезді камера РФ-1



Сурет 9 – сканерлеуші электрондық микроскоп ((Auriga cross-beam) кешенді құрылғысы

### 2.2.7 ИҚ-спектроскопия және электронды-микроскопиялық түсірілімдер

ИҚ-спектрлер «Avator 370-CsI» спектрометрінде біріктірілген Фурье-өңдегіш қатысында  $4000-400 \text{ см}^{-1}$  жиілік диапазонында анықталынды. ИҚ-спектрлер паста түрінде  $\text{KBr}$  қатысында түсірілді (сурет 8).

БАЗ, полимер және олардың комплекстерімен өңделген күкірттің бөлшектерін Auriga cross-beam (Carl Zeiss NTS) атты сканерлеуші электрон микроскоппен (СЭМ) (сурет 9)  $5X-300000X$  есе үлкейту арқылы талданып суретке түсірілді.



### 3 АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ

Күкірт бүкіл жер шары бойынша кеңінен таралған және барынша күкірті жоғары мұнай мен газ игеріліп қайта өңделетін орындарда молынан кездеседі. Күкірттің көптеген бөлігі мұнай мен газды игеру кезінде ілеспе өнім ретінде алынады. Қазба ретінде игерілген немесе мұнай-газ өндірісі нәтижесінде алынған күкірт түйіршікті күкірт немесе қарапайым күкірт ретінде белгілі.

Ауыл шаруашылығы дақылдары үшін бөлінбес биогендік зат. Күкірт – өсімдіктер үшін азот, фосфор және калиймен қатар ең қажетті биогенді заттардың бірі. Ол өнімділікке түрлі тәсілдермен елеулі түрде әсер ете отырып, тікелей қоректік құндылық қосады. Әсіресе карбонаты және тұзды-сорлы топырақтар үшін тыңайтқыш зат ретінде биогендік элементтер қасиеттерін жақсартады.

Әдетте бөлшектердің өлшемі мен дисперстілігі бөлшектердің қасиеттеріне тікелей әсер етеді. Бөлшектердің өлшемдері қаншалық майда болған сайын оның әсер ету эффективтілігі соншалық жоғары, беттік ауданы үлкейіп, дисперстілігі артады. Сонымен қатар ауыл шаруашылығында, медицинада, косметика т.б. салаларда қолдану аймағы жақсарады.

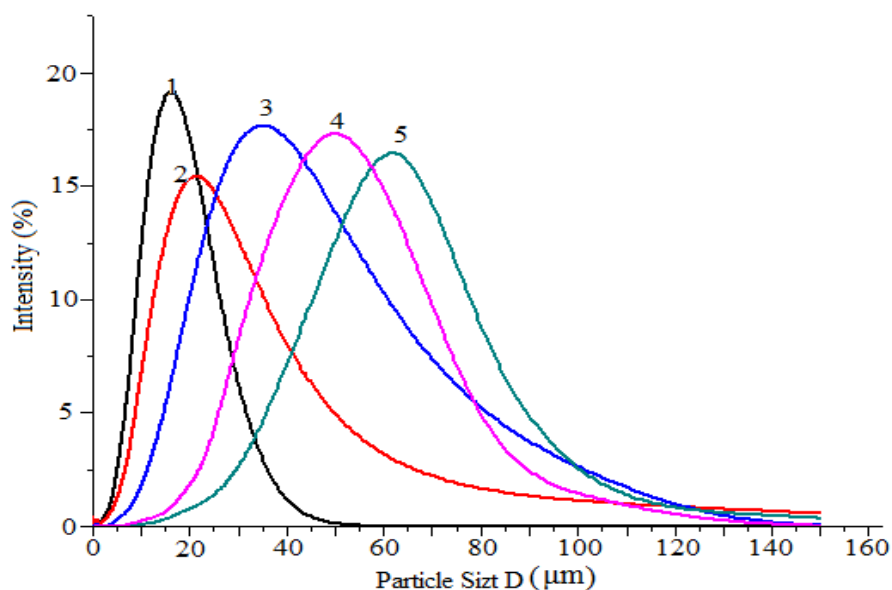
Бұл жұмыста механикалық диспергирлеу және ультра дыбысты диспергаторды қолдану арқылы, элементі күкіртті беттік активті заттармен (СТАВ, SDBS, TX-100), суда еритін полиэлектролиттермен (NaКМЦ, ПДМДААХ), минералды қоспалармен (диатомит) және олардың композицияларымен адсорбциялық түрлендіру жолымен, ауыл шаруашылығында фунгицитті препарат ретінде қолданылатын күкірттің нанобөлшектерін алу және олардың гидросуспензиясын тұрақтандыру қарастырылған.

#### 3.1 Түйіршікті күкіртті диспергілеудің тиімді әдісін анықтау

Полярсыз күкірт бөлшектері мен полярлы сұйықтықтан (су) тұратын тұрақты суспензияларды алу үшін мұндай дисперсті жүйенің агрегаттық (термодинамикалық) және седиментациялық (кинетикалық) тұрақтылығын қамтамасыз ету керек. Агрегаттық тұрақтылық кулондық, Ван-дер-вальс күштері мен сутектік байланыстар және гидрофобтық әрекеттесулер арқылы жүретін дисперстік фаза бөлшектерінің бірігуіне қарсы тұрақтылығын көрсетеді. Седиментациялық тұрақтылық дисперсті жүйенің гравитациялық өрістегі (дәрекі дисперсті және микрогетерогенді бөлшектер үшін) және ортадан тебу өрісіндегі (нанобөлшектер үшін) дисперстік бөлшектердің шөгуіне қарсы тұрақтылығына, яғни ортадағы дисперстік фазаның тепе-теңдікті таралуына байланысты [99].

Судағы күкірттің тұрақты суспензиясын алу үшін алдымен дисперстілігі жоғары күкірттің нанобөлшектерін алу қажет. Осыған орай жұмыста түйіршікті күкірті Fritsch Pulverisettel диірмені арқылы күкіртті диспергілеу жағдайы зерттелді. Диспергіленген күкірт бөлшектерінің өлшемі laser size analysis (LSA) әдісімен, Bettersize-2000 құралымен анықталды. 3.1-суреттен коллоидты диірменде диспергіленген күкірт полидисперсті болатынын,

бөлшектердің өлшемі 10-100 мкм аралығында болатынын көреміз.



1 – 5 мин, 2 – 10 мин, 3 – 20 мин, 4 – 30 мин, 5 – 40 мин

Сурет 3.1 – Уақыт бойынша диспергіленген күкірт бөлшектерінің таралу қисығы

Күкірттің нанобөлшектерін диспергілеудің тиімді уақытын анықтау мақсатында, күкіртті ұнтақтаудың уақытқа тәуелді кинетикасы зерттелді. 3.1-суретте диспергілеу уақытының күкірт бөлшектерінің өлшеміне әсері көрсетілген. Суреттен диспергілеу уақытының артуына байланысты күкірт бөлшектерінің өлшемдері артатынын 5 мин кезінде бөлшектердің орташа өлшемі 15 мкм аралығында болатынын, бөлшектерді 40 минутқа дейін диспергілегенде бөлшектердің өлшемі 65 мкм-ге дейін артқанын көреміз. Мұны диспергілеу уақыты артқан сайын коллоидты диірменнің шариктерінің бір-біріне соқтығып үйкелісінің салдарынан диірмен ішкі температурасының едәуір жоғарлауы нәтижесінде, бөлшектер жылулық қозғалысының салдарынан өзара бірігуімен түсіндіруге болады. Мұны 3.2-суреттен анық көруге болады. Зерттеу нәтижелері күкіртті шарлы диірменде диспергілеудің ең тиімді уақыты 5 мин екенін көрсетті.



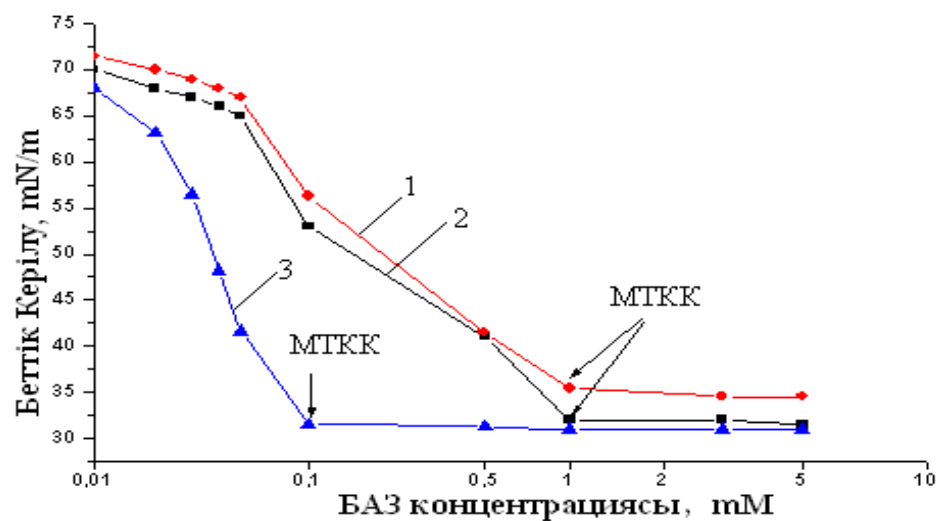


a) 5 мин, b) 10 мин, c) 20 мин, d) 40 минут

Сурет 3.2 – Күкірт бөлшегінің дисперстілік дәрежесіне диспергілеу уақытының әсері көрсетілген

### 3.1.1 Беттік-активті заттардың беттік керілуін анықтау

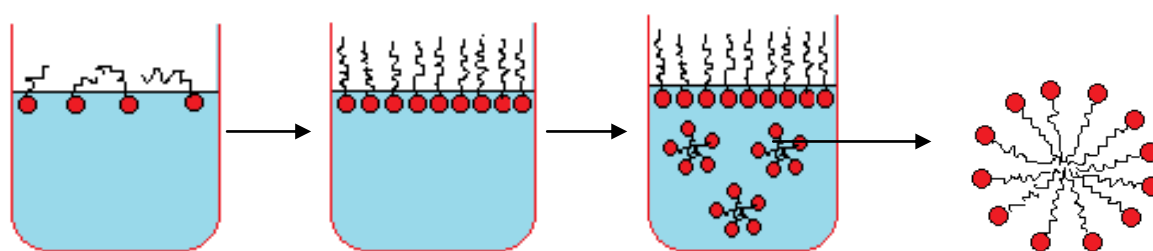
SDBS, СТАВ және ТХ-100-ті күкірттің беткі бөлігін диспергірлеу мен гидрофилизациялау процесстерінде интенсификациялау үшін таңдап алу себебіміз олардың қолжетімділігі (өндірістен шығарылады) және салыстырмалы арзандығы. БАЗ молекулаларының дифилділігі құрамында полярлы (гидрофильді) мен полярсыз (гидрофобты) молекулалар тобының бір мезгілде кездесуі, олардың фазамен – гидрофильді сулы фазаға, гидрофобты полярсыз фазаға белгілі бір бағыттағы топ шекараларында адсорбциялану қабілеті сияқты ерекше қасиеттерін анықтайды. Сондықтан біз БАЗ-дың күкірт бөлшектерінің өлшеміне, тұрақтылығына, жұғуы мен адсорбциясына әсерін зерттемес бұрын, алдымен таңдап алынған БАЗ-дың беттік қасиеттерін зерттедік. SDBS, СТАВ және ТХ-100 ерітінділерінің беттік керілу изотермасы 3.3- суретте көрсетілген.



1 – SDBS, 2 – СТАВ, 3 – ТХ-100

Сурет 3.3 – Беттік-активті заттардың беттік керілу изотермасы

Изотерма танымал БАЗ-ға тән классикалық түрге ие. Тіпті SDBS, СТАВ және ТХ-100 суда аз концентрацияда болса да, судың беттік керілуін айтарлықтай төмендетеді, яғни 72 Nm/m-тен 31,5-34,5 mN/m-қа дейін. 3.3-суреттен SDBS, СТАВ және ТХ-100 үшін беттік керілудің минимум шамасы  $\gamma_{MTKK}$ , жеке-жеке 34,5, 32,75, 31,5 mN/m болатынын көреміз. Қисықтан аз концентрацияда полярлы топтар суға батып, көмірсутекті радикалдар судың бетінде «қалқып» жүреді, мұндай орналасу көмірсутекті радикалдың иілгіштігінен болу мүмкін. Концентрацияның артуымен беттік қабаттағы молекулалардың саны көбейіп, тізбектер көтеріліп, қабат қаныққанда вертикал күйде орналасады. Қаныққан адсорбциялық қабатта судың бетін көмірсутекті радикалдар толық жауып, енді сұйықтықтың беттік керілуі беттік активті заттардың беттік керілу мәнімен анықталатындығын көреміз (сурет 3.4) [100].



Сурет 3.4 – БАЗ-дің су бетіндегі және көлеміндегі күйлері

Адсорбцияның эффективтілігі арқылы беттік активті заттардың қасиетын, беттің артық мөлшері ( $\Gamma$ ) моль/м<sup>2</sup> және беттік қабаттың ауданы  $A_{min}$ , нм<sup>2</sup> есептеуге болады. Барлық БАЗ үшін келесі формуланы қолданып есептейміз [101].

$$\Gamma = -\frac{1}{n \times 2.203RT} \frac{d\gamma}{d \log C}$$

$$A_{min} = \frac{1}{N_A \Gamma_{max}} \quad (7)$$

мұндағы  $R$ -универсалды газ тұрақтысы (8314 m<sup>3</sup> Pa/kg mole K),  $T$ -абсолютты температура,  $N_A$ -авагадро саны (6,023×10<sup>23</sup>).  $A_{min}$  – молекуланың гидрофильді тобының адсорбциялық қабатта алатын ауданы,  $n$  шамасы 1 болғанда ионсыз беттік активті заттар, 2 болса 1:1 қатынастағы ионды беттік активті заттар. Мұндағы  $\Gamma$  шамасын  $\Gamma_{max}$  есептегеніміз сияқты беттік керілу мен  $\log C$  нің арасындағы тәуелділік түзуінен табамыз. Сондықтан біз беттік активті заттар үшін  $A_{min}$  ды анықтай аламыз.  $d\gamma/\log C$  шамасын 28 °С температурада, беттік керілу изотермасының нүктелеріне ордината өсімен қилысатын жанамалар және осы нүктеден ордината өсіне перпендикулярлар жүргізу арқылы табады. Бірнеше нүктелер үшін  $d\gamma/\log C$  мәнін анықтап, адсорбция мәндерін таптық, осы мәндерден адсорбция изотермасы алынды. Жоғарыда аталған 3 түрлі беттік активті заттардың беттік қабатының артық мөлшері және молекуланың гидрофильді тобының адсорбциялық қабатта алатын ауданының эксперимент кезінде есептелінген шамалары әдебиеттерде

келтірілген мәндерге сәйкес келетінін көреміз (кесте 3.1).

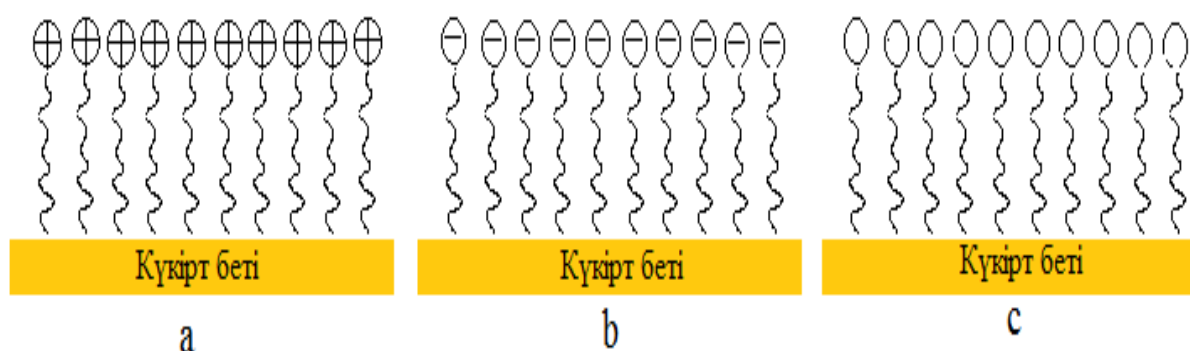
Кесте 3.1 – Беттік активті заттардың адсорбциясының шекті мәні мен адсорбциялық қабаттың алатын ауданы, МТКК дағы беттік керілуінің шамалары

БАЗ	МТКК (mM)	$\gamma_{\text{МТКК}}$ (mN/m)	Exp. $\Gamma_{\text{max}}$ (mole/m <sup>2</sup> ) $\times 10^6$	Exp. $A_{\text{min}}$ (nm <sup>2</sup> )	Әдеб. $\Gamma_{\text{max}}$ (mole/m <sup>2</sup> ) $\times 10^6$	Әдеб. $A_{\text{min}}$ (nm <sup>2</sup> )
SDBS	1.15	34,5	2.407	0.69	2.41 <sup>b</sup>	0.69 <sup>b</sup>
СТАВ	1.05	32.75	1.65	1.072	1.8 <sup>a</sup> (Rosen, 2004)	0.91 <sup>a</sup> (Rosen, 2004)
TX-100	0.12	31.5	2.541	0.67	2.8 <sup>a</sup>	0.61 <sup>a</sup>

a- [102]

b- [103]

Бұл БАЗ молекулаларының бетке адсорбцияланып, полярлы емес радикалдарының бетке, ал полярлы топтардың су фазасына бағытталадына байланысты (сурет 3.5).



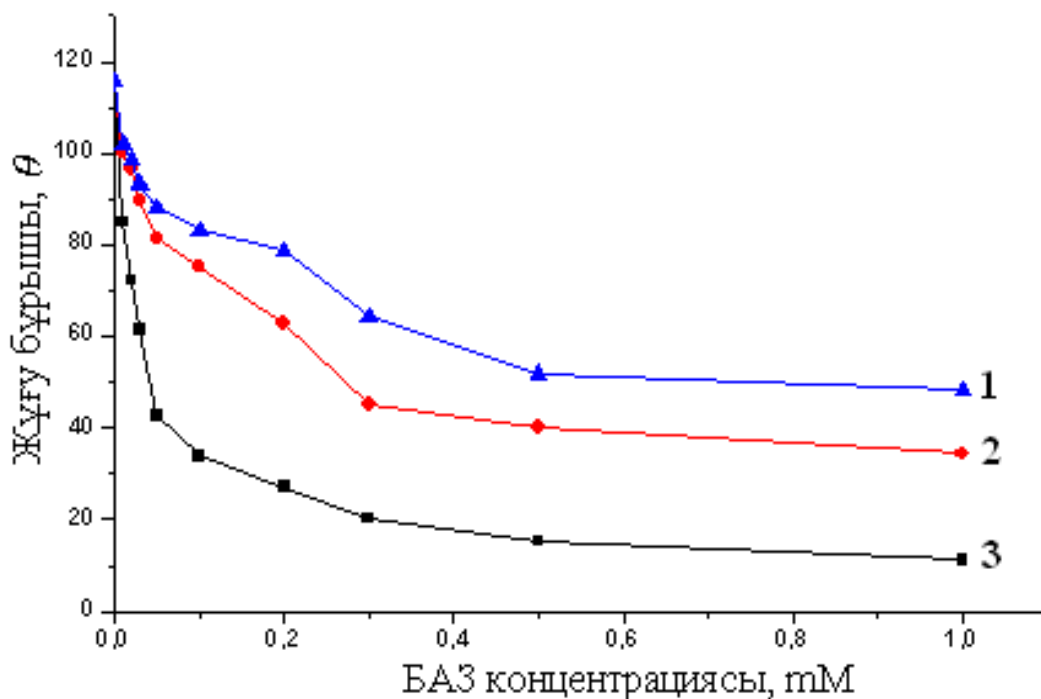
a) СТАВ, b) SDBS, c) TX-100

Сурет 3.5 – Қатты дене-сұйық шекарасындағы БАЗ дифлді молекулаларының бағытталу кескіні

3.1.2 БАЗ-дың күкірттің нанобөлшектерінің бетіне жұғуын және адгезиясын анықтау

Егер сұйық тамшы қатты бетке орналастырылатын болса, ол кейбір жағдайларда осы бетке толығымен жайылады, ал көбіне белгілі конфигурациялы тамшы түзеді. Осындай сұйық/қатты зат немесе сұйық/сұйық фазалар шекараларында жүретін молекулааралық әрекеттесулерді жұғу құбылысына жатқызады [104]. БАЗ-дың жұғуға әсері олардың қандай фазалардың бөліну беттерінде адсорбциялануына байланысты болады. БАЗ

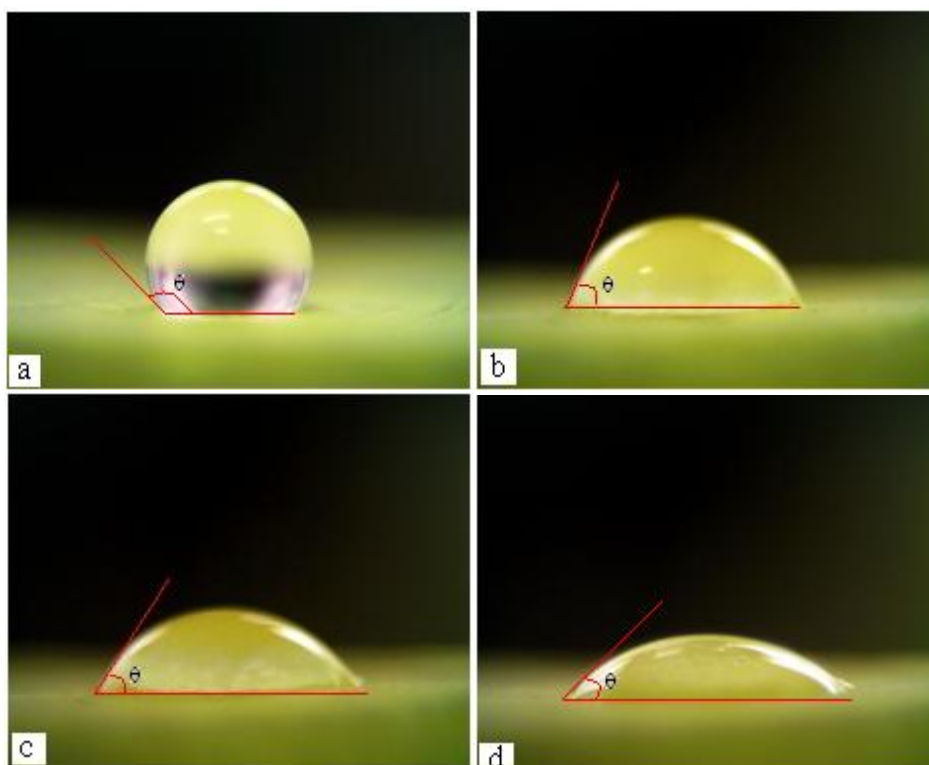
молекулалары қатты дене бетінде де, сұйық-газ бөліну бетінде де адсорбциялануы мүмкін. Күкірт бөлшектерінің беті гидрофобты болғандықтан, сулы ерітінділерден БАЗ күкірт бөлшектерінің бетінде де сұйық/газ шекарасында да адсорбцияланады. Фазааралық бетте БАЗ молекулалары Ребиндердің полярлықты теңеру ережесіне сәйкес орналасады [105]. Нәтижесінде  $\sigma_{к-г}$  және  $\sigma_{с-г}$  мәндері азаяды,  $\sigma_{к-г} - \sigma_{к-с} = \sigma_{с-г} \cdot \cos\theta$  теңдеуіне сәйкес күкірттің бетінде БАЗ жақсы жұғады. БАЗ-дың концентрациясының артуына байланысты күкірт бөлшектері бетінің гидрофобтылығы азаяды, яғни жұғудың инверсиясы болады. СТАВ, SDBS, TX-100 беттік активті заттарының сулы ерітінділерінің күкірт бөлшектерінің бетіне жұғуы 3.6-суретте көрсетілген, суреттен БАЗ концентрациясы артқан сайын шеттік бұрыш мәні азаятынын, ерітінді су болғанда жұғу бұрышы  $115,7^\circ$  болатынын, беттік активті заттардың концентрациясы  $1,0 \text{ mM}$  болғанда жұғу бұрышы СТАВ, SDBS және TX-100 тар үшін жеке-жеке  $48,31^\circ$ ,  $34,42^\circ$ ,  $11,23^\circ$  ге дейін төмендейтінін көруге болады.



1 – СТАВ, 2 – SDBS, 3 – TX-100

Сурет 3.6 – Күкірт бөлшектерінің бетіне БАЗ ерітінділерінің жұғу изотермасы

3.7-суреттен судың және беттік активті заттардың (СТАВ, SDBS және TX-100) күкірттің бетіне жұғуын анық көруге болады. Мұндағы *a* судың күкірт бетіндегі тамшысы, *b*, *c* тамшы беттік активті зат СТАВ пен SDBS тің мицелла түзілудің критикалық концентрациясындағы (МТКК) ( $1,0 - 1,15 \text{ mM}$ ) күкірт бетіндегі тамшысы, *d* тамшы TX-100 тің мицелла түзілудің критикалық концентрациясындағы ( $0,1 \text{ mM}$ ) күкірт бетіндегі тамшысы, яғни TX-100 концентрацияның аз мәнінде СТАВ пен SDBS қарағанда жақсы жұғатындығын, жұғу шамасы  $\text{TX-100} > \text{SDBS} > \text{СТАВ}$  бойынша орналасады.



a) Таза су, b) CTAB, c) SDBS, d) TX-100

Сурет 3.7 – Престелген қатты күкірт бетіне беттік активті заттардың тамшысының жұғу көрінісі

Жұғудың пәрменділігі сұйықтың ішіндегі молекулааралық күштер (когезия) мен жанасатын сұйық пен қатты заттың молекулаларының арасындағы күштердің қатынасымен анықталады.

Адгезия – әртүрлі фаза молекулаларының өзара әсерлесуі. Адгезия құбылысы  $W_a$  жұмысы арқылы сипатталады. Адгезия жұмысы беттің бірлік ауданына келетін фаза аралық байланысты бұзуға жұмсаған жұмысқа сәйкес келеді. Оны мына теңдеумен есептейміз [106]:

$$W_a = \sigma_{c-г} + \sigma_{к-г} - \sigma_{к-с} \quad (8)$$

$$W_a = \sigma_{c-г} (1 + \cos\theta) \quad (9)$$

Адгезия және жұғу құбылыстары өзара тығыз байланыста болады. Беттік-активті заттардың күкірт бөлшектерінің бетіндегі адсорбциясының механизмін айқындау үшін, осы БАЗ-дар ерітінділерінің күкірт бетіндегі жұғу қабілетін адгезия ( $W_a$ ), когезия ( $W_k$ ), және жұғу ( $W_j$ ) жұмыстарының мәндері бойынша бағалауға болады (3.2-кесте).

Көрсетілген мәндердің шамасын есептеу үшін белгілі қатынастар қолданылды:

$$W_k = 2 \cdot \sigma_{c-г} \quad (10)$$

$$W_{ж} = \sigma_{с-г} \cdot \cos\theta \quad (11)$$

мұндағы  $\sigma_{с-г}$  – сұйық/газ шекарасындағы беттік керілу.

БАЗ үшін ерітінді концентрациясы өскен сайын жұғу жұмысының жоғарлауы байқалып, беттік керілуі мен жұғу бұрышы төмендейді. Дюпре теңдеуі бойынша жұғу шарты  $W_a > 0.5W_k$  болады.

Кесте 3.2 – Күкірттің бетіне БАЗ ерітінділерінің адгезия ( $W_a$ ), когезия ( $W_k$ ), жұғу ( $W_{ж}$ ) жұмыстарының мәндері

БАЗ Концентрациясы (mM)	$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_k$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_{ж}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_a > 0.5 W_k$
<b>СТАВ</b>				
0.01	56.19	136.0	-11.8	0.83
0.02	53.68	126.0	-9.3	0.85
0.03	55.68	122.0	-5.3	0.91
0.05	69.06	116.0	11.1	1.19
0.1	69.01	107.0	15.6	1.28
0.3	63.75	85.0	21.3	1.50
0.5	61.28	76.2	22.7	1.61
1.0	61.76	65.6	28.9	1.88
<b>SDBS</b>				
0.01	58.21	138.0	-10.8	0.84
0.02	59.33	130.0	-5.7	0.91
0.03	64.09	126.0	1.1	1.02
0.05	73.27	118.0	14.3	1.24
0.1	74.49	112.0	18.3	1.33
0.3	73.36	92.4	27.2	1.58
0.5	73.79	82.8	32.4	1.78
1.0	66.50	68.6	32.2	1.94
<b>TX-100</b>				
0.01	55.95	130	-9.1	0.86
0.02	55.77	106	2.8	1.05
0.03	53.40	86.0	10.4	1.24
0.05	52.34	72.0	16.3	1.45
0.1	49.88	63.4	18.2	1.57
0.3	51.54	62.0	20.5	1.66
0.5	55.97	61.6	25.2	1.83
1.0	59.78	60.9	29.3	1.96

3.2-кестеден адгезия мен когезия жұмыстарының шамасын салыстырғанда зерттелген СТАВ (0,01-0,03 mM), SDBS (0,01-0,02 mM) және TX-100 (0,01 mM) ерітінділерінің өте аз концентрациясында ( $W_a > 0.5W_k$ )



шарты орындалмайтынын яғни жұғу құбылысы болмайтынын, ал қалған концентрацияларда күкірттің бетіне жұғу ( $W_a > 0.5W_k$ ) шарты орындалып, ерітінділердің концентрациясы өскен сайын жұғу қабілеттілігінің күшейетінін көреміз.

Осылай зерттелген БАЗ-дарды қолдану күкірт бөлшектерінің гидрофилденуін, дисперстенуін жақсартып, күкірт суспензиясының тұрақтылығын арттырады.

Осыдан СТАВ, SDBS ерітінділері үшін 1,0 mM концентрациясында жұғу бұрышының шекті аз мәні байқалады ( $48,31^0$ ,  $34,42^0$ , 3.6-сурет), ал ТХ-100 ерітінділері үшін сол концентрацияда  $11,23^0$ ,  $\theta$ -нің мұндай төмендеуі күкірттің сумен шекарасындағы фазааралық беттік керілудің азаю нәтижесі болып табылады. Байқалған эффект күкірт бөлшектері бетінің адсорбцияланған БАЗ молекулалар арқылы гидрофилденуімен түсіндіріледі.

### 3.1.3 БАЗ концентрациясының күкірт бөлшектерінің өлшеміне әсері

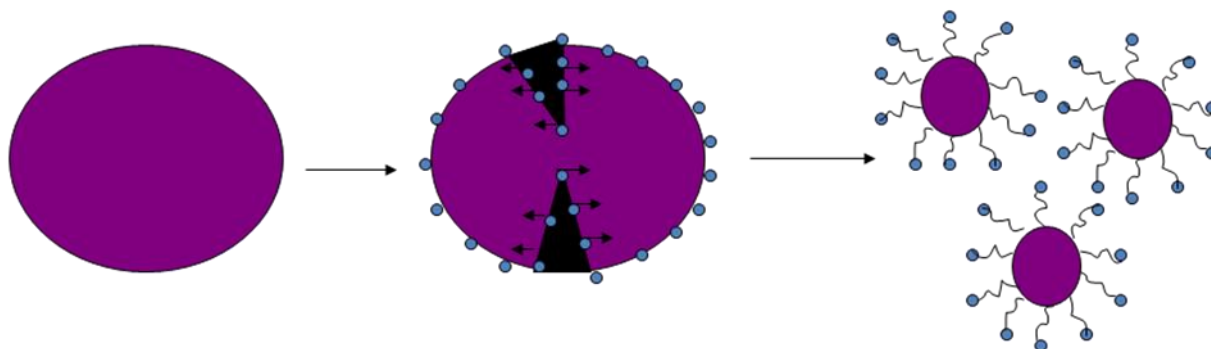
Нанобөлшектердің беттік энергиясы біршама жоғары болып келеді, бірақ бөлшектер Ван-Дер-Ваальс және кулон күштерінің әсерінен өзара бірігіп, беттік энергиясы төмендеп, оңай жұмсақ агрегаттар түзеді. Сонымен қатар сұйықтық арасындағы капиллярлық қысымның әсерінен бөлшектер арасындағы әрекеттесулер күшейіп қатты агрегаттарға айналады. Өлшемдері 10  $\mu\text{m}$  бөлшектер арасындағы Ван-Дер-Ваальс тартылыс күштері бөлшектердің ауырлық күштерінен бірнеше ондаған есеге жоғары болады. Осылайша біріккен бөлшектер тебісу күштерінің әсерінен ыдырамайды [103]. Сондықтан күкірт бөлшектерін диспергілеу процестері “Ребиндер эффектісі” мен тығыз байланысты, БАЗ әсерінен күкірт бетінің адсорбциялық беріктіктің төмендеуі, көбінесе шынайы денелердің құрылысындағы дефектіліктің, микросызаттың, дислокация, жергілікті ішкі күш т.с.с. салдарынан болады. Гриффитс теңдеуіне сәйкес қатты дененің шынайы беріктігі  $P_0$  беттік энергия шамасына пропорционалды және сызаттың ұзындығы  $L$ -ге кері пропорционалды [107]:

$$P_0 = \sqrt{\frac{\sigma E}{l}} \quad (12)$$

мұндағы  $E$  – Юнг моделі (серпімділік).

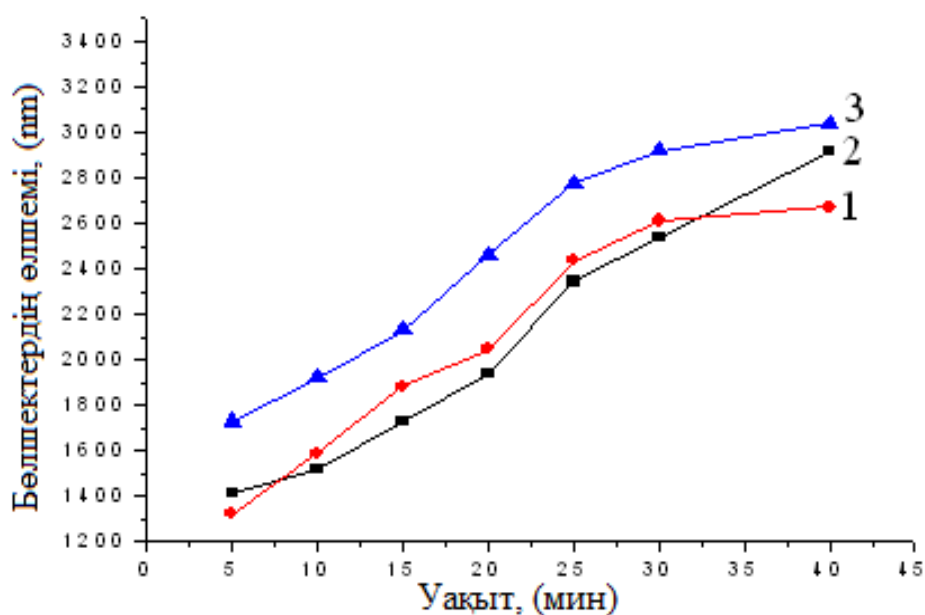
БАЗ-тар күкірттің микросызаттардың бетінде адсорбцияланып қатты/сұйық шекарасындағы беттік керілуін төмендетеді. Бул көрсеткіш әсіресе Ребиндер эффектісінде немесе заттардың қаттылығын адсорбция арқылы төмендетуден айқын көрінді. Күкірттің микрокристалдарының саңлауларына беттік активті заттардың кіріп, адсорбциялануы олардың ұсақталуын жеңілдетеді. Саңылауларға енген БАЗ молекулалары, біріншіден, күкірт бөлшектеріне екі өлшемді қысым береді, екіншіден, ондағы молекулааралық әрекеттесуді азайтып, күкірт бөлшектерінің өзара бірігуін азайтады да

нанобөлшектерінің біртіндеп көбеюіне әкеледі (сурет 3.8).



Сурет 3.8 – БАЗ адсорбциялық қабаты әсерінен микросызаттың үлкеюінің сызбасы

Бұл жерден Ребиндер эффектісінің өзектілігі деформацияның жеңілдеуі және беттік энергияның  $\sigma$  (керілудің) төмендеуі салдарынан бұзылуымен тұжырымдалады. Беріктіктің адсорбциялық төмендеуіне орта әрекетінің және ішкі механикалық күштің үйлесуі тән [108]. Сондықтан БАЗ-ды қолданып ультра дыбысты диспергетордың көмегімен күкірттің нанобөлшектерін алудың тиімді уақтын және диспергілеу уақтының күкірт бөлшектерінің өлшеміне әсерін анықтадық (сурет 3.9). Зерттеу нәтижелері диспергілеу уақытының артуына байланысты күкірт бөлшектерінің өлшемдері артатынын 5 мин кезінде бөлшектердің орташа өлшемі 1300-1650 нм аралығында болатынын, бөлшектерді 40 мин қа дейін диспергирлегенде бөлшектердің өлшемі 3 мкм ге дейін артқанын көреміз.

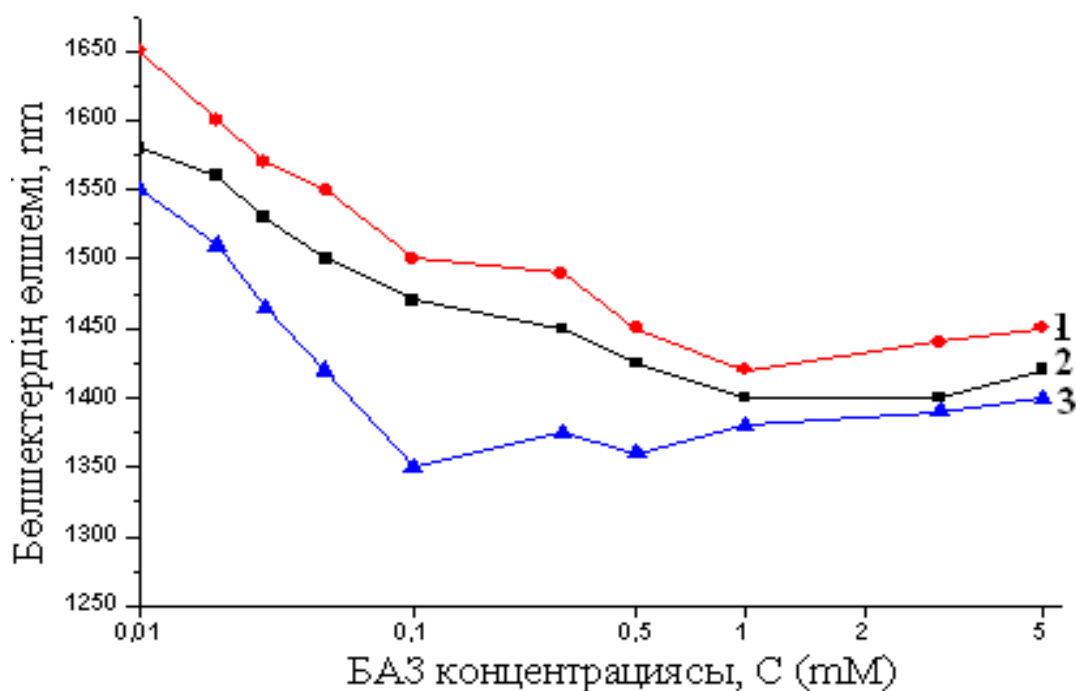


1 – TX-100, 2- SDBS, 3- СТАВ

Сурет 3.9 – Диспергирлеу уақтының күкірт бөлшектерінің өлшеміне әсері

Осылайша диспергіленген күкірт бөлшектерінің өлшеміне БАЗ-дың әсерін одан әрі нақтылай түсу мақсатында беттік-активті заттардың әртүрлі концентрациясындағы күкірт бөлшектерінің өлшемдерін анықтадық. 3.10-суреттен алғашында беттік-активті заттардың концентрациясының жайлап артуына байланысты күкірт бөлшектерінің өлшемдері кішірейетіндігін, мицелла түзілудің критикалық концентрациясына жақындағанда күкірт бөлшектерінің өлшемдері ең кішкене болатындығын, яғни СТАВ пен SDBS концентрациясы 1-1,15 мМ болған кезде күкірт бөлшектерінің өлшемдері жеке-жеке 1400-1450 нм аралығында болатынын, ТХ-100 үшін (0,1 мМ) концентрацияларында күкірт бөлшектерінің өлшемі 1350 нм болатынын, ал МТКК-нан кейін күкірт бөлшектерінің өлшемдері үлкейетіндігін көреміз. Бұдан күкірттің ең кіші өлшемдері беттік-активті заттардың критикалық мицелла түзілу концентрациясына жақын концентрацияда байқалатынын білеміз.

Осылай тәжірибелік мәліметтер негізінде күкіртті диспергірлеудің оптималды әдісі – алдын-ала құрғақ күйінде 5 минут, сосын диспергілеуді әрі қарай ылғал күйінде ультра дыбысты диспергаторда СТАВ, SDBS (1-1,15 мМ) немесе ТХ-100 (0,1 мМ) концентрациядағы ерітінділері қатысында кайтадан 5 минут аралығында жүргізу керектігі анықталды.

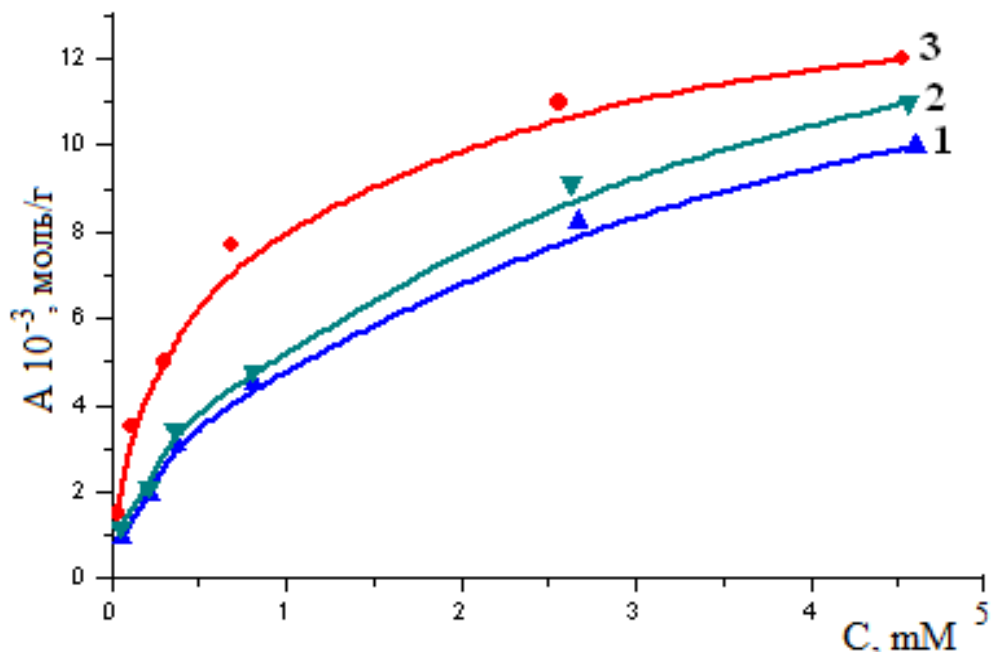


1- СТАВ, 2- SDBS, 3- ТХ-100

Сурет 3.10 – БАЗ концентрациясының күкірт бөлшектері өлшеміне әсері

### 3.1.4 БАЗ-дың қатты фазаға адсорбциялану ерекшеліктері

Беттік активті заттардың тұрақтандырғыш әсерінің механизмін анықтау мақсатында олардың күкірт нанобөлшектері бетіндегі адсорбциясы, адсорбцияланған БАЗ-дің ИҚ (ИҚС) және күкірт бөлшектерінің әр түрлі беттік-активті заттар қатысындағы  $\zeta$ -потенциалының өзгеруі анықталды.



1-СТАВ, 2- SDBS, 3- TX-100

Сурет 3.11 – БАЗ-дің күкірт бөлшектерінің бетіне адсорбциясының изотермасы

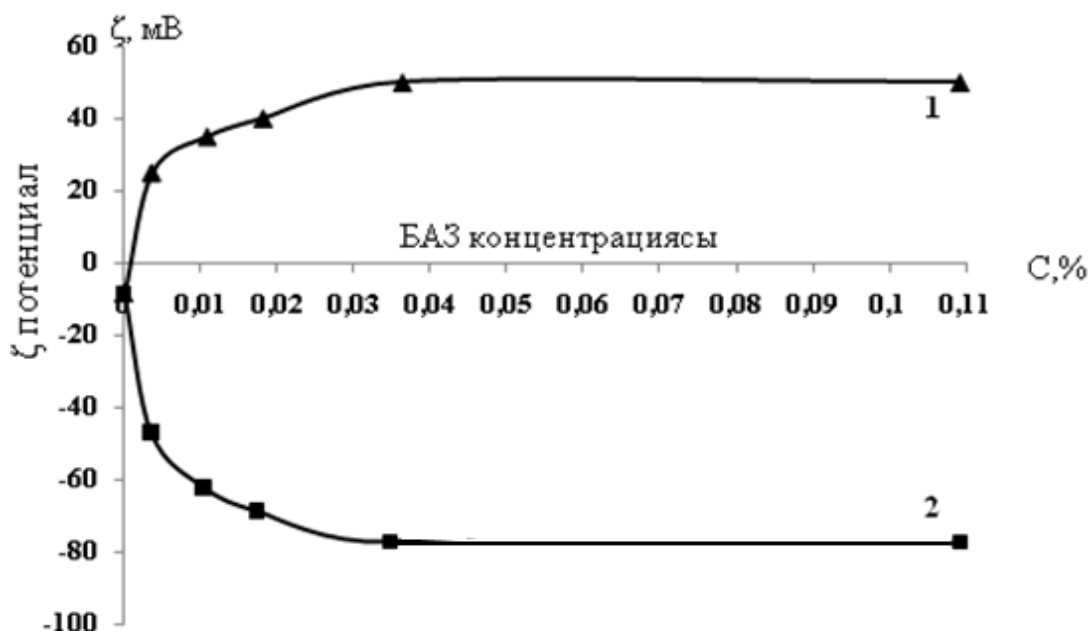
3.11- суретте БАЗ-дің күкірт бетіне адсорбциялану изотермасы келтірілген. Суреттен БАЗ-дің адсорбция изотермасы кәдімгі Ленгмюрдің мономолекулалық адсорбцияның (L) изотермасына сәйкес келетінін, концентрацияның артуымен сұйық/газ бөліну шекарасындағы беттік керілу төмендейтіндігін, SDBS, СТАВ және TX-100-дың МТКК-сына жеткенде беттік керілу тұрақтанатындығын (сурет 3.3), осыған байланысты БАЗ-дың күкірт бетіне адсорбциясы алғашында күрт өседі де, одан кейін адсорбцияның өсуі баяулап қисықтар бір шекті мәнге ( $A_{\infty}$ ) жетуге тырысатындығын көруге болады. Адсорбцияның шекті мәнін ( $A_{\infty}$ ) ерітіндідегі БАЗ-дың (SDBS, СТАВ және TX-100) МТКК-да күкірт нанобөлшектерінің беттік қабатының БАЗ молекулаларына қанығуымен түсіндіруге болады. Яғни БАЗ-дың гомологтық қатарының барлық мүшесі үшін  $A_{\infty}$  тұрақты мәндері беттік қабаттың бірлігінде орналасатын молекулалардың саны, тізбектің ұзындығына қарамастан бірдей болатынын көрсетеді. Есептеулер БАЗ-дің зерттелген концентрацияларында күкірт бетінде беттік-активті заттың қанығуға жақын адсорбциялық қабатты түзетінін көрсетеді. Қаныққан мономолекулалық адсорбциялық қабаттың сыйымдылығы  $A_{\infty}$  – SDBS, СТАВ және TX-100 үшін жеке-жеке 5.8 моль/г, 4,2 моль/г және  $7,0 \cdot 10^3$  моль/г болатыны анықталды.

Адсорбция процессінің жүргенін ИҚ – спектроскопия (ИҚ спектрін 3.12-3.15 суреттен қараңыз) мәліметтері нақты растайды. Түйіршікті күкірт спектрінде судың қатысуын көрсететін  $3515$ ,  $3663$ ,  $3748 \text{ см}^{-1}$ , облысында гидроксильдік топтарды растайтын жолақтар жазылады, сондай-ақ S-S байланысының ( $622-588 \text{ см}^{-1}$ ) шыңдарынан валентті тербелісін баяндайтын

жолақтар байқалады (сурет 3.12). БАЗ қатысындағы диспергіленген күкірт үлгісінің ИҚ спектрлерінде осы БАЗ дарға тән яғни СТАВ үшін  $2920\text{ см}^{-1}$  ( $-\text{N}-\text{CH}_3$ ),  $2851\text{ см}^{-1}$  ( $\nu^s\text{ CH}_2$ ),  $2169\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{C}$ ) (сурет 3.13), SDBS үшін  $2918\text{ см}^{-1}$  ( $\nu^{\text{as}}\text{ CH}_3$ -бензол сақинасымен),  $2849\text{ см}^{-1}$  ( $\nu^s\text{ CH}_2$ ),  $2169\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{C}$ ),  $1486\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{ C}-\text{C}$ , аром),  $\text{C}=\text{S}$  ( $1134\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{S}=\text{O}$  ( $961\text{-}909\text{ см}^{-1}$ ) (сурет 3.14) және ТХ-100 үшін  $2945\text{ см}^{-1}$  ( $\nu^{\text{as}}\text{ CH}_3$ -бензол сақинасымен),  $2877\text{ см}^{-1}$  ( $\nu^s\text{ CH}_2$ ),  $2709\text{ см}^{-1}$  ( $\nu^s\text{ CH}_2\text{O}$ ),  $2169\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{C}$ ) (сурет 3.15), топтарына сәйкес шындықтардың байқалуы БАЗ-дың күкірт нанобөлшектерінің бетіне адсорбцияланғанын нақты растайды.

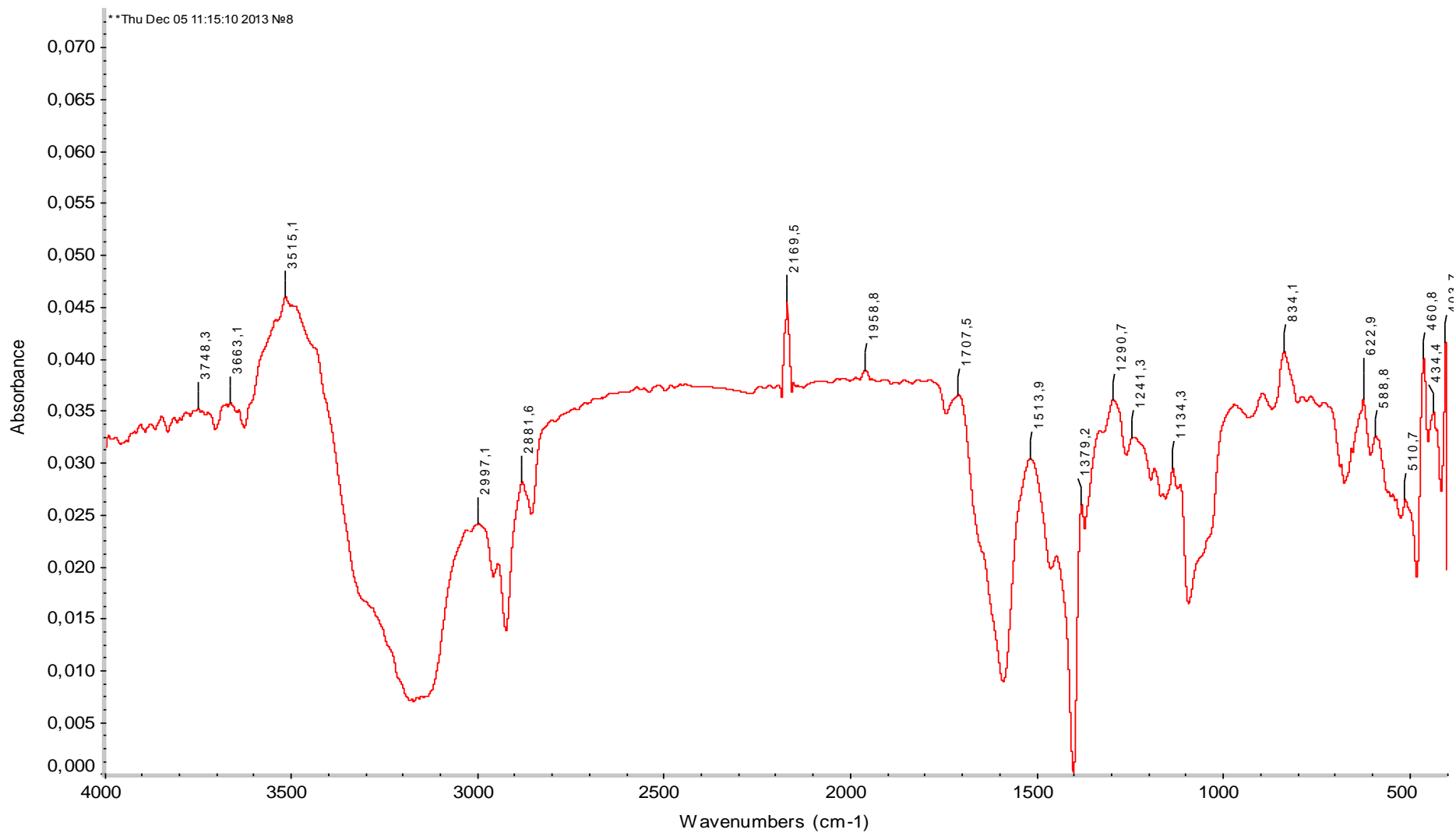
Сонымен қатар, БАЗ-дың күкірт бөлшектерінің бетіне адсорбциялану кезіндегі күкірт бөлшектердің беттік зарядына БАЗ-дардың әсері зерттелді, БАЗ әсерінен бөлшектердің беттік заряды артады, сонымен қатар БАЗ-дар бөлшектің бетіне адсорбцияланады, күкірт таза сулы ортада өте төмен теріс электркінетикалық ( $\zeta$ ) потенциал ( $\sim -8,5\text{ мВ}$ ) береді [109].

СТАВ-тың төмен концентрациясында аздаған СТАВ молекулаларының әсерінен күкірт бөлшегінің бетіне полярлы бөлігімен адсорбцияланып бөлшектің бетіне төмен оң зарядты  $\zeta$  потенциал береді. Концентрациясының артуымен СТАВ-тың көптеген молекулалары полярсыз бөліктерімен адсорбцияланып бетті оң зарядқа өзгертеді. Ал SDBS қатысында  $\zeta$  потенциал өзгеруі өте күшті болады, оның абсолютты мәні СТАВ-тан әлде қайда жоғары екенін көреміз, күкірт SDBS қосылғанда күкірт бетіне молекулалар полярсыз бөлігімен адсорбцияланып теріс зарядты  $\zeta$  потенциал арта түседі. Осыдан SDBS ( $0,035\% = 1\text{ мМ}$ ) мен СТАВ ( $0,038\% = 1,15\text{ мМ}$ ) концентрациясында ғана күкірттің кішкене бөлшектерін алуға болатынын, концентрацияның артуымен күкірт бөлшектерінің өлшемдерін онша өзгеріс болмайтынын көруге болады (3.16- сурет).

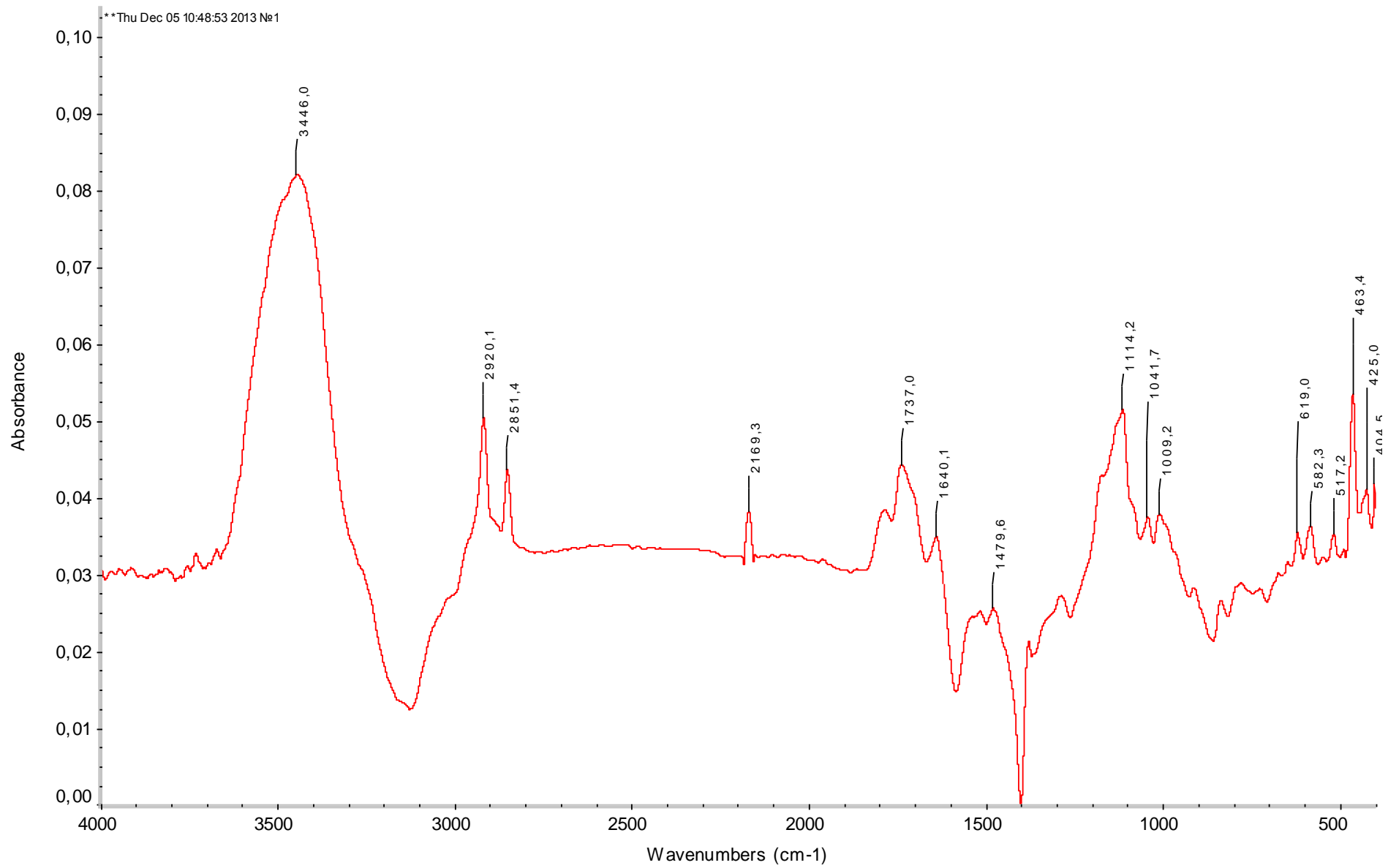


1 - СТАВ, 2 – SDBS

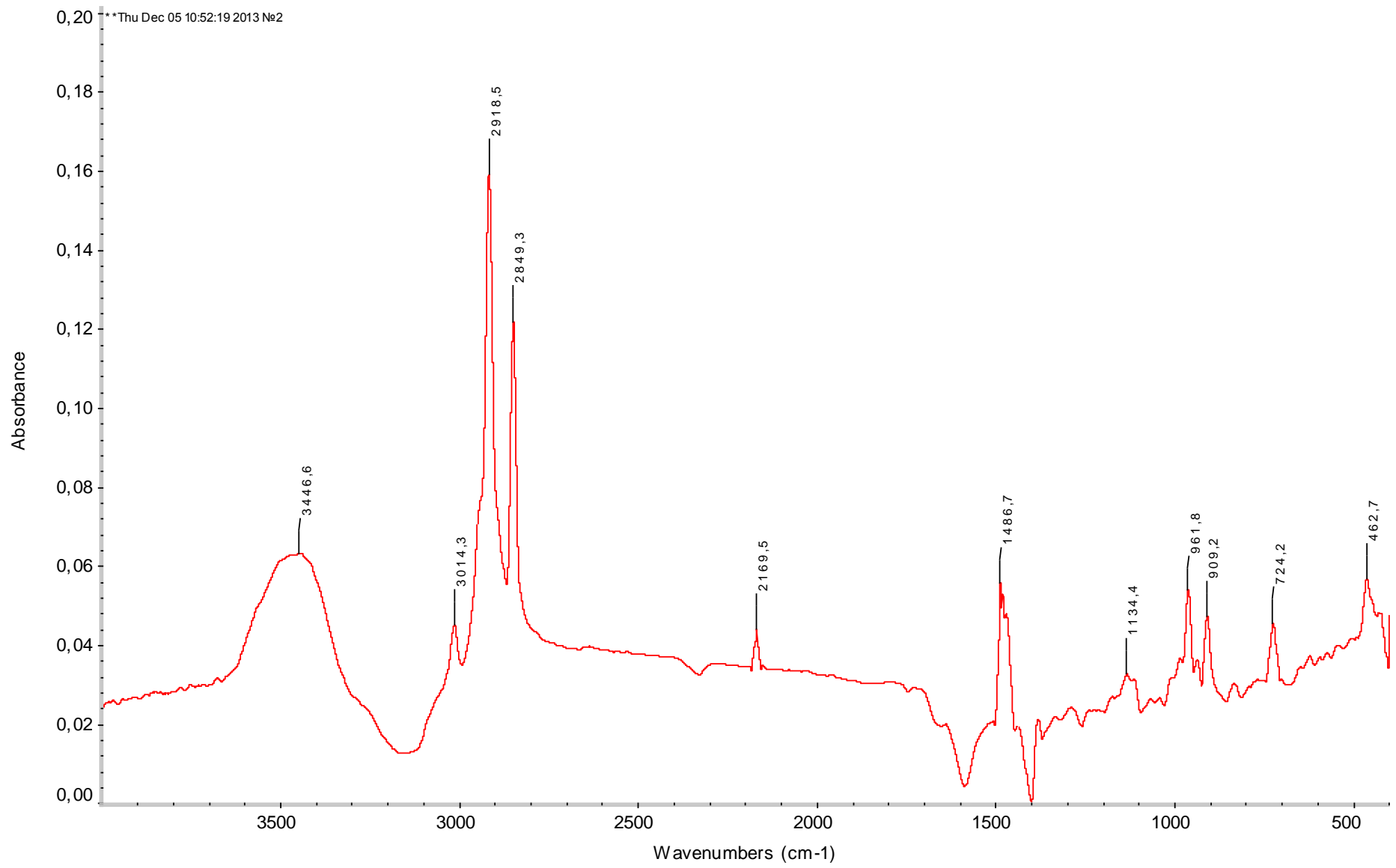
Сурет 3.16– Күкірт бетінің электрокинетикалық потенциялына БАЗ-дардың әсері



Сурет 3.12 – Күкірт бөлшектерінің ИҚ спектроскопиясы

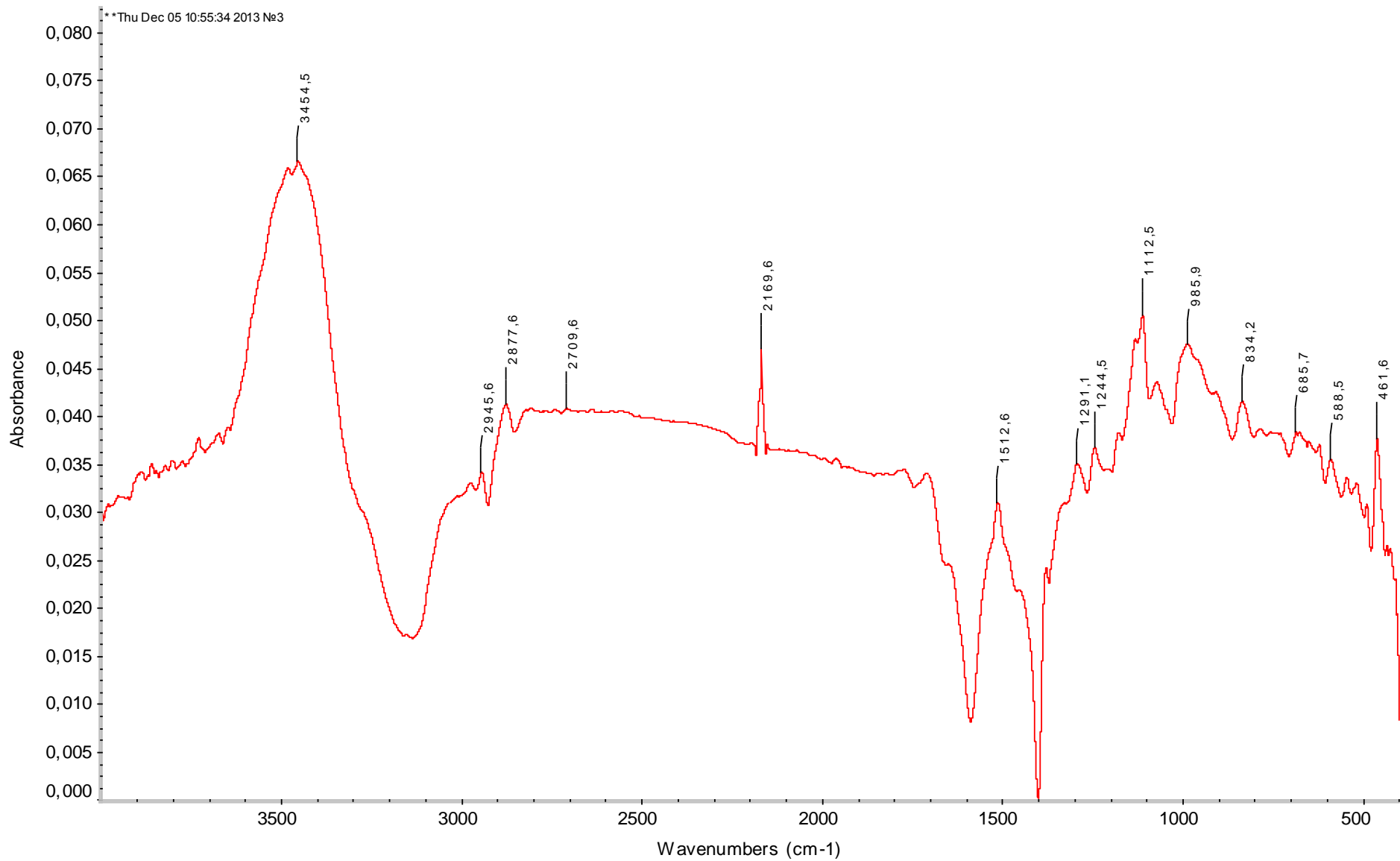


Сурет 3.13– СТАВ-пен модификацияланған күкірт бөлшектерінің ИҚ спектроскопиясы



Сурет 3.14 – SDBS-бен модификацияланған күкірт бөлшектерінің ИҚ спектроскопиясы

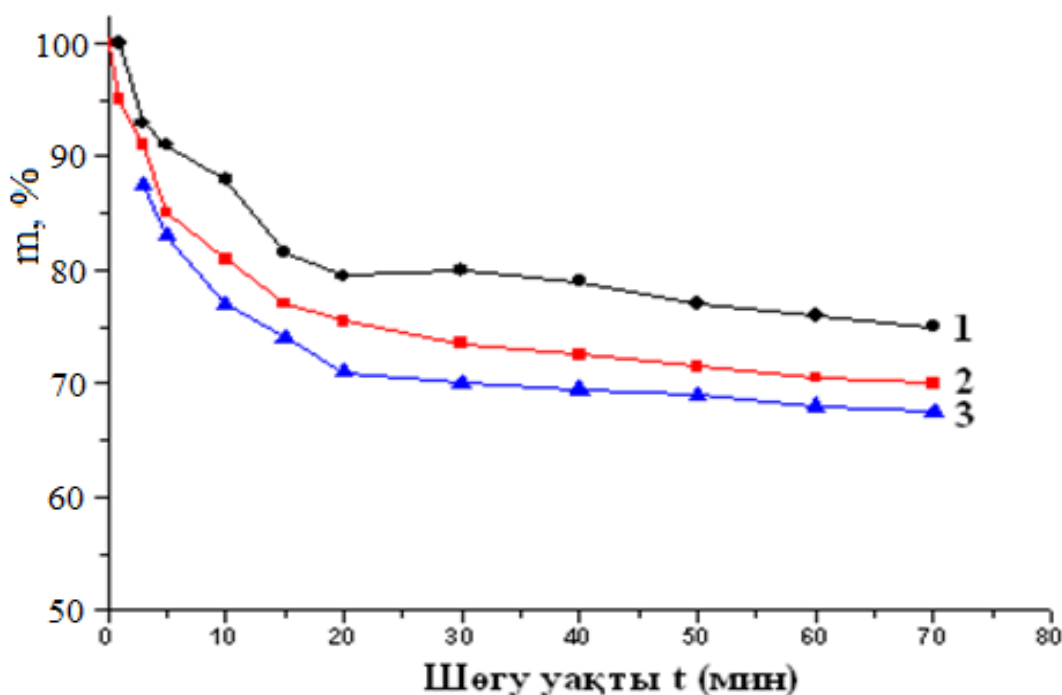




Сурет 3.15 - TX-100-бен модификацияланған күкірт бөлшектерінің ИҚ спектроскопиясы

### 3.1.5 БАЗ қатысында алынған күкірттің гидросуспензияларының тұрақтылығын анықтау

Әдетте ауыл шаруашылығында күкірттің 1 % суспензиялары қолданылады [110], себебі күкірттің 1 % болатын суспензиялары сыртқы факторлардың әсеріне (БАЗ, температура, суда ерігіш полимер, суспензияны дайындау тәсілі және т.б.) өте сезімтал болып келеді, сонымен қатар оларды қолдану барысында суспензияларының тұнбаға түспей агрегаттық тұрақтылығын сақтауы да өте маңызды. Сондықтан катиондық БАЗ – СТАВ, аниондық БАЗ – SDBS және ионсыз TX-100-нің қатысында алынған гидрофилді күкірттің жоғары дисперсті бөлшектерінің 1 % суспензиясының шөгу кинетикасы зерттелді (сурет 3.16).



1 – TX-100, 2 – SDBS, 3 – СТАВ

Сурет 3.16 – Күкірт бөлшектерінің 1 % суспензиясының шөгу кинетикасы

Суреттен таңдап алынған 3 түрлі БАЗ-дің шөгу кинетикалық қыйсықтарында онша айырмашылық жоқ екенін, яғни алғашқы 15 минутта күкірт бөлшектерінің шөгуі 25 % ге дейін төмендегенін, 30 минуттан соң күкірт бөлшектерінің шөгуі TX-100, SDBS, СТАВ үшін жеке-жеке 20; 28; 30% ғана шөгетінін, қалған 70-80 % бөлшектер 2-3 тәулік бойы тұрақты болып қалатынын көреміз. Бұл дегеніміз БАЗ-дың күкірт бетіне жұғу бұрышы қаншалық кіші болған сайын БАЗ ерітінділері күкірт бетіне жақсы жайылып, адсорбция жақсы жүретіндігін, жұғудың ең кіші мәнінде адсорбцияның ең жоғарғы мәні  $\Gamma_{\max}$  алынатындығын, осыған орай алынған күкірт нанобөлшектерінің суспензиясының тұрақтылығы бөлшектердің өлшемдеріне, адсорбциялану шамасының мәніне, жұғу бұрышына тікелей байланысты екендігін түсінуге болады. 3.17-суретте күкірттің гидросуспензиясының шөгуі нақты көрсетілген.

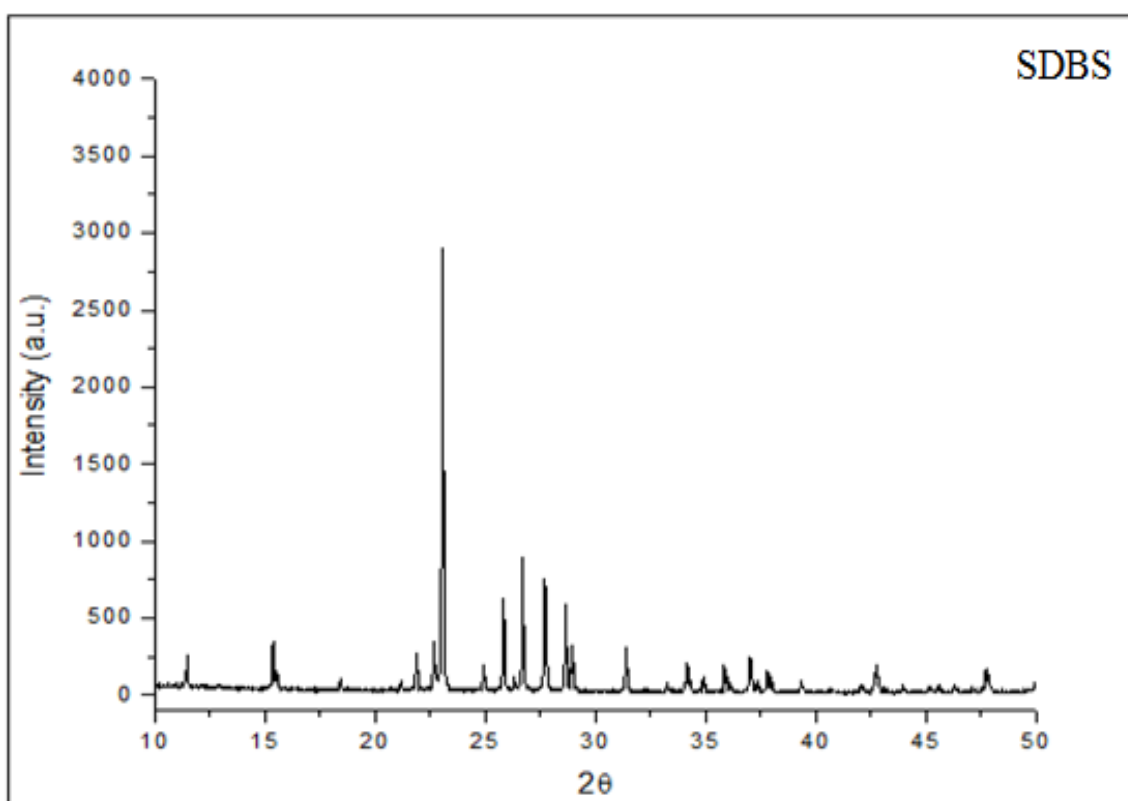


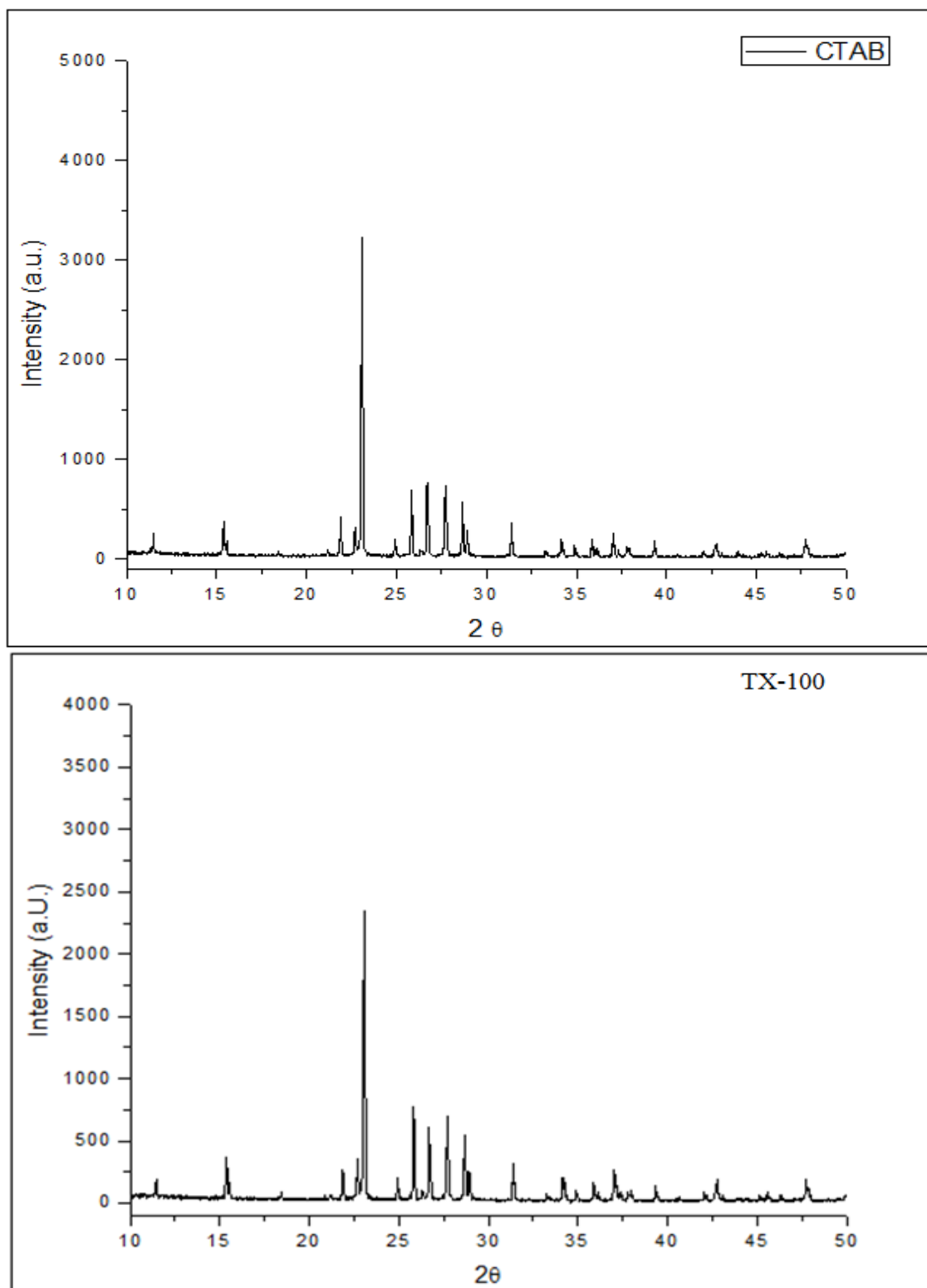
a) Күкірт/су, b) СТАВ, c) SDBS, d) TX-100

Сурет 3.17 – БАЗ-мен модификацияланған күкірттің 1% суспензиясының шөгу көрінісі

### 3.2 Күкірт нанобөлшектерінің XRD және СЭМ анализдері

Беттік-активті заттармен модификацияланған күкірт бөлшектерінің структурасы рентгенді дифрактометрия (XRD) құралының көмегімен анықтадық (сурет 3.18). Алынған пиктер мен интенсивтілігі, күкірттің нанобөлшектерінің структурасы әдебиеттерде [111] көрсетілгендей 23,5 ке сәйкес келеіп, алынған күкірт бөлшектерінің структурасы моноклинді  $\beta$ -күкіртке сай келетіндігін көруге болады.





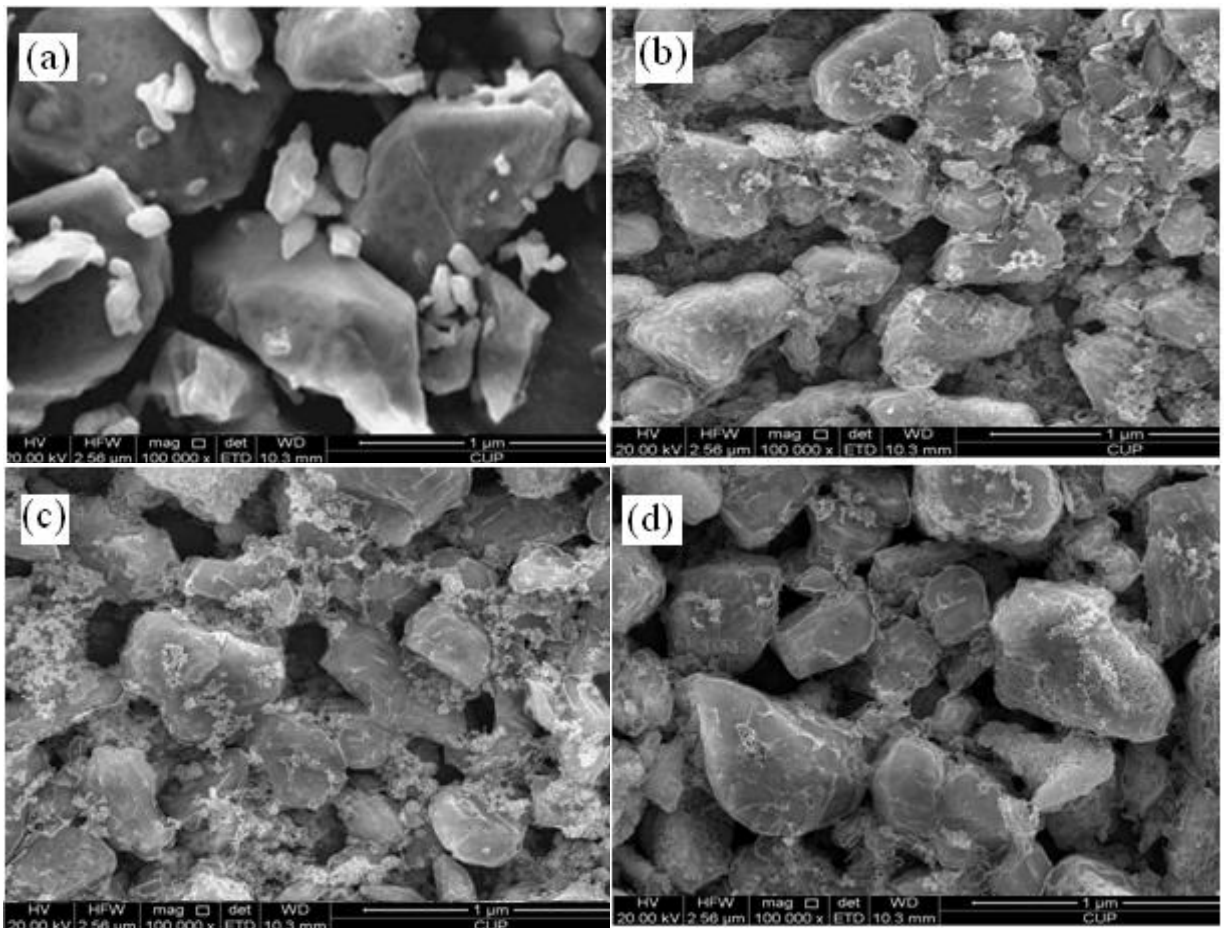
Сурет 3.18 – Күкірт бөлшектерінің XRD структурасы: а) SDBS, б) CTAB, в) TX-100

Рентгенді дифрактометрия (XRD) құралының көмегімен анықталған күкірттің нанобөлшектерінің орташа диаметрі ( $D$ ) Debye-Scherrer формуласы арқылы анықталды. Нәтижесінде алынған күкірт бөлшектерінің өлшемдері жоғарыда LSA әдісімен (сурет 3.10) анықталған мәндерге (1350-1450 нм) сай келетіндігін көрсетті.

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (13)$$

мұндағы  $D$  кристалит өлшемі,  $k$  Scherrer тұрақтысы, жайшылықта 0,89 қолданылады,  $\lambda$  рентгендік саулелену толқын ұзындығы (0.154056 nm for Cu  $K\alpha$ ) және  $\beta$  болса дифракциялық пиктің жарты ені.

Ұнтақталған таза күкірт пен БАЗ-мен модификацияланған күкірт бөлшектерінің СЕМ микросуреті 3.20 – а, б, с, d, - суреттерде көрсетілген. Суреттен таза күкірттің (сурет - а) құрылысы мен өлшемдері әр түрлі формада болатынын, ал БАЗ-ды қолданған кезде (суреттер - б, с, d) түзілген бөлшектер құрылысы бір текті моноклинды  $\beta$ -күкіртке ұқсас болатындығын, әрі бөлшектердің бетіне БАЗ-дың адсорбцияланғанын анық көруге болады (сурет 3.19).



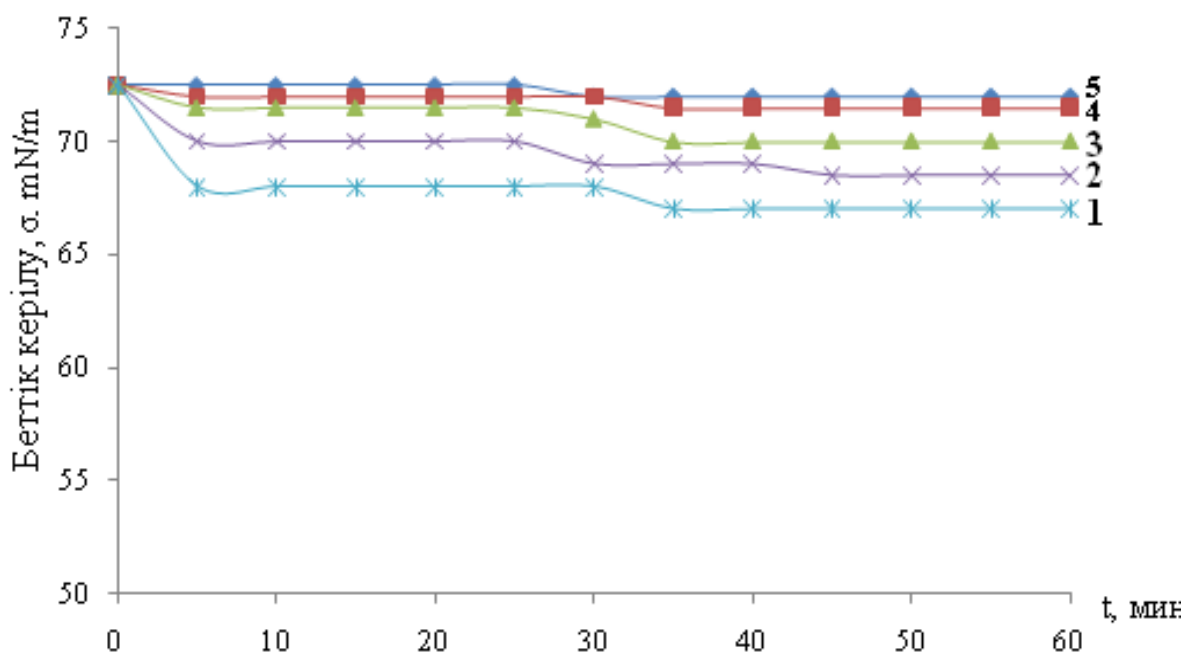
а) таза күкірт, б) СТАВ, с) SDBS, d) TX-100

Сурет 3.19 – Күкірт бөлшектерінің СЭМ структурасы

3.3 Күкірттің судағы суспензиясының тұрақтылығына суда ерігіш полиэлектролиттер (СЕР) әсері

ПДМДАХ пен NaКМЦ судың беттік керілуін өзгертпейді деуге де болады. ПДМДАХ және NaКМЦ молекулаларында үлкен мөлшерде күшті полярлы

топтардың бар болуы, полярлы бөлшектің, молекуланың гидрофильді-лиофильді баланысында (ГЛБ) кейбір (біраз) дебаланыстар түзеді. Бұл суда жақсы ерігіштікті қамтамасыз етеді және су/ауа шекарасына шығуды қиындатады. Дегенмен бұл факт суда ерігіш полимерлердің күкірт бөлшектеріне адсорбциялық қабілетің мүмкінділігін жоққа шығармайды. Гидрофобты әрекеттесу – СЕП (суда ерігіш полиэлектролит) полярсыз радикалдарының күкірт бөлшегінің төмен энергетикалық бетімен (күшті гидрофобты) молекулааралық әрекеттеседі [112]. Мұндай әрекеттесу күкірт бөлшектерінің гидрофилденуіне әкеледі. Осы фактыны нақтылау мақсатында ПДМДАХ, NaКМЦ сулы ерітінділерінің су/ауа бөліну шекарасындағы беттік керілуге әсері мен күкірттің бетіне жұғу қабілеті зерттелді. 3.20-3.21-суреттерде NaКМЦ пен ПДМДААХ-тың судағы ертінділерінің беттік керілуінің кинетикасы көрсетілген.



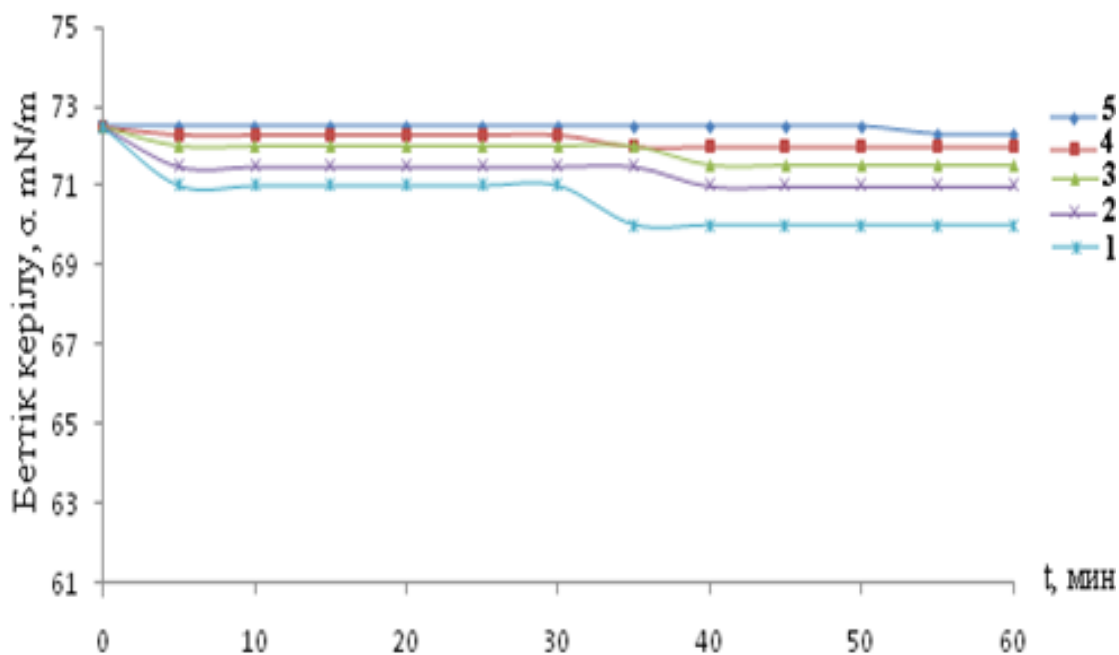
NaКМЦ-ның концентрациясы: 1-  $10^{-1}$  %, 2-  $10^{-2}$  %, 3-  $10^{-3}$  %, 4-  $10^{-4}$  %, 5-  $10^{-5}$  %

Сурет 3.20 – NaКМЦ -ның сулы ертіндісінің беттік керілу кинетикасы,  $t=25^{\circ}\text{C}$

Суреттен зерттеліп отырған полиэлектролиттердің беттік активтілігінің өте төмен екендігін ( $0,01\%$ -дық ертіндіде судың беттік керілуін  $68-70 \text{ mN/m}$ -ге дейін төмендетеді) әрі таңдап алынған концентрациялардың беттік керілуге әсерлерінде онша айырмашылық жоқ екендігін көреміз. Сондықтан біз полиэлектролиттердің беттік активтілігі төмен болсада бұдан кейінгі жұмыстарда жоғарыда алынған концентрациялардың ішіндегі  $0,01\%$ -дық полиэлектролит ертіндісін таңдап алдық, әрі бұл концентрацияда полиэлектролиттердің ертіндіде жақсы жайылатындығы дәлелденген [113].

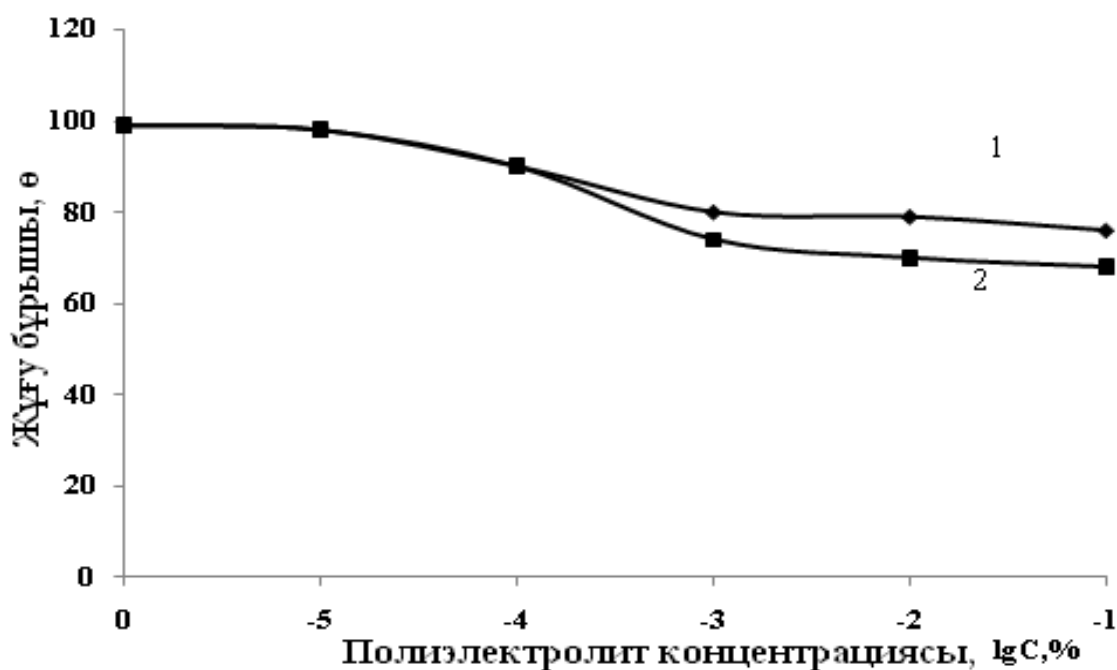
$0,01\%$ -дық полиэлектролиттердің судағы ертінділерінің сығылған күкірт

бетіне жұғу изотермасы зерттелді (сурет 3.22). Суреттен полимерлердің әсерінен күкірт бетінің аздап гидрофильденетінін, NaКМЦ мен ПДМДААХ тың күкірт бетіне жұғу бұрышы  $100^0$  тан  $68^0$ ,  $77^0$  қа дейін төмендегенін байқаймыз.



ПДМДААХ -тың концентрациясы: 1-  $10^{-1}$  %, 2-  $10^{-2}$  %, 3-  $10^{-3}$  %, 4-  $10^{-4}$  %, 5-  $10^{-5}$  %

Сурет 3.21 – ПДМДААХ -тың сулы ерітіндісінің беттік керілу кинетикасы,  $t=25^0\text{C}$



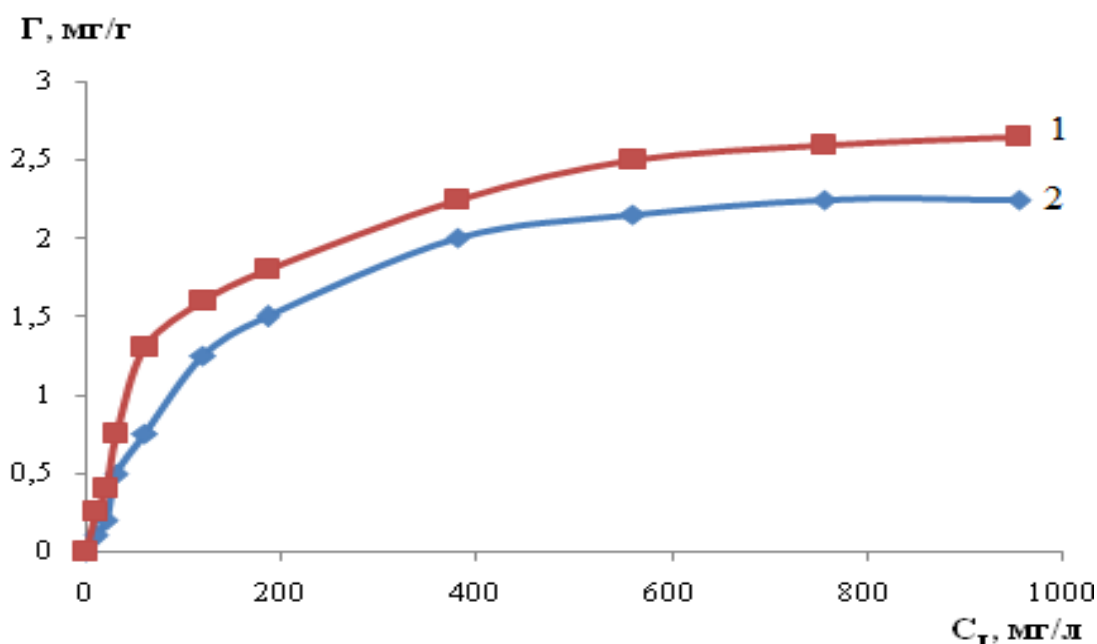
Сурет 3.22 – Престелген күкірт бетіне (1) NaКМЦ және ПДМДААХ (2) судағы ертінділерінің жұғу изотермалары,  $t=25^0\text{C}$

NaKMЦ және ПДМДААХ су/ауа шекарасында төмен беттік активтілік көрсетеді, бірақ барлық полиэлектролиттер сияқты әр түрлі қатты денелер бетінде адсорбцияланады. Осылайша адсорбциялық қабат түзеді.

Жоғарыда айтылып кеткендей, полиэлектролиттердің дисперті фазаның беріктілігіне әсері оның бөлшектерге адсорбциясына тікелей қатысты. Сол себепті таңдалған полиэлектролиттердің күкірт нанобөлшектеріне адсорбциясын зерттедік.

Полиэлектролиттердің адсорбция изотермасын зерттегенде, тепе-теңдік жағдайға жету үшін белгілі бір уақыт қажет екенін есте ұстау керек. Сол себептен полиэлектролит ерітінділерінде тұрған күкірт бөлшектерінің адсорбциясын бір тәуліктен кейін барып анықтадық. NaKMЦ мен ПДМДААХ-тың күкірт бетіндегі адсорбция қисықтары (сурет 3.23) кәдімгі Лэнгмюрдің адсорбция изотермасына ұқсас, яғни күкірттің бетінде полиэлектролиттердің моноқабатының түзілуімен сипатталады.

Молекулалық массасы үлкен полиэлектролит (NaKMЦ) массасы кіші полиэлектролитке (ПДМДААХ) қарағанда жақсырақ адсорбцияланады. Полиэлектролиттердің адсорбция изотермасы бір типті, концентрацияның өте төмен мәндерінде адсорбция қарқынды жүреді де, концентрация артқан сайын адсорбция мәні бірқалыпты өзгеріссіз қалады.

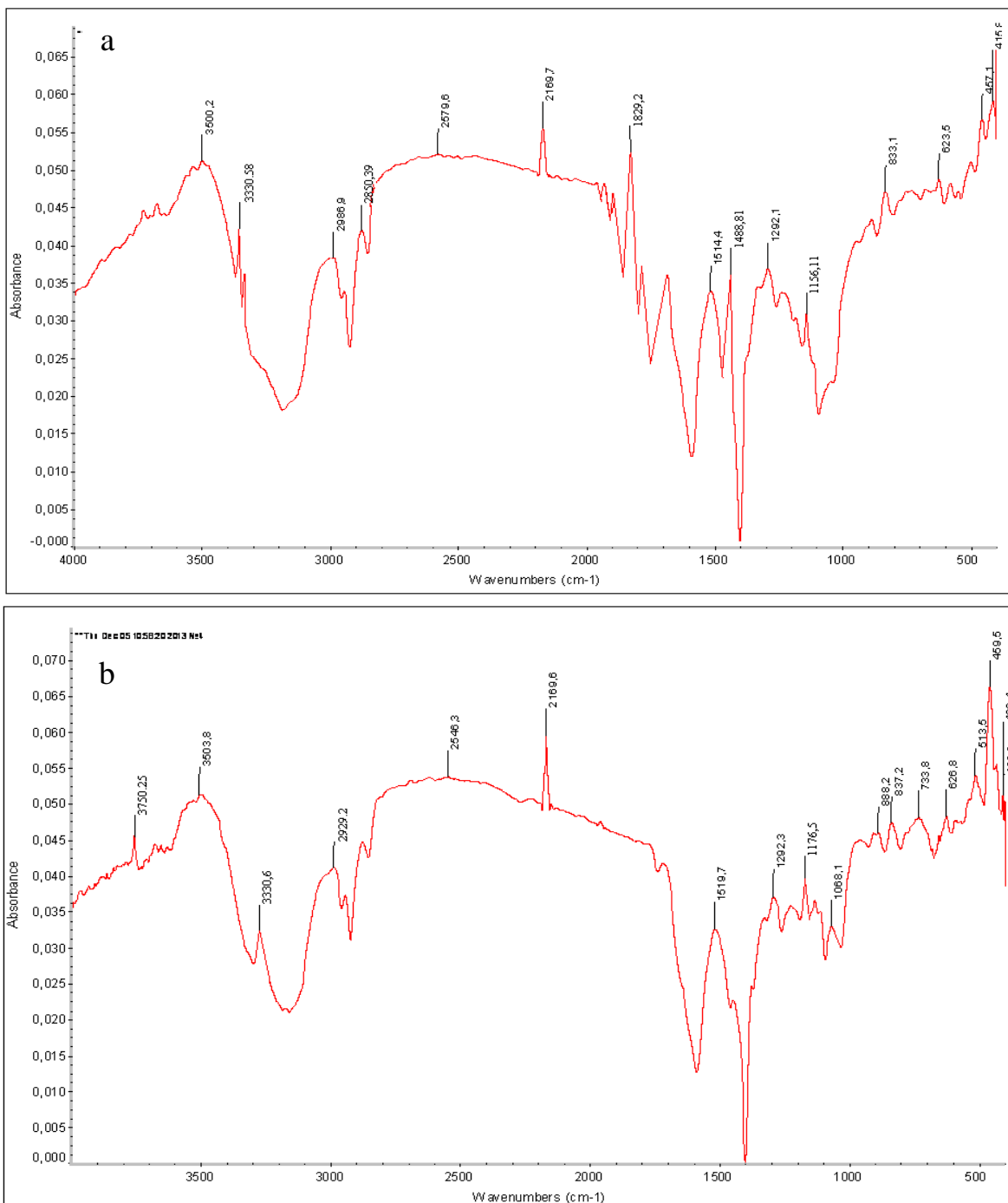


Сурет 3.23 – NaKMЦ (1) мен ПДМДААХ (2)-тың күкірт бетіндегі адсорбциясы

Бұл эффект полиэлектролиттердің молекулалық массасы артқан сайын айқын көрінеді. Полиэлектролиттердің жоғары концентрацияларындағы адсорбцияның тұрақтылығы мынамен түсіндіріледі: полиэлектролиттердің концентрациясы артқан сайын, күкірт бөлшектерінің беті полиэлектролиттермен қаныға бастайды. Белгілі бір мәннен кейін полиэлектролитте адсорбциялануға жарамды бос бет қалмай, адсорбция мәні тұрақтанады.



Адсорбция процессінің жүргенін ИҚ – спектроскопия ( ИҚ спектрін сурет 3.24-тен қараңыз) әдісімен анықтадық. NaKMЦ спектрінен (сурет а)  $1488,81\text{ см}^{-1}$  ( $\text{-C=C-}$ ),  $1829,00\text{ см}^{-1}$  ( $\text{-C=O}$ ,  $\text{-COOH}$ ),  $2850,39\text{ см}^{-1}$  -  $3330,58\text{ см}^{-1}$  ( $\text{-C-H}$ ,  $\text{OH}$ ),  $1156,11\text{ см}^{-1}$  ( $\text{-S=O}$ ) топтары, ал ПДМДААХ (сурет b) спектрінен де  $3750,25\text{ см}^{-1}$ ,  $3330,6\text{ см}^{-1}$  ( $\text{-NH}$ ,  $\text{-N-C}$ )  $2920,00\text{ см}^{-1}$  ( $\text{-C-H}$ ) және  $1176,15\text{ см}^{-1}$  ( $\text{-S=O}$ ) топтарына сәйкес шындықтың байқалуы полиэлектрлиттердің күкірт нанобөлшектерінің бетіне адсорбцияланғанын нақты растайды.

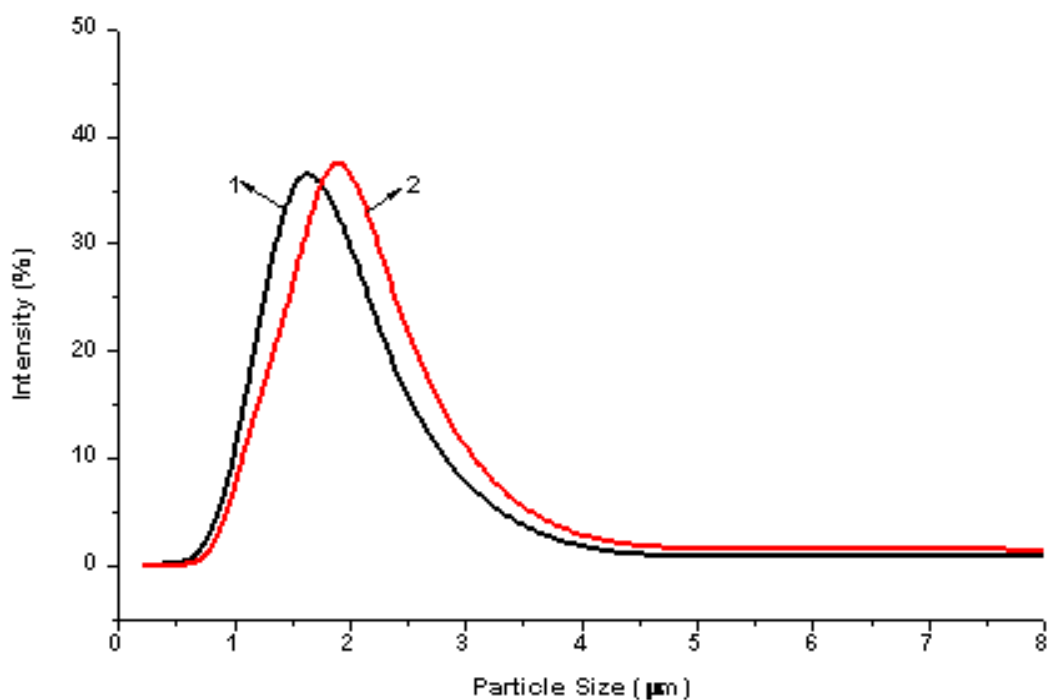


а) NaKMЦ – күкірт, d) ПДМДААХ-күкірт

Сурет 3.24 – Полиэлектрлиттермен модификацияланған күкірт бөлшектерінің ИҚ спектроскопиясы

Полимерлер күкірт бөлшектерінің бетіне адсорбцияланып гидрофильдендіргенімен, күкірт бөлшектерінің өлшемдеріне айтарлықтай әсер ете алмайды. Мұны 0,01 % полиэлектролиттермен модификацияланған күкірт бөлшектерінің дифференциалдық қисығынан көруге болады (сурет 3.25).

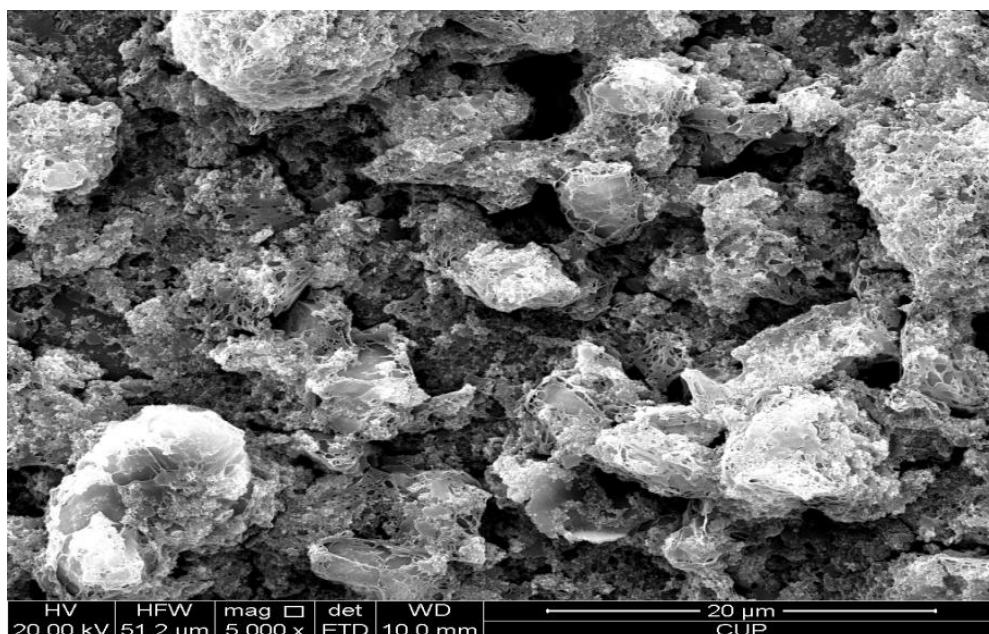
Суреттен күкірт бөлшектерінің өлшемдері 1-3 мкм аралығында болатынын, бөлшектердің өлшемдері бойынша NaКМЦ, ПДМДААХ-қа карағанда күкірт бөлшектерінің өлшемдерін аз да болса да кішірейтетінін көреміз. Бірақ жалпы полиэлектролиттермен өңделген күкірттің бөлшектері үлкен болғандықтан, күкірттің нанодисперсті бөлшектерін полиэлектролиттер қатысында алу тиімсіз екенін зерттеу нәтижелері көрсетті. Полиэлектролиттер қатысында өңделген күкірт бөлшектерінің өлшемдерінің үлкен болу себебі ПДМДААХ пен NaКМЦ-тың жоғары концентрациясында жүйедегі бөлшектердің арасындағы майлағыш рөлін атқаратын қалдық-судың мөлшері азаяды. Сол себептен жүйедегі кейбір жеке элементтердің қозғалғыштығы төмендейді. Сонымен қатар, ван-дер-вальс күштері әсер ететін контакт саны максимал мәнге жетеді [114]. Бұл жүйедегі күкірт бөлшектерінің бір-біріне бірігіп үлкен агрегаттар түзуін арттырады.



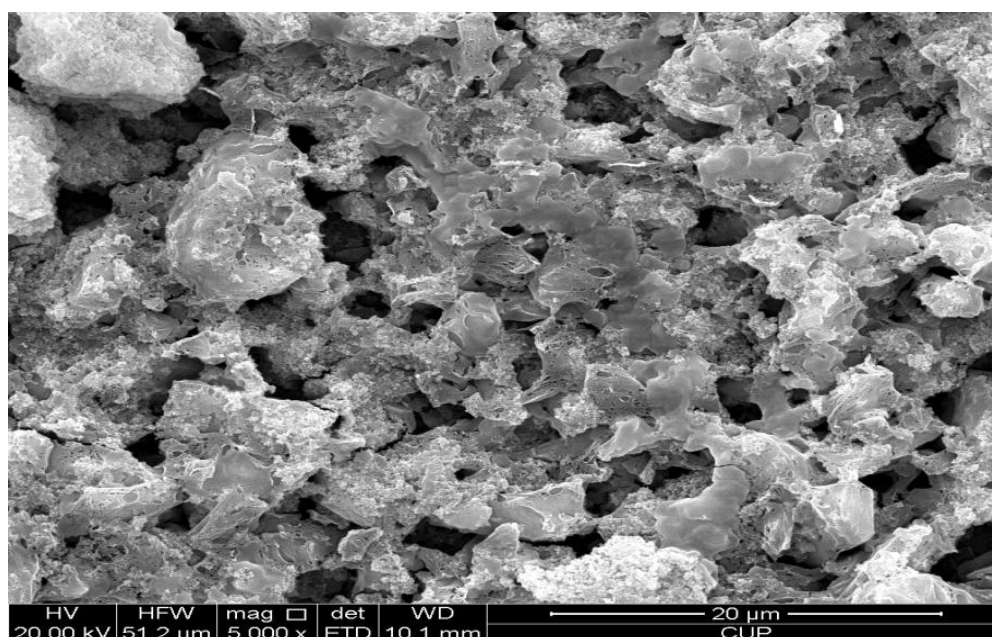
1-NaКМЦ, 2- ПДМДААХ

Сурет 3.25 – 0,01 % Полиэлектролиттермен өңделген күкірт бөлшектерінің дифференциалдық қисығы

NaКМЦ мен ПДМДААХ -тің қатысында алынған күкірт бөлшектерінің өзара бірігіп агрегаттануы, оның жоғары молекулалық массасымен түсіндіруге болады. Полимермен өңделген күкірттің СЭМ көрнісінен, күкірт бөлшектерінің полиэлектролиттермен қапталғанын айқын көруге болады (3.26-3.27 - сурет).

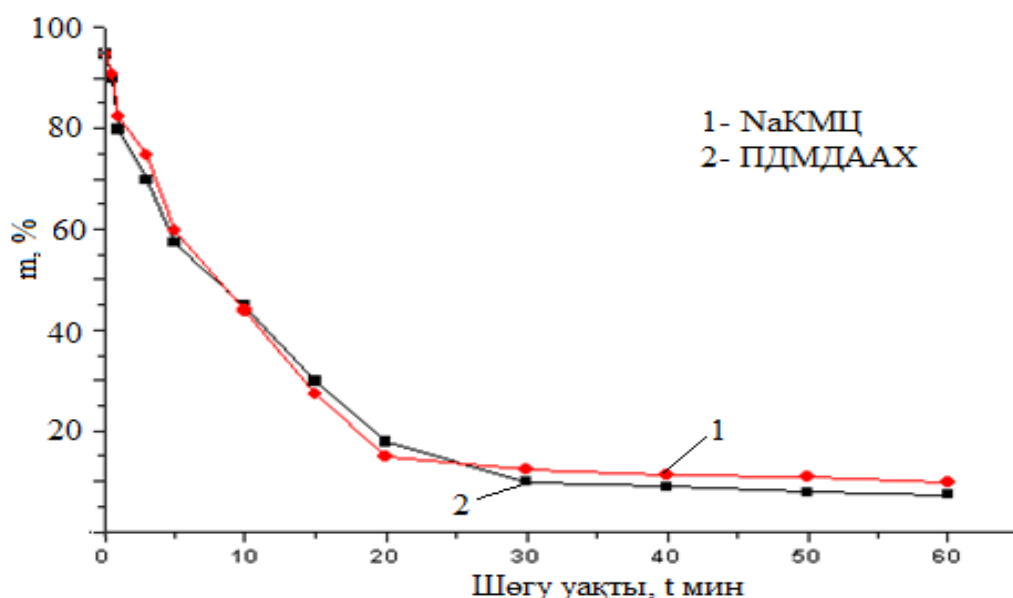


Сурет 3.26 - ПДМДААХ-пен модификацияланған күкірт бөлшектерінің СЭМ суреті



Сурет 3.27 – NaКМЦ-мен модификацияланған күкірт бөлшектерінің СЭМ суреті

Сонымен қатар, полиэлектролиттермен өңделген күкірттің 1% суспензиясының тұрақтылығы анықталды (3.28- сурет). Нәтижесінде суспензия БАЗ-дармен өңделген күкірттің суспензияларына карағанда тұрақсыз болатынын, 30 минуттың ішінде СЕП мен өңделген күкірттің 1% суспензиясы толығымен, яғни 90% жуық күкірт бөлшектері шөккенін көруге болады. Бұл полиэлектролиттермен өңделген күкірт бөлшектерінің өлшемдерінің үлкен болуының салдарынын. Сондықтан ары қарайғы жұмыстарда күкірттің тіпті де майда бөлшектерін алу мақсатында зерттеулер жүргізілді.



Сурет 3.28 – Күкірт бөлшектерінің полимерлермен өңделген 1% суспензиясының шөгу кинетикасы

#### 3.4 Беттік-активті заттар мен суда ерігіш полиэлектролиттер композициясының коллоидтық-химиялық қасиеттері

Технологиялық процестердің қарқындылығын арттыру қазіргі химия ғылымының басты мәселелеріне жатады. Осы мәселені шешуде БАЗ-СЕП комплекстеріне негізделген композициялық БАЗ-дардың қолданылуы маңызды орын алады. Олар дисперстік жүйелердің қатысуымен жүретін коллоидтық-химиялық процестерді реттеу үшін: суспензияларды, эмульсиялар мен көбіктерді тұрақтандырғыш ретінде, экологиялық мәселелерді шешуде, медицинада, биотехнологияда және т.б. салаларда кеңінен қолданылады [115].

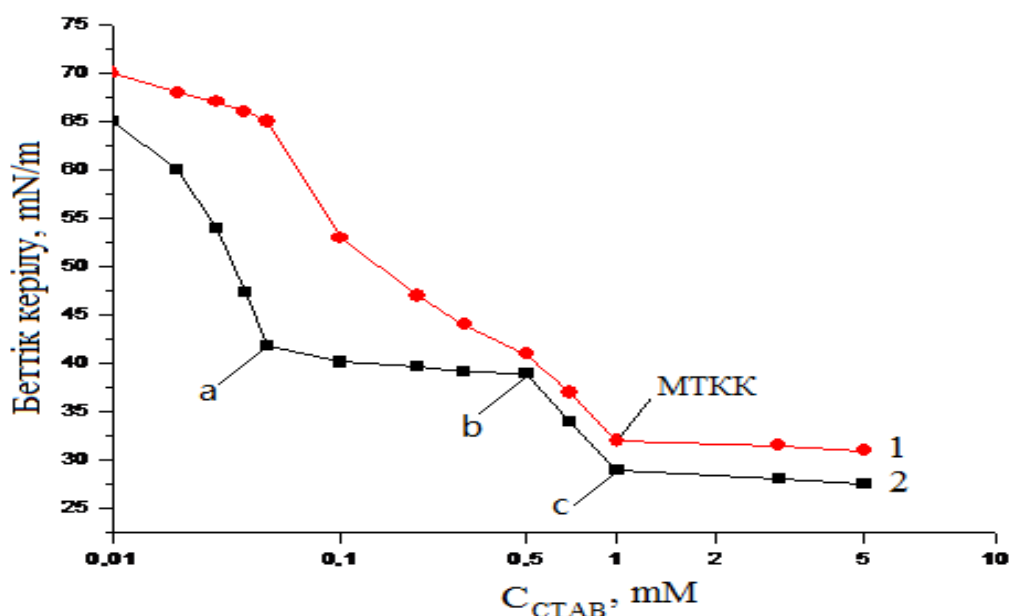
Композициялық БАЗ-дарды халық шаруашылығының көптеген саласына қолдану үшін олардың әртүрлі фазааралық шекарадағы қасиеттерін зерттеу қажет, БАЗ-СЕП ассоциацияларының әрекеттесу заңдылықтары шетел және отандық ғалымдардың еңбектерінде анықталып, мұндай ассоциаттарды не комплекстерді БАЗ-дардың жаңа тобына жатқызуға болатыны көрсетілді.

Осыған байланысты, жұмыста полиэлектролит анионды NaКМЦ мен катионды СТАВ, катионды ПДМДААХ пен анионды SDBS және анионды NaКМЦ мен TX-100 сияқты беттік-активті заттардан тұратын композициялар құрастырылып, олардың беттік керілуі осы таңдап алынған БАЗ-мен салыстыра отырып өлшенді (3.29-3.31 суретте). Себебі беттік керілу қандайда болсын заттың беттік активтілігін бағалайтын шама болып табылады.

Суреттен БАЗ-СЕП композициясы судың беттік керілуін жылдам төмендетіп, критикалық агрегаттану концентрациясына (КАК) - жеткенде қайтадан аздап өседі де тұрақтанады. Яғни TX-100, SDBS және СТАВ тің МТКК сын 0,1; 1,15; 1,0 мМ дан 0,038; 0,04; 0,05 мМ қа дейін төмендейтінін, ал осы концентрациядағы беттік керілуі 31,5, 34,5, 32,75 мН/м тен 40,35; 45,7; 42,8 мН/м қа дейін өсетінін көреміз.

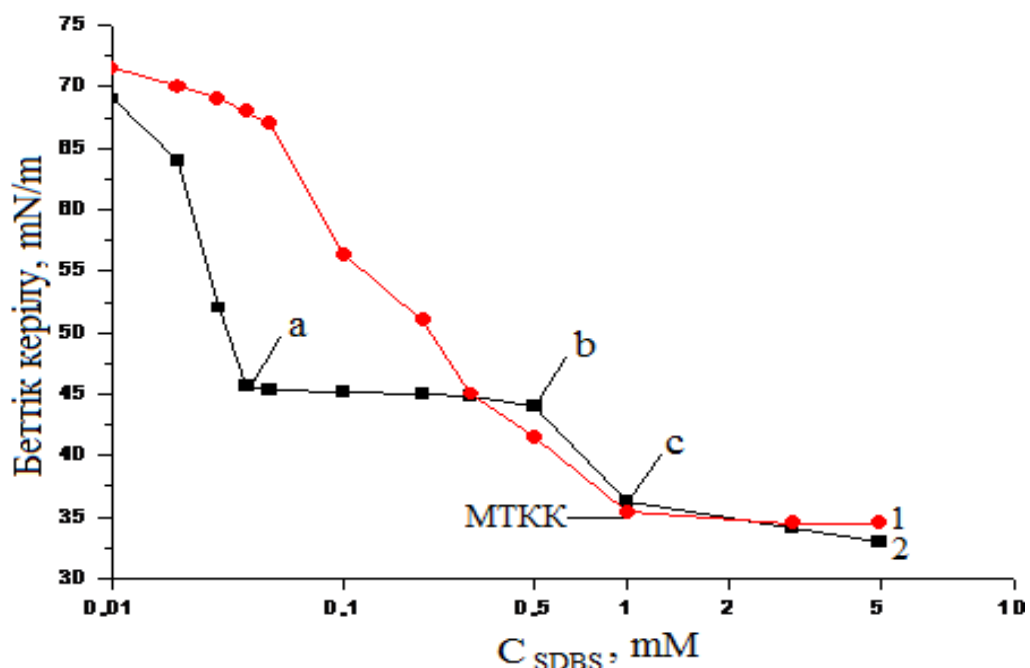
БАЗ концентрациясын жалғасты арттырғанда критикалық қанығу

концентрациясына (КҚК), сосын МТКК-дейін төмендейді, ерітіндідегі мицелла түзілуінің себебінен екінші ойыс пайда болады. БАЗ-дың таза судағы графигі тек қана бір МТКК-ын көрсетеді (1-қисық), ал NaКМЦ, ПДМДААХ қатысында 3 критикалық концентрация пайда болады, (а-критикалық агрегаттану концентрациясы, b-критикалық қанығу концентрациясы, с-мицелла түзілудің критикалық концентрациясы) бұл NaКМЦ-ның катионды БАЗ – СТАВ-тің ерітіндісімен (сурет 3.29), ПДМДААХ тың анионды БАЗ – SDBS (сурет 3.30) және NaКМЦ тің ионсыз БАЗ – ТХ-100 (сурет 3.31) ерітіндісімен ассоциаттар түзетінін көрсетеді. Беттік активті заттың критикалық қанығу концентрациясында БАЗ-дың полиэлектролит бетімен байланысып адсорбциялануының себебінен полиэлектролит бетінде байланысады (ұстасады). Ассоциациялану процесі кезінде (1-ойыс) ерітіндінің беттік керілуі БАЗ-дің полиэлектролит молекулаларымен ассоциациялануынан тұрақтанады, сондай-ақ БАЗ-дің бос молекулалары ерітіндінің беттік қасиеттерін өзгертуге болмайтындығын көрсетеді. БАЗ-дің катиондық, аниондық және ионсыз полярлы топтары электростатикалық тартылыс салдарынан полимер бетінде аниондық карбоксил, катиондық аммоний гурппаларымен байланысады. Полиэлектролит молекулалары беттік-активті зат молекулаларымен байланысып қаныққан кезде беттік керілу БАЗ-дың концентрациясының артуымен БАЗ-дың белгілі бір тұрақты концентрациясында дейін төмендейді. Бұл МТКК деп аталады. Бұл БАЗ-СЕП жүйесі екі басқышпен жүреді: бірінші БАЗ-СЕП бетінде электростатикалық тартылыс күші арқылы байланысады [116]. Екіншіде МТКК кезінде полимер мицелламен қапталып ерімейтін БАЗ-СЕП комплексі түзіледі (сурет 3.32).



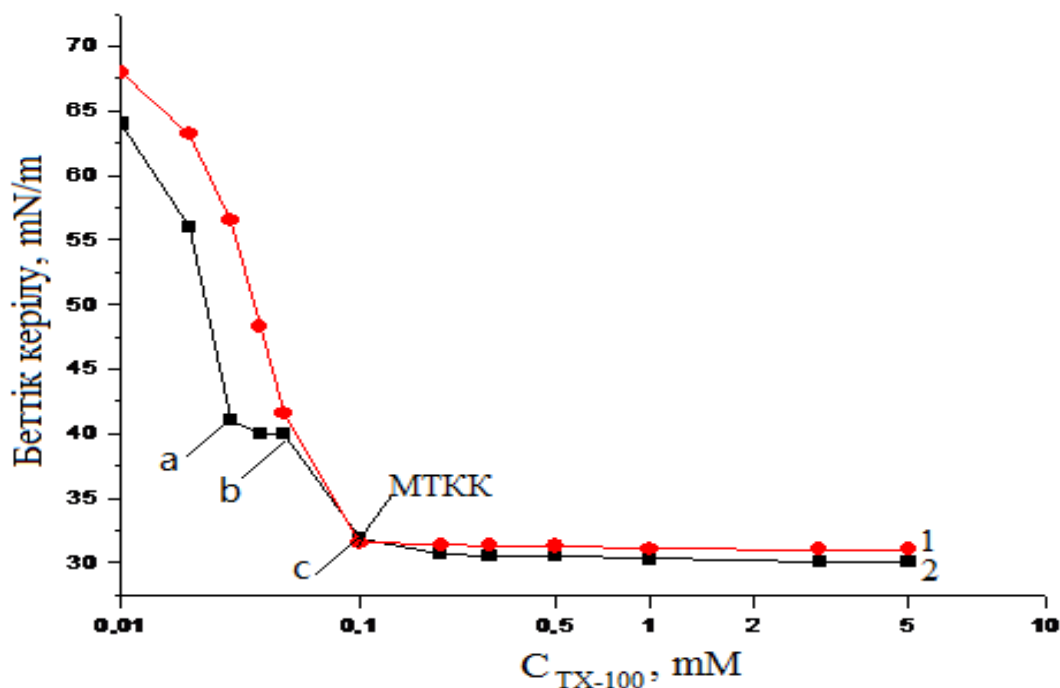
а – Критикалық агрегаттану концентрациясы, b – Критикалық қанығу концентрациясы, с – Критикалық мицелла түзілу концентрациясы

Сурет 3.29 – СТАВ (1) және СТАВ-0,01% NaКМЦ (2) композициясының беттік керілу изотермасы



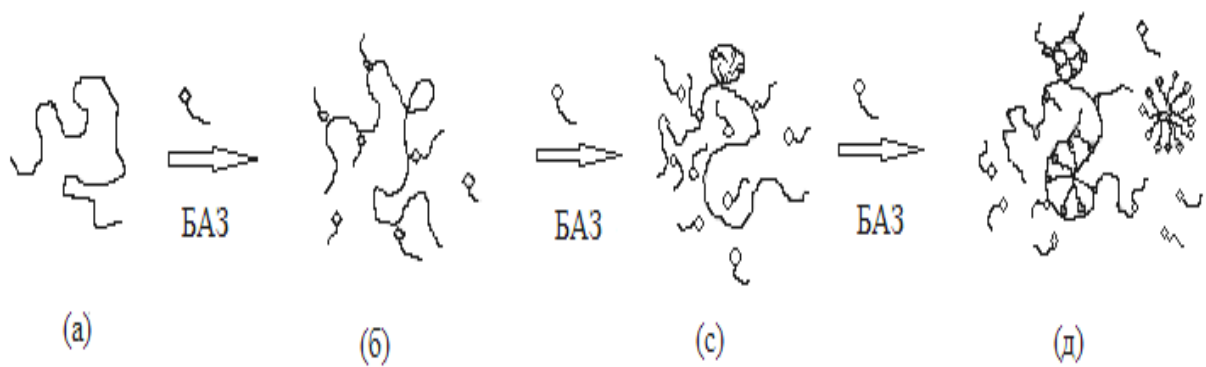
a – Критикалық агрегаттану концентрациясы, b – Критикалық қанығу концентрациясы, c – Критикалық мицелла түзілу концентрациясы

Сурет 3.30 – SDBS (1) және SDBS-0,01% ПДМДААХ (2) композициясының беттік керілу изотермасы



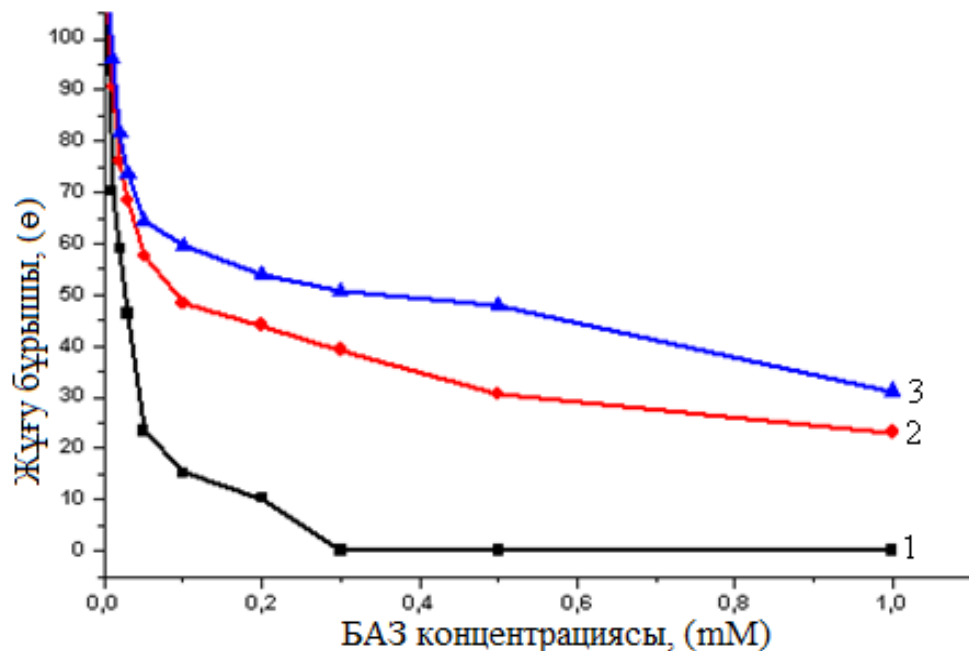
a – Критикалық агрегаттану концентрациясы, b – Критикалық қанығу концентрациясы, c – Критикалық мицелла түзілу концентрациясы

Сурет 3.31 – TX-100 (1) және TX-100-0,01% NaКМЦ (2) композициясының беттік керілу изотермасы



Сурет 3.32 – Сулы ортадағы қарама-қарсы зарядталған БАЗ-СЕР байланысуының жалпы көрнісі

БАЗ-полимер композициясының судағы ерітінділерінің сығылған күкірт бетіне жұғу изотермасы зерттелді (сурет 3.33). Суреттен адсорбцияланған БАЗ-СЕР композициясының әсері жеке БАЗ және полиэлектролиттерге қарағанда күкірт бетінің едәуір гидрофильденетінін байқаймыз және өз кезегінде БАЗ-СЕР композициясы дисперстік жүйедегі контактылар санын арттырады [117].



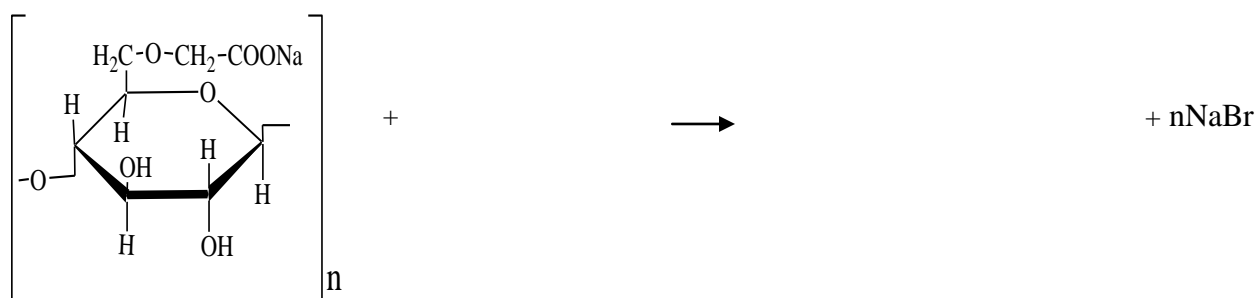
1- ТХ-100/0.01% NaКМЦ; 2- SDBS/0.01%ПДМДААХ , 3- СТАВ/0.01% NaКМЦ

Сурет 3.33 – Престелген күкірт бетіне БАЗ-СЕР композициясының судағы ерітінділерінің жұғу изотермалары,  $t=25^{\circ}\text{C}$

Суреттен БАЗ-СЕП композициясында БАЗ концентрациясы артқан сайын жұғу бұрышының кішірейетінін анық көреміз. TX-100/NaКМЦ, SDBS/ПДМДААХ және СТАВ/NaКМЦ композицияларының концентрациялары 0,1; 1 mM болғанда, судағы ерітінділерінің күкірт бетіне жұғу бұрышы жеке-жеке  $105^0$  тан  $10^0$ ,  $22^0$ ,  $31^0$  қа дейін төмендейтінін көруге болады. Яғни сұйық/газ бөліну шекарасындағы беттік керілу төмен болған сайын жұғу бұрышы соншалық кіші болатынын, адсорбция жақсы жүретіндігін, күкірттің газбен шекарасындағы беттік керілуге қарағанда, күкірт пен БАЗ-СЕП композициясының сулы ерітіндісі шекарасының меншікті беттік бос энергиясы аз болатындығын тұжырымдауға болады.

TX-100/NaКМЦ, SDBS/ПДМДААХ және СТАВ/NaКМЦ композицияларының адгезия жұмыстарының шамасын  $W_a - 80,08; 79,48; 88,64$  мДж/м<sup>2</sup>, ал когезия жұмыстарының шамасын  $0,5W_k - 40,35; 42,8; 44,32$  мДж/м<sup>2</sup> болатынын, TX-100/NaКМЦ, SDBS/ ПДМДААХ және СТАВ/ NaКМЦ композицияларының 0,1; 1 mM концентрацияларда күкірттің бетіне жұғу ( $W_a > 0.5W_k$ ) шарты орындалып, ерітінділердің концентрациясы өскен сайын жұғу қабілеттілігінің күшейетінін көреміз.

СТАВ-NaКМЦ ерітінділерінде ионалмасу реакциясының нәтижесінде мынадай комплекс түзіледі:

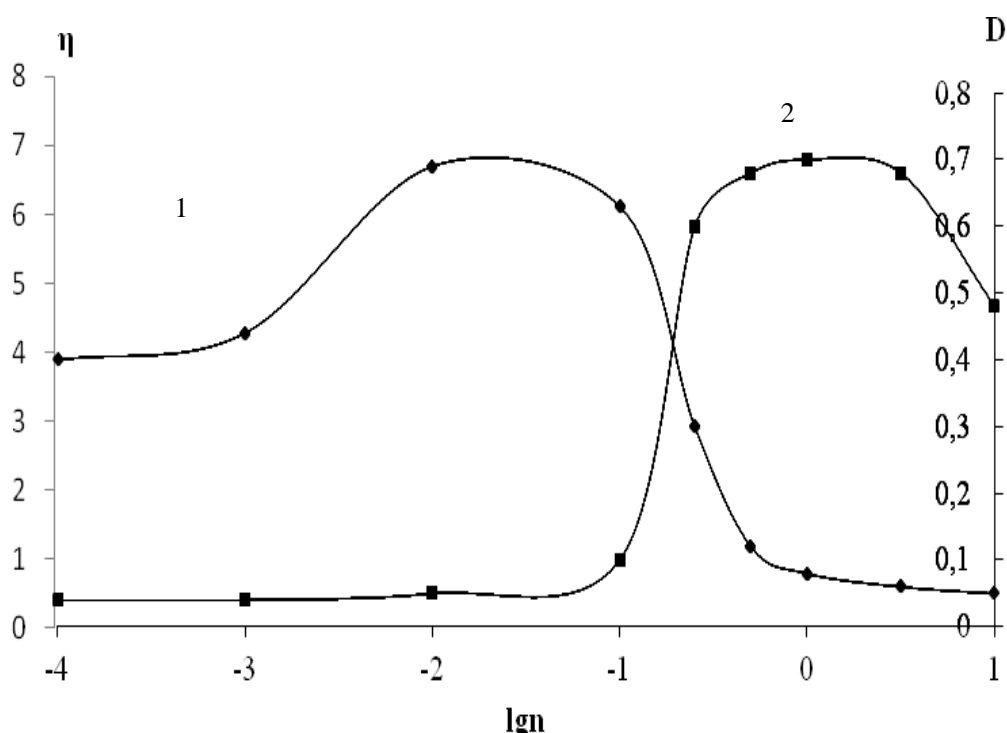


Мұндай реакцияның жүру нәтижесінде NaКМЦ тізбегінің гидрофильді-липофильді балансы өзгереді де, оның беттік активтілігі артады. Бірақ та СТАВ пен NaКМЦ-нің әрекеттесу реакциясы рН-тың өзгеруіне алып келмейді. Бұл СТАВ пен NaКМЦ-нің әрекеттескенде бейтарап өнім – тұз түзілуіне байланысты. Сол себепті электростатикалық әрекеттесуді әлсіз негіз бен әлсіз қышқылдың электростатикалық әрекеттесуін анықтау үшін қолданылатын дәстүрлі әдіс, ортаның рН-ның өзгеруіне негізделген әдіспен есептеу мүмкін емес. Сондықтан СТАВ пен NaКМЦ-ның әрекеттесуін тұтқырлықтың, оптикалық тығыздықтың және олардың бинарлы ерітінділерінің электростатикалық қасиеттерінің өзгеруіне негізделе отырып болжадық (сурет 3.34).

Суреттен поликомплексстердің түзілуі келтірілген тұтқырлықтың алдымен артып, содан кейін төмендеуімен жүреді. Келтірілген тұтқырлықтың артуы мына себептен болады: толығымен жайылмаған NaКМЦ-ның макромолекуласы СТАВ-тың молекуласымен әрекеттесіп, жайылады. Сол кезде келтірілген тұтқырлық арта бастайды. Келтірілген тұтқырлықтың төмендеуі оптикалық



тығыздықтың артуымен қатар жүреді. Бұл БАЗ-дың мөлшерінің артуымен макромолекулалардың өте күшті сығыла бастауын көрсетеді. Полиэлектролиттің заряды қосылған СТАВ-тың қарама-қарсы зарядымен толығымен компенсирленгенде полиэлектролит тұна бастайды.

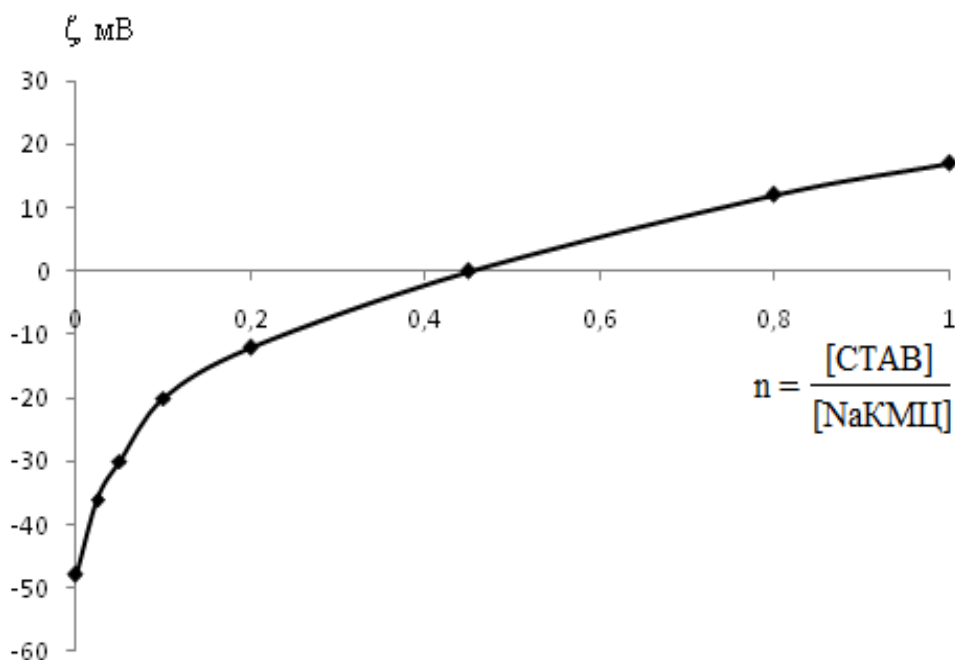


Сурет 3.34 – Келтірілген тұтқырлық (1) пен оптикалық тығыздықтың (2) СТАВ-  
NaКМЦ композициясының салыстырмалы концентрациясына тәуелділігі

СТАВ пен NaКМЦ-ның әрекеттесуі туралы қосымша мәліметті NaКМЦ-ның сулы ерітіндісін (C=0.01%) СТАВ-тың ерітіндісімен титрлегендегі поликомплектің электрокинетикалық потенциалының өзгеруін зерттеу арқылы анықтадық (Сурет 3.35).

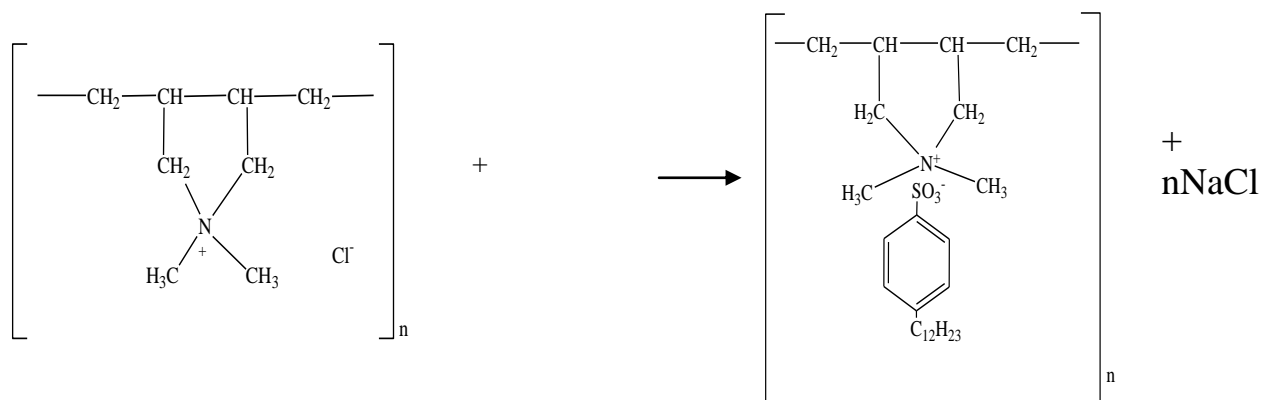
Суретте СТАВ-NaКМЦ поликомплексінің ζ-потенциалының титранттың салыстырмалы концентрациясына (n) қатынасы көрсетілген. Натрий КМЦ-ның тұрақты концентрациясына СТАВ -ты қосқанда  $n \approx 0,01$ -де ζ-потенциал -38 мВ-тен  $n \approx 1,0$ -де 20 мВ-қа дейін өзгереді. ζ-потенциалдың таңбасы  $n \approx 0,45$ -те ауысады.

Қарама-қарсы зарядталған полиэлектролит пен беттік активті заттың қоспасын қолдану жүйенің тұрақтануын жақсартады. Макромолекулалар мен беттік активті заттардың бинарлы қоспаларының адсорбциясы жайлы қазіргі көзқарастар бойынша полиэлектролит және беттік активті заттың полярлы топтарының әрекеттесуі нәтижесінде, алдымен беттік активті ион адсорбцияланады, сосын электростатикалық әрекеттесулердің нәтижесінде қарсы зарядталған макромолекулалар адсорбцияланады. Бұл жүйенің тұрақтылығына жоғарылауына алып келеді [118].



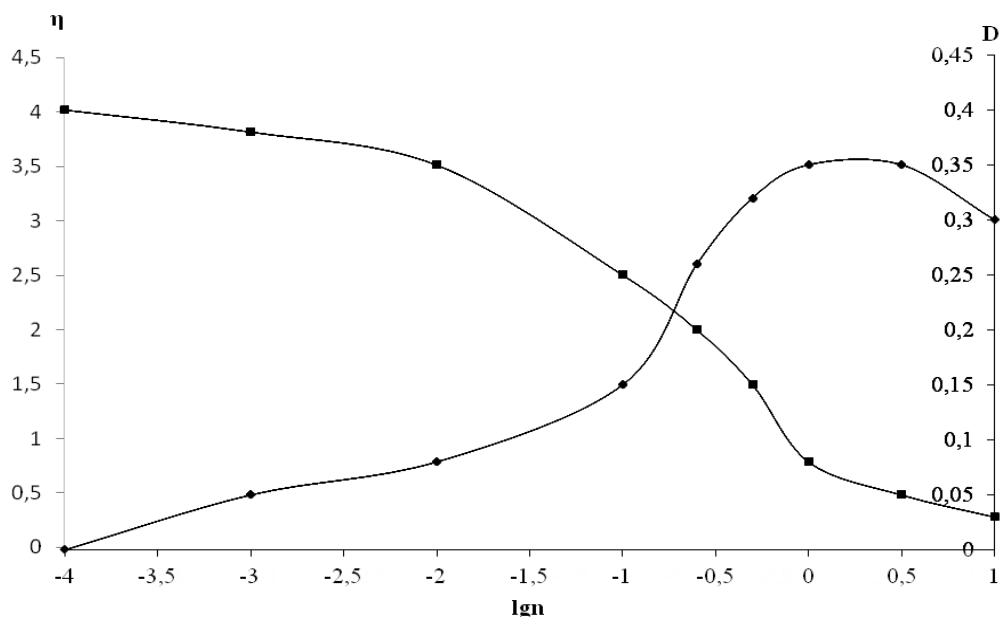
Сурет 3.35 - СТАВ- $\text{NaKМЦ}$  комплексінің электрокинетикалық ( $\zeta$ ) потенциалының СТАВ-тың салыстырмалы концентрациясына ( $n$ ) қатынасы

SDBS-ПДМДААХ ерітінділерінде ионалмасу реакциясының нәтижесінде мынадай комплекс түзіледі.



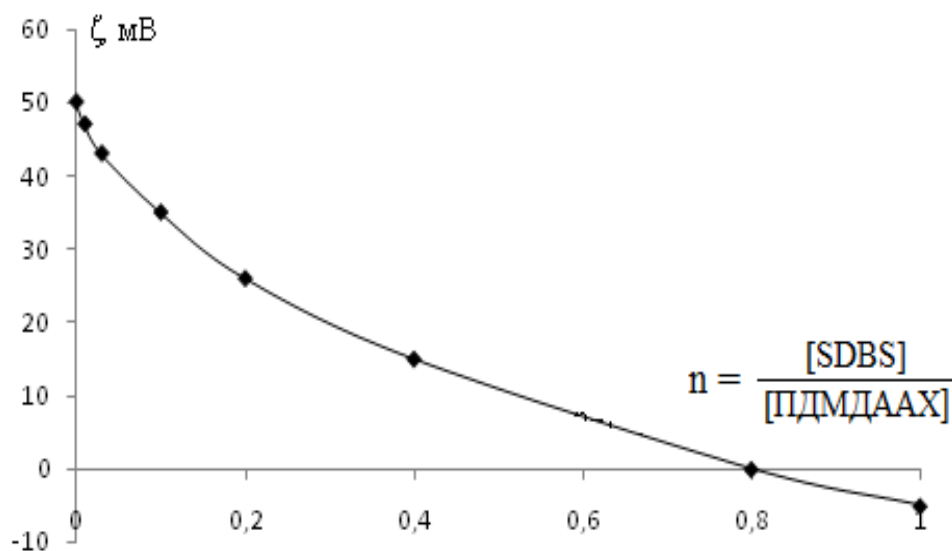
Мұндай реакцияның жүру нәтижесінде ПДМДААХ тізбегінің гидрофильді-липофильді балансы өзгереді де, оның беттік активтілігі артады. SDBS мен ПДМДААХ-тың әрекеттесуін тұтқырлықтың, оптикалық тығыздықтың және олардың бинарлы ерітінділерінің электростатикалық қасиеттерінің өзгеруіне негізделе отырып зерттедік.

3.36-суреттен поликомплексстердің түзілуі келтірілген тұтқырлықтың төмендеуімен жүреді. Келтірілген тұтқырлықтың төмендеуі оптикалық тығыздықтың артуымен қатар жүреді. Бұл БАЗ-дың мөлшерінің артуымен макромолекулалардың өте күшті сығыла бастауын көрсетеді. ПДМДААХ-тың заряды қосылған SDBS-дың қарама-қарсы зарядымен толығымен компенсирленгенде макромолекула тұна бастайды.



Сурет 3.36 – Келтірілген тұтқырлық (1) пен оптикалық тығыздықтың (2) SDBS-ПДМДААХ композициясының салыстырмалы концентрациясына тәуелділігі

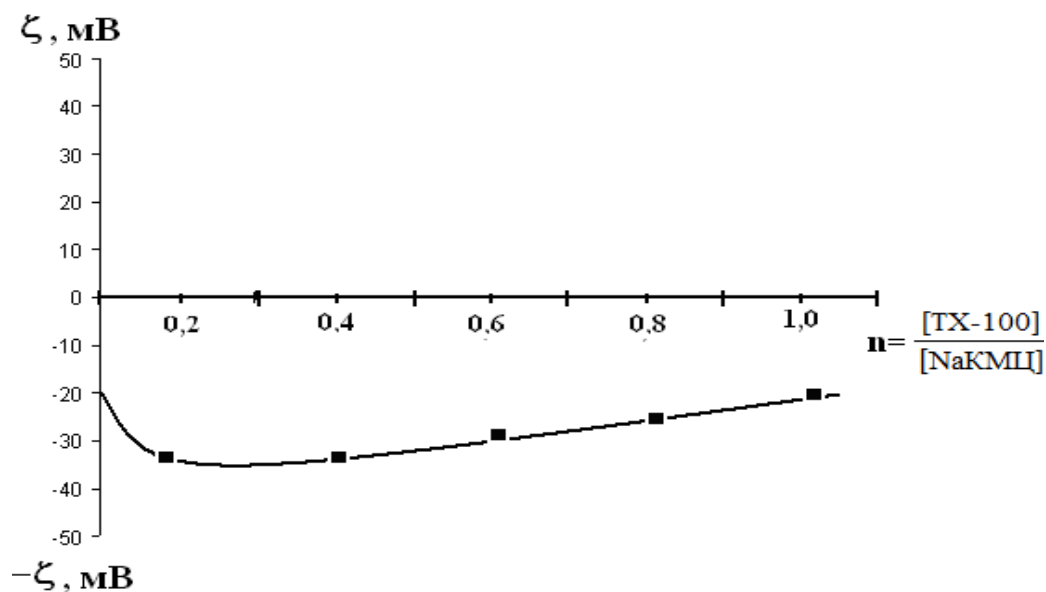
SDBS мен ПДМДААХ-тың әрекеттесуі туралы қосымша ақпаратты ПДМДААХ-тың сулы ерітіндісін ( $C=0.01\%$ ) SDBS ерітіндісімен титрлегендегі поликомплексінің электрокинетикалық потенциалының өзгеруін зерттеу арқылы анықтадық (сурет 3.37).



Сурет 3.37 – SDBS-ПДМДААХ комплексінің электрокинетикалық ( $\zeta$ ) потенциалының SDBS-дың салыстырмалы концентрациясына ( $n$ ) қатынасы

Суретте SDBS-ПДМДААХ поликомплексінің  $\zeta$ -потенциалының титранттың салыстырмалы концентрациясына ( $n$ ) қатынасы көрсетілген. Полимердің тұрақты концентрациясына беттік активті заттың ерітіндісін қосқанда  $n \approx 0,01$  де

$\zeta$ -потенциал +47 мВ-тен  $n \approx 1,0$ -де +35 мВ-қа дейін өзгереді.  $\zeta$ -потенциалдың таңбасы  $n \approx 0,8$ -те ауысады.



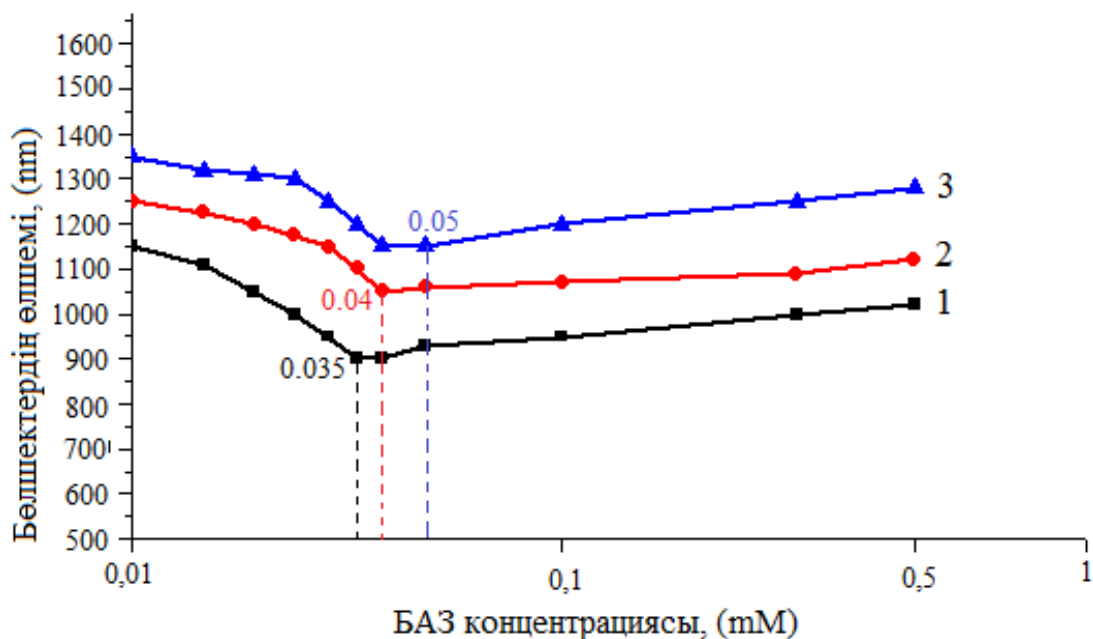
Сурет 3.38 – SDBS-ПДМДААХ комплексінің электрокинетикалық ( $\zeta$ ) потенциалының SDBS-дың салыстырмалы концентрациясына ( $n$ ) қатынасы

TX-100 бен NaКМЦ-ның әрекеттесуі туралы қосымша мәліметті NaКМЦ-ның сулы ерітіндісін ( $C=0.01\%$ ) TX-100-дың ерітіндісімен титрленгендегі поликомплексінің электрокинетикалық потенциалының өзгеруін зерттеу арқылы анықтадық (Сурет 3.38).

Суретте TX-100-NaКМЦ поликомплексінің  $\zeta$ -потенциалының титранттың салыстырмалы концентрациясына ( $n$ ) қатынасы көрсетілген. Натрий КМЦ-ның тұрақты концентрациясына TX-100 -ды қосқанда  $n \approx 0,01$ -де  $\zeta$ -потенциал -20 мВ-тен  $n \approx 1,0$ -де -20 мВ-қа дейін өзгереді.  $\zeta$ -потенциалдың таңбасы өзгермейді.

### 3.5 БАЗ/СЕП және БАЗ/СЕП/диатомит композициясының күкірт бөлшектерінің өлшемі мен тұрақтылығына әсері

Жоғарыда біз БАЗ-СЕП композициясының физика химиялық, және коллоидтық химиялық қасиеттерін зерттедік, зерттеу нәтижелері БАЗ-СЕП композициясын БАЗ-дің жаңа тобына жатқызуға болатынын көрсетті. Сонымен қатар БАЗ-СЕП композициясының салыстырмалы концентрациясы артқан сайын беріктік жоғарылайды. Полиэлектролиттердің полюсті бөлігіне БАЗ-дың полюсті бөлігі келіп қосылғанда полимер гидрофобтана түседі. Сол себепті ол күкірт бөлшектеріне жақсырақ адсорбцияланып, жалпы жүйенің беріктігі нашарлайды, нәтижесінде күкірт бөлшектерінің майдалануына алып келеді. Сондықтан біз БАЗ-СЕП композициясын қолдана отырып, ары қарай диспергирлеу процесінде күкірт бөлшектерінің түйіршкетелуін болдырмау және күкірттің сулы суспензиясының тұрақтылығын жоғарлату мақсатында жұмыс жасадық. Күкірт бөлшектерінің өлшемінің БАЗ-СЕП композициясының концентрациясына әсерін 3.39-суреттен көруге болады.



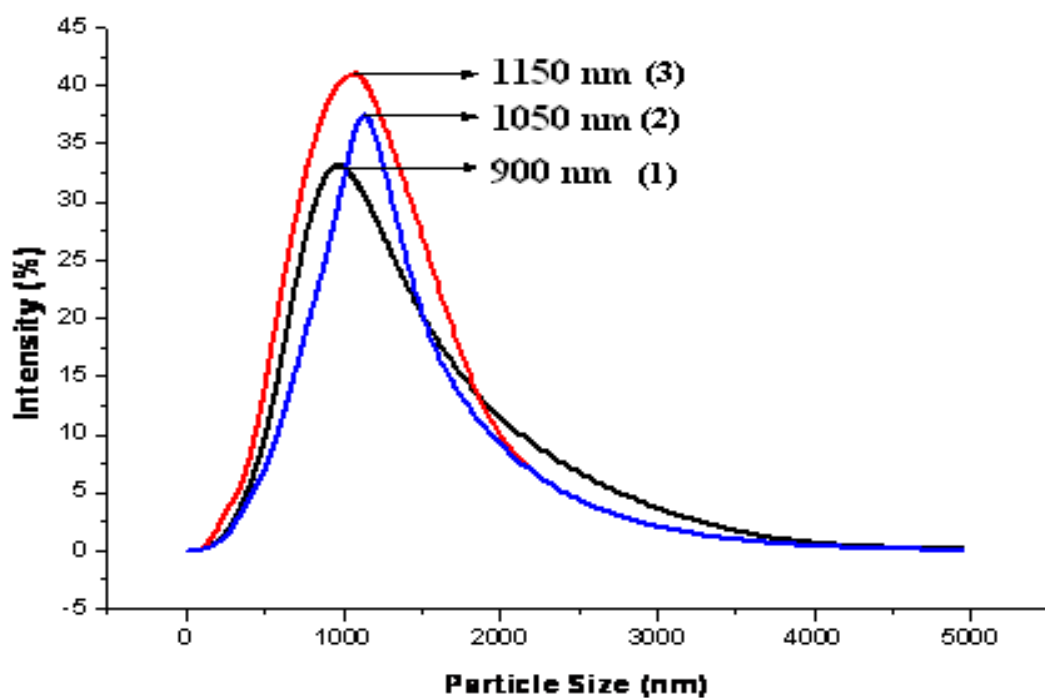
1- TX-100/0.01% NaКМЦ; 2- SDBS/0.01% ПДМДААХ , 3- СТАВ/0.01% NaКМЦ

Сурет 3.39 – БАЗ концентрациясының күкірт бөлшектерінің өлшеміне әсері

Біз мұнда СЕП (0,01%) ерітіндісі мен қарама-қарсы зарядталған БАЗ (SDBS-ПДМДААХ, СТАВ-NaКМЦ, TX-100-NaКМЦ) негізіндегі полиэлектролиттік комплекстермен күкіртті ұнтақтау процессін қарқындату мүмкіндігі зерттелді. Келтірілген комплекстер күкірт бөлшектерінің БАЗ-дің концентрациясының жайлап артуымен кішірейетінін, полимер/БАЗ композициясының МТКК на жақындағанда күкірт бөлшектерінің өлшемдері ең кіші болатынын яғни TX-100-NaКМЦ, SDBS-ПДМДААХ, СТАВ-NaКМЦ үшін 0,035; 0,04; 0,05 мМ концентрацияларда, күкірттің нанобөлшектерінің өлшемдері жеке-жеке 900, 1050, 1150 нм болатынын көруге болады (3.40- сурет).

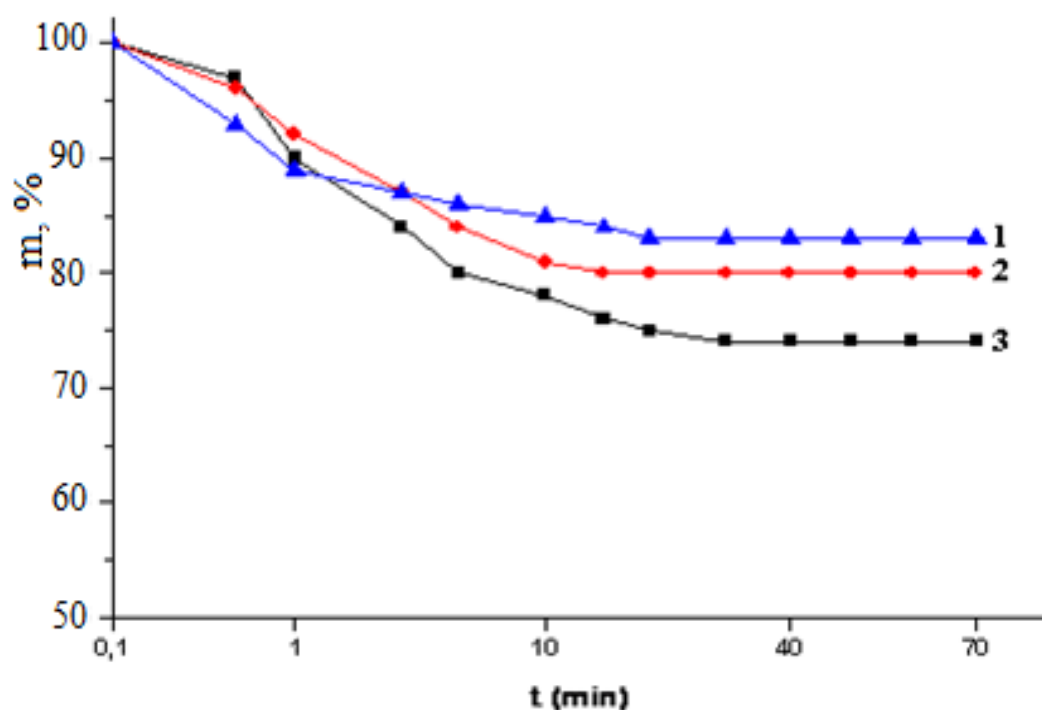
Ал БАЗ-дың концентрациясын жалғасты жоғарлатқанда БАЗ-СЕП композициясының агрегациялануын тудырады және тұну процессін жылдамдатады. Мұндай әсер шамасы, гидрофобтық комплекстердің түзілуімен байланысты [119]. Олар күкірт бөлшектерімен гидрофобтық әрекеттесулер нәтижесінде ауырлық күшінің әсерінен тез тұнатын ірі дисперсті агрегаттар түзеді. Сондықтан біз жоғарыда анықталған БАЗ-СЕП композициясының МТКК сын ең тиімді концентрация ретінде алдық.

3.41-суретте БАЗ-СЕП композициясымен өңделген күкірттің гидросуспензиясының шөгу кинетикалық қисықтары көрсетілген. Суреттен 30 мин ішінде күкірт бөлшектерінің 15-25 %-ға жуығы шөгетіндігін, одан ары қарай күкірт бөлшектерінің 75-85 % ке жуығы жүйенің тұрақтылығын 3-4 тәулікке дейін ұзартатындығын көруге болады. Бұл БАЗ-СЕП композициясының адсорбциялануы салдарынан күкірт бөлшектері бетінің гидрофилденуімен түсіндіріледі.



1- TX-100/0.01% NaКМЦ; 2- SDBS/0.01% ПДМДААХ , 3- СТАВ/0.01% NaКМЦ  
 $C_{TX-100} = 0,035 \text{ mM}$ ,  $C_{SDBS} = 0,04 \text{ mM}$ ,  $C_{СТАВ} = 0,05 \text{ mM}$

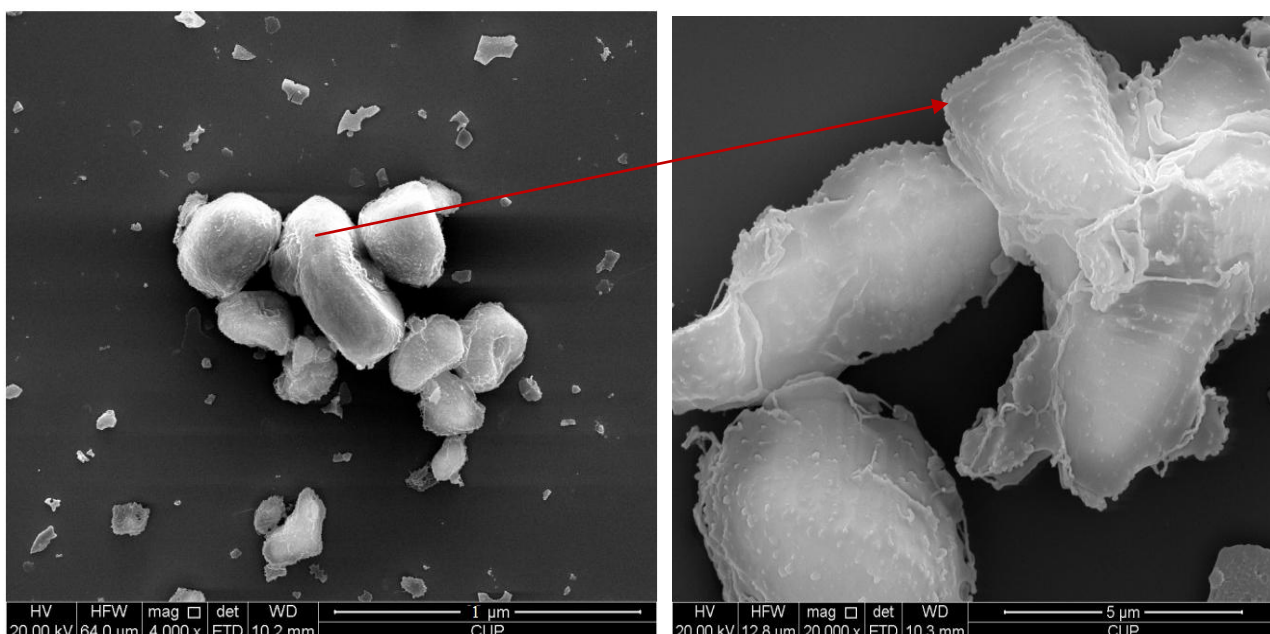
Сурет 3.40 – БА3-СЕП композициясымен өңделген күкірт бөлшектерінің дифференциалды қисығы



1- TX-100/0.01% NaКМЦ; 2- SDBS/0.01% ПДМДААХ , 3- СТАВ/0.01% NaКМЦ

Сурет 3.41 – БА3-СЕП композициясымен өңделген күкірт бөлшектерінің 1% суспензиясының шөгу кинетикасы

БАЗ-СЕП композициясының күкірт бөлшектерінің бетіне қалай адсорбциялануы жайлы СЭМ суреттерінен анық көруге болады. Суреттен күкірт бөлшектерінің бетін БАЗ-СЕП композициясының толық жапқанын анық көруге болады (сурет 3.42).



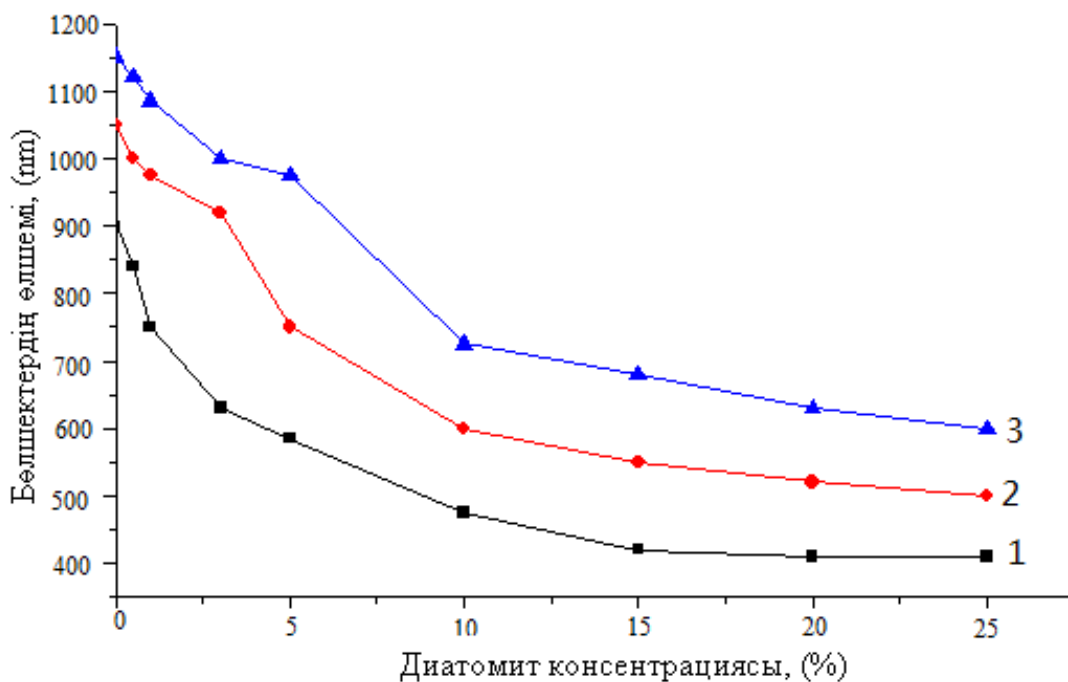
Сурет 3.42 – БАЗ-СЕП композициясымен (СТАВ- $\text{NaKMnO}_4$ ) өңделген күкірт бөлшектерінің СЭМ фотографии

Жоғарыда біз БАЗ-СЕП композициясының қатысында күкірттің нанобөлшектерін алудың тиімді жолдарын, физика-химиялық, коллоидтық қасиеттерін, күкірт бөлшектерінің өлшемдеріне қалай әсер ететіндігін зерттедік, БАЗ-СЕП композициясы күкірттің нанобөлшектерін алуда ең тиімді фактор екендігін дәлелдедік. Дегенмен де күкірттің одан да тұрақты суспензиясын мен нанобөлшектерін алуда минералды қоспалардың соның ішінде диатамиттің маңызы зор [120].

Әдетте барлық минералды қоспалар сияқты диатамит күкірт бөлшектерінің өзара агрегатталуын төмендету мақсатында қолданады. Бірақ, бұл кезде минералды қоспаның дисперстілігі және дисперстік дәрежесін арттыру үшін оны диспергирлеу мүмкіндігі үлкен роль атқарады. Сонымен қатар біз диатамит қатысында күкіртті диспергирлеу күкірт бөлшектерінің жабысуын (түйіршіктелуін) толығымен жояды. Құрғақ ұнтақтаудан кейін біртекті диспергіленген масса алынады. Диатамитті алдын – ала ұсақтау (күкіртпен бірге ұнтақтағанға дейін) күкірттің гидросуспензиясының тұрақтылығын арттырады. Құрғақ күйде күкірт пен диатамиттің дисперленген массасы топырақты өңдеу үшін қолдануға болады [121].

3.43-суретте жоғарыда біз анықтап алған БАЗ-СЕП композициясының тиімді концентрациясында алынған күкірттің гидро суспензиясына диатамит көнцентрациясының әсері көрсетілген. Суреттен диатамит көнцентрациясы артқан сайын күкірт бөлшектерінің өлшемдері майда болатынын, яғни  $\text{TX-100}/(0.01\%)$   $\text{NaKMnO}_4$ -15% диатамит (1-қисық);  $\text{SDBS}/(0.01\%)$  ПДМДААХ-

20% диатамит(2-қисық); СТАВ/(0.01%) NaКМЦ-20% диатамит (3-қисық); композицияларында күкірт бөлшектерінің өлшемі жеке-жеке 400 бен 600 нм аралығында болатынын көруге болады. Диатамит концентрациясын жалғасты арттырғанда күкірт бөлшектерінің өлшемі белгілі бір мәнге келгенде тұрақтанғанын көруге болады. Мұның себебін диатамит концентрациясы 25% тен асқан кезде жүйедегі бөлшектер өлшемі диатамит бөлшектерінің өлшемімен анықталатындығында, сондықтан диатамиттің ең тиімді концентрациясы 15% деп алуға болады.



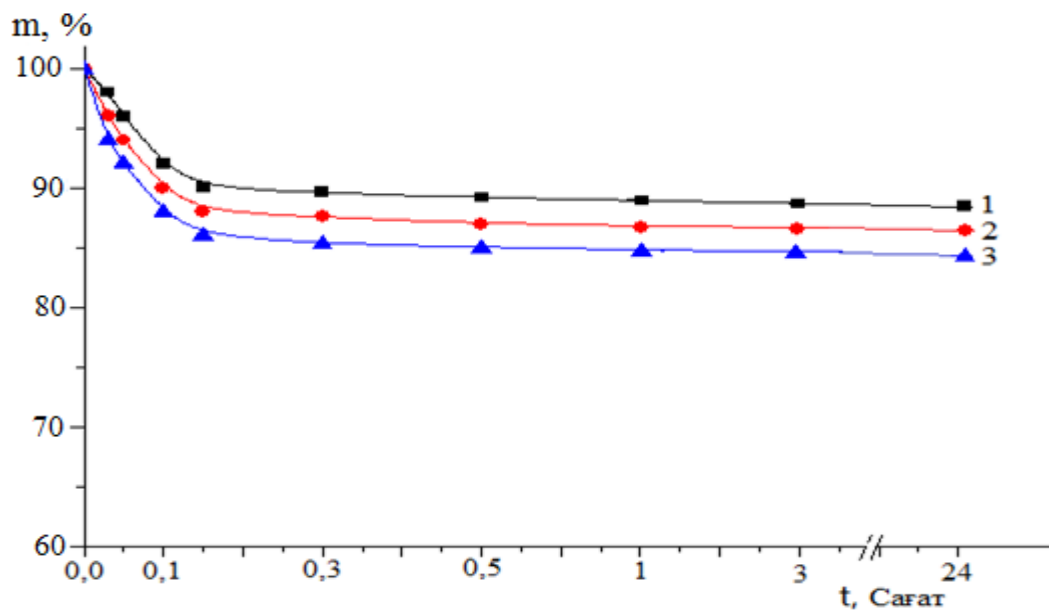
1- TX-100 (0.035 mM)/ NaКМЦ (0,01%), 2-SDBS (0.04 mM)/ПДМДААХ (0,01%),  
3-СТАВ (0.05 mM)/ NaКМЦ (0,01%)

Сурет 3.43 – Диатамит концентрациясының күкірт бөлшектерінің өлшеміне әсері

3.44 – суретте БАЗ-СЕР-диатамит композициясымен өңделген күкірттің нанобөлшектерінің шөгу кинетикасы көрсетілген. Суреттен 15 мин ішінде бөлшектер 5 %-ға ғана шөгетіндігін, қалған 95% күкірт бөлшектері 3-5 тәулікке дейін тұрақты болатындығын көреміз.

Сонымен қатар Ресейде өндірілген қазіргі кезде Қазақстан нарығында сатылатын, ауыл шаруашылығында қолданылып жүрген күкіртті препараттарының үлгілері мен біздің зерттеулеріміз нәтижесінде алынған үлгілердің негізінде суспензиялардың тұрақтылығының салыстырмалы анализы жүргізілді. Ресейлік үлгілердің 1% дық суспензиясы 20-30 минуттың ішінде толығымен тұнады, ал біздің үлгілердің 1% дық суспензиялары 4-5 сағат ішінде 10-15 %-ты тұнады және оны төмендегі 3.45 - суреттен де анық байқауға болады.



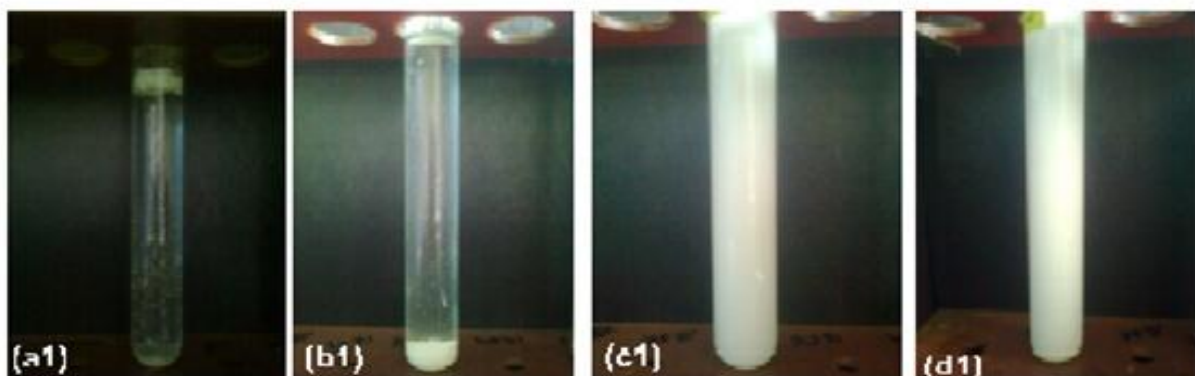


1-ТХ-100 / (0,01%) NaКМЦ-диатомит, 2-SDBS/ (0.01% ) ПДМДААХ-диатомит, 3-СТАВ/ (0.01%) NaКМЦ-диатомит

Сурет 3.44– БАЗ/СЕП-диатамит композициясы қатысында алынған күкірт нанобөлшектерінің шөгу кинетикасы

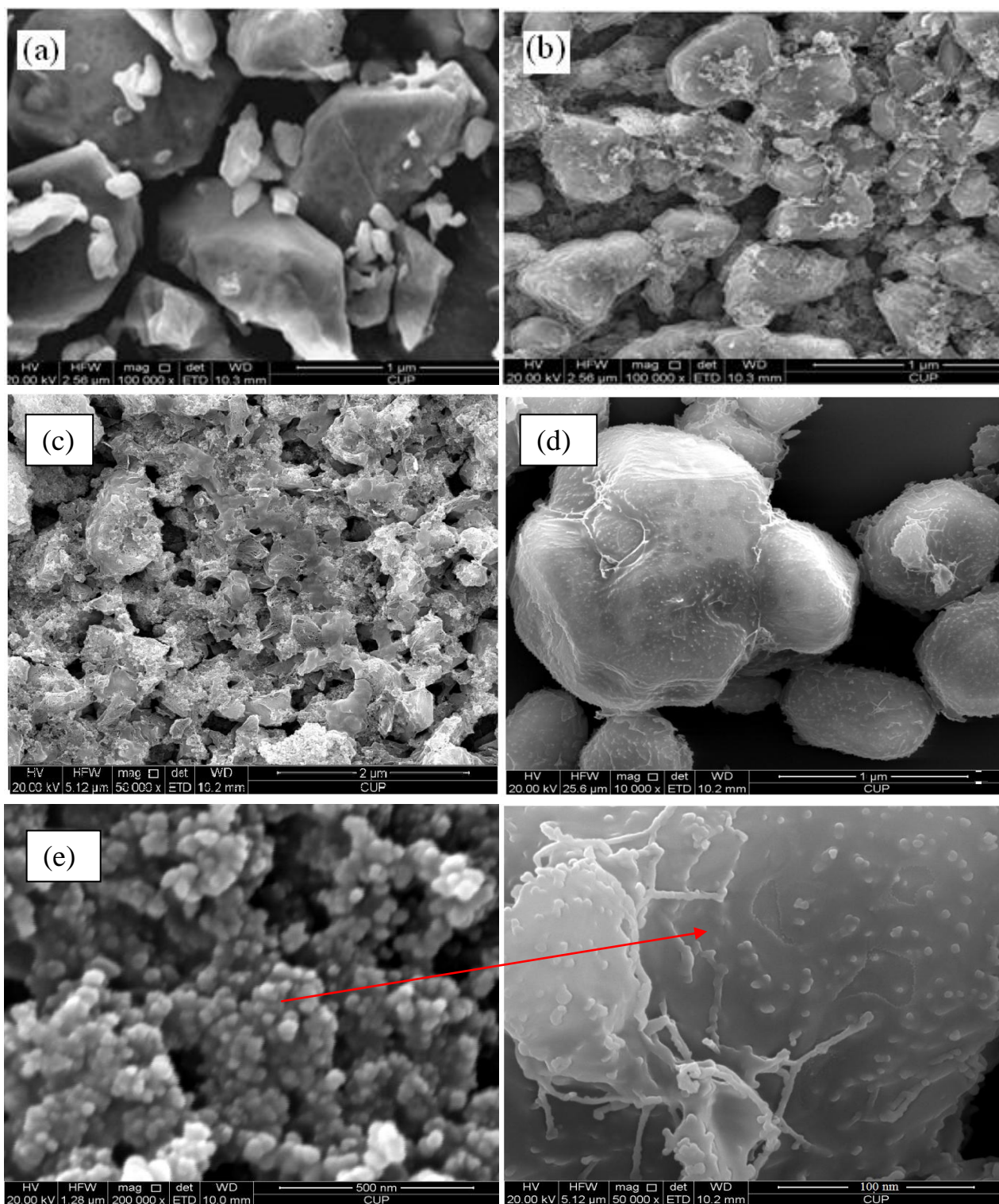


30 минуттан соң



(a,a<sup>1</sup>); Таза күкірт; (b,b<sup>1</sup>) Ресейде өндірілген күкірт; (c,c<sup>1</sup>,d,d<sup>1</sup>) біздің алған гидрофилді күкірт

Сурет 3.45 – Әр түрлі күкірт суспензиясының уақыт бойынша тұнбаға түсуі



а) Таза күкірт, б) БА3/күкірт, с) СЕП/күкірт, д) БА3/СЕП/күкірт,  
е) БА3/СЕП/диатомит

Сурет 3.46 – Алынған күкірт нанобөлшектерінің СЭМ суреті

Жоғарыда біз БА3, СЕП, диатомит және олардың композицияларыны қатысында күкірттің нанобөлшектерін алу жолдары мен олардың физика-химиялық, коллоидтық қасиеттері зерттелді. Зерттеу нәтижелері БА3,

СЕП арқылы өңделген күкірт бөлшектеріне карағанда олардың композицияларының (күкірт-СТАВ- $\text{NaKMЦ}$ -диатамит және күкірт-SDBS-ПДМДААХ-диатамит, күкірт-ТХ-100- $\text{NaKMЦ}$ -диатамит) қатысында күкірттің анағұрлым майда нанобөлшектері мен наносуспензияларын алуға болатындығы анықталды (күкірттің нанобөлшектері алынуы БАЗ>СЕП>БАЗ-СЕП>БАЗ-СЕП-диатамит).

БАЗ, СЕП, диотомит және олардың композицияларының қатысында модификацияланған күкірт бөлшектерінің СЭМ суреті салыстырмалы түрде көрсетілген (сурет 3.46). Суреттен күкірттің нанодисперсті бөлшектері БАЗ-СЕП-диатомит жүйесінде алынатындығын, әрі бөлшектердің құрлысы БАЗ, СЕП-тер қатысында монқабатты  $\beta$ -күкіртке сай келетіндігін, ал БАЗ-СЕП-диатомит композициясы қатысында алынған күкірттің нанодисперсті бөлшектері шар тәрізді  $\alpha$ -күкіртке сай келетіндігін көреміз.

Осылайша алынған нәтижелер жеткілікті, тұрақты және практикада қолдану үшін жарамды күкірт-СТАВ- $\text{NaKMЦ}$ -диатамит, күкірт-SDBS-ПДМДААХ-диатамит және күкірт-ТХ-100- $\text{NaKMЦ}$ -диатомит композициялық жүйелері негізіндегі алынған күкірттің нанобөлшектері мен наносуспензияларын қолдану тиімді екендігін көрсетті.

### **3.6 Күкірттің нанобөлшектерінің биологиялық эффективтілігі**

Суда ерігіш полиэлектролиттермен, беттік-активті заттармен, минералды қоспалармен (диатомит) және олардың композицияларымен адсорбциялық түрлендіру жолымен алынған күкірттің нанодисперсті бөлшектерінен (күкірт-СТАВ- $\text{NaKMЦ}$ -диатамит және күкірт-SDBS-ПДМДААХ-диатамит композициялық жүйелері) алынған фунгицидты препаратты ауыл шаруашылығында түрлі зиянкестермен күресуде қолдану, ҚР ішкі нарығын отандық фунгицидті препараттармен камтамасыз ету және препаратты отандық нарыққа шығару мақсатында тіркету үшін «Асыл Күкірт» деп атадық. Сонымен қатар «Асыл Күкірт» препараты ҚР ауыл шаруашылығы министірлігінің бақылауындағы институттарда ауыл шаруашылығы дақылдары мен жемістерінің зиянкестеріне қалай әсер ететіндігі мен биологиялық эффективтілігі анықталды.

3.6.1 Асыл күкірт препаратының түрлі ауыл шаруашылығы дақылдары мен жеміс-жидектердің аурулары мен зиянкестеріне қарсы биологиялық және шаруашылық эффективтілігін анықтау

Зерттеу жұмыстары Қазақ жеміс-жидек және жүзім шаруашылығы ғылыми-зерттеу институты («ҚазЖЖШҒЗИ»ЖШС) жауапкершілігі шектеулі серіктестігінде жүргізілді. Зерттеу нәтижеі көрсеткендей Асыл күкірт препаратын 4 және 10 кг/га мөлшерде қолданған кезде алманың “мучнистой росы” ауыруына айтарлықтай жоғары биологиялық эффективтілік көрсетеді (қосымша А да көрсетілген мәліметтерге сай). Асыл күкірт препаратын 4 және 10 кг/га мөлшерде 3 рет қайтара қолданғанда, алманың “мучнистой росы” ауыруына қарсы эффективтілігі 67.5 % және 69,8% ке дейін жақсаратынын

көреміз. Зерттеліп отырған препараттің “парши” ауруына эффективтілігі айтарлықтай жоғары болған жоқ жапырақтарында 66,2-68,0 % болды. Бірақ Асыл күкірт препаратын эталонмен салыстырғанда эффективтілігі төмен деуге болады, этанол ретінде алынған Раек-0.15, к.э. нің алманың “парши” на эффективтілігі 91,4-92,3, “мучнистой росы” -қа қарсылығы 91,6 и 92,7 % дейін болды. Асыл күкірт препараттын қолданған кездегі алманың өнімділігі 105,0 и 105,7 ц/га, ал эталон ретінде алынған препарат кезінде 85,7 и 86,3 ц/га болды.

Ал мақтаның ауыруларына зерттеу жұмыстары «қазақ мақта шаруашылығы ғылыми-зерттеу институты» жауапкершілігі шектеулі серіктестігінде жүргізілді. Зерттеу нәтижелері, Мақтаның “паутинного клеща” қарсы тұру үшін 2,0-5,0 кг/га мөлшердегі Асыл күкірт препаратын себу жақсы нәтижелер көрсетті. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей 5,0 кг/гк мөлшерінде Асыл күкірт препаратын қолданған кезде, мақтаның “паутинного клеща”-на қарсы биологиялық эффективтілігі 7 тәулік ішінде 80,0%, ал 14 таулікке дейін бақылағанда препараттың биологиялық эффективтілігі 73,2% ке дейін төмендейді. Ал эталон ретінде тандап алынған Омайт 30, 5 кг/га мөлшерінде қолданған кезде Асыл күкірт препаратына қарағанда аздап төмен эффективтілік көрсетті. 7 тәулік ішінде 77,8%, ал 14 таулік ке дейін бақылағанда препараттің биологиялық эффективтілігі 71,4% ке дейін төмендейді. Асыл күкірт препаратын 2,0-5,0 кг/га мөлшерінде мақтаның “паутинного клеща”-сына қарсы қолданған кезде мақтаның өнімділігі, мақтаның ешқандай препарат қолданылмаған бөлігіне қарағанда 2,9 - 3,4 ц/га қа артқан (қосымша Б).

Қауын-қарбыздың зиянкестері мен ауруларына Асыл күкірт препараттын пайдаланудың тиімді мезгілі көктемнің соңы, осы кезде өсімдіктердің әсіресе қауын-қарбыздың жапырақтарында “мучнистой росы” және “пероноспороз” ауырулары пайда болады да жазға қарай жапырақтардың 40-50 % ке жуығы осы аурумен құрай бастайды. Сонымен қатар бұл ауру өнімнің өнімділігін айтарлықтай төмендетеді. Асыл күкірт препаратын қарбыздың ауруларына қарсы қолданған кезде жапырақтардағы “мучнистая роса” ауруы төмендейді. Асыл күкірт препаратының биологиялық эффективтілігін зерттеу барысында оның қарбыздың “мучнистой росы” және “пероноспороза” ауруларына қарсы эффективтілігі жоғары екенін, яғни биологиялық эффективтілігі 74,1-75,7% болды. Аталған препаратты қолданған кезде өнімділік 14,8-18,3 ц/га артатындығын көруге болады (қосымша В). Ал Асыл күкірт препараты қауынның “мучнистая роса” ауруларына қарсы биологиялық эффективтілігі 74,8-75,8 % болды. Ал өнімділік 17,9-19,1 ц/га қа артқан (қосымша Г).

Зерттеу жұмыстары «Қазақ өсімдіктерді қорғау және карантин ғылыми-зерттеу институты» ЖШС («ҚазӨҚКҒЗИ» ЖШС) де жүргізілді. Зерттеу нәтижелері, жүзімнің “садового паутинного клеща”-ларына қарсы Асыл күкіртті 3,0-4,0 кг/га мөлшерінде қолданған кезде келесідегідей эффективтілік көрсетті. ал Асыл күкіртті 3,0 кг/га мөлшерінде қолданғанда биологиялық эффективтілігі 3 күннен соң 69,9%, жетінші күні 76,5%, және 14 күннен соң 66,4% болды. ал Асыл күкіртті 4,0 кг/га мөлшерінде қолданғанда биологиялық эффективтілігі 3 күннен соң 81,4%, жетінші күні 82,6%, және 14 күннен соң 74,5% болды. Эталон Омайт, 30% с.п. - 1,6 кг/га асыл күкіртке

қарағанда жоғары биологиялық эффективтілік көрсетті (Қосымша Д).

Сонымен қатар осы жылдың маусым айының ортасына қарай жүзімнің жапырақтары мен жемістерінде “симптомов оидиума” ауруы 12,3% және 13,9% ке дейін болды. Асыл күкірт препаратын қолданған соң жүзімнің жапырақтары мен жемістеріндегі “симптомов оидиум”-дары 50% ке дейін яғни 5,8-6,7%-ке дейін төмендеп, оидиум ауруына қарсы биологиялық эффективтілігі 3,7-кестеде көрсетілгендей 89,5, 91,4% және 88,0, 89,5%-ті құрады . Асыл күкірт препараты контролдағы жүзімге қарағанда өнімділігі 15,5ц/га артық болды. Зерттеу нәтижелері Асыл күкірт препаратының жүзімді оидиум нан жақсы қорғайтындығын дәлелдейді (Қосымша Е).

Асыл күкірт препаратын 2,0 - 3,0 кг/га мөлшерінде ашық кеңестіктегі қызанақтың “мучнистый росы” ауруына қарсы қолданғанда биологиялық эффективтілігі 70,5% және 72,9% болды. эталонмен салыстырғанда биологиялық эффективтілігі біраз төмен болғанымен қызанақтың “фитофтороза” және “альтернариоза” ауруларына қарсы жақсы әсер ететіндігі дәлелденген. Контролдағы қызанаққа қарағанда өнімді 4,4-7,1 ц/га жоғарлататындығын анықталған (Қосымша И). Ал жабық жағдайдағы қызанақтың мучнистый росой ауруына қарсы Асыл күкіртт 2,0 және 3,0 кг/га мөлшерінде қолданғанда препараттың биологиялық эффективтілігі жеке-жеке 70,5 және 72,9% болатынын, өнімділік 0,4-0,6 кг/м<sup>2</sup> қа артатыны анықталған (Қосымша К).

## ҚОРЫТЫНДЫ

Ғылыми-зерттеу жұмысының нәтижелері келесі қорытынды жасауға мүмкіндік береді:

1. күкірттің перспективті жаңа түрі – нанодисперсті коллоидты күкіртті - алудың экономикалық тиімді әрі іс жүзінде пайдалануға оңтайлы әдісін дамыту мақсатында «Теңізшевройл» ЖШС (ТШО) кенорнының күкіртін жоғары дәрежеде диспергілеудің тиімді жағдайлары анықталды. Түйіршікті күкіртті алғашқыда Fritsch Pulverisettel шар диірменінде 5 минут бойы құрғақ күйінде, содан кейін БАЗ-дар – SDBS (1,15 mM), СТАВ (1 mM); және ТХ-100 (0,1 mM), қатысында тағы да 5 минут бойы ылғал күйінде ультрадиспергатормен ұнтақтау арқылы «Теңізшевройл» ЖШС күкіртінен нанодисперсті (1350-1500 нм) күкірт бөлшектерін алу мүмкіндігі көрсетілді.

2. Таңдап алынған БАЗ, СЕП және БАЗ-СЕП композициясының су/ауа шекарасындағы беттік керілуге әсері зерттеліп, БАЗ дің аз концентрациясында беттік керілу мәнінің күрт төмендейтіндегі анықталып, СТАВ, SDBS және ТХ-100 үшін МТКК жеке-жеке 1mM; 1.05mM; және 0,1 mM болатындығын, ал СЕП су/ауа шекарасындағы беттік керілу мәніне аз әсер ететіндігі, БАЗ-СЕП композициясы судың беттік керілу мәніне жақсы әсер ететіндігі анықталған.

3. Диспергіленген күкірттің наноұнтақтарының тұрақты гидросуспензиясын дайындау үшін осы жүйенің тұрақтылығына БАЗ-дар (SDBS,СТАВ,ТХ-100 ), суда еритін полимерлер (NaКМЦ, ПДМДААХ) және олардың композицияларының әсері зерттелді. Аталған заттардың көмір гидросуспензиясын тұрақтандырушы оңтайлы концентрациялары (SDBS-1,15 mM, СТАВ- 1 mM, ТХ-100 - 0.1 mM; NaКМЦ-0,01 %) анықталды.

4. БАЗ-дар мен СЕП-тердің және олардың композицияларының күкірттің н гидросуспензиясының 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  $\zeta$  -потенциалын едәуір өзгертіп, оның гидрофилдігін біршама арттыратындығы анықталды. ИҚС-тар адсорбцияланған БАЗ-дар мен СЕП-тер күкірттің бетіне өздерінің функционал топтары арқылы байланысатынын көрсетті.

5. Алғашқы рет БАЗ-СЕП композициясы қатысында өңделген күкірттің бөлшектерінің өлшемдері мен суспензияларының тұрақтылығына минералды қоспа диатамиттің әсері зерттеліп, 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. диссертацияда жүргізілген зерттеулерге сай Полиэлектролиттермен, беттік-активті заттармен және олардың композицияларымен адсорбциялық түрлендіру жолымен алынған күкірттің нанодисперсті бөлшектерінен (күкірт-СТАВ-NaКМЦ-диатамит және күкірт-SDBS-ПДМДААХ-диатамит композициялық жүйелері) ең тиімді екендігі анықталды.

7. Алынған сулы көмір отынының практикалық құндылығын, ауыл шаруашылығы дақылдары мен жеміс-жидектердің аурулары мен құрттарына биологиялық эффективтілігін анықтау, елімізде отандық фунгицидті препарат ретінде тіркеуден өткізу мақсатында күкірт-СТАВ-NaKMЦ-диатамит және күкірт-SDBS- ПДМДААХ-диатамит композициялық жүйелері қатысында алынған күкірттің нанобөлшектерін «Асыл күкірт» препараты деп атадық. Сонымен қатар арнайы институттарда сынақтан өтіп, арнайы актілермен расталды.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Alexandrova I. Ample crude oil. Reserves to cover everyones // Oil and Gas of Kazakhstan. –2005. №2. –P. 22.
- 2 [http:// Infomine Research Group](http://Infomine Research Group) // [http: www.infomine.ru](http://www.infomine.ru);
- 3 Kennedy. Bill. World recovered sulphur in International Fertilizer Industry Association Production and International Trade Conference. –Canada, 2001, september 13-14. –P.105.
- 4 Kashagan group moves for gas processing site // Sulphur. –2002, november-december. №283. – P.12.
- 5 Надиров Н.К. Нефть и газ Казахстана. Сера. –Алматы, 1985 /–Ч.1. –С. 946.
- 6 TCO settles differences with Kazakh government // Sulphur. –2003, january-february. №284. – P. 10-12.
- 7 Халиков С.С., ХаликовМ.С. Препараты на основе нанодиспергированной серы для сельхозяйского хозяйства // Вестник Башкирского университета. – 2011. –Т. 16. №1. – С. 39-42.
- 8 Аминов. С.Н., Шарипов. А.Т. и др. Коллоидно–химические аспекты улучшения дисперсности и противовоспалительной эффективности простой серной мази // Вестник КазНУ. Сер.Хим. – 2012. №3(65). – С.15-19.
- 9 Zheng. W., Liu. Y.W., Hu. X.G., Zhang. C.F. Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries // Electrochimica Acta. –2006. –Vol. 51. – P. 1330-1335.
- 10 Kefei Li, Bei Wang, Dawei Su, Jinsoo Park, Hyojun Ahn, Guoxiu Wang. Enhance electrochemical performance of lithium sulfur battery through a solution-based processing technique // Journal of Power Sources. –2012. –Vol. 202. –P. 389- 393.
- 11 Barkauskas J., Jus\_kenas R., Mileriene V., Kubilius V. Effect of sulfur on the synthesis and modification of carbon nanostructures // Materials Research Bulletin. – 2007. –Vol. 42. Issue 9. – P. 1732-1739.
- 12 Scherer H.W., Welp G., Förster S. Sulfur fractions in particle-size separates as influencedby long-term application of mineral and organic fertilizers // Plant soil environ. –2012. –Vol.58. № 5. – P. 242-248.
- 13 Кисленко Н.Н., Мотин Н.В., Медведев М.А. и др. «Научно-технический прогресс в технологии переработки природного газа и конденсата» // В сб. – М., –2003. – С. 115.
- 14 Savintsev Y.P., Shevchenko V.S., Urakaev F.Kh. Investigation of the composite materials on the basis of nanopartieles of sulfur // Journal of crystal growth. –2005. – Vol. 275. –P. 2345-2350.
- 15 Надиров Н.К, Бакирова С.Ф, Буянова Н.С. Гетерокомпоненты теугизской нефти // Нефть и газ казахстана. –1997. № 2. – С. 54-57.
- 16 jia-jia Chen, Xin Jia, Qiu-jie She, et.al. The Preparation of nano-sulfur/MWCNTs and Its electrochemical Performanee // Electrochimica Acta. –2010. –Vol. 55. –P. 8062-8066.



- 17 Природная сера. // Под ред. М.А. Менковского. –М: Химия, 1972. – С. 240.
- 18 Emil Chibowski, Konrad Terpilowski. Surface free energy of sulfur-Revisited I. Yellow and orange samples solidified against glass surface // Journal of Colloid and Interface Science. – 2008. –Vol. 319. –P. 505-513.
- 19 Грунвальд В.Р. //Технология газовой серы. – М: Химия, 1992. – С 272.
- 20 Кисленко Н.Н., Мотин Н.В., Медведев М.А. и др. // Мат. Межд. конф. "Сера-2002", Австрия, Вена, 2002. – С.1.
- 21 Исмагилова З.Ф., Сафин Р.Р., Исмагилов Ф.Р. // Тр. Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.- Казань, КГЦ, 2003. и др. // Мат. Межд. конф. "Сера-2002", Австрия, Вена, 2002. – С.174.
- 22 Л.И. Беленьков. Получение и свойства органических соединений серы / под ред. – М.: Химия, 1998. – С. 560.
- 23 Ethel M. Zaiser, Vietor K, LaMer. The kinetics of the formation and growth of monodispersed sulfur hydrosols // Journal of Colloid Science. –1948, december. –Vol. 3. issue 6. –P. 571-598.
- 24 Сигеру О. Химия органических соединений серы. –М: ГосХимИздат, 1961. – С. 3-27.
- 25 Igor Bezverkhyu, Pavel Afanasiev. Template-Free Solution Synthesis of sulfur Microtubules // Chem.Mater. –2003. – Vol. 15. –P. 2119-2121.
- 26 ТУ 113-04-322-40 Сера коллоидная – паста.
- 27 Savintseva Yu. P, Shevchenkoa V.S. Investigation of the composite material On the basis of nano Particles of sulfur // Journal of Crystal Growth.–2005. –Vol. 275. –P. 2345-350.
- 28 Zhang J.S, Gao X.Y., Zhang L.D., et.al. Biological effect of anano redelement selenium // Biofactor. –2001. – Vol. 15. –P. 27-38.
- 29 ТУ 113-04-327-90 Сера 80 % смачивающийся порошок.
- 30 ТУ 113-04-232-86 Сера 90 % смачивающийся порошок.
- 31 Разумов А. // Виноград: выращивание и переработка в домашних условиях. – Ташкент: Узбекистан, 1971. – С 243.
- 32 Jian feng xu, Wei ji. Characterization of ZnS nanoparticles prepared by new route // Journal of materials science letters. –1999. –Vol. 18. –P.115-117.
- 33 Препарат для защиты растений (сельское хозяйство) // Каталог НИИ "Инпромтех" – Минск, 2002.
- 34 Пат. РФ N 2256602. Способ получения растворов полисульфида кальция /Лакеев С.Н., Сангалов Ю.А., Карчевский С.Г. (Россия); опуб. 20.07.2005.
- 35 Волгушев А.Н. Физико-механические свойства и перспективы приперния серных бетонов // НИИ ЖБ.ПЭМ.ВНИИ. –1987. –С. 35-40.
- 36 Zhao F.J., Tausz M., Kok J.D. Role of sulfur for Plant Production in agricultural and natural ecosystems // Advancesin Photo synthesis and respiration. –2008. –Vol. 27. –P. 417-435.
- 37 Рамачандран В., Фельдман Г., Бодуэн Дж // Наука о бетоне. –М: Стройиздат, 1986. –С. 278.
- 38 Патент № 2239816 Способ определения общей пористости серных

композиционных материалов/ Королев Е.В., Прошин А.П., Филиппов Г.А., Болтышев С.А., Королева О.В. (Россия); опуб.10.11.2004. Бюл. №31.

39 Yanbao Zhao, Zhijun Zhang, Hongxin Dang, Weimin Liu. Synthesis of tin sulfide nanoparticles by a modified solution dispersion method // *Materials Science and Engineering B*. –2004. –Vol. 113. –P. 175-178.

40 Libin Tong, David Dreisinger. The adsorption of sulfur dispersing agents on sulfur and nickel sulfide concentrate surfaces // *Minerals Engineering*. –2009. –Vol. 22. –P. 445-450.

41 Королев Е.В., Прошин А.П., Соломатов В.И. Серные композиционные материалы для защиты от радиации – Пенза: ПГАСА, 2001. – С. 210.

42 Aniruddha S., Deshpande. J., Ramdas B. Khomane, Bhalchandra K. Vaidya, Renuka M. Sulfur Nanoparticles Synthesis and Characterization from H<sub>2</sub>S Gas, Using Novel Biodegradable Iron Chelates in W/O Microemulsion // *Nanoscale Res Lett*. –2008. –Vol. 3. –P. 221-229.

43 Yiming Guo, Jingzhe Zhao, Shaofeng Yang, Kaifeng Yu, Zichen Wang, Hengbin Zhang. Preparation and characterization of monoclinic sulfur nanoparticles by water-in-oil microemulsions technique // *Powder Technology*. – 2006. –Vol. 162. –P. 83-86.

44 Rajib Ghosh Chaudhuri, Santanu Paria. Synthesis of sulfur nanoparticles in aqueous surfactant solutions // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. –Vol. 343. –P. 439-446.

45 Rajib Ghosh Chaudhuri, Santanu Paria. Growth kinetics of sulfur nanoparticles in aqueous surfactant solutions // *Journal of Colloid and Interface Science*. –2011. –Vol. 354. –P. 563-569.

46 Samrat Roy Choudhury, Mahua Ghosh, Amrita Mandal, Dipankar Chakravorty, Moumita Pal, Saheli Pradhan. Surface-modified sulfur nanoparticles an effective antifungal agent against *Aspergillus niger* and *Fusarium oxysporum* // *Appl Microbiol Biotechnol*. –2011. –Vol. 90. –P. 733-743.

47 Рахимов Х.У., Ахмедов У.К. Адсорбция, устойчивость, структурообразование в минеральных дисперсиях // АН УзССР, Ин-т химии, Ташкент, 1990. –С. 179.

48 Чернянков И.И., Гаврилова А.А. Охрана окружающей среды от загрязнения сернистыми соединениями // Серия «Нефтехимия». –1976. №3. – С. 56.

49 Менковский М.А., Яворский В.Т. // *Технология серы*. – М: Химия, 1985, – С 328.

50 Шпак А.П., Ульберг З.Р. Коллоидно-химические основы нанонауки. К.: Академперіодика, 2005, –466 с.

51 Г.Б.Сергеев. Нанохимия. –М.: Изд. МГУ, 2003, – 288 с.

52 Расчеты и задачи по коллоидной химии. Под редакцией В.И.Барановой. –М.: Высшая школа, 1989, –288 с.

53 Практикум по коллоидной химии // под редакцией проф. И.С.Лаврова. –М.: Высшая школа, 1983, –215 с.

- 54 Нанохимия и нанотехнология // Учебно-методическое пособие под ред. О.Г. Блохина – М.: Педагогический университет «Первое сентября», 2009, –92 с
- 55 Пул Ч., Оуэнс Ф. материалов и технологий. Нанотехнологии. –М.: техносфера, 2004, –328с.
- 56 Сумм Б. Д., Иванова Н. И. Коллоидно-химические аспекты Нанохимии – от фарадея до пригожина// Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. Т. 42. № 5. –С 300-305.
- 57 Химические методы синтеза наноматериалов // Методические материалы к спецпрактикуму «Методы получения и анализа неорганических материалов / под ред. Ю. Третьякова, –М., 2011, –С.7.
- 58 Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. –М.: Издательский центр «Академия», 2005, –192с.
- 59 Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология: Учебное пособие для вузов. –М.: ИКЦ "Академкнига", 2006, –325 с.
- 60 Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / Под. ред. Лучинина В.В., Таирова Ю.М. – М. Физматлит, 2006, 552 с.
- 61 Bekturganova N.E., Musabekov K.B., Aidarova S.B., Stamkulov N.Sh. Structure forming in erosion soil by water soluble polyelectrolyte and their interpolymer complexes // IV international conference interfaces against pollution. Granada, 2006. – P. 208.
- 62 Айдарова С.Б., Мусабеков К.Б., Бектурганова Н.Е. Влияние водорастворимых полиэлектролитов и их интерполимерных комплексов на физико-химические свойства почвенных суспензии // Вестник КБТУ. –2005. №1(2). –С.10-17.
- 63 Ivanov I.A., Kamenova I.P., Georgieva V.T., Kamenska E.B., Georgiev G.S., Mixed surfactant-polyzwitterion self-assemblies in aqueous solutions, Colloids Surf. A. –2006. –Vol. 282. –P. 129-133.
- 64 Bell C.G., Breward C.J.W., Howell P. D., Penfold J., Thomas R.K., Polymer-surfactant macroscopic modeling of the surface tension // Langmuir. –2007. –Vol. 23. –P. 6042-6052.
- 65 Sharipova A., Aidarova S., Fainerman V.B., Stocco A., Cernoch P., Miller R. Dynamics of adsorption of polyallylamine hydrochloride/sodium dodecyl sulphate at water/air and water/hexane interfaces // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2011. – Vol. 391. – P.112-118.
- 66 Sharipova A., Aidarova S., Mucic N., Miller R. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2011. – Vol. 391. – P.130-134.
- 67 Plucktaveesak N., Konop A.J., Colby R.H. Viscosity of polyelectrolyte solutions with oppositely charged surfactant // J. Phys. Chem. B. –2003. –Vol. 107. –P. 8166-8171.
- 68 Kogej K. Fluorescence and conductivity studies of polyelectrolyte-induced aggregation of alkyltrimethylammonium bromides // Langmuir. –1999. –Vol. 15. –P. 4251-4258.
- 69 Lindman B., Thalberg K., Goddard E. D., K. P. Interaction of Surfactants with Polymers and Proteins, CRC Press: Boca Raton. –1993.

70 Hansson P., Lindman B. Surfactant - polymer interaction, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* –1996. –Vol. 1. –P. 604-613.

71 Schwarz H.H., Richau K., Apostel R. The combination of ionic surfactants with polyelectrolytes - A new material for membranes // *Macromol. Symp.* –1997. –Vol. 126. –P. 95-104.

72 Satake I., Yang J.T. Interaction of sodium decyl sulfate with poly(L-ornithine) and poly(L-lysine) in aqueous solution // *Biopolymers.* –1976. –Vol. 15. –P. 2263-2275.

73 K. Hayakawa and J. C. T. Kwak., Study of surfactant-polyelectrolyte interactions 2. Effect of multivalent counter ions on the binding of dodecyltrimethylammonium ions by sodium dextran sulphate and sodium poly(styrene sulfonate) in aqueous solution // *J. Phys. Chem.* –1983. –Vol. 87. –P. 506-509.

74 A. Malovikova, K. Hayakawa and J.C.T. Kwak, Study of surfactant polyelectrolyte interactions 4. Surfactant chain length dependence of the binding of alkyl pyridinium cations to dextran sulphate // *J. Phys. Chem.* – 1984. –Vol. 88. –P. 1930-1933.

75 Skerjanc J., Kogej K., Vesnaver G. Polyelectrolyte surfactant interaction: Enthalpy of binding of dodecyl and cetyl pyridinium cations to poly (styrene sulfonate) anions // *J. Phys. Chem.* – 1982. –Vol. 92. –p. 6382-6385.

76 Skerjanc J., Kogej K. Thermodynamic and transport properties of polyelectrolyte-surfactant complex solution at various degrees of complexation // *J. Phys. Chem.* – 1989. –Vol. 93. –p. 7913-7915.

77 Almgren M., Hansson P., Mukhtar E., Stam J.V. Aggregation of alkyl trimethylammonium surfactants in aqueous poly(styrene sulphonate) solutions // *Langmuir.* –1992. –Vol. 8. –p. 2405-2412.

78 Winnik F.M., Regismond S.T. Fluorescence methods in study of interaction of surfactants with polymers, *Colloid Surf. A.* –1996. –Vol. 118. –P. 1-39.

79 Hayakawa K., Kwak J. C. T and D. N. Holland, *Cationic Surfactants: Physical Chemistry*, Marcel Dekker: New York. –1991.

80 Vincekovic M., Bujan M., Smit I. and Filipovic N. Phase behavior in mixtures of cationic surfactant and anionic polyelectrolytes // *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2005. –Vol. 255. –P. 181-191.

81 Anghel D. F., Winnik F. M. and Galatanu N. Effect of the surfactant head group length on the interactions between polyethylene glycol mono - nonylphenyl ethers and poly(acrylic acid) // *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 1999. –Vol. 149. –P. 339-345.

82 82 Bai G., Nichifor M., Lopes A. and Bastos M. Thermodynamics of self assembling of hydrophobically modified cationic polysaccharides and their mixtures with oppositely charged surfactants in aqueous solution // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. –Vol. 109. –P. 21681-21689.

83 Ребиндер П.А. Избранные труд. – М.: Наука, 1978-1979. – Т. 1 и 2.

84 Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. *Коллоидная химия.* – Москва: Высш. школа, 1992. – 412 с.

- 85 Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Ленинград: Химия, 2003. – 358 с.
- 86 Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.П. Коллоидная химия, 3-е изд. – М.: Высш. Школа, 2004. – 190 с.
- 87 Липатов Ю.С. Современные теории адсорбции полимеров на твердых поверхностях // Успехи химии. – 1981. – Вып.50, № 2. – С. 355-378.
- 88 Горбаткина Ю.А., Тимофеева В.А., Зархина Т.С., Соловьева А.Б., Кедрина Н.А., Рожкова Н.Н. Адгезионные свойства композиции полипропилена с обработанным шунгитовым наполнителем // Журн. ВМС. Серия А. – 2005. – Т.47, № 10. – С. 1812-1822.
- 89 Роговин З. А., Химия целлюлозы. –М.: 1972. –С. 04-402; Целлюлоза и её производные / пер. с англ. Т. 1, –М.: 1974. –С. 35-430, 468-71. Т. 2, –С. 99-102.
- 90 Одинцова О. И. научные принципы создания и применения текстильных вспомогательных веществ на основе синтетических полиэлектролитов и ПАВ: авто реферат. канд. хим. наук. –2009. –С. 11.
- 91 Aguiar J., Carpena P., Molina-Bolivar J.A., Carnero Ruiz C. On the determination of the critical micelle concentration by the pyrene 1:3 ratio method // Journal of Colloid and Interface Science. – 2003. –Vol. 258. –P. 116-122.
- 92 Silvio R. Taffarel, Jorge Rubio. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with СТАВ // Minerals Engineering. – 2010. –Vol. 23. –P. 771-779.
- 93 Shuiyan Zhang, Qiang Lan, Qian Liu, Jian Xu, Dejun Sun. Aqueous foams stabilized by Laponite and СТАВ // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2008. –Vol. 317. –P. 406-413.
- 94 [diatomit.pf/faq/show/1/1/himicheskii-sostav-i-plotnost-diatomita/](http://diatomit.pf/faq/show/1/1/himicheskii-sostav-i-plotnost-diatomita/)
- 95 Коллоидтық химияның зертханалық жұмыстары // ред. басқ. Мұсабеков Қ.Б./ оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті. –2010. –126 б.
- 96 Santanu Paria. Wetting of PTFE surface by mixed surfactant solutions in the presence of electrolyte // Diss. Work. –2010. –P. 13.
- 97 Santanu Paria. Wetting of PTFE surface by mixed surfactant solutions in the presence of electrolyte // Diss. Work. –2010. –P. 14.
- 98 Коллоидтық химияның зертханалық жұмыстары: оқу құралы / ред. басқ. Мұсабеков Қ.Б. – Алматы: Қазақ университеті, 2010. –Б. 88-115.
- 99 Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия. –2004. – С.184
- 100 Pedersen K.H., Andersen S.I., Jensen A.D., Dam-Johansen K. Replacement of the foam index test with surface tension measurements // Cement and Concrete Research. –2007. –Vol. 37. –P. 996-1004.
- 101 Rajib Ghosh Chaudhuri, Santanu Paria. Dynamic contact angles on PTFE surface by aqueous surfactant solution in the absence and presence of electrolytes // Journal of Colloid and Interface Science. –2009. –Vol. 337. –p. 555-562.
- 102 Rosen M.J. Surfactant and Interfacial Phenomena, Wiley/Interscience, New York, –2004 (Chapter 2).

103 Segota S., Heimer S., Tezak D. New catanionic mixtures of dodecyldimethylammonium bromide/sodium dodecylbenzenesulphonate/water // Colloids Surfaces A. –2006. –Vol. 274. –P. 91-99.

104 Janczuk. B., Wojcik. W., Zdziennicka. A. Relationship between wetting of teflon by Cetyltrimethylammonium bromide solution and adsorption // J. Eur. Polymer. –1997. –Vol. 33. –p. 1093-1098.

105 Fuerstenau, D.W., Diao. J., Williams. M.C. Characterization of the wettability of solid particles by film flotation 1. Experimental investigation // Colloids Surf. –1991. –Vol. 60. –P. 127-144.

106 Kowalczyk P.M., Drzymala J. Contact angle of bubble with immersed-in-water particle of different materials // Industrial and Engineering Chemistry Research. –2011. №7(50). – P.4207-4211.

107 Евсеев В. Д. Природа эффекта Ребиндера при разрушении неорганических диэлектриков иелектрокогезионные явления // Известия вузов. Физика. – 1985. –28. № 2. – С. 29-35.

108 Ребиндер П.А., Избранные труды, Поверхностные явления в дисперстных системах, –М.: 1978. –Наука. – С. 371.

109 Turganbay S., Musabekov K.B., Aidarova S.B., Bekturganova N.E. Kumargalyeva S.Sh. Surface-modification of sulfur nanoparticles with surfactants and application in agriculture // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 785-786. –P 475-479.

110 Тұрғанбай С., Мусабеков Қ.Б., Айдарова С.Б. Жоғары дисперсті гидрофильді күкірт алу және суспензиясын тұрақтандыру// Хабаршы. ҚазҰУ, Химия сериясы. – 2011. №1(61). – С. 363-367.

111 Kasrai M., Brown J.R., Bancroft G.M., Yin Z., Tan K.H. Sulphur characterization in coal from X-ray absorption near edge spectroscopy // International Journal of Coal Geology. – 1996. – Vol. 32. –P 107- 135.

112 Турганбай С., Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б., Кумаргалиева С.Ш., Получение гидрофильной серы (фунгицидного препарата) из отходов газ- и нефтепереработки// Химический журнал Института химических наук им. А. Б. Бектурова, Серия хим. -2011. № 4(35). -С.147-154.

113 Деев И.С., Кобец Л.П., Структурообразование в наполненных терморезактивных полимерах // Колло. журн. Серия А. – 1999. – Т. 61, №5. –С. 650.

114 Ахмедов К. С. Арипов Э.А., Вирская Г.М. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. – Ташкент: Изд-во «Фан», УзССР, 1969. – С. 250.

115 Адильбекова А.О., Абилов Ж.А., Мусабеков К.Б. Комплексообразование синтетических полиэлектролитов и ионов ПАВ на границах раздела фаз // Вест. КазГУ, сер.хим. – 1996. №2. – С.210-212.

116 Anis A. Ansari, M.Kamil, Kabir-ud-Din. Interaction of Oppositely Charged Polymer–Surfactant System Based on Surface Tension Measurements // Journal of Petroleum Science Research (JPSR). –2013. –Vol. 2. Issue 1. –P. 35-40.

117 Turganbay S., S.B. Aidarova, K.B. Musabekov, Chen shengli, S.Sh Kumargalieva. Nanoparticles of sulfur as fungicidal products for agriculture// Eurasian Chemico-Technological journal. – 2012. –Vol. 14, №. 4. –P. 313-319.

118 Turganbay S., Musabekov K.B., Aidarova S.B., The new approach of colloidal sulfur obtaining// European colloid and interface society. Berlin, 201. –P. 513.

119 Инновационного пат. 75533 Способы получения высокодисперсного смачивающегося порошка коллоидной серы для борьбы с болезнями растений. Казахстан / Турганбай С., Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б., Кумаргалиева С.Ш; опуб. 2012.

120 Hossam Elden Galal Morsy Mohamed Bakr. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications // Asian Journal of Materials Science. –2010. –Vol. 2 (3). –P. 121-136.

121 Aivalioti. M., I. Vamvasakis and E. Gidarakos. BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite // J. Hazard. Mater. –2010. –Vol. 178. –P. 136-143.

## ҚОСЫМША А



УТВЕРЖДАЮ  
Начальник территориальной  
инспекции КГИ в АПК МСХ РК  
по Алматинской области  
С.К. Аханов  
«    »    2012 г.

### Акт производственной проверки пестицида (ядохимиката)

Производственная проверка препарата **Асыл күкірт, п** (сера порошок 800 г/кг), ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль – Фараби АО «Фонд науки», ТОО «Битаур» против парши и мучнистой росы на яблоне на юго-востоке Казахстана.

Мы, начальник отдела защиты растений Алматинской областной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК **Жумабаев А.Б.**,

начальник Енбекшиказахской районной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК **Сарсеков С.С.**,

глава КХ «Дихан» **Алдажарова С.М.**,

ответственный исполнитель ТОО «КазНИИ защиты и карантина растений», в лице **Копжасарова Б.К.** составили настоящий акт о том, что на землях КХ «Дихан», Енбекшиказахского района, Алматинской области проведена производственная проверка препарата **Асыл күкірт, п** (сера порошок 800 г/кг), ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль – Фараби АО «Фонд науки», ТОО «Битаур» против парши и мучнистой росы на яблоне на юго-востоке Казахстана.

Используемая аппаратура – **опрыскиватель ОВТ-1;**

Площадь опытных делянок – **1,0 га: повторность 2-х кратная;**

Кратность обработки – **двухкратная;**

По результатам проверки препарата **Асыл күкірт, п** (сера порошок 800 г/кг), рекомендуется для государственной регистрации в нормах расхода препарата **4,0-10,0 кг/га**, против мучнистой росы на яблоне методом опрыскивания в период вегетации

Отчет по итогам проверки на 5 стр. прилагается.

Начальник отдела защиты растений областной  
территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК

А.Жумабаев

Начальник Енбекшиказахской районной  
территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК

С.С. Сарсеков

Глава КХ «Дихан»

С.М. Алдажарова

Ответственный исполнитель  
ТОО «КазНИИЗиКР»

Б.К. Копжасаров





Министерство сельского хозяйства Республики Казахстан  
АО «КазАгроИнновация»  
ТОО «Казахский научно-исследовательский институт  
защиты и карантина растений»



## О Т Ч Е Т

### о результатах производственных испытаний по оценке биологической и хозяйственной эффективности пестицида Асыл күкірт против болезней яблони

1. Пестицид (торговое название), препаративная форма, страна-регистраント, действующее вещество (по ISO) назначение (фитосанитарное) Асыл күкірт (сера порошок 800г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им.Аль – Фараби АО «Фонд науки, ТОО «Битаур» против возбудителей болезней парши и мучнистой росы на яблоне
2. Место проведения испытаний – к/х «Дихан» с. Маловодное Енбекшиказахского района, Алматинской области
3. Культура, сорт, возраст насаждений, схема посадки. Яблоня, сорт Золотое превосходное, посадки 2000 года, 6 х 4 м.
4. Почва (тип, механический состав, содержание гумуса, PH). Темно-каштановые черноземы, содержание гумуса 1,7-2,0, PH 7,5-8,1.
5. Агротехника (предшественник, обработка почвы, сроки сева, норма высева, ширина междурядий, мероприятия по уходу за посевами): обрезка – санитарно – профилактическая. Междурядье - задернение, за сезон 4 - х кратный полив.
6. Вредные организмы (указать вредные объекты, против которых испытывается препарат). Парша и мучнистая роса яблони
7. Варианты опыта:
  1. Асыл күкірт – 4,0кг/га
  2. Асыл күкірт – 10,0кг/га
  3. Раек – 0,15 л/га (эталон)
  4. Раек – 0,15 л/га (эталон)
  5. Контроль (без обработки).
8. Вид опыта (полевой - производственный) площадь опытных делянок 1 га, двукратная обработка.
9. Сроки (фаза развития сельскохозяйственных культур и вредных организмов) и способы применения препарата. Первая обработка проведена в фазе развития

яблони – опадение избыточной завязи (15.05.2012г.); вторую обработку провели в фазе роста плодов (25.05.2012г).

10. *Тип опрыскивателя, норма расхода рабочей жидкости.* Опрыскиватель «ОВТ-1», расход рабочей жидкости – 1000 л/га.
11. *Особенности погодных условий текущего года (количество осадков, температура и влажность воздуха).* Данные погодных условий текущего года приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Среднемесячная температура воздуха и осадки в 2012 г. по данным метеостанции «Алмалыбак»

Месяц	Температура, °С			Осадки, мм		
	2012	среднемн.	отклонение	2012	среднемн.	отклонение
апрель	16,1	10,4	5,7	45,2	56,5	-11,3
май	18,6	16,4	2,2	68,9	61,6	7,3
июнь	21,0	21,2	-0,2	130,3	53,9	76,4
июль	25,9	24,1	1,8	8,6	26,6	18,0
август	24,7	22,1	2,6	-	21,2	-21,2

12. *Методика проведения учетов.* Учеты проводятся в соответствии с «Методическими указаниями по проведению производственных испытаний пестицидов в Республике Казахстан», Астана 2005 г.».
13. *Методика проведения учета урожая.* При сборе урожая определяли общий вес плодов на отдельных деревьях и пораженность их болезнями. Вес урожая определяли путем взвешивания всех снятых плодов с каждого учетного дерева. Поражение их болезнями устанавливали по средней пробе, отобранной для проведения анализов после окончательного сбора урожая произвольно. Взятую пробу анализировали поштучно, и определяли поражение их паршой.
14. *Биологическая и хозяйственная эффективность.* Данные приведены в таблице 2 (прилагается).
15. *Наблюдаемое побочное действие препарата* – препарат Асыл күкірт в испытанной норме не оказывал фитотоксического действия на яблоню
16. *Содержание остаточного количества препарата* – не проводилось
17. *Обсуждение результатов опыта, конкретные выводы о биологической и хозяйственной эффективности испытываемого пестицида.* Производственное испытание препарата Асыл күкірт проводили на сорте Золотое превосходное, где отмечалось высокая пораженность паршой и мучнистой росой. Распространенность парши на не обработанном участке на листьях составила 28,1 со степенью развития 10,5%, а на плодах 15,6% со степенью развития 8,3%. Как видно из таблицы 2, биологическая эффективность от применения Асыл күкірт при нормах расхода 4,0 – 10,0 кг/га против возбудителя болезни парши эффективность была низкая и составила на листьях 66,2 и 68,0%, а на плодах 67,5 и 69,8%, тогда как на эталоне на листьях было 91,4,92,3% и на плодах 91,6, 92,7%. Развитие мучнистой росы яблони, снижающей урожайность и качество плодов, достигла максимального развития во второй

Таблица 2 - Биологическая эффективность препарата Асыл күкірт против болезней яблони (сорт Золотое превосходное, к/х «Дихан» село Маловодное, Енбекшиказахского района Алматинской области, 2012 г.)

Варианты опыта	Норма расхода, кг/га	Поражение листьев паршой, %		Биологическая эффективность, %	Поражение съемных плодов паршой, %		Биологическая эффективность, %	Поражение мучнистой росой, %		Биологическая эффективность, %	Урожайность (в пересчете на ц/га)
		P	R		P	R		P	R		
Асыл күкірт	4,0	4,3	2,5	66,2	2,8	2,7	67,5	5,4	1,2	82,6	85,7
Асыл күкірт	10,0	4,1	2,3	68,0	2,3	2,5	69,8	5,0	1,0	85,5	86,3
Раек – 0,15 л/га (эталон)	4,0	1,7	0,9	91,4	4,6	0,7	91,6	6,5	1,2	82,6	86,8
Раек – 0,2 л/га (эталон)	10,0	1,0	0,8	92,3	4,4	0,6	92,7	6,0	1,1	84,0	87,0
Контроль (без обработок)	-	28,1	10,5	-	15,6	8,3	-	17,4	6,9	-	78,6

половине лета. Пораженность побегов яблони мучнистой росой на необработанном участке составила 17,4% со степенью развития болезни 6,9%. Биологическая эффективность против мучнистой росы от этого препарата достигла 82,6 и 85,5%. Обработки препаратом Асыл күкірт в насаждениях яблони против мучнистой росы дали положительные результаты, а против парши эффективность препарата была низкая.

18. *Предложения о целесообразности регистрации пестицида в испытанных нормах расхода.* По результатам проведенных производственных испытаний с учетом полученных данных по биологической эффективности препарат Асыл күкірт рекомендуется для государственной регистрации в норме расхода 4,0-10,0 кг/га против мучнистой росы на яблоне методом опрыскивания в период вегетации.

Исполнители:

Заведующий отделом защиты  
плодоовощных культур, к.б.н.

Ведущий научный сотрудник, к.с.-х.н.



Копжасаров Б.К.

Джуманова Ж.К.

## ҚОСЫМША Б

**УТВЕРЖДАЮ**  
Начальник Южно-Казахстанской  
областной территориальной инспекции  
КГИ в АПК МСХ РК  
\_\_\_\_\_ Д. Айтбай  
\_\_\_\_\_ 2012 г.

### Акт производственной проверки пестицида (ядохимиката)

Производственная проверка препарата Асыл күкірт, п (сера, порошок 800 г/кг), ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур против паутинного клеща на посевах хлопчатника.

Мы, начальник отдела защиты растений областной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК Елгонов Т.,

начальник Мактааралской районной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК Елшибаев Т.К.

Председатель ПК «Нысан» Н. Кулшибаев

ответственный исполнитель ТОО «КазНИИ защиты и карантина растений», Джумаханов Б.М составили настоящий акт о том, что на землях ПК «Нысан» проведена производственная проверка препарата Асыл күкірт, п (сера, порошок 800 г/кг), против паутинного клеща на посевах хлопчатника, на юге Казахстана.

Используемая аппаратура – опрыскиватель ОВХ-16;

Площадь опытных делянок – 1,0 га; повторность 2-х кратная;

Кратность обработки – однократная;

По результатам проведенных испытаний препарат Асыл күкірт, п рекомендуется для государственной регистрации в норме расхода 2-5 кг/га против паутинного клеща на посевах хлопчатника методом обработки в период вегетации.

Отчет по итогам проверки прилагается.

Начальник отдела защиты растений областной  
территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК

\_\_\_\_\_ Т. Елгонов

Начальник Мактааралской районной  
территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК

\_\_\_\_\_ Т.К. Елшибаев

Председатель ПК «Нысан»

\_\_\_\_\_ Н. Кулшибаев

Ответственный исполнитель  
ТОО «КазНИИЗиКР»

\_\_\_\_\_ Б. Джумаханов

« \_\_\_\_\_ »

2012

ТОО «КАЗАХСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ЗАЩИТЫ И КАРАНТИНА РАСТЕНИЙ»

Конфиденциально

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор  
ТОО «КазНИИЗиКР»  
академик НАН РК

А.О. Сагитов

2012 г.



**ОТЧЕТ**

**о результатах производственных испытаний по оценке биологической и хозяйственной эффективности препарата Асыл күкірт, п (сера, порошок 800 г/кг), ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур**

1. *Пестицид (торговое название), препаративная форма, страна – регистрант, действующее вещество (по ISO), назначение (фитосанитарное)* Асыл күкірт, п (сера, порошок 800 г/кг), ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур.

2. *Место проведения испытаний:* Производственный кооператив «Нысан», с/о. Казбек би Мактааральского района Южно-Казахстанской области.

3. *Культура, сорт, возраст насаждений, схема посадки:*

Хлопчатник, районированный сорт «Мактаарал-4005», посев пунктирный заданным числом семян без ручного прореживания, ширина междурядий 90 см, густота стояния растений – 120 тыс/га.

4. *Почва (тип, механический состав, содержание гумуса, рН):*

Тип почвы - светлый серозем, средний суглинистый по механическому составу, хлоридно-сульфатного типа засоления, содержание гумуса 0,8%, рН –6-7.

5. *Агротехника опытного участка (предшественник, обработка почвы, сроки сева, норма высева, ширина междурядий, мероприятия по уходу за посевами):* Зяблевую вспашку провели в третьей декаде декабря 2011 года на глубину 35-40 см, двухъярусным плугом ПЯ-3-35. Сразу после окончания вспашки провели планировку поля для выравнивания полей и равномерного полива, с конца февраля подготовили поле к зимнему промывному поливу, нарезали палы и временные кортовые оросители (КЗУ-03).

В третьей декаде февраля 2012 года провели промывной полив почвы от вредных солей с нормой 1500-2000 м<sup>3</sup>. Проводили боронование в 2 следа, 19.04.12 г. на глубину до 5 см (Зиг-заг ЗБТС-10).

Для подготовки поля к посеву проведено двукратное чизелование, первое чизелование вдоль будущих рядков на глубину 8-10 см, а второе поперек линии сева на глубину 14-16 см (КРУ-3.6) и боронование в один след. 20.04.12 г. Провели посев отечественного сорта хлопчатника М-4005 нормой 25 кг/га, румынской сеялкой СПС-6 на глубину 5 см, ширина междурядий – 90 см, норма высева – 25 кг/га (27.04.12 г.). В целях повышения урожайности были проведены подкормки хлопчатника азотными удобрениями (аммиачная селитра) с нормой 200 кг/га в первой декаде июня 18.06.11 г. Проведены два раза междурядные культивации, три ручные прополки сорняков (20-21 Мая, 14-15 июня, 7-8 июля), уборка урожая - вручную.

6. *Вредные организмы:* паутинный клещ – *Tetranychs urticae* Koch.,

7. *Варианты опыта:*

1. Контроль без обработки.
2. Омайт 30 % с.п. - 2,75 кг/га (эталон)
3. Асыл күкірт, п – 2,0 кг/га
4. Асыл күкірт, п – 5,0 кг/га

8. *Вид опыта (полевой – производственный) площадь опытных делянок, количество повторностей:*

Производственный, площадь опытного поля – 1 га, повторность двукратная

9. *Сроки (фаза развития культуры и вредных организмов и способы применения препарата). (сплошные, барьерные обработки, малообъемное опрыскивание и т.д.)* 12-августа обработано методом наземного опрыскивания.

10. *Тип опрыскивателя, норма расхода рабочей жидкости:*

ОВХ -16 расход рабочей жидкости из расчета 200 л/га.

11. *Особенности погодных условий вегетационного периода (количество осадков, температура и влажность воздуха):* Погодно-климатические условия 2012 года в период вегетации хлопчатника было неоднородным. Зимой осадки выпали в 1,4-2,0 раза больше нормы по сравнению с многолетним показателем, то есть в январе выпало 46,0 мм, а в феврале 65,0. Весна (март-апрель) 2012 года характеризовалась следующими особенностями: в марте средняя температура воздуха была выше по сравнению с многолетним показателем на 2,4<sup>0</sup>С, а осадки превысили норму почти в 1,5 раза – 19,9 мм. В апреле температура воздуха была ниже нормы на 1,1<sup>0</sup>С, а количество выпавших осадков превысило норму более чем в 1,8 раза. В мае температура и осадки были чуть ниже нормы 0,2<sup>0</sup>С и 1 мм, соответственно. В июне температура воздуха была выше нормы на 1,6<sup>0</sup>, в июле, августе – выше на 1,6; 2,1<sup>0</sup>С. В июне осадки превысили среднемноголетнюю норму на 11,7 мм, в июле ниже нормы на 1 мм, в августе, сентябре осадков не было. Таким образом, весенний период

характеризовался недобором тепла и обилием осадков, превысивших норму в 1,8 раза (таблица 1).

Таблица 1 – Агроклиматические показатели метеостанции Мактаарал, 2012г.

Месяцы	Среднемноголетние значения		В год испытаний	
	Осадки, мм	Температура воздуха, °С	Осадки, мм	Температура воздуха, °С
I	32,0	-2,9	26	1,5
II	32,0	0,6	95	2,5
III	48,0	7,1	58	9,7
IV	39,0	14,5	21	17,8
V	21,0	20,6	12	22,5
VI	6,0	24,3	3	26,9
VII	2,0	26,6	0	28,9
VIII	2,0	24,1	0	27,9
IX	3,0	18,3	1	21,9
X	15,0	11,8	14	16,5

В целом погодные условия текущего года отличаются относительно сухим летом в сравнении со среднемноголетними показателями. В апреле месяце в среднем выпало всего лишь 21,0 мм. осадков, когда как среднемноголетние осадки этого месяца составляют 39 мм. А в мае месяце в среднем выпало 12 мм. осадков, то есть в два раза меньше нормы.

12. *Методика проведения учетов вредных организмов:*

Учеты проводились согласно «Методических указаний по проведению регистрационных испытаний инсектицидов, акарицидов, биопрепаратов и феромонов в растениеводстве».- Алматы-Акмола, 1997 и «Методических указаний по проведению производственных испытаний пестицидов (ядохимикатов) в Республике Казахстан», Астана 2005.

13. *Методика проведения учетов урожая:*

Учеты урожая хлопка-сырца проведены вручную с каждого варианта.

14. *Биологическая и хозяйственная эффективность (привести в виде таблиц).* Данные приведены в таблицах 2-3.

15. *Наблюдаемое побочное действие пестицида, в том числе на нецелевые объекты (указать виды), отметить влияние на кожу, органы дыхания работающих с препаратом, другие отрицательные эффекты (если отмечены):* Отрицательного влияния Асыл күкірт, п на растения хлопчатника и на людей работающих с препаратом не наблюдалось.

16. *Содержание остаточных количеств испытываемого препарата в сельскохозяйственной и продукции и объектах окружающей среды (если изучалась).* - не проводилась.

17. *Обсуждение результатов опыта, конкретные выводы о биологической и хозяйственной эффективности испытываемого пестицида:*



Полевые испытания препарата Асыл күкірт, п. (сера, порошок 800 г/кг), на посевах хлопчатника против паутинного клеща в нормах расходов 2,0 и 5,0 кг/га показали высокие результаты. Биологическая эффективность Асыл күкірт, п. (сера, порошок 800 г/кг), против паутинного клеща на 7-е сутки составила 76,9-80,0%. На 14 сутки отмечено небольшое снижение по эффективности препарата - 70,0-73,2% соответственно. Эталонный препарат Омайт 30 % с.п. в норме расхода 2,75 кг/га показал эффективность на 7-е сутки 77,8%, а на 14 сутки – 71,4%, по сравнению с испытуемым препаратом Асыл күкірт, п. (сера, порошок 800 г/кг).

Применение препарата Асыл күкірт, п. (сера, порошок 800 г/кг), в нормах расхода 2,0 и 5,0 кг/га против паутинного клеща хлопчатника позволило сохранить урожай хлопка-сырца 2,9 - 3,4 ц/га, по сравнению с контрольным вариантом без обработки посевов (Таблица 2).

Таблица 2 - Биологическая и хозяйственная эффективность препарата Асыл күкірт, п. (сера, порошок 800 г/кг), против паутинного клеща на хлопчатнике

Варианты	Численность клещей на 1 растении, особей				Снижение численности (%), на день учета			Урожай хлопка-сырца, ц/га	Прибавка урожая, ц/га
	До обработки	3	7	14	3	7	14		
Контроль без обработки	17,0	19,0	22,5	28,0	-	-	-	25,7	-
Омайт 30 % с.п - 5кг/га (эталон)	16,5	7,5	5,0	8,0	60,5	77,8	71,4	28,8	3,1
Асыл күкірт, п. - 2,0 кг/га	17,1	7,7	5,2	8,4	59,5	76,9	70,0	28,6	2,9
Асыл күкірт, п. - 5,0 кг/га	17,0	7,0	4,5	7,5	63,1	80,0	73,2	29,1	3,4

Таким образом, установлено что, Асыл күкірт, п. при нормах расхода 2,0 кг/га по биологической и хозяйственной эффективности уступает, а при норме 5,0 кг/га превосходит эталон - Омайт 30 % с.п, 2,75 кг/га.

18. Предложения о целесообразности регистрации пестицида в испытанных нормах расхода или о продолжении регистрационных или производственных испытаний с целью их уточнения, а также по

## ҚОСЫМША В

«УТВЕРЖДАЮ»

С. К. Аханов  
Алматинской областной  
территориальной инспекции Комитета  
государственной инспекции  
в агропромышленном комплексе МСХ РК

С. К. Аханов  
2012 г

### Акт производственной проверки пестицида (ядохимиката)

Производственная проверка фунгицида **Асыл күкірт, п.**(сера, порошок 800 г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур» против мучнистой росы на посевах арбуза.

Мы, начальник отдела защиты растений Алматинской областной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК **Жумабаев А. Б.**; начальник районной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК Карасайского района **Идрисов Б. К.**; генеральный директор ТОО «КазНИИ картофелеводства и овощеводства» **Айтбаев Т. Е.**, ответственные исполнители ТОО «КазНИИ защиты и карантина растений» в лице ведущего научного сотрудника **Джаймурзиной А. А.**; старшего научного сотрудника **Есжанова Т. К.** составили настоящий акт в том, что на полях ТОО «КазНИИКО» Карасайского района Алматинской области проведена производственная проверка фунгицида **Асыл күкірт, п.**(сера, порошок 800 г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур» против мучнистой росы на посевах арбуза.

Используемая аппаратура - ранцевый моторный опрыскиватель «Solo 450».

Площадь опытных делянок 0,5 га, повторность 2-х кратная.

Кратность обработки – трёхкратная.

По результатам проверки фунгицид **Асыл күкірт, п.** (сера, порошок 800 г/кг) рекомендуется для государственной регистрации в норме расхода **3-4 кг/га** против мучнистой росы на посевах арбуза, методом сплошной обработки в период вегетации.

Отчет по итогам производственной проверки на 4 стр. прилагается.

Начальник отдела защиты растений Алматинской  
областной территориальной инспекции Комитета  
государственной инспекций АПК МСХ РК

А. Б. Жумабаев

Начальник территориальной инспекции  
КГИ в АПК МСХ РК Карасайского района

Б. К. Идрисов

Генеральный директор ТОО «КазНИИКО»  
АО «КазАгроИнновация» МСХ РК

Т. Е. Айтбаев

Ответственные исполнители:  
Ведущий научный сотрудник

А. А. Джаймурзина

Старший научный сотрудник

Т. К. Есжанов

« 10 » октября 2012 г.

Конфиденциально



## ОТЧЕТ

о результатах производственных испытаний по оценке биологической и хозяйственной эффективности фунгицида Асыл күкірт, п.(сера, порошок 800 г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур», против мучнистой росы, антракноза и аскохитоза на посевах арбуза

1. *Пестицид (торговое название), препаративная форма, страна – регистрант, действующее вещество (по JSO), назначение (фитосанитарное):* Асыл күкірт, п.(сера, порошок 800 г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур», против мучнистой росы, антракноза и аскохитоза на посевах арбуза.

2. *Место проведения испытаний:* Алматинская обл., Карасайский район, с. Кайнар экспериментальное поле КазНИИ картофелеводства и овощеводства.

3. *Культура, сорт, возраст насаждений, схема посадки:* арбуз, сорт Междуреченский, схема посадки 350x70x70 см.

4. *Почва (тип, механический состав, содержание гумуса, рН):* темно-каштановая, среднесуглинистая, содержание гумуса 3,0 – 3,5%, рН 7,0.

5. *Агротехника (предшественник, обработка почвы, сроки сева, норма высева, ширина междурядий, мероприятия по уходу за посевами):* предшественник – картофель, вспашка на 20-22 см, предпосевная культивация. Посев семян произведен вручную 17 мая, норма высева семян - 2,5 кг/га, глубина заделки семян 3 -5 см. Ширина междурядий 3,5 м. Произведен пятикратный полив по бороздам.

6. *Вредные организмы:* мучнистая роса (*Erysiphe cichoracearum* DC. f. *cucurbitacearum* Pot., *Sphaerotheca fuliginea* Poll. f. *cucurbitae* Jacz.), антракноз (*Colletotrichum orbiculare* (Berk. Et Mont), аскохитоз арбуза (*Ascochyta melonis* Pot.).

7. *Варианты опыта.* Контроль (без обработки)

Байлетон, 25% с.п. - 0,36 кг/га (эталон)

Асыл күкірт, п. – 3,0 кг/га (3 обработки)

Асыл күкірт, п. – 4,0 кг/га (3 обработки)

8. Вид опыта, площадь опытных делянок, повторность: полевой - производственный, площадь делянок – 0,5 га, повторность 2-х кратная.

9. Сроки и способы применения препаратов (фаза развития с/х культур): 31 - июля при появлении первых симптомов болезни на листьях (формирования плода), методом сплошной обработки.

10. Тип опрыскивателя, норма расхода рабочей жидкости: ранцевый моторный опрыскиватель «Solo 450» (производства Германия), расход рабочей жидкости 120 л/га.

11. Особенности погодных условий текущего года (количество осадков, температура и влажность воздуха): особенности погодных условий текущего года представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Метеоданные за вегетационный период 2012 г. (КазНИИКО)

Показатели	Сроки (декады, годы)	Месяцы						Сред. за вег.
		апрель	май	июнь	июль	август	сентябрь	
$t^0, ^0C$	I	13,7	17,8	23,03	25,9	23,9	19,4	20,62
	II	17,5	18,9	21,93	21,5	24,6	17,6	20,34
	III	15,5	19,14	25,57	23,8	21,8	13,5	19,88
	Ср.мес.	15,57	18,6	23,51	23,7	23,4	16,7	20,3
	Ср.многолет.	9,2	14,5	18,8	21,5	20,9	17,6	17,1
Относительная влажность, %	I	70,4	68,0	49,2	50,6	51,5	57,8	57,92
	II	43,4	56,0	50,6	60,9	46,4	56,1	52,23
	III	55,5	51,6	55,6	49,5	54,1	63,1	54,9
	Ср.мес.	56,4	58,53	51,8	53,67	50,7	59,0	55,0
	Ср.многолет.	66,3	61	55	49,2	47,6	57	55
Осадки, мм	I	4,8	15	23,6	13,5	-	1,0	57,9
	II	-	24,5	-	9,5	-	1,5	35,5
	III	21,5	2,7	1,1	11,1	0,5	14,0	50,9
	Сумма	26,3	42,2	24,7	34,1	0,5	16,5	144,3
	Ср.многолет.	90,6	81,2	57,7	21,8	17,5	23,1	288
$t^0, ^0C$	2011	14,64	15,7	20,95	24,06	24,9	18,5	19,87
	2012	15,57	18,6	23,51	23,7	23,4	16,7	20,3
Относительная влажность, %	2011	75,3	71,4	59	44	63,5	71,3	64,08
	2012	75,3	58,53	51,8	53,67	50,7	59	55,0
Осадки, мм	2011	62	76,1	47	39,3	29,5	35	288,9
	2012	26,3	42,2	24,7	34,1	0,5	16,5	144,3

12. Методика проведения учетов вредных организмов: учет пораженности растений арбуза мучнистой росой, антракнозом и аскохитозом проводился до и после обработок согласно с «Методические указания по проведению

производственных испытаний пестицидов (ядохимикатов) в Республике Казахстан» Астана, 2005 г.

13. *Методика проведения учета урожая:* учет урожая проведен при каждом сборе. Определялся вес со всей площади делянки.

14. *Биологическая и хозяйственная эффективность:* результаты биологической и хозяйственной эффективности фунгицида Асыл күкірт, п. против мучнистой росы, антракноза и аскохитоза на посевах арбуза представлены в таблицах 2,3,4.

15. *Наблюдаемые побочные действия пестицида:* отрицательного влияния испытуемого препарата на растения арбуза не отмечено.

16. *Содержание остаточных количеств препарата:* исследования не проводились.

Таблица 2 - Биологическая эффективность фунгицида Асыл күкірт, п. против мучнистой росы на посевах арбуза (Алматинская область, Карасайский район, с. Кайнар, экспериментальное поле КазНИИКО, 2012 г.)

Варианты опыта	Степень поражения листьев,%				Биологическая эффективность, (%)
	до обработки	после обработки			
	мучнистой росой	первой мучнистой росой	второй мучнистой росой	третьей мучнистой росой	мучнистая роса
Контроль – (без обработки)	4,7	7,3	21,8	38,3	-
Байлетон, 25% с.п. - 0,36 кг/га (эталон)	3,6	1,5	2,3	7,1	81,5
Асыл күкірт, п. – 3,0 кг/га	3,3	2,8	4,8	9,9	74,1
Асыл күкірт, п. – 4,0 кг/га	3,8	2,2	4,2	9,3	75,7

Таблица 3 - Биологическая эффективность фунгицида Асыл күкірт, п. против антракноза и аскохитоза на посевах арбуза (Алматинская область, Карасайский район, с. Кайнар, экспериментальное поле КазНИИКО, 2012 г.)

Варианты опыта	Степень поражения листьев,%								Биологическая эффективность, (%)	
	до обработки		после обработки							
	антракнозом	аскохитозом	первой		второй		третьей		антракноз	аскохитоз
Контроль – (без обработки)	2,8	1,5	антракнозом	аскохитозом	антракнозом	аскохитозом	антракнозом	аскохитозом	-	-
Асыл күкірт, п. – 3,0 кг/га	2,2	1,2	3,8	2,4	8,2	4,6	16,2	6,9	25,6	28,8
Асыл күкірт, п. – 4,0 кг/га	2,5	1,3	3,3	2,1	7,6	4,3	15,8	6,7	27,5	30,9

Таблица 4 – Хозяйственная эффективность фунгицида Асыл күкірт, п. и его влияние на урожай арбуза, КазНИИКО, 2012 г.

Варианты опыта	Урожай, кг с делянки по повторностям			Урожай, ц/га
	I	II	сумма	
Контроль (без обработки)	9472	8658	18130	181,3
Байлетон, 25% с.п. – 0,36 кг/га (эталон)	9996	10844	20840	208,4
Асыл күкірт, п. – 3,0 кг/га	10322	9288	19610	196,1
Асыл күкірт, п. – 4,0 кг/га	9536	10424	19960	199,6

17. *Обсуждение результатов опыта, конкретные выводы о биологической и хозяйственной эффективности испытываемого пестицида:* анализ результатов производственной проверки (таблица 2) показал, что фунгицид Асыл күкірт, п. при опрыскивании в норме расхода 3,0 и 4,0 кг/га снижает поражение арбуза мучнистой росой. Биологическая эффективность его составила против мучнистой росы 74,1 и 75,7% соответственно, а в эталоне 81,5%. Против антракноза и аскохитоза он не эффективен. Прибавка урожая (таблица 3) по отношению к контролю составила 14,8 и 18,3 ц/га соответственно.

18. *Предложения о целесообразности регистрации пестицида в испытанных нормах расхода или о продолжении регистрационных или производственных испытаний с целью их уточнения, а также по регламентам применения рекомендуемого к регистрации препарата:* на основании результатов производственной проверки по биологической эффективности препарат Асыл күкірт, п. рекомендуется для регистрации и включения в «Справочник пестицидов (ядохимикатов), разрешенных к применению на территории Республики Казахстан» против мучнистой росы на посевах арбуза, в норме расхода 3,0 и 4,0 кг/га при трёхкратной обработке.

Исполнители работы:

Ведущий научный сотрудник  
отдела плодоовощных культур,  
кандидат биологических наук

А. А. Джаймурзина

Старший научный сотрудник  
отдела плодоовощных культур,  
кандидат с/х наук

Т. К. Есжанов

# ҚОСЫМША Ғ

«УТВЕРЖДАЮ»



Начальник Алматинской областной  
территориальной инспекции Комитета  
государственной инспекции  
в агропромышленном комплексе МСХ РК

С. К. Аханов  
2012 г

## Акт производственной проверки пестицида (ядохимиката)

Производственная проверка фунгицида **Асыл күкірт**, п.(сера, порошок 800 г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур» против мучнистой росы на посевах дыни.

Мы, начальник отдела защиты растений Алматинской областной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК **Жумабаев А. Б.**; начальник районной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК Карасайского района **Идрисов Б. К.**; генеральный директор ТОО «КазНИИ картофелеводства и овощеводства» **Айтбаев Т. Е.**, ответственные исполнители ТОО «КазНИИ защиты и карантина растений» в лице ведущего научного сотрудника **Джаймурзиной А. А.**; старшего научного сотрудника **Есжанова Т. К.** составили настоящий акт в том, что на полях ТОО «КазНИИКО» Карасайского района Алматинской области проведена производственная проверка фунгицида **Асыл күкірт**, п.(сера, порошок 800 г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур» против мучнистой росы на посевах дыни.

Используемая аппаратура - ранцевый моторный опрыскиватель «Solo 450».

Площадь опытных делянок 0,5 га, повторность 2-х кратная.

Кратность обработки – трёхкратная.

По результатам проверки фунгицид **Асыл күкірт**, п. (сера, порошок 800 г/кг) рекомендуется для государственной регистрации в норме расхода **3-4 кг/га** против мучнистой росы на посевах дыни, методом сплошной обработки в период вегетации.

Отчет по итогам производственной проверки на 4 стр. прилагается.

Начальник отдела защиты растений Алматинской  
областной территориальной инспекции Комитета  
государственной инспекций АПК МСХ РК

А. Б. Жумабаев

Начальник территориальной инспекции  
КГИ в АПК МСХ РК Карасайского района



Б. К. Идрисов

Генеральный директор ТОО «КазНИИКО»  
АО «КазАгроИнновация» МСХ РК

Т. Е. Айтбаев

Ответственные исполнители:  
Ведущий научный сотрудник

А. А. Джаймурина

Старший научный сотрудник



Т. К. Есжанов

« 10 » сентябрь 2012 г.

Конфиденциально



«**С Т В Е Р Ж Д А Ю**»  
Директор ТОО «КазНИИЗ и КР»  
д.с.н., проф., академик НАН РК  
*А.О. Сагитов*  
\_\_\_\_\_ 2012 г.

## ОТЧЕТ

о результатах производственных испытаний по оценке биологической и хозяйственной эффективности фунгицида Асыл күкірт, п.(сера, порошок 800 г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур», против мучнистой росы, антракноза и аскохитоза на посевах дыни

1. *Пестицид (торговое название), препаративная форма, страна – регистрант, действующее вещество (по JSO), назначение (фитосанитарное):* Асыл күкірт, п.(сера, порошок 800 г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур», против мучнистой росы, антракноза и аскохитоза на посевах дыни.

2. *Место проведения испытаний:* Алматинская обл., Карасайский район, с. Кайнар экспериментальное поле КазНИИ картофелеводства и овощеводства.

3. *Культура, сорт, возраст насаждений, схема посадки:* дыня, сорт Таисия, схема посадки 280x70x70 см.

4. *Почва (тип, механический состав, содержание гумуса, рН):* темно-каштановая, среднесуглинистая, содержание гумуса 3,0 – 3,5% , рН 7,0.

5. *Агротехника (предшественник, обработка почвы, сроки сева, норма высева, ширина междурядий, мероприятия по уходу за посевами):* предшественник – картофель, вспашка на 20-22 см, предпосевная культивация. Посев семян произведен вручную 17 мая, норма высева семян - 2,5 кг/га, глубина заделки семян 3 -5 см. Ширина междурядий 2,8 м. Произведен пятикратный полив по бороздам.

6. *Вредные организмы:* мучнистая роса (*Erysiphe cichoracearum* DC. F. *cucurbitacearum* Pot., *Sphaerotheca fuliginea* Poll. F. *cucurbitae* Jacz.), антракноз (*Colletotrichum orbiculare* (Berk. Et Mont), аскохитоз дыни (*Ascochyta melonis* Pot.).

7. *Варианты опыта.* Контроль (без обработки)

Байлетон, 25% с.п. - 0,36 кг/га (эталон)

Асыл күкірт, п. – 3,0 кг/га (3 обработки)

Асыл күкірт, п. – 4,0 кг/га (3 обработки)



8. Вид опыта, площадь опытных делянок, повторность: полевой - производственный, площадь делянок – 0,5 га, повторность 2-х кратная.

9. Сроки и способы применения препаратов (фаза развития с/х культур): 31 - июля при появлении первых симптомов болезни на листьях (формирования плода), методом сплошной обработки.

10. Тип опрыскивателя, норма расхода рабочей жидкости: ранцевый моторный опрыскиватель «Solo 450» (производства Германия), расход рабочей жидкости 120 л/га.

11. Особенности погодных условий текущего года (количество осадков, температура и влажность воздуха): особенности погодных условий текущего года представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Метеоданные за вегетационный период 2012г (КазНИИКО)

Показатели	Сроки (декады, годы)	Месяцы						Сред. за вег.
		апрель	май	июнь	июль	август	сентябрь	
t <sup>0</sup> , °C	I	13,7	17,8	23,03	25,9	23,9	19,4	20,62
	II	17,5	18,9	21,93	21,5	24,6	17,6	20,34
	III	15,5	19,14	25,57	23,8	21,8	13,5	19,88
	Ср.мес	15,57	18,6	23,51	23,7	23,4	16,7	20,3
	Ср.многолет.	9,2	14,5	18,8	21,5	20,9	17,6	17,1
Относительная влажность, %	I	70,4	68,0	49,2	50,6	51,5	57,8	57,92
	II	43,4	56,0	50,6	60,9	46,4	56,1	52,23
	III	55,5	51,6	55,6	49,5	54,1	63,1	54,9
	Ср.мес.	56,4	58,53	51,8	53,67	50,7	59,0	55,0
	Ср.многолет.	66,3	61	55	49,2	47,6	57	55
Осадки, мм	I	4,8	15	23,6	13,5	-	1,0	57,9
	II	-	24,5	-	9,5	-	1,5	35,5
	III	21,5	2,7	1,1	11,1	0,5	14,0	50,9
	Сумма	26,3	42,2	24,7	34,1	0,5	16,5	144,3
	Ср.многолет.	90,6	81,2	57,7	21,8	17,5	23,1	288
t <sup>0</sup> , °C	2011	14,64	15,7	20,95	24,06	24,9	18,5	19,87
	2012	15,57	18,6	23,51	23,7	23,4	16,7	20,3
Относительная влажность, %	2011	75,3	71,4	59	44	63,5	71,3	64,08
	2012	75,3	58,53	51,8	53,67	50,7	59	55,0
Осадки, мм	2011	62	76,1	47	39,3	29,5	35	288,9
	2012	26,3	42,2	24,7	34,1	0,5	16,5	144,3

12. Методика проведения учетов вредных организмов: учет пораженности растений дыни мучнистой росой, антракнозом и аскохитозом, проводился до и после обработок согласно с «Методические указания по проведению производственных испытаний пестицидов (ядохимикатов) в Республике Казахстан» Астана, 2005 г.

13. *Методика проведения учета урожая:* учет урожая проведен при каждом сборе. Определялся вес со всей площади делянки.

14. *Биологическая и хозяйственная эффективность:* результаты биологической и хозяйственной эффективности фунгицида Асыл күкірт, п. против мучнистой росы, антракноза и аскохитоза на посевах дыни представлены в таблицах 2,3,4.

15. *Наблюдаемые побочные действия пестицида:* отрицательного влияния испытуемого препарата на растения дыни не отмечено.

16. *Содержание остаточных количеств препарата:* исследования не проводились.

Таблица 2 - Биологическая эффективность фунгицида Асыл күкірт, п. против мучнистой росы на посевах дыни (Алматинская область, Карасайский район, с. Кайнар, экспериментальное поле КазНИИКО, 2012 г.)

Варианты опыта	Степень поражения листьев,%				Биологическая эффективность, %)
	до обработки	после обработки			
		мучнистой росой	первой мучнистой росой	второй мучнистой росой	третьей мучнистой росой
Контроль – (без обработки)	5,2	9,4	38,5	56,4	-
Байлетон, 25% с.п. - 0,36 кг/га (эталон)	4,6	2,6	6,7	11,2	80,3
Асыл күкірт, п. – 3,0 кг/га	4,2	3,6	9,2	14,2	74,8
Асыл күкірт, п. – 4,0 кг/га	5,4	3,3	7,7	13,6	75,8

Таблица 3 - Биологическая эффективность фунгицида Асыл күкірт, п. против антракноза и аскохитоза посевах дыни (Алматинская область, Карасайский район, с. Кайнар, экспериментальное поле КазНИИКО, 2012 г.)

Варианты опыта	Степень поражения листьев,%								Биологическая эффективность, (%)	
	до обработки		после обработки							
	антракнозом	аскохитозом	первой		второй		третьей		антракноз	аскохитоз
			антракнозом	аскохитозом	антракнозом	аскохитозом	антракнозом	аскохитозом		
Контроль – (без обработки)	4,5	1,2	9,2	4,4	22,4	6,8	37,5	11,7	-	-
Асыл күкірт, п. – 3,0 кг/га	4,2	1,4	6,8	3,6	16,8	4,3	27,2	8,8	27,9	24,8
Асыл күкірт, п. – 4,0 кг/га	3,6	1,3	6,4	3,3	15,1	3,8	26,3	8,5	29,4	27,3

Таблица 3 – Хозяйственная эффективность фунгицида Асыл күкірт, п. и его влияние на урожай дыни, КазНИИКО, 2012 г.

Варианты опыта	Урожай, кг с делянки по повторностям			Урожай, ц/га
	I	II	сумма	
Контроль (без обработки)	10015	9235	19250	192,5
Байлетон, 25% с.п. – 0,36 кг/га (эталон)	11216	10414	21630	216,3
Асыл күкірт, п. – 3,0 кг/га	10867	10083	20950	209,5
Асыл күкірт, п. – 4,0 кг/га	10185	10975	21160	211,6

17. *Обсуждение результатов опыта, конкретные выводы о биологической и хозяйственной эффективности испытываемого пестицида:* анализ результатов производственной проверки (таблица 2) показал, что фунгицид Асыл күкірт, п. при опрыскивании в норме расхода 3,0 и 4,0 кг/га снижает поражение дыни мучнистой росой. Биологическая эффективность его составила против мучнистой росы 74,8 и 75,8% соответственно, а в эталоне 80,3%. Против антракноза и аскохитоза он не эффективен. Прибавка урожая (таблица 3) по отношению к контролю составила 17,0 и 19,1 ц/га соответственно.

18. *Предложения о целесообразности регистрации пестицида в испытанных нормах расхода или о продолжении регистрационных или производственных испытаний с целью их уточнения, а также по регламентам применения рекомендуемого к регистрации препарата:* на основании результатов производственной проверки по биологической эффективности препарат Асыл күкірт, п. рекомендуется для регистрации и включения в «Справочник пестицидов (ядохимикатов), разрешенных к применению на территории Республики Казахстан» против мучнистой росы на посевах дыни, в норме расхода 3,0 и 4,0 кг/га при трёхкратной обработке.

Исполнители работы:

Ведущий научный сотрудник  
отдела плодоовощных культур,  
кандидат биологических наук



А. А. Джаймурзина

Старший научный сотрудник  
отдела плодоовощных культур,  
кандидат с/х наук

Т. К. Есжанов

## ҚОСЫМША Д



### Акт производственной проверки пестицида (ядохимиката)

Производственная проверка препарата **Асыл күкірт, п** (сера порошок 800 г/кг), ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль – Фараби АО «Фонд науки», ТОО «Битаур» **против клещей на винограде на юго-востоке Казахстана.**

Мы, начальник отдела защиты растений Алматинской областной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК **Жумабаев А.Б.**,

начальник Енбекшиказахской районной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК **Сарсеков С.С.**,

глава КХ «Лабузова» **Лабузов В.М.**,

ответственный исполнитель **ТОО «КазНИИ защиты и карантина растений»**, в лице **Копжасарова Б.К.** составили настоящий акт о том, что на землях КХ «Лабузова», Енбекшиказахского района, Алматинской области проведена производственная проверка препарата **Асыл күкірт, п** (сера порошок 800г/кг), ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им Аль – Фараби АО «Фонд науки», ТОО «Битаур» **против клещей на винограде на юго-востоке Казахстана.**

Используемая аппаратура – **опрыскиватель ОН-400;**

Площадь опытных делянок – **0,5 га; повторность 2-х кратная;**

Кратность обработки – **двухкратная;**

По результатам проверки препарат **Асыл күкірт, п** (сера порошок 800г/кг), рекомендуется для государственной регистрации в нормах расхода препарата **3,0-4,0 кг/га, против клещей на винограде методом опрыскивания в период вегетации**

Отчет по итогам проверки на 4 стр. прилагается.

Начальник отдела защиты растений областной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК

А.Б. Жумабаев

Начальник Енбекшиказахской районной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК

С.С. Сарсеков

Глава КХ «Лабузова»

В.М. Лабузов

Ответственный исполнитель  
ТОО «КазНИИЗиКР»


Б.К. Копжасаров

« 13 » сентября 2012 г



Министерство сельского хозяйства Республики Казахстан  
АО «КазАгроИнновация»  
ТОО «Казахский научно-исследовательский институт  
защиты и карантина растений»

«УТВЕРЖДАЮ»  
Директор ТОО «КазНИИЗиКР»  
д.б.н., проф., академик НАН РК  
А.О. Сагитов  
« 13 » 10 2012 г.



## О Т Ч Е Т

### о результатах производственных испытаний по оценке биологической и хозяйственной эффективности пестицида Асыл күкірт, и. против клещей на винограде

1. Пестицид (торговое название), препаративная форма, страна-регистраント, действующее вещество (noISO) назначение (фитосанитарное) Асыл күкірт (сера порошок 800г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им.Аль – Фараби АО «Фонд науки, ТОО «Битаур» против клещей на винограде.

2. Место проведения испытаний – КХ «Лабузова» Енбекшиказахского района Алматинской области.

3. Культура, сорт, возраст насаждений, схема посадки. Виноград, сорт - Ркацители, возраст насаждений - 10 лет, схема посадки – 2,0 – 1,5м.

4. Почва (тип, механический состав, содержание гумуса, PH). Темно-каштановые черноземы, содержание гумуса 2,5,-3,0, PH 7,5-8,3.

5. Агротехника (предшественник, обработка почвы, сроки сева, норма высева, ширина междурядий, мероприятия по уходу за посевами): Культивация междурядий, 6 полива в течение вегетации, ручная чеканка

6. Вредные организмы (указать вредные объекты, против которых испытывается препарат). Клещи на винограде

7. Варианты опыта:
1. Асыл күкірт, и – 3,0 кг/га
  2. Асыл күкірт, и – 4,0 кг/га
  3. Омайт, 30% с.п. – 1,6 кг/га (эталон)
  4. Омайт, 30% с.п. – 2,0 кг/га (эталон)
  5. Контроль (без обработки).

8. Вид опыта (полевой - производственный) площадь опытных делянок 0,5 га, двукратная обработка.

9. Сроки (фаза развития сельскохозяйственных культур и вредных организмов) и способы применения препарата. Первая обработка проведена в конце цветения (15.06.2012г.). Вторая обработка проведена 15.07.2012г.

10. Тип опрыскивателя, норма расхода рабочей жидкости. Опрыскиватель «ОН-400», расход рабочей жидкости – 400 л/га.

11. Особенности погодных условий текущего года (количество осадков, температура и влажность воздуха). Данные погодных условий текущего года приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Среднемесячная температура воздуха и осадки в 2012 г. по данным метеостанции «Алматыбак»

Месяц	Температура, °С			Осадки, мм		
	2012	среднезн.	отклонение	2012	среднезн.	отклонение
апрель	16,1	10,4	5,7	45,2	56,5	-11,3
май	18,6	16,4	2,2	68,9	61,6	7,3
июнь	21,0	21,2	-0,2	130,3	53,9	76,4
июль	25,9	24,1	1,8	8,6	26,6	18,0
август	24,7	22,1	2,6	-	21,2	-21,2

12. Методика проведения учетов. Учеты проводятся в соответствии с «Методическими указаниями по проведению производственных испытаний пестицидов в Республике Казахстан», Астана 2005 г.».

13. Методика проведения учета урожая. При сборе урожая определяли количественные и качественные показатели, заключающиеся в определении среднего веса всех гроздей, снятых с 5 модельных кустов на каждой повторности по каждому варианту и степени поражения их болезнями

14. Биологическая и хозяйственная эффективность. Данные приведены в таблице 2.

15. Наблюдаемое побочное действие препарата - Асыл күкірт в испытанной норме не оказывал фитотоксического действия на растение

16. Содержание остаточного количества препарата – не проводилось

17. Обсуждение результатов опыта, конкретные выводы о биологической и хозяйственной эффективности испытываемого пестицида. Анализ результатов испытания препарата Асыл күкірт п. с нормой расхода 3,0-4,0 л/га показал следующую эффективность против садового паутинного клеща на яблоне. Так, биологическая эффективность при норме 3,0 кг/га, на третий день учета составила 69,9%, на седьмой день 76,5%, и на четырнадцатый день 66,4%. При норме расхода 4,0 кг/га препарат Асыл күкірт п. на третий день учета 81,4%, на седьмой день 82,6%, и на четырнадцатый день 74,5%. В эталоне эффективность была высокой.

18. Предложения о целесообразности регистрации пестицида в испытанных нормах расхода. По результатам проведенных производственных испытаний

Таблица 2 Биологическая эффективность препарата Асыл күкірт, п. 3,0 кг/га и 4 кг/га против клещей на яблоне Алматинская область, Енбекшиказахский район, КХ «Лабузова», 2012 г.

Варианты опыта	Повторность	Численность клещей на один лист				Снижение численности, % на день учета		
		до обработки	на день учета			3	7	14
			3	7	14			
Асыл күкірт, п – 3,0 кг/га	I	6,7	1,4	1,0	1,9	76,5	74,1	64,6
	II	4,8	1,1	0,8	1,8	83,6	78,9	67,8
	среднее	5,8	1,2	0,9	1,8	69,9	76,5	66,4
Асыл күкірт, п – 4,0 кг/га	I	6,4	0,6	0,3	0,8	82,4	82,7	74,8
	II	6,9	0,7	0,4	0,9	80,6	81,9	74,2
	среднее	6,7	0,7	0,3	0,8	81,4	82,6	74,5
Омайт, 30% с.п. – 1,6 кг/га (эталон)	I	7,0	1,3	1,0	1,8	75,2	82,4	67,6
	II	7,2	1,0	1,2	1,9	83,4	85,6	67,4
	среднее	7,1	1,1	1,1	1,9	79,3	87,4	67,3
Омайт, 30% с.п. – 2,0 кг/га (эталон)	I	8,0	0,9	0,5	0,9	88,3	98,3	87,4
	II	7,7	0,7	0,4	1,0	90,6	97,9	84,2
	среднее	7,8	0,8	0,4	0,9	89,9	98,1	85,8
Контроль (без обработки)	I	8,1	8,4	13,3	15,1	-	-	-
	II	6,9	7,4	11,4	12,8	-	-	-
	среднее	7,0	7,9	12,4	13,9	-	-	-

с учетом полученных данных по биологической эффективности препарат Асыл күкірт, рекомендуется для государственной регистрации в норме расхода 3,0-4,0 кг/га против клещей на винограде методом опрыскивания в период вегетации.

Исполнители:

Заведующий отделом защиты  
плодоовощных культур, к.б.н.



Копжасаров Б.К.

Ведущий научный сотрудник, к.с.-х.н.

Джуманова Ж.К.



## ҚОСЫМША Е



УТВЕРЖДАЮ  
Начальник территориальной  
инспекции КГИ в АПК МСХ РК  
по Алматинской области  
\_\_\_\_\_ С.К. Аханов  
« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2012 г.

### Акт производственной проверки пестицида (ядохимиката)

Производственная проверка препарата **Асыл күкірт, п** (сера порошок 800 г/кг), ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль – Фараби АО «Фонд науки», ТОО «Битаур» **против оидиума на винограде на юго-востоке Казахстана.**

Мы, начальник отдела защиты растений Алматинской областной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК **Жумабаев А.Б.**,

начальник Енбекшиказахской районной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК **Сарсеков С.С.**,

глава КХ «Лабузова» **Лабузов В.М.**,

ответственный исполнитель **ТОО «КазНИИ защиты и карантина растений»**, в лице **Копжасарова Б.К.** составили настоящий акт о том, что на землях КХ «Лабузова», Енбекшиказахского района, Алматинской области проведена производственная проверка препарата **Асыл күкірт, п** (сера порошок 800г/кг), ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль – Фараби АО «Фонд науки», ТОО «Битаур» против оидиума на винограде на юго-востоке Казахстана.

Используемая аппаратура – **опрыскиватель ОН-400;**

Площадь опытных делянок – **0,5 га; повторность 2-х кратная;**

Кратность обработки – **двухкратная;**

По результатам проверки препарат **Асыл күкірт, п** (сера порошок 800г/кг), рекомендуется для государственной регистрации в нормах расхода препарата **6,0-9,0 кг/га, против оидиума на винограде методом опрыскивания в период вегетации**

Отчет по итогам проверки на 4 стр. прилагается.

Начальник отдела защиты растений областной  
территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК

А.Б. Жумабаев

Начальник Енбекшиказахской районной  
территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК

С.С. Сарсеков

Глава КХ «Лабузова»

В.М. Лабузов

Ответственный исполнитель  
ТОО «КазНИИЗиКР»

Б.К. Копжасаров

« 13 » сентября 2012 г

Министерство сельского хозяйства Республики Казахстан  
АО «КазАгроИнновация»  
ТОО «Казахский научно-исследовательский институт  
защиты и карантин растений»

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ТОО «КазНИИЗиКР»  
д.б.н., проф., академик НАН РК  
*А.О. Сагитов*  
« 13 » 10 2012 г.



## О Т Ч Е Т

### о результатах производственных испытаний по оценке биологической и хозяйственной эффективности пестицида Асыл күкірт, п. против оидиума винограда

1. Пестицид (торговое название), препаративная форма, страна-регистрант, действующее вещество (по ISO) назначение (фитосанитарное) Асыл күкірт (сера порошок 800г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им.Аль – Фараби АО «Фонд науки, ТОО «Битаур» против оидиума на винограде.

2. Место проведения испытаний – КХ «Лабузова» Енбекшиказахского района Алматинской области.

3. Культура, сорт, возраст насаждений, схема посадки. Виноград, сорт - Ркацители, возраст насаждений - 10 лет, схема посадки – 2,0 – 1,5м.

4. Почва (тип, механический состав, содержание гумуса, РН). Темно-каштановые черноземы, содержание гумуса 2,5,-3,0, РН 7,5-8,3.

5. Агротехника (предшественник, обработка почвы, сроки сева, норма высева, ширина междурядий, мероприятия по уходу за посевами): Культивация междурядий, 6 полива в течение вегетации, ручная чеканка

6. Вредные организмы (указать вредные объекты, против которых испытывается препарат). Оидиум

7. Варианты опыта:
1. Асыл күкірт, п – 6,0 кг/га
  2. Асыл күкірт, п – 9,0 кг/га
  3. Мистик, к.э. – 0,5 л/га (эталон)
  4. Контроль (без обработки).

8. Вид опыта (полевой - производственный) площадь опытных делянок 0,5 га, двукратная обработка.

9. Сроки (фаза развития сельскохозяйственных культур и вредных организмов) и способы применения препарата. Первая обработка проведена в

конце цветения (18. 06.2012г.) при проявлении симптомов оидиума. Вторая обработка проведена 2.07.2012г при поражении гроздей винограда.

10. *Тип опрыскивателя, норма расхода рабочей жидкости.* Опрыскиватель «ОН-400», расход рабочей жидкости – 400 л/га.

11. *Особенности погодных условий текущего года (количество осадков, температура и влажность воздуха).* Данные погодных условий текущего года приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Среднемесячная температура воздуха и осадки в 2012 г. по данным метеостанции «Алмалыбак»

Месяц	Температура, °С			Осадки, мм		
	2012	среднемн.	отклонение	2012	среднемн.	отклонение
апрель	16,1	10,4	5,7	45,2	56,5	-11,3
май	18,6	16,4	2,2	68,9	61,6	7,3
июнь	21,0	21,2	-0,2	130,3	53,9	76,4
июль	25,9	24,1	1,8	8,6	26,6	18,0
август	24,7	22,1	2,6	-	21,2	-21,2

12. *Методика проведения учетов.* Учеты проводятся в соответствии с «Методическими указаниями по проведению производственных испытаний пестицидов в Республике Казахстан», Астана 2005 г.».

13. *Методика проведения учета урожая.* При сборе урожая определяли количественные и качественные показатели, заключающиеся в определении среднего веса всех гроздей, снятых с 5 модельных кустов на каждой повторности по каждому варианту и степени поражения их болезнями

14. *Биологическая и хозяйственная эффективность.* Данные приведены в таблице 2.

15. *Наблюдаемое побочное действие препарата* - Асыл күкірт в испытанной норме не оказывал фитотоксического действия на растение

16. *Содержание остаточного количества препарата* – не проводилось

17. *Обсуждение результатов опыта, конкретные выводы о биологической и хозяйственной эффективности испытываемого пестицида.* В текущем году первое проявление симптомов оидиума на опытном участке наблюдали на листьях винограда в середине июня. Распространенность болезни на необработанном участке на листьях и ягодах составила 12,3 и 13,9%, со степенью развития болезни 5,8 и 6,7%. Биологическая эффективность на листьях и гроздьях болезни оидиума составила 89,5,91,4% и 88,0,89,5% соответственно. В результате учета урожая установлена разница по вариантам опыта. На обработанных участках препаратом Асыл күкірт урожайность была выше контроля на 15,5ц/га. Результаты производственных испытаний фунгицида Асыл күкірт показали, что препарат обеспечивает эффективную защиту винограда от оидиума.

18. *Предложения о целесообразности регистрации пестицида в испытанных нормах расхода.* По результатам проведенных производственных испытаний

Таблица 2- Биологическая эффективность препарата Асыл күкірт против оидиума винограда (сорт Ркацители, к/х «Лабузова», Енбекшиказахского района Алматинской области, 2012 г.)

Варианты опыта	Норма расхода, кг/га	Поражение листьев оидиумом, %		Биологическая эффективность, %	Поражение гроздей оидиумом, %		Биологическая эффективность, %	Урожайность (в пересчете на ц/га)
		P	R		P	R		
Асыл күкірт	6,0	2,3	0,6	89,5	1,2	0,8	88,0	85,8
Асыл күкірт	9,0	2,1	0,5	91,4	1,0	0,7	89,5	86,2
Мистик, к.э. (эталон)	0,5	2,5	0,7	87,9	1,2	0,9	86,6	85,6
Контроль (без обработок)	-	12,3	5,8		13,9	6,7	-	70,7

препарат Асыл күкірт, рекомендується для державної реєстрації в нормі расхода 6,0 – 9,0 кг/га проти оидіума на винограді методом опрыскування в період вегетації.

Исполнители:

Заведуючий відділом захисту  
плодоовощних культур, к.б.н.

Ведущий научний співробітник, к.с.-х.н.



Копжасаров Б.К.

Джуманова Ж.К.

## ҚОСЫМША И

«УТВЕРЖДАЮ»  
Начальник Алматинской областной  
территориальной инспекции Комитета  
государственной инспекции  
в агропромышленном комплексе МСХ РК



С. К. Аханов  
2012 г.

### Акт производственной проверки пестицида (ядохимиката)

Производственная проверка фунгицида **Асыл күкірт, п.**(сера, порошок 800 г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур» против мучнистой росы на посадках томата открытого грунта.

Мы, начальник отдела защиты растений Алматинской областной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК **Жумабаев А. Б.**; начальник районной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК Карасайского района **Идрисов Б. К.**; генеральный директор ТОО «КазНИИ картофелеводства и овощеводства» **Айтбаев Т. Е.**, ответственные исполнители ТОО «КазНИИ защиты и карантина растений» в лице ведущего научного сотрудника **Джаймурзиной А. А.**; старшего научного сотрудника **Есжанова Т. К.** составили настоящий акт в том, что на полях ТОО «КазНИИКО» Карасайского района Алматинской области проведена производственная проверка фунгицида **Асыл күкірт, п.**(сера, порошок 800 г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур» против мучнистой росы на посадках томата открытого грунта.

Используемая аппаратура - ранцевый моторный опрыскиватель «Solo 450».

Площадь опытных делянок 0,5 га, повторность 2-х кратная.

Кратность обработки – трёхкратная.

Результаты проверки фунгицид **Асыл күкірт, п.** (сера, порошок 800 г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур» рекомендуется для государственной регистрации в норме расхода **2-3 кг/га** против мучнистой росы на посадках томата открытого грунта.

Отчет по итогам производственной проверки на 4 стр. прилагается.

Начальник отдела защиты растений Алматинской  
областной территориальной инспекции Комитета  
государственной инспекций АПК МСХ РК

  
А. Б. Жумабаев

Начальник территориальной инспекции  
КГИ в АПК МСХ РК Карасайского района

  
Б. К. Идрисов

Генеральный директор ТОО «КазНИИКО»  
АО «КазАгроИнновация» МСХ РК

  
Т. Е. Айтбаев

Ответственные исполнители:  
Ведущий научный сотрудник

  
А. А. Джаймурзина

Старший научный сотрудник

  
Т. К. Есжанов

« 10 » \_\_\_\_\_ 2012 г.

Министерство сельского хозяйства Республики Казахстан  
ТОО «Казахский научно-исследовательский институт защиты и  
карантина растений» (ТОО «КазНИИЗ и КР»)

Конфиденциально

«УТВЕРЖДАЮ»



Директор ТОО «КазНИИЗ и КР»  
Қ.Б.Н. проф., академик НАН РК  
А.О. Сагитов  
10 2012 г.

ОТЧЕТ

о результатах производственных испытаний по оценке биологической и хозяйственной эффективности фунгицида Асыл күкірт, п.(сера, порошок 800 г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур», против мучнистой росы, фитофтороза, макроспориоза и альтернариоза на посадках томата открытого грунта

1. *Пестицид (торговое название), препаративная форма, страна – регистрант, действующее вещество (по JSO), назначение (фитосанитарное):* Асыл күкірт, п.(сера, порошок 800 г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур», против мучнистой росы, фитофтороза, макроспориоза и альтернариоза на посадках томата открытого грунта.

2. *Место проведения испытаний:* Алматинская обл., Карасайский район, с. Кайнар экспериментальное поле КазНИИ картофелеводства и овощеводства.

3. *Культура, сорт, возраст насаждений, схема посадки:* томат, сорт Лучезарный, схема посадки 70 x 35 см.

4. *Почва (тип, механический состав, содержание гумуса, рН):* темно-каштановая, среднесуглинистая, содержание гумуса 3,0 – 3,5% , рН 7,0.

5. *Агротехника (предшественник, обработка почвы, сроки сева, норма высева, ширина междурядий, мероприятия по уходу за посевами):* предшественник – люцерна, отвальная вспашка на глубину 20-22 см, посадка рассады томата произведена 23 мая, норма высадки – 2500 шт. рассады на 1 га, ширина междурядий - 0,7 м, проведены междурядные культивации, прополки, поливы.

6. *Вредные организмы:* мучнистая роса (*Erysiphe cichoracearum D. C.*), фитофтороз (*Phytophthora infestans d. By.*) и альтернариоз томата (*Alternaria solani Ell. et Mart.*)

7. *Варианты опыта:* Контроль (без обработки)

Байлетон, 25% с.п. – 0,36 кг/га (эталон)

Ридомил голд МЦ 68, в.д.г. - 2,5 кг/га (эталон)

Асыл күкірт, п. – 2,0 кг/га (3 обработки)

Асыл күкірт, п. – 3,0 кг/га (3 обработки)

8. Вид опыта, площадь опытных делянок, повторность: полевой – производственный, площадь делянок – 0,5 га повторность 2-х кратная.

9. Сроки и способы применения препаратов (фаза развития с/х культур): 31 – июля при появлении первых симптомов болезни на листьях (бутанизация), методом сплошной обработки.

10. Тип опрыскивателя, норма расхода рабочей жидкости: ранцевый моторный опрыскиватель «Solo 450» (производства Германия), расход рабочей жидкости 500 л/га.

11. Особенности погодных условий текущего года (количество осадков, температура и влажность воздуха): особенности погодных условий текущего года представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Метеоданные за вегетационный период 2012г (КазНИИКО)

Показатели	Сроки (декады, годы)	Месяцы						Сред.за вег.
		апрель	май	июнь	июль	август	сентябрь	
t <sup>0</sup> , °C	1	13,7	17,8	23,03	25,9	23,9	19,4	20,62
	11	17,5	18,9	21,93	21,5	24,6	17,6	20,34
	111	15,5	19,14	25,57	23,8	21,8	13,5	19,88
	Ср.мес	15,57	18,6	23,51	23,7	23,4	16,7	20,3
	Ср.многолет.	9,2	14,5	18,8	21,5	20,9	17,6	17,1
Относительная влажность, %	1	70,4	68,0	49,2	50,6	51,5	57,8	57,92
	11	43,4	56,0	50,6	60,9	46,4	56,1	52,23
	111	55,5	51,6	55,6	49,5	54,1	63,1	54,9
	Ср.мес.	56,4	58,53	51,8	53,67	50,7	59,0	55,0
	Ср.многолет.	66,3	61	55	49,2	47,6	57	55
Осадки, мм	1	4,8	15	23,6	13,5	-	1,0	57,9
	11	-	24,5	-	9,5	-	1,5	35,5
	111	21,5	2,7	1,1	11,1	0,5	14,0	50,9
	Сумма	26,3	42,2	24,7	34,1	0,5	16,5	144,3
	Ср.многолет.	90,6	81,2	57,7	21,8	17,5	23,1	288
t <sup>0</sup> , °C	2011	14,64	15,7	20,95	24,06	24,9	18,5	19,87
	2012	15,57	18,6	23,51	23,7	23,4	16,7	20,3
Относительная влажность, %	2011	75,3	71,4	59	44	63,5	71,3	64,08
	2012	75,3	58,53	51,8	53,67	50,7	59	55,0
Осадки, мм	2011	62	76,1	47	39,3	29,5	35	288,9
	2012	26,3	42,2	24,7	34,1	0,5	16,5	144,3

12. Методика проведения учетов вредных организмов: учет пораженности растений томата мучнистой росой, фитофторозом, макроспориозом и альтернариозом на посадках томата открытого грунта проводился до и после



обработок согласно с «Методические указания по проведению производственных испытаний пестицидов (ядохимикатов) в Республике Казахстан» Астана, 2005 г.

13. *Методика проведения учета урожая:* учет урожая проведен при каждом сборе. Определялся вес со всей площади делянки.

14. *Биологическая и хозяйственная эффективность:* результаты биологической и хозяйственной эффективности фунгицида Асыл күкірт, п. против мучнистой росы, фитофтороза, макроспориоза и альтернариоза на посадках томата представлены в таблицах 2,3,4.

15. *Наблюдаемые побочные действия пестицида:* отрицательного влияния испытуемого препарата на растения томата не отмечено.

16. *Содержание остаточных количеств препарата:* исследования не проводились.

Таблица 2 - Биологическая эффективность фунгицида Асыл күкірт, п. против мучнистой росы на посадках томата (Алматинская область, Карасайский район, с. Кайнар, экспериментальное поле КазНИИКО, 2012 г.)

Варианты опыта	Степень поражения листьев,%				Биологическая эффективность, (%)
	до обработки	после обработки			
		первой	второй	третьей	
Контроль (без обработки)	3,2	6,2	11,8	17,8	-
Байлетон, 25% с.п. – 0,36 кг/га (эталон)	2,2	1,1	2,3	3,5	80,3
Асыл күкірт, п. – 2,0 кг/га	2,8	3,8	4,9	5,3	70,2
Асыл күкірт, п. – 3,0 кг/га	2,5	3,3	6,4	4,7	79,6

Таблица 3 - Биологическая эффективность фунгицида Асыл күкірт, п. против фитофтороза и альтернариоза на посадках томата (Алматинская область, Карасайский район, с. Кайнар, экспериментальное поле КазНИИКО, 2012 г.)

Варианты опыта	Степень поражения листьев,%								Биологическая эффективность, (%)	
	до обработки		после обработки							
	фитофтороз	альтернариоз	первой		второй		третьей		фитофтороз	альтернариоз
			фитофтороз	альтернариоз	фитофтороз	альтернариоз	фитофтороз	альтернариоз		
Контроль – (без обработки)	2,8	5,6	4,1	17,3	6,5	36,6	9,4	58,8	-	-
Ридомил голд МЦ 68, в.д.г. - 2,5 кг/га (эталон)	2,4	4,8	2,3	8,5	3,2	11,2	3,6	16,5	61,7	71,9
Асыл күкірт, п. – 2,0 кг/га	2,6	4,7	3,6	15,2	6,1	30,8	8,8	50,1	13,7	14,7
Асыл күкірт, п. – 3,0 кг/га	2,6	4,3	3,5	14,8	6,1	30,3	7,9	49,5	15,9	15,8



## ҚОСЫМША К

«УТВЕРЖДАЮ»

Начальник Алматинской областной  
территориальной инспекции Комитета  
государственной инспекции  
в агропромышленном комплексе МСХ РК



  
С. К. Аханов  
2012 г

### Акт производственной проверки пестицида (ядохимиката)

Производственная проверка фунгицида **Асыл күкірт, п.**(сера, порошок 800 г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур» против мучнистой росы на томате защищённого грунта.

Мы, начальник отдела защиты растений Алматинской областной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК **Жумабаев А. Б.**; начальник районной территориальной инспекции КГИ в АПК МСХ РК Карасайского района **Идрисов Б. К.**; генеральный директор ТОО «КазНИИ картофелеводства и овощеводства» **Айтбаев Т. Е.**, ответственные исполнители ТОО «КазНИИ защиты и карантина растений» в лице ведущего научного сотрудника **Джаймурзиной А. А.**; старшего научного сотрудника **Есжанова Т. К.** составили настоящий акт в том, что на полях ТОО «КазНИИКО» Карасайского района Алматинской области проведена производственная проверка фунгицида **Асыл күкірт, п.**(сера, порошок 800 г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур» против мучнистой росы, на томате защищённого грунта.

Используемая аппаратура - ранцевый моторный опрыскиватель «Solo 450».

Площадь опытных делянок 60 м<sup>2</sup>, повторность 2-х кратная.

Кратность обработки – трехкратная.

По результатам проверки фунгицид **Асыл күкірт, п.** (сера, порошок 800 г/кг) рекомендуется для государственной регистрации в норме расхода **2-3 кг/га** против мучнистой росы на томате защищённого грунта методом сплошной обработки в период вегетации.

Отчет по итогам производственной проверки на 3 стр. прилагается.

Начальник отдела защиты растений Алматинской  
областной территориальной инспекции Комитета  
государственной инспекций АПК МСХ РК



**А. Б. Жумабаев**

Начальник территориальной инспекции  
КГИ в АПК МСХ РК Карасайского района



  
**Б. К. Идрисов**

Генеральный директор ТОО «КазНИИКО»  
АО «КазАгроИнновация» МСХ РК

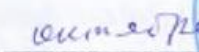
  
**Т. Е. Айтбаев**

Ответственные исполнители:  
Ведущий научный сотрудник

  
**А. А. Джаймурзина**

Старший научный сотрудник

  
**Т. К. Есжанов**

« 10 »  2012 г.

Министерство сельского хозяйства Республики Казахстан  
ТОО «Казахский научно-исследовательский институт защиты и  
карантина растений» (ТОО «КазНИИЗ и КР»)

Конфиденциально



«УТВЕРЖДАЮ»  
Директор ТОО «КазНИИЗ и КР»  
Д.С.Н., проф., академик НАН РК  
\_\_\_\_\_ - А.О. Сагитов  
\_\_\_\_\_ 2012 г.

### ОТЧЕТ

о результатах производственных испытаний по оценке биологической и хозяйственной эффективности фунгицида Асыл күкірт, п.(сера, порошок 800 г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур», против мучнистой росы, фитофтороза, макроспориоза и альтернариоза на томате защищенного грунта

1. *Пестицид (торговое название), препаративная форма, страна – регистрант, действующее вещество (по JSO), назначение (фитосанитарное):* Асыл күкірт, п.(сера, порошок 800 г/кг) ДГП ЦФХ МИА РГП КазНУ им. Аль-Фараби, АО «Фонд науки», ТОО «Битаур», против мучнистой росы, фитофтороза, макроспориоза и альтернариоза на томате защищенного грунта
2. *Место проведения испытаний:* Алматинская обл., Карасайский район, с. Кайнар, теплица КазНИИ картофелеводства и овощеводства.
3. *Культура, сорт, возраст насаждений, схема посадки:* томат, гибрид АО F<sub>1</sub>, схема посадки 125 x 20 см.
4. *Почва (тип, механический состав, содержание гумуса, pH):* Искусственный субстрат.
5. *Агротехника (предшественник, обработка почвы, сроки сева, норма высева, ширина междурядий, мероприятия по уходу за посевами):* Агротехника, принятая при выращивании томата в защищенном грунте на искусственном субстрате, поливы.
6. *Вредные организмы:* мучнистая роса (*Erysiphe cichoracearum* D. C.), фитофтороз (*Phytophthora infestans* d. By.), макроспориоз (*Macrosporium solani* Ell. et Mart), альтернариоз (*Alternaria solani* Ell. et Mart.)
7. *Варианты опыта.* Контроль (без обработки)  
Байлетон, 25% с.п.–0,36 кг/га (эталон)  
Асыл күкірт, п. – 2,0 кг/га (3 обработки)  
Асыл күкірт, п. – 3,0 кг/га (3 обработки)

8. Вид опыта, площадь опытных делянок, повторность: тепличный - производственный, площадь делянок – 60 м<sup>2</sup>, повторность 2-х кратная.

9. Сроки и способы применения препаратов (фаза развития с/х культур): 5 - сентября при появлении первых симптомов болезни на листьях (бутанизация), методом сплошной обработки.

10. Тип опрыскивателя, норма расхода рабочей жидкости: ранцевый моторный опрыскиватель «Solo 450» (производства Германия), расход рабочей жидкости 500 л/га.

11. Особенности погодных условий текущего года (количество осадков, температура и влажность воздуха): Температура 27-30<sup>0</sup>, влажность 70-80%.

12. Методика проведения учетов вредных организмов: учет пораженности растений томата мучнистой росой фитоспороозом, макроспориозом и альтернариоз проводился до и после обработок согласно с «Методические указания по проведению производственных испытаний пестицидов (ядохимикатов) в Республике Казахстан» Астана, 2005 г.

13. Методика проведения учета урожая: учет урожая проведен при каждом сборе. Определялся вес со всей площади делянки.

14. Биологическая и хозяйственная эффективность: результаты биологической и хозяйственной эффективности фунгицида Асыл күкірт, п. против мучнистой росы представлены в таблицах 2,3,4.

15. Наблюдаемые побочные действия пестицида: отрицательного влияния испытуемого препарата на растения томата не отмечено.

16. Содержание остаточных количеств препарата: исследования не проводились.

Таблица 2 - Биологическая эффективность фунгицида Асыл күкірт, п. против мучнистой росы на томате защищенного грунта (Алматинская область, Карасайский район, с. Кайнар, теплица КазНИИ картофелеводства и овощеводства, 2012 г.)

Варианты опыта	Степень поражения листьев,%				Биологическая эффективность, (%)
	до обработки	после обработки			
	мучнистой росой	первой мучнистой росой	второй мучнистой росой	третьей мучнистой росой	мучнистая роса
Контроль – (без обработки)	2,4	6,8	15,3	28,5	-
Байлетон, 25% с.п. – 0,36 кг/га (эталон)	2,1	0,8	2,6	5,3	81,4
Асыл күкірт, п. – 2,0 кг/га	3,2	1,6	4,2	8,4	70,5
Асыл күкірт, п. – 3,0 кг/га	1,8	1,2	3,8	7,8	72,9

Таблица 3 - Биологическая эффективность фунгицида Асыл күкірт, п. против фитофтороза и альтернариоза на томате защищенного грунта (Алматинская область, Карасайский район, с. Кайнар, теплица КазНИИ картофелеводства и овощеводства, 2012 г.)

Варианты опыта	Степень поражения листьев,%								Биологическая эффективность, (%)	
	до обработки		после обработки							
	фитофторозом	альтернариозом	первой		второй		третьей		фитофтороз	альтернариоз
			фитофторозом	альтернариозом	фитофторозом	альтернариозом	фитофторозом	альтернариозом		
Контроль – (без обработки)	2,4	4,7	4,3	10,8	7,1	28,2	10,8	43,4	-	-
Байлетон, 25% с.п. – 0,36 кг/га (эталон)	1,8	4,4	2,4	5,6	3,7	10,8	4,6	15,8	57,4	63,5
Асыл күкірт, п. – 2,0 кг/га	2,2	5,2	3,5	8,3	6,2	26,6	8,7	38,2	19,4	11,9
Асыл күкірт, п. – 3,0 кг/га	2,2	4,6	3,2	8,1	6,1	26,4	8,5	37,6	21,2	13,4

Таблица 4 – Хозяйственная эффективность фунгицида Асыл күкірт, п. и его влияние на урожай томата, КазНИИКО, 2012 г.

Варианты опыта	Урожай, кг с м <sup>2</sup> делянки по повторностям			Урожай, кг. с м <sup>2</sup>
	I	II	сумма	
Контроль (без обработки)	14,2	12,2	26,4	13,2
Байлетон, 25% с.п. – 0,36 кг/га (эталон)	16,5	15,7	32,2	14,1
Асыл күкірт, п. – 2,0 кг/га	14,1	13,1	27,2	13,6
Асыл күкірт, п. – 3,0 кг/га	14,8	13,6	28,4	13,8

17. *Обсуждение результатов опыта, конкретные выводы о биологической и хозяйственной эффективности испытываемого пестицида:* анализ результатов производственной проверки фунгицида Асыл күкірт, п. (таблица 2) показал, что при опрыскивании в норме расхода 2,0 – 3,0 кг/га снижает поражение томата мучнистой росой. Биологическая эффективность его составила 70,5% и 72,9% соответственно, а в эталоне 81,4%. Против фитофтороза и альтернариоза он не эффективен, а макроспориоз в условиях этого года не проявился. Прибавка урожая по отношению к контролю составила 0,4-0,6 кг/м<sup>2</sup> соответственно.

18. *Предложения о целесообразности регистрации пестицида в испытанных нормах расхода или о продолжении регистрационных или производственных испытаний с целью их уточнения, а также по регламентам применения рекомендуемого к регистрации препарата:* на основании результатов

производственной проверки по биологической эффективности, препарат Асыл күкірт, п. рекомендуется для регистрации и включения в «Справочник пестицидов (ядохимикатов), разрешенных к применению на территории Республики Казахстан» против мучнистой росы на томате в защищенном грунте в норме расхода 2,0 – 3,0 кг/га при трёхкратной обработке.

Исполнители работы:

Ведущий научный сотрудник  
отдела плодоовощных культур,  
кандидат биологических наук



А. А. Джаймурзина

Старший научный сотрудник  
отдела плодоовощных культур,  
кандидат с/х наук

Т. К. Есжанов