

Философия докторы (PhD) академиялық дәрежесін алу үшін
"6D072100 - Органикалық заттардың химиялық технологиясы" мамандығы
бойынша жазылған диссертациялық жұмысқа
АҢДАТПА

Есбол Шаймардан

**Полихлорлы бифенилдер негізіндегі тұрақты органикалық
ластағыштарды зерттеу және түрлендіру**

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертация – Өскемен конденсатор зауыты (ӨКЗ) аумағындағы тұрақты органикалық ластағыштарға жататын полихлорбифенилдің (ПХБ) сандық мөлшері мен таралу масштабын және ПХБ-ны каталикалық дегидрохлорлау арқылы түрлендіруге арналған гетерогенді моно- және биметалды катализаторлар әзірлеуге негізделген.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Хлорорганикалық заттардың бірқатар бөлігі, соның ішінде ПХБ – қауіпті экотоксикант ретінде Стокгольм Конвенциясы шешімімен тұрақты органикалық ластағыш (ТОЛ) ретінде тіркеліп, міндетті түрде залалсыздандыру үрдісінен өтуі тиіс заттар қатарына жатады. 2001 жылдың 22 мамырында Стокгольмде қабылданған ТОЛ-ды қолдану, сақтау, қоршаған ортаға тарату және өндірісін толығымен жою мақсатында Стокгольмде қабылданған Конвенция 2007 жылдың 7 маусымында Қазақстан Республикасының заңымен ратификацияланып, 2028 жылға дейін ПХБ конденсаторларды толығымен залалсыздандыру және жою жоспарланған. Стокгольм Конвенциясы бағдарламасының бір бөлігі қоршаған ортаның ТОЛ-мен тікелей, жанама, немесе апаттық антропогенді әсері нәтижесінде ластану деңгейін және негізгі көзін анықтау мен бағалауға арналған эко-аналитикалық концепциясынан тұрады.

Қазақстан Республикасы территориясын зерттеу нәтижесінде ПХБ-қондырғылар мен ПХБ-мен ластанған жер көлемі жағынан еліміз ТМД елдері ішінен Ресейден кейін екінші орынға ие болып отыр. Республикамызда ПХБ-мен ластанған сегіз «қауіпті нүктелер» анықталған. ПХБ қалдықтарының 80%-ы Шығыс Қазақстан облысы Өскемен қаласында шоғырланған. Осы уақытқа дейін артық мөлшерде өндіріліп, қоршаған орта нысандарын ластаған ТОЛ, соның ішінде ПХБ экологиялық қауіпсіз әдіспен залалсыздандырылуы қажет. ПХБ-ның тектік құрамы мен оны жою әдістері әртүрлі болғандықтан, дұрыс әдісті таңдау, бар әдіс-тәсілдерді жақсарту және экологиялық қауіпсіз тәсілмен оларды жаңа өнімге айналдыру өте маңызды. Бұл ПХБ-ны түрлендіріп, токсикологиялық қасиетін төмендетуге мүмкіншілік беретін әдіс-тәсілдерді әзірлеу өзекті екендігін білдіреді. ТОЛ-ды залалсыздандыру оның агрегаттық күйіне, концентрациясына, әдістің технологиялық және экологиялық ерекшеліктеріне байланысты болады. ТОЛ-ды өңдеу барысында диоксин тәрізді қосалқы өнімнің түзілу

мүмкіншілігі жоғары болғандықтан, Стокгольм Конвенциясының 5 бабы бойынша үздік технология қолданылуы тиіс. Заманауи әдістердің ерекшелігі – дибензофуран (ПХДФ) және дибензодиоксин (ПХДД) секілді диоксинді қосалқы өнімдерінің түзілу кепілдігі өте аз. Сонымен қатар, ПХБ-дағы галогенді сутегімен алмастыру көмірсутек молекуласын қайта қалпына келтіріп, жаңа өнім алуға мүмкіншілік береді. Бұл өз кезегінде ресурсты үнемдеу мақсатына сай келеді және энергияны жөнсіз жұмсауды азайтады.

Құрамында ПХБ кездесетін техногендік қалдықтарды түрлендірудің негізгі әдістері заманауи наноматериалдар мен нанотехнологияларды қолдану арқылы алынған катализаторлардың жаңа түрлерін пайдалана отырып, каталитикалық дегидрохлорлауға негізделген. Сонымен қатар, галогенді жою немесе оны сутегімен ауыстырудың регенеративті әдістері ресурсты үнемдеу міндеттеріне сай келіп, галогенденген молекулаларды қайта пайдалану мүмкіншілігін береді, және де каталитикалық әдістерді қолдану - энергия шығындарының айтарлықтай төмендеуіне ықпал етеді. ПХБ-ны дегидрохлорлау үшін қолданылатын кең тараған каталитикалық жүйелер – тасымалдағыштарға отырғызылған палладий катализаторлары болып табылады. Сондықтан, Pd негізіндегі катализаторларды салыстырмалы түрде арзан болатын ауыспалы металдармен «араластыру» арқылы каталитикалық жүйелер алу өзекті мәселе болып табылады.

Жұмыстың мақсаты: ПХБ-дің Өскемен қаласындағы қоршаған орта нысандарындағы мөлшерін анықтап, ПХБ мен хлорбензолды каталитикалық дехлорлау үшін БАУ-А маркалы белсендірілген көмірді модификациялап, тасымалдағыш ретінде қолдана отырып, мыс пен никель секілді ауыспалы металдар көмегімен моно- және палладий мөлшері азайтылған Pd-Cu/AC_m, Pd-Ni/AC_m биметалдық катализаторлар алу.

Бұл мақсатқа жету үшін мынадай міндеттер қойылды:

- Pd, Cu және Ni металдарынан тұратын моно- және Pd-Cu, Pd-Ni биметалдық гетерогенді катализаторлар алуға БАУ-А маркалы белсендірілген көмірді тасымалдағыш ретінде қолдану үшін оны модификациялауға қажетті тиімді реагент (тұз, фосфор, азот, күкірт және сірке қышқылдары, натрий гидроксиді, сутегі пероксиді) түрлерін анықтау және модификацияланған көмірдің (AC_m) физико-химиялық қасиетін зерттеу;
- ПХБ негізіндегі тұрақты органикалық ластағыштарды тотықсыздандыру арқылы дехлорлауға арналған металдарының мөлшері (массалық, %): Pd – 5%; Cu – 10%; Ni – 10%; Pd-Cu – 3:7% сәйкесінше; Pd-Ni – 3:7% сәйкесінше болатын 10Cu/AC_m, 10Ni/AC_m, 5Pd/AC_m, 3Pd-7Cu/AC_m, 3Pd-7Ni/AC_m катализаторларын синтездеп, физико-химиялық қасиеттерін анықтау;
- Мыстың мөлшері 1% және 3% болатын 1Cu/AC_m және 3Cu/AC_m катализаторларын синтездеудің әдісін әзірлеу және оның физико-химиялық қасиетін зерттеу.
- Қазақстан Республикасының 80% ПХБ қалдығы шоғырланған Өскемен қаласының топырақ және су шөгінділері үлгілеріндегі ПХБ

конгенерлерінің мөлшерін анықтау және олардың Өскемен қаласындағы таралу аймағын белгілеу, сонымен қатар ПХБ-ны бөліп алудың тиімді экстрагентін анықтау;

- $10\text{Cu}/\text{AC}_m$, $10\text{Ni}/\text{AC}_m$, $5\text{Pd}/\text{AC}_m$, $3\text{Pd}-7\text{Cu}/\text{AC}_m$, $3\text{Pd}-7\text{Ni}/\text{AC}_m$ және $1\text{Cu}/\text{AC}_m$ және $3\text{Cu}/\text{AC}_m$ катализаторларын сәйкесінше ПХБ мен хлорбензолды каталитикалық гидродехлорлау әдісімен түрлендірудің тиімді режимін анықтау.

Зерттеу нысаны: Топырақ және су шөгінділері үлгілеріндегі ПХБ конгенерлерінің мөлшері; тұз қышқылымен модификацияланған БАУ-А маркалы белсендірілген көмір; синтезделген $10\text{Cu}/\text{AC}_m$, $10\text{Ni}/\text{AC}_m$, $5\text{Pd}/\text{AC}_m$, $3\text{Pd}-7\text{Cu}/\text{AC}_m$, $3\text{Pd}-7\text{Ni}/\text{AC}_m$ катализаторларының ПХБ-ны конверсиялау мүмкіншілігі және $1\text{Cu}/\text{AC}_m$ және $3\text{Cu}/\text{AC}_m$ катализаторын синтездеу әдісі мен олардың хлорбензолды конверсиялау дәрежесі.

Зерттеу аймағы. Тұз қышқылымен модификацияланған БАУ-А маркалы белсендірілген көмір тасымалдағышына отырғызылған $10\text{Cu}/\text{AC}_m$, $10\text{Ni}/\text{AC}_m$, $5\text{Pd}/\text{AC}_m$, $3\text{Pd}-7\text{Cu}/\text{AC}_m$, $3\text{Pd}-7\text{Ni}/\text{AC}_m$ және мыстың мөлшері 1%, 3% болатын $1\text{Cu}/\text{AC}_m$ және $3\text{Cu}/\text{AC}_m$ катализаторларын сәйкесінше ПХБ мен хлорбензолды тотықсыздандыру арқылы дехлорлау.

Зерттеудің ғылыми-техникалық деңгейі және ғылыми-зерттеу жұмысының метрологиялық қамтамасыз етілуі. Ғылыми-зерттеу жұмысы барысында классикалық және заманауи физика-химиялық зерттеу әдістері пайдаланылды. Топырақ және су шөгінділері үлгілеріндегі ПХБ мөлшері, тасымалдағыштар мен дайындалған катализаторлардың құрамы мен құрлымы Қ. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті инженерлік бейінді зертханасы, Назарбаев Университетінің инженерлік және цифрлық ғылымдар мектебі мен С.Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университетінің ұжымдық пайдаланудағы ұлттық ғылыми зертханасы базасында физика-химиялық әдістерді қолдана отырып, зерттелді. Атап айтқанда, үлгілерді дайындау мен зерттеудің келесі әдістері қолданылды:

- Топырақ үлгілері 28168-89 МемСт «Почва. Отбор проб» бойынша конверттік әдіспен алынды;
- Су шөгінділерінің үлгілері МемСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность» бойынша Өскемен қаласы «Өскемен конденсатор зауыты (УККЗ) маңындағы Ертіс өзенінен алынды;
- Топырақ және су шөгінділері «Behr R 104S-SK» (Германия) сокслетінде н-гексанмен жуылып, экстракт алынды;
- Топырақ және су шөгінділері экстрактындағы ПХБ мөлшері квадрупольды масс-спектрометрлік Agilent GC 7890A MS 5975C газ хроматографында (ГХ/МСД) идентификацияланды (АҚШ);
- Pd, Cu, Ni және Pd-Cu, Pd-Ni оптикалық сипаттамалары спектроскопиялық әдіспен ультракүлгін облысында (Specord 210 plus BU, Германия) анықталды;

- Тұз қышқылымен модификацияланған AC_m тасымалдағышына отырғызылған $10Cu/AC_m$, $10Ni/AC_m$, $5Pd/AC_m$, $3Pd-7Cu/AC_m$, $3Pd-7Ni/AC_m$ және мыстың мөлшері 1%, 3% болатын $1Cu/AC_m$ және $3Cu/AC_m$ катализаторларының құрылымы мен морфологиялары рентгендік дифрактометр әдісімен Panalytical X'PERT PRO MRD (Нидерланд) және энергодисперсиялық анализаторлы жоғары вакуумды расторлық микроскопта (Auriga Crossbeam 540, Германия) зерттелді;
- AC_m тасымалдағышына отырғызылған $10Cu/AC_m$, $10Ni/AC_m$, $5Pd/AC_m$, $3Pd-7Cu/AC_m$, $3Pd-7Ni/AC_m$ және мыстың мөлшері 1%, 3% болатын $1Cu/AC_m$ және $3Cu/AC_m$ катализаторларының химиялық құрылымы ИК-фурье-спектрометр ФТ-801 (Ресей) әдісімен зерттелді;
- Синтезделген катализатордағы Pd, Cu, Ni және Pd-Cu, Pd-Ni нанобөлшектерінің өлшемдері CCD Morada (OLYMPUS) сандық фотокамерасы бар электрондық микроскопия әдісімен (ПЭМ) JEM 1400 (JEOL, Жапония) зерттелді;
- Катализатор кеуектілігі мен беткі сипаттамасы, төмен температуралық азот адсорбциясы БЭТ әдісі көмегімен (Nitrogen Porosimeter automated gas sorption analyzer, Anton Paar, Австрия) қондырғысында анықталды;
- Катализ үрдісі нәтижесінде алынған өнім – квадрупольды масс-спектрометрлік Agilent GC 7890A MS 5975C газ хроматографында идентификацияланды (АҚШ).

Алынған тәжірибелік нәтижелердің ғылыми жаңалығы

- Алғаш рет Pd, Cu және Ni металдарынан тұратын моно- және Pd-Cu, Pd-Ni биметалдық гетерогенді катализаторлар әзірлеуде БАУ-А маркалы белсендірілген көмірді тасымалдағыш ретінде қолдану үшін, оны модификациялауға қажетті тұз, фосфор, азот, күкірт және сірке қышқылдары, натрий гидроксиді мен сутегі пероксиді ішінен тиімді реагент анықталып, модификацияланған көмірдің физико-химиялық қасиеті зерттелді;
- Алғаш рет массалық мөлшері монометалдық катализаторда 5%-ға, ал ауыспалы металдармен, атап айтқанда мыс және никельмен араластырылған биметалдық катализаторларда 3%-ға азайтылған палладий тұз қышқылымен модификацияланған БАУ-А маркалы белсендірілген көмір тасымалдағышына отырғызылып, $5Pd/AC_m$, $3Pd-7Cu/AC_m$ және $3Pd-7Ni/AC_m$ катализаторлары, сонымен қатар, массалық мөлшері 10-ға тең $10Cu/AC_m$ және $10Ni/AC_m$ катализаторлары синтезделді және олардың физико-химиялық қасиеттері анықталды;
- Мыстың мөлшері 1%, 3% болатын $1Cu/AC_m$ және $3Cu/AC_m$ катализаторларын тұз қышқылымен модификацияланған БАУ-А маркалы белсендірілген көмір тасымалдағышына отырғызу арқылы монометалдық катализатор синтездеу әдісі әзірленді;
- Өскемен қаласы қоршаған орта нысандары, атап айтқанда топырақ және су шөгінділері үлгілері құрамындағы тұрақты органикалық ластаушылар

тобына жататын ПХБ конгенерлерінің мөлшері анықталып, олардың таралу аймақтары белгіленді;

- $10\text{Cu}/\text{AC}_m$, $10\text{Ni}/\text{AC}_m$, $5\text{Pd}/\text{AC}_m$, $3\text{Pd}-7\text{Cu}/\text{AC}_m$, $3\text{Pd}-7\text{Ni}/\text{AC}_m$ катализаторлары көмегімен ПХБ-ны каталитикалық гидродехлорлаудың тиімді режимі анықталды.
- Мыстың мөлшері 1%, 3% болатын $1\text{Cu}/\text{AC}_m$ және $3\text{Cu}/\text{AC}_m$ катализаторларын қолдана отырып, хлорбензолды каталитикалық гидродехлорлаудың конверсиялану дәрежесі зерттелді.

Жұмыстың практикалық маңызы. Диссертацияны орындау барысында дайындалған Өскемен конденсатор зауыты және аталмыш зауытқа қарасты бұрынғы су жинақтағыш аймағында кездесетін ПХБ конгенерлері белгіленген карталар мен ПХБ мөлшері бойынша алынған нәтижелер – арнайы орта және жоғары оқу орындарында химия және экология пәндерін оқытуда қажетті материал ретінде, ТОО-ды зерттеу және оны залалсыздандыру мақсатында жүргізілетін ғылыми-зерттеу жұмыстарын орындауда мамандандырылған экологиялық ұйымдарда қолданыла алады.

БАУ-А маркалы белсендірілген көмірді моно- және биметалдарға тасымалдағыш ретінде қолдану үшін жүргізілген модификациялаудағы тиімді реагентті анықтау жұмысы жалпы катализ саласында белсендірілген көмірді тиімді пайдаланудың теориялық білім саласын кеңейте түседі. Массалық мөлшері азайтылған және мыс пен никель секілді салыстырмалы түрде арзан ауыспалы металдармен араластырылған палладий катализаторын қазіргі кезде қалдық санатына жататын ПХБ-ны зиянсыз затқа түрлендіруде қолдану, қоршаған ортаны улы заттардан сақтаумен қатар, экономикалық жағынан тиімді технологияны әзірлеуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, ПХБ-ны каталитикалық гидродехлорлау үрдісінің режимін тиімді түрде оңтайландыру - катализдегі теориялық білімді кеңейтіп, тұрақты органикалық ластағыштарды залалсыздандыру саласына өз үлесін қосады.

Қорғауға ұсынылатын негізгі жағдайлар (қағидалар):

- Эмиссия көздеріне жақын аумақтардағы (Өскемен конденсатор зауыты (ӨКЗ) аумағы) топырақ үлгілерінде ПХБ-ның 244'-үшхлорбифенил (ТХБ); 22'55'-Тетрахлорбифенил (ТетраХБ); 22'455'-, 23'455'-, 23'44'5 – пентахлорбифенил (ПнХБ); 22'44'55'-, 22'344'5' – гексахлорбифенил (ГкХБ) және 22'344'55'- гептахлорбифенил (ГпХБ) конгенерлері кездеседі. Су шөгіндісінде ПХБ конгенері 244' – ТХБ-мен шектеледі. Топырақтың жоғары дәрежеде ластануы Өскемен конденсатор зауыты (ӨКЗ) мен ӨКЗ-нің су жинау аймағында және тау-кен металлургиялық кешенде анықталып, шекті рауалды көрсеткіштен сәйкесінше 2,26-4,83 есе (ПХБ конгенерлерінің мөлшері бойынша); 3,01 және 1,87 есе (ТХБ мөлшері бойынша) жоғары. Су шөгінділері ластануының ең жоғары деңгейі Ертіс өзенінің Өскемен конденсатор зауыты аумақтарында байқалады және шекті рауалды көрсеткіштен 3 есе артық. Ластанған объектілерден ПХБ-ны толықтай экстракциялау экстрагент ретінде ДМСО мен гексан қоспасының 1:4 қатынасында жоғары мәнге ие болады.

- БАУ-А маркалы белсендірілген көмірді модификациялау үшін қолданылған концентрлі тұз, фосфор, азот, күкірт және сірке қышқылдары, натрий гидроксиді мен сутегі пероксиді ішінен тұз қышқылы Ca, Mg, Na және K сияқты минералды қоспаларды ерітіп, адсорбциялық сыйымдылық пен полярлықтың жоғарылауына ықпал ететін оттекті функционалды топтардың, атап айтқанда карбоксил тобының санын арттыра отырып, белсендірілген көмірдің бастапқы құрылымын сақтап қалатындықтан, тиімді модификатор саналады. Белсендірілген көмірді тұз қышқылымен модификациялауда (AC_m) – тасымалдағыш бетінің ауданы, микрокеуек және мезокеуек көлемінде өзгеріс туып, HCl ондағы беттік топтармен белсенді әрекеттеседі.
- ПХБ негізіндегі тұрақты органикалық ластағыштарды тотықсыздандыру арқылы дехлорлауға арналған катализатордағы металдардың оңтайлы мөлшері: Pd – 5%; Cu – 10%; Ni – 10%; Pd-Cu – 3:7% сәйкесінше; Pd-Ni – 3:7% сәйкесінше. Pd, Cu, Ni және Pd-Cu, Pd-Ni мен модификацияланған белсенді көмір (AC_m) бір-бірімен карбоксил функционалды тобы арқылы байланысады. ПХБ-ны 5Pd/ AC_m , 10Cu/ AC_m , 10Ni/ AC_m , 3Pd-7Cu/ AC_m және 3Pd-7Ni/ AC_m катализаторларымен гидродехлорлауда метанолды қолдану этанолмен салыстырғанда ПХБ-ны түрлендіру үрдісінің температурасын екі есе төмендетуге, жоғары қысымды қолданбай жүргізуге және катализатордың мөлшерін 2 есе азайтуға мүмкіншілік береді. Аталмыш жағдайда ПХБ-ның бифенилге конверсиялану дәрежесі 1,02-20 бірлікке артады.
- 1Cu/ AC_m және 3Cu/ AC_m катализаторларын синтездеу әдісі әзірленіп, осы тәсіл бойынша Cu/ AC_m катализаторындағы 1% және 3% мыс мөлшері ішінен тиімдісі 3Cu/ AC_m болды. 3Cu/ AC_m катализаторы хлорбензолды бензолға 94,46% конверсиялайды.

Негізгі ғылыми жұмыстар жоспарымен байланысы

Диссертациялық жұмыс Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университетінің инженерлік бейінді зертханасында Қазақстан Республикасы ғылым және жоғары білім министрлігі, Ғылым комитетінің нысаналы қаржыландыруының № 2018/BR05236302 «Өнеркәсіптік өндірістің тиімділігі мен экологиялық тұрақтылығын арттыру үшін жаңа материалдар мен технологияларды құру саласындағы химиялық кластердегі инновацияларды ғылыми-техникалық негіздеу» атты 2018-2020ж. нысаналы қаржыландыру жобасы аясында орындалды.

Нәтижелердің баспасөзде жарық көруі. Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері бірлескен 8 авторлық басылымда, оның ішінде Scopus және Thomson Reuters мәліметтер базасына кіретін халықаралық ғылыми басылымдарда 1 мақала; ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда 3 мақала; халықаралық және республикалық ғылыми конференциялардың 4 материалында жарияланды

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс кіріспеден, 3 тараудан, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер

тізімінен тұрады. Диссертация 121 беттен, 24 кестеден, 90 суреттен тұрады.
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 171 дереккөзден тұрады.