

6D060600 – Химия мамандығы бойынша философия докторы (PhD)
дәрежесін алуға арналған диссертацияға
АҢДАТПА

Құрманғажы Гүлнархан

Магниттік саздардың сорбциялық қасиеттері

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс бентонит, опока және вермикулит саздары негізінде магниттік композиттер алуға және олардың адсорбциялық қабілеттерін анықтауға арналған. Саз минералдарының магниттік композиттер түзу механизмі анықталып, магнетит нанобөлшектерінің алюмосиликаттар құрылымына енуі заманауи физика-химиялық әдістермен көрсетілген.

Оңтайлы саз композиттері полиакрил қышқылымен тұрақтандырылып, полимердің адсорбцияға әсері қарастырылды. Синтезделген саз-магнетит композиттерінің сорбциялық қабілеттері казкаин, тетрациклин, метилен көгі және мыс (II) иондары арқылы бағаланды. Адсорбцияның нәтижелері Ленгмюр және Фрейндлих модельдері арқылы өңделіп, адсорбция параметрлері анықталды. Сонымен бірге адсорбция үрдістерінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлері анықталды.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Қазіргі заманда наноөлшемді бөлшектер алу әдістері олардың негізінде өндірістің әртүрлі салаларында және медицинада қолдану үшін қажетті қасиеттерге ие жаңа материалдар алуға мүмкіндік береді. Наноөлшемді сорбенттердің қатарына магнетит (Fe_3O_4) нанобөлшектері де жатады, олардың дисперстілігі мен меншікті ауданының жоғарылығы бұл заттарды теңдесі жоқ сорбенттер ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. Магнетит нанобөлшектерінің құрылымын және қозғалысын сыртқы магнит өрісі арқылы реттеуге болады, сол себепті олардың қолданыс аймағы өте кең. Магниттік бөлшектер дәрілік заттардың ыңғайлы тасымалдағыштары бола алады, олардың негізгі артықшылығы - магниттік өріс арқылы дәрілік затты қажетті орында ұстау және бағыттау мүмкіндігі болып табылады. Осыған орай олар қатерлі ісік ауруын емдеуде үлкен қызығушылыққа ие. Бірақ бұндай жүйелерді медицинада қолдану үшін құрылымы мен қасиеттерін егжей-тегжейлі зерттеу қажет.

Магнетитті синтездеу әдістері қарапайым және қолжетімді, сол себепті магниттік сорбенттер саны жыл сайын артып келеді. Бірақ жеке магнетитті органикалық және бейорганикалық заттардың адсорбциясында қолдануға кейбір шектеулердің болуы оларды медицинада және өндірісте пайдалануға қиындықтар туғызады. Бұдан әртүрлі заттардың әмбебап тасымалдағышы бола алатын магниттік композиттерді синтездеу мәселесі айқындалып отыр. Магнетиттің ағзадағы қан айналымында агрегаттану мүмкіндігі өте жоғары болғандықтан оларды саздар немесе полиэлектролиттермен өңдеу өте маңызды.

Магниттік композитті сорбенттер алу мәселесін шешудің тиімді жолы магнетитті отырғызуға қаңқа болатын арзан және табиғи саз материалдарын таңдау болып табылады. Қазақстанда саз минералдарының көптеген кен орындары бар. Шығыс–Қазақстан облысындағы Таған кен орнының бентонит саздары, Оңтүстік Қазақстандағы Қыңырақ кен орнының опокалары және Құлантау кенінің вермикулит саздары магнетит тасушылары ретінде қолданыла алады. Бұл силикаттық минералдар микрокеуекті, сорбциялық сыйымдылықтары мен ионалмасу қасиеттері өте жоғары. Ионалмасу қасиеттерді Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ және H^+ катиондары қамтамасыз етеді, олардың ішінде Na^+ , K^+ мен H^+ катиондары жоғары белсенділікке ие. Ал ағзамен үйлесімдікті қаматамасыз ететін бұл жүйелердің ұтымдылығы – бетінің лиофилддігі. Сондықтан Қазақстан саздарының құрылымында магниттік нанобөлшектер синтездеу арқылы композиттік сорбенттер алу өзекті мәселе болып табылады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты - саз минералдарының магниттік композиттерін алу, оларды тұрақтандыру және адсорбциялық қабілеттерін анықтау.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі **міндеттерді** орындау қажет:

1. Бентонит, опока және вермикулит қабатаралық кеңістіктігіне магнетит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4) нанобөлшектерін синтездеу және олардың құрамындағы магнетиттің оңтайлы мөлшерін табу;

2. Саз-магнетит композиттерінде магнетит нанобөлшектерінің силикаттық минералдармен өзара әрекеттесу механизмін анықтау;

3. Синтезделген магниттік композиттерді химиялық құрамы, фазалық күйі, бөлшектерінің өлшемдері, беттік заряды және магниттік қасиеттері бойынша сипаттау;

4. Саз–магнетит композиттерінің адсорбциялық қабілеттерін бағалау және адсорбциялық үрдісті оңтайландыру.

Зерттеу нысандары: Магнетит бөлшектері, бентонит, опока және вермикулит негізінде алынған магниттік композиттер.

Зерттеу пәні. Магнетит пен саздар негізінде жаңа композиттердің синтезі және олардың бетінде жүретін адсорбциялық үрдістер.

Зерттеу әдістері. Рентгендифракциялық анализ, рентген-флюоресценттік анализ, ИҚ–спектроскопия, УК-спектрофотометрия, электрондық микроскопия (ТЭМ, СЭМ), вибрациялық магнетометрия, динамикалық сәуле шашырауы (Z-сайзер), БЭТ әдісі.

Зерттеудің деректанулық базасы және материалдары магнетит және саз-магнетит композиттерінің синтезделуі және олардың қолданылу саласы бойынша, сонымен қатар аталмыш зерттеу жұмысына қатысты өзге де жаратылыстану саласы бойынша 176 әдебиет көздерін құрайды.

Ғылыми жаңалығы

- Силикаттық минералдар: бентонит, опока және вермикулит қатарында магниттік наноккомпозиттер синтезделіп, олардың құрамындағы магнетит үлесі бастапқы саздардың құрамындағы Fe үлесіне тәуелділігі анықталды;

- Саз-магнетит нанобөлшектерінің магниттік қасиеттері минералдардың Fe_3O_4 -пен қаныққан жағдайда: БМК мен ОМК-де 32 %, ал ВМК-де 40 % магнетит үлесінде пайда болатындығы көрсетілді;

- Саз-магнетит композиті түзілу нәтижесінде бентонит өлшемінің кішірейіп, ал опока және вермикулит бөлшектерінің өсуі композиттер түзілу барысында Na^+ және Fe^{3+} иондарының алмасуы, саз минералдарының эксфолиациясы және ұсақ магнетит бөлшектері мен дисперстелген саз парақшаларының гетерокоагуляция үрдістерімен негізделді;

- Бентонит, опока және вермикулиттің магниттік композиттерінің бетінде казкаин, тетрациклин дәрілік заттарының, метилен көгі бояуының және $Cu(II)$ иондарының адсорбциясы саз минералдарының SiO^- топтары бойынша жүреді, сонымен қатар тетрациклиннің адсорбциясында Fe^{3+} иондары бойынша комплекс түзу механизмі, ал метилен көгінің адсорбциясында силикат топтарымен Н-байланыстар түзу орын алады, ал магнетит бөлшектері жүйеге магниттік қасиет береді;

- Саз-магнетит композиттерін полиакрил қышқылымен тұрақтандыру олардың адсорбциялық қабілеттерін жоғарылататындығы анықталды;

- Адсорбциялық үрдістердің бентонит пен опоканың магниттік композиттерінде эндотермиялық, ал вермикулиттің композиттерінде экзотермиялық екендігі көрсетілді және бұл айырмашылық вермикулиттің химиялық құрамы мен құрылымындағы ерекшеліктермен негізделді.

Диссертацияда алынған нәтижелердің теориялық маңыздылығы: Жұмыста алынған нәтижелер қасиеті алдын-ала берілген жаңа композиттер синтездеуге негіз болады. Ал адсорбциялық үрдістердің термодинамикалық және кинетикалық параметрлері бойынша алынған нәтижелер магниттік және саз минералдардың, олардың композиттерінің адсорбциялық қасиеттері туралы мәліметтерді толықтырады. Сол себепті оқу-әдістемелік құралдар ретінде қолданылуы мүмкін.

Зерттеу нәтижелерінің практикалық маңыздылығы

Жұмыстың нәтижелерінің практикалық маңыздылығы жоғары адсорбциялық сыйымдылыққа ие магниттік саз композиттерін синтездеу және олардың қасиеттерін реттеу болып табылады. Практикалық қолданылу мүмкіндігі жылжу траекториясы магниттік өріс арқылы реттелетін дәрілік заттардың тасымалдағыштарын және өндірістің қалдық суларын бояулардан, ауыр метал иондарынан тазалайтын жоғары эффективті сорбенттер алуға және оларды сипаттауға негізделген. Аталмыш сорбенттер химиялық анализде, фармацевтикада, азық-түлік өндірісінде, қоршаған ортаны қорғау саласында қолданыс табуы мүмкін. Сонымен қатар саз-магнетит композиттерін алу мен қолданудың экономикалық ұтымдылығы шикізаттардың қолжетімділігінде.

Қорғауға шығарылатын негізгі ережелер:

- Саздардың пакетаралық кеңістігінде магнетит нанобөлшектерін синтездеу олардың агрегаттану нәтижесінде саздардың эксфолиациясына апарды;

- Бентонит, опока және вермикулиттің магниттік композиттерінің түзілуінде саз минералдарының $\equiv \text{SiO}$ - топтары мен магнетиттің FeO^+ топтарының электростатикалақ әрекеттесулері анықтаушы рөл ойнайды;

- Магнетит нанобөлшектерінің саздар құрылымына енуі олардың рентгендік дифрактограммаларында 2θ бұрышының 30,09; 35,47; 57,6 және $74,22^\circ$ мәндерінде жаңа шыңдардың, ИҚ спектрлерінде 1405 см^{-1} аймағында Fe-O байланысын сипаттайтын жұтылу жолағының пайда болуымен және ζ -потенциалдың терістігінің кемуімен сипатталады;

- Вермикулит-магнетит композиттерінің ерекше физика-химиялық және адсорбциялық қасиеттерінің себебі бұл минералдың құрамындағы Fe үлесінің басымдығымен негізделеді;

- Саз-магнетит композиттерін полиакрил қышқылымен тұрақтандыру олардың адсорбциялық қабілеттерін жоғарылатады;

- Саз-магнетит композиттері бетінде адсорбцияланған заттарды ортаның рН-ын төмендету арқылы босату регенерациядан өткен адсорбенттерді қайталап қолдануға мүмкіндік береді.

Диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелері 14 ғылыми жұмыста жарияланды, оның ішінде:

- 1 мақала Scopus базасына кіретін журналда;

- 4 мақала ҚР БҒМ БҒСБК белгілеген республикалық басылымдарда;

- 1 мақала ҚР ақпарат және қоғамдық даму министрлігіне тіркелген журналда;

- 8 баяндама тезистері халықаралық ғылыми конференциялар мен симпозиумдарда.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі.

Диссертациялық жұмыс кіріспеден, 3 бөлімнен, қортындыдан, қолданылған әдебиет тізімінен және қосымшалардан тұрады. Диссертацияның жалпы көлемі 138 бет. Онда 176 пайдаланылған әдебиеттер тізімі, 81 сурет және 19 кесте бар.

Зерттеу тақырыбының ғылыми зерттеу жұмыстарының жоспарымен және әртүрлі мемлекеттік бағдарламалармен байланысы.

Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасының Білім және Ғылым Министрлігі қаржыландырған «Қазақстанның бентонит саздары негізінде магниттік сорбенттер алу технологиясын даярлау» тақырыбында ғылыми жоба шеңберінде орындалды (2015-2017 ж.ж., МТ № 0115РК00446).

Диссертациялық зерттеу нәтижелері бойынша төмендегідей қорытынды жасауға болады:

- Эльмор әдісімен бентонит, опока және вермикулит саздарының қатысында магнетит бөлшектері синтезделіп, саз-магнетит композиттері алынды. Магнетит бөлшектерінің саздардың құрылымына енгендігі ТЭМ әдісімен композиттердің сәуле дифракциясына қабілеттігімен негізделді. Рентгенфлюоресценттік талдау нәтижелері бойынша бастапқы бентонит, опока және вермикулит құрамында Fe үлесі 18,22 %, 20,53 % және 45,30 %; Si үлесі 51,40 %, 58,48 % және 9,30 % құрайды, ал осы минералдардың магниттік композиттерінде Fe үлесі 4-2 есе көбейіп, Si үлесі 5-2 есе азаяды.

Бұл өзгерістер қарқындылығы бентонит, опока және вермикулит қатарында азаяды және композиттер түзілуін растайды;

- ИҚ–спектроскопия әдісімен бентонит, опока және вермикулит минералдарынан саз-магнетит композиттеріне өткенде ұқсас өзгерістер болатындығы көрсетілді. 1405 см^{-1} -дегі көрнекі шың Fe–O байланысының деформациялық тербелісіне жатады және FeO тобының саз құрылымына енгенін көрсетеді. Ал силикаттарға тән $1039\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ аралығындағы Si–O–Si байланыстарының деформациялық тербелістерінің, 698 см^{-1} және 630 см^{-1} -дегі Si–O және Al–O байланыстарының шағын шыңдарының бәсеңдеуі мен ығысуы силикат иондарының магнетитпен әрекеттесуін дәлелдейді;

- Рентгенфазалық талдау әдісімен бентонит, опока және вермикулиттің құрылымына магнетит бөлшектерінің енуі композиттердің дифрактограммаларында оған тән шыңдардың пайда болуымен дәлелденді. Саздарда силикаттарға тән негізгі шыңдар 2θ бұрышының $19,8$; $26,57$ және $35,18^\circ$ мәндерінде байқалса, магниттік композиттерде 2θ бұрышының $30,09$; $35,47$ және $74,22^\circ$ мәндерінде жаңа шыңдар пайда болады. Ал базальдік рефлекстердің бентонитте азайып, опока мен вермикулитте үлкеюі бентонитте Na^+ -иондарының өлшемі кіші Fe^{3+} иондарымен ауысуымен, магнетиттің саздардың парақша аралық кеңістігіне кіруімен қатар, онда агрегаттану мүмкіндігімен түсіндіріледі;

- Z-сайзер көмегімен композит түзілуі саздардың бөлшек бетінің теріс зарядын бейтараптайтындығы анықталды. Бентонит пен опока бетінде темір оксидімен әрекеттесу нәтижесінде электркинетикалық потенциалдардың мәндерінің терістігі азаятын болса, вермикулит бетінің ζ -потенциалының белгісі терістен оңға өзгереді. Бұндай өзгерістер саздың бастапқы химиялық құрамымен негізделеді: вермикулит құрамында Fe үлесі жоғары және сол себепті бастапқы ζ -потенциал мәні төмен, $-13,2$ мВ-қа тең. Композитте силикат иондарының FeO^+ иондарымен әрекеттесуі ζ -потенциалды $+5,7$ мВ-қа дейін жоғарылатады;

- Динамикалық сәуле шашырату әдісімен саз-магнетит композиті түзілу нәтижесінде бентонит өлшемінің кішірейіп, ал опока мен вермикулит бөлшектерінің өсуі анықталды. Бұл өзгерістер композиттер түзілу барысында иондар алмасуы, саз минералдарының эксфолиациясы және ұсақ магнетит бөлшектері мен дисперстелген саз парақшаларының гетерокоагуляциясы үрдістерінің жүретіндігін көрсетеді. ПАҚ қатысында композит бөлшектері өлшемдерінің $20\text{--}70$ нм-ге өсуі олардың беттерінде жұқа полимерлік қабат түзілетіндігімен негізделеді;

- Саз-магнетит композиттерінің магниттік қасиеттерін зерттеу тұрақты магниттік қабілет тек магнетитпен қаныққан композиттерде: БМК мен ОМК-де 32% магнетит үлесінде, ал ВМК-де магнетит үлесі 40% жағдайында болатындығын көрсетті. Fe_3O_4 үлесі азайғанда магниттік қасиет тек сырттан берілген магниттік өрісте байқалады;

- Магниттік композиттердің адсорбциялық қабілеті метилен көгі бояуының, дәрілік заттар казкаи мен тетрациклиннің, Cu^{2+} иондары бойынша бағаланып, адсорбция мәліметтері Ленгмюр және Фрейндлих

модельдері шеңберінде өңделді. A_{∞} мәні бойынша композиттерді салыстыру бентонит–магнетит композитінің сорбциялық қабілеті басқа композиттерден едәуір жоғарылығын көрсетті. Максималды адсорбция МК бойынша 129,9 мг/г, казкаида - 74,7 мг/г, тетрацилинде - 93,5 мг/г және Cu (II) иондары бойынша 10,2 мг/г-ды құрайтыны анықталды. Cu (II) иондары мен органикалық заттардың A_{∞} мәндеріндегі айырмашылық дәрілік заттар мен бояулардың адсорбциясында электростатикалық әрекеттесулермен қатар Н-байланыстар, гидрофобтық әрекеттесулер және донорлы-акцепторлық байланыстар болуымен негізделді;

- Композиттер бетіндегі адсорбциялық үрдістердің термодинамикасы мен кинетикасы зерттелді. Адсорбцияның Гиббс энергиясы (ΔG), энтальпиясы (ΔH^0) және энтропиясының (ΔS^0) өзгеруі бойынша бентонит пен опокада бұл үрдіс эндотермиялық, ал вермикулитте экзотермиялық екендігі көрсетілді және бұл айырмашылық саздардың химиялық құрамы мен құрылымындағы ерекшеліктермен негізделді. Кинетикалық зерттеулер саз-магнетит композиттері бетіндегі адсорбция үрдісі екінші реттілікке жататындығын көрсетті, бұл үрдісте композиттің де, адсорбаттың да мөлшері маңызды рөл атқарады;

- Саз-магнетит композиттерінде адсорбцияланған заттардың десорбциясын реттеу үшін ортаның рН-ын өзгерту ұсынылды. рН мәні төмендегенде адсорбцияланған метилен көгі мен дәрілік заттар молекулаларының босап шығуы саздың $\equiv\text{SiOH}$ топтарының ортадағы H^+ иондарының әсерінен $\equiv\text{SiOH}_2^+$ топтарына айналуымен, яғни сутегі иондарының адсорбаттармен бәсекелестігімен байланысты. Регенерациядан өткен композиттерді МК судан бөлу үшін 6 ретке дейін қайталап қолдану мүмкіндігі көрсетілді.

Алға қойылған мақсаттардың толық орындалғандығын бағалау

Алға қойылған мақсат пен міндеттер толығымен орындалды. Бентонит, опока және вермикулит минералдары негізінде магниттік композиттер синтезделді. Саз композиттеріндегі магнетиттің оңтайлы мөлшерлері анықталды және композиттердің суспензиялары полиакрил қышқылымен тұрақтандырылды. Алынған композиттер заманауи физика–химиялық әдістермен (электрондық микроскопия - трансмиссиялық және сканерлеуші, рентгенфазалық анализ, рентгенфлюоресценттік анализ, вибрациялық магнетометрия, инфрақызыл спектроскопия, динамикалық сәуле шашырату, БЭТ) зерттеліп, олардың құрамына магнетиттің кіретіндігі дәлелденді. Саз–магнетит композиттерінің магниттік қасиеттері анықталды. Олардың адсорбциялық қабілеттері метилен көгі, дәрілік заттар казкаи және тетрацилин, Cu^{2+} иондары бойынша бағаланып, адсорбциялық мәліметтер Ленгмюр және Фрейндлих модельдері шеңберінде өңделді. Адсорбциялық үрдістің кинетикалық және термодинамикалық параметрлері анықталды.

Қолданысқа енгізу мүмкіндігі. Алынған нәтижелерді жылжу траекториясы сырттан магниттік өріс арқылы реттелетін дәрілік заттардың тасымалдағыштарын жасау үшін медицинада, фармацевтикада қолдануға болады. Сонымен қатар магниттік композиттерді өндірістің қалдық суларын

ауыр металл иондарынан, басқа да органикалық және бейорганикалық ластағыштардан тазалайтын адсорбенттер ретінде қолдану болашағы зор. Саз-магнетит композиттерін су қоймалар бетінен төгілген мұнайды жинап алу үшін қолдану мүмкіндігі бар.

Диссертациялық жұмыста ұсынылған шешімнің техникалық–экономикалық тиімділігін бағалау. Алынған нәтижелерді өндірісте ауыр металл иондары, мұнай қалдықтары, органикалық және бейорганикалық ластағыштардың адсорбенті, сонымен қатар медицинада дәрілік заттардың тасымалдағыштары ретінде қолдану мүмкіндігі негізделген. Алынған композиттер ластағыш заттардың қоршаған ортаға тигізетін әсерін азайтады. Магнетит-саз композиттерін су тазартқыш ретінде, су қоймалары бетінен мұнайды жинап алу үшін қолдану мүмкіндігі бар. Оларды қолданудың экономикалық тиімділігі бастапқы заттар – темір тұздары мен саздардың - арзандығы мен қолжетімділігінде.