«8D07113 – Химиядағы наноматериалдар және нанотехнологиялар» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін диссертациялық жұмысқа

АҢДАТПА

КЕНЖЕҒАЛИЕВА ӘЛИЯ РУХУЛЛАҚЫЗЫ

Мұнай битумдарын наноматериалдармен түрлендіру

Тақырыптың өзектілігі. Жол инфрақұрылымын дамыту – экономикалық өсудің және халықтың өмір сүру сапасын арттырудың маңызды шарты. Жол құрылысында қолданылатын негізгі материалдардың бірі - мұнай битумы. Ол ескіруге, деформацияға, термиялық бұзылуға және агрессивті сыртқы факторлардың әсеріне ұшырайды, бұл жол төсемдерінің қызмет ету мерзімін шектейді және жиі жөндеуді қажет етеді.

Жол жабындарының сенімділігі мен беріктігіне қойылатын талаптарды арттыру үшін битумның физика-механикалық және эксплуатациялық сипаттамаларын жақсарту міндеті – ерекше өзекті. Перспективалы бағыттардың бірі – наноматериалдарды қолдана отырып, битумдарды түрлендіру. Наноқұрылымды қоспалар жоғары меншікті бетінің және химиялық белсенділігінің арқасында битумның ескіруге және ыстыққа, су мен аязға төзімділігін, икемділігін жақсартады. Наноматериалдарды аз мөлшерде қосу оң әсерге қол жеткізуге мүмкіндік береді, бұл түрлендіруді экономикалық тұрғыдан тиімді етеді.

Осылайша, мұнай битумдарын наноматериалдармен түрлендіру – өзекті ғылыми және практикалық мәселе, оны шешу жол жабындарының сапасы мен беріктігін арттыруға, оларға қызмет көрсету мен жөндеу шығындарын азайтуға мүмкіндік береді.

Жұмыстың мақсаты – наноқұрылымды түрлендіргіштерді алу және мұнай битумдарының қасиеттерін жақсарту үшін әсерін анықтау.

Зерттеу міндеттері. Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер шешілді:

- шунгиттің наноқұрылымды үлгілерін алу және олардың құрамы мен физика-химиялық сипаттамаларын анықтау;
- БНД 100/130 жол битумына түрлендіргіш ретінде наноқұрылымды шунгиттің әсерін зерттеу, физика-механикалық және реологиялық сипаттамаларын анықтау;
- бірнеше биомасса түрлерінен биокөмір алу және оның құрамы мен құрылымын талдау;
- PG 70/100 битумның реологиялық қасиеттеріне биокөмірдің әсерін зерттеу;
- лимон қабығының биокөмірінен графен оксидін синтездеу және оның БНД 100/130 битумының реологиялық сипаттамаларына әсерін зерттеу;
- PG 70/100 битумын полимер қалдықтары негізіндегі маймен жасарту тиімділігін зерттеу;

- БН 90/10 құрылыс битумының қасиеттеріне көміртектенген күріш қауызының әсерін зерттеу және битум мастикасын алу.

Зерттеу әдістері. Диссертация тақырыбы бойынша зерттеулер жүргізу үшін заманауи талдау әдістерінің аспаптары пайдаланылды: BRUKER ALPHA (Bruker optics GmbH, Karlsruhe, Германия) ИҚ-спектрометрі, SR5000 (Rheometrics, USA) және Smart pave 102 (Anton Paar GmbH) реометрлері, Quanta 3D 200i (FEI Company, АҚШ) сканерлеуші электронды микроскобы, Winner 2000E (Jinan Winner Particle Instruments Stock Co., Ltd, Қытай) лазерлік анализаторы, Solver Spectrum (NT-MDT) атомды-күштік микроскобы, STA6000 (Perkin-Elmer) термогравиметриялық анализаторы, DSC 131 (Setaram Instrumentation, France) дифференциалды сканерлеуші калориметрі, Solver Spectrum (NT-MDT) Раман спектрометрі.

Зерттеу нысаны - Көксу кен орнының шунгиті, өсімдік шикізаты қалдықтарының биокөмірлері, графен оксиді және маркасы БНД 100/130, PG 70/100, БН 90/10 битумдар.

Зерттеу пәні – наноматериалдар алу және олармен битумдарды түрлендіру процестері.

Қорғауға шығарылатын негізгі ережелер:

- БНД 100/130 битумын алдын ала изопропанолда, 700 айн/мин жылдамдығымен, үлгі:изопропанол:шар 1,5:1:1,5 массалық қатынасында 60 минут механохимиялық активтендірілген 1 мас. % Көксу кен орнының шунгитімен түрлендіру битумның тұтқыр-серпімді күйден сұйық күйге ауысу температурасын 5,7 °С-қа, ескіруден кейін 4,8 °С-қа жоғарылатады. Бұл әсер графентәрізді құрылымдардың 3-5 қабаты бар 27,6 нм кристаллиттерінің түзілуімен және олардың түрлендірілген битум бетінде өлшемі 100 нм-ге дейін «ара тәрізді» құрылымдарды, ескіруден кейін 20 нм-ден кіші фрагменттерді түзуімен түсіндіріледі;

- лимон қабығының 550 °С-та 1,5 сағат азот атмосферасында пиролизі арқылы алынған биокөмірдің 3 мас. % қосу PG 70/100 битумының тұтқыр-серпімді күйден сұйық күйге ауысу температурасын 2,2 °С-қа, 50 °С-тағы серпімділік модулін 1,8 кПа-ға арттырады және антиоксиданттық әсер көрсетеді, бұл оның құрамында графит тәрізді пластина пішінді құрылымдардың пайда болуымен және төмен гидрофобтылығымен (28,9°) түсіндіріледі;

- лимон қабығының 500-600 °С-та пиролизі арқылы алынған биокөмірінен түрлендірілген Хаммерс әдісімен синтезделген графен оксиді БНД 100/130 битумына 3 мас. % мөлшерде қосылғанда, битумның беріктігі мен иілімділігі артты: тиімді ығысу кернеуі 25 кПа-ға өсті, циклдік жүктеме кезінде бұзылуға төзімділігі артты, шаршауға төзімділігі 2 есе жоғарылайды. Мұндай әсер графен оксиді бетінің биіктік профилінде 20-250 нм аралығында бөлшектердің біркелкі таралуымен, жоғары дисперстілігімен және наноқабатты құрылымдардың басым болуымен түсіндіріледі;

- 600°С-та аргон атмосферасында 1 сағат көміртектенген және 1600 айн/мин жылдамдықпен 60 минут механохимиялық активтендірілген күріш

қауызын 1 мас. % мөлшерде БН 90/10 битумына қосқанда, жұмсару температурасы 10 °С-қа, орташа жанасу бұрышы 112,3° болатын гидрофобтылығы артқан гидроқшаулағыш битум мастикасы алынды. Бұл әсер көміртектенген күріш қауызы құрамындағы көміртек мөлшерінің 57,5 %-ға дейін көбеюімен және 36,5 нм өлшемді 3-5 қабатты графентәрізді кристаллиттердің түзілуімен түсіндіріледі.

Зерттеудің негізгі нәтижелері:

1. Көксу кен орнының шунгиті, изопропанол және болат шарлардың массалық қатынасы 1,5:1:1,5, 700 айн/мин жылдамдығымен изопропанолды ортада 60 минут механохимиялық активтендіру арқылы өлшемі 67,2-91,3 нм бөлшектері бар шунгиттің наноқұрылымды үлгілері алынды. Шунгит үлгілерін Раман спектроскопиялық талдау 3-5 қабаты бар өлшемі 27,6 нм графентәрізді құрылымдардың кристаллиттерінің түзілуін көрсетті.

2. БНД 100/130 битумын 1 мас. % механохимиялық активтендірілген шунгитпен түрлендіру битумның тұтқыр серпімді күйден сұйық күйге (Т*) ауысу температурасын 5,7 °С-қа, ескіруден кейін 4,8°С-қа жоғарылатады. Атомдық күштік микроскопиялық (АКМ) талдау түрлендірілген битумның беттік қабатында биіктігі 100 нм-ге дейін жететін «ара құрылымды» шиыршықталған графен қабаттарын көрсетті. Изопропанолда механохимиялық активтендірілген шунгитті қосу АКМ нәтижелері бойынша 20 нм-ден кіші фрагменттері бар біркелкі бетік профильді битум алуға мүмкіндік берді, бұл битум құрылымының ескіруге төзімділігін жақсартуға көмектеседі.

3. 550 °С-та азот атмосферасында 1,5 сағат лимон қабығының пиролизі арқылы алынған биокөмірді 3 мас. % мөлшерінде PG 70/100 битумға қосқан кезде ауысу температурасы (Т*) 2,2 °С-қа, 50 °С кезінде серпімділік модулі 1,8 кПа-ға жоғарылайды. Бұл оң әсер графит тәрізді пластина пішінді құрылымдардың пайда болуымен және төмен гидрофобтылығымен түсіндіріледі.

4. Лимон қабығының 500-600°С-та пиролизі арқылы алынған биокөмірден түрлендірілген Хаммерс әдісімен графен оксиді синтезделді. АКМ талдауы беттік профилі 20-250 нм аралығында біркелкі таралғанын көрсетті, бұл оның жоғары дисперстілігін және негізінен наноқабатты құрылымдардың басым екенін дәлелдейді. БНД 100/130 битумын 3 мас. % графен оксидімен түрлендіру оның беріктігі мен иілімділігін арттырып, тиімді ығысу кернеуін 25 кПа-ға, циклдік жүктеме кезінде бұзылуға төзімділігін арттырды, шаршауға төзімділігін 2 есе жоғарылатты.

5. PG 70/100 битумын 3 мас. % полимер қалдықтары негізіндегі маймен түрлендіру ескіруден кейін жасартушы әсер көрсетті, ауысу температурасы (Т*) төмендеді. Бұл асфальтендер құрамындағы қанықкан қосылыстардың көбеюімен және ИҚ-спектроскопиялық талдау нәтижелерімен түсіндіріледі.

6. 600 °С температурада аргон атмосферасында 1 сағат көміртектенген күріш қауызын 1600 айн/мин жылдамдықпен 60 минут механохимиялық активтендіру нәтижесінде көміртегі мөлшері 57,5%, графентәрізді

құрылымдардың кристаллиттер өлшемі 36,5 нм және 3-5 қабатты үлгілер алынды. 1 мас. % көміртектенген және механохимиялық активтендірілген күріш қауызы қосылған БН 90/10 битумынан жұмсару температурасы 10°С-қа жоғары, гидрофобтылық бұрышы 112,3° гидрооқшаулағыш битумды мастика алынды.

Алынған нәтижелердің ғылыми жаңалығы.

- Көксу кен орнының механохимиялық активтендірілген шунгитімен түрлендірілген БНД 100/130 битумының бетінде биіктігі 20 нм-ден кіші фрагменттері бар 100 нм-ге дейінгі «ара тәрізді құрылымы» бар шиыршықталған графен қабаттарының пайда болуы алғаш рет көрсетілді;
- алғаш рет 500-600°С-та лимон қабығының пиролизі арқылы алынған биокөмірден түрлендірілген Хаммерс әдісімен графен оксиді синтезделді және оның БНД 100/130 битумының реологиялық сипаттамаларына әсері анықталды. Бұл әсер графен оксидінің гидроксил, карбоксил, эпоксидті топтарының битумның асфальтен-шайырлы компоненттерімен әрекеттесуі нәтижесінде түзілетін берік әрі иілімді торлы құрылым арқылы жүзеге асады. Мұндай құрылым механикалық жүктемелерді сіңіріп, қайта бөледі, жарықшақтардың дамуын тежейді және битумның беріктігі мен қатаңдығын арттырады;
- алғаш рет БН 90/10 битумын көміртектенген және механохимиялық активтендірілген 1 мас. % күріш қауызымен түрлендіру арқылы жақсартылған физика-механикалық сипаттамалары бар гидрооқшаулағыш битумды мастика алынды. Көміртегі мөлшерінің көбеюі, графен тәрізді наноқұрылымдардың таралуы, нано-армирлеуші тордың түзілуі және беттегі қалдық функционалды топтардың пайда болуы битумның жұмсару температурасын, гидрофобтылығын және адгезиясын арттырады.

Жұмыстың теориялық маңыздылығы наноқұрылымды шунгит, лимон қабығының биокөмірі, графен оксиді, көміртектенген күріш қауызы сияқты наноматериалдардың мұнай битумдарының қасиеттеріне оң әсері графентәрізді наноқұрылымдардың таралуымен негізделді. Зерттеудің практикалық маңыздылығы битум материалдарының көрсеткіштерін – беріктігін, иілімділігін және ескіруге төзімділігін арттыру жол төсемдерінің қызмет ету мерзімін ұзартып, жолдарды жөндеу және күтіп ұстау шығындарын азайтады.

Ғылымның даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі.

Диссертациялық жұмыс AP25795719 "Антиоксиданттық қасиеттер беру үшін пайдаланылған шиналар мен тағам қалдықтарының пиролизінің қатты өнімімен түрлендіру технологиясын әзірлеу" тақырыбы бойынша "Жас ғалым" гранттық жобасын жүзеге асыру барысында орындалды.

Жарияланымдар. 12 жарияланым жарияланды, оның ішінде Web of Science және Scopus дерекқорларында индекстелетін халықаралық басылымдарда 5 мақала, ұсынылған басылымдар тізімінен республикалық журналдарда 3 мақала, конференция материалдарында 4 баяндама.

Докторанттың әрбір жарияланымды дайындауға қосқан жеке үлесі:

1. «Горение и плазмохимия» журналындағы «Модификация нефтяного битума механохимически активированным шунгитом месторождения Коксу» мақаласында: әдеби деректерге шолу жасау және талдау, нәтижелерді алу және өңдеу.

2. «Journal of Ecological Engineering» журналындағы «Mechanochemically Activated Shungite as an Additive to Improve Bitumen Characteristics» мақаласында: әдеби деректерге шолу жасау және талдау, нәтижелерді алу және өңдеу.

3. «Eurasian Chemico-Technological Journal» журналындағы «Influence of Adhesion Additives on the Grip of Bitumen to Stone Material and Water Resistance of Asphalt Concrete» мақаласында: эксперименттік деректерді алу және талқылау, әдеби деректерге шолу.

4. «Горение и Плазмохимия» журналындағы «Модификация битумов и асфальтобетонов углеродными наноматериалами» мақаласында: әдеби дереккөздерге шолу жасау және талдау.

5. «Infrastructures» журналындағы «Effect of Nanostructured Shungite on the Rheological Properties of Bitumen» мақаласында: эксперименттік деректерді алу және талқылау.

6. «Journal of Physics: Conference Series» журналындағы «Modification of bitumen with char from pyrolysis of lemon peel waste» және «Modification of Bitumen with Carbonized Rice Husk» мақалаларында: эксперименттік деректерді алу және талқылау.

7. «Горение и Плазмохимия» журналындағы «Реологические характеристики нефтяных битумов по системе Superpave» мақаласында: эксперименттік деректерді алу және талқылау.

8. «Nanomaterials» журналындағы «Integration of Coke and CNMs with Bitumen: Synthesis, Methods, and Characterization» мақаласында: әдеби дереккөздерге шолу жасау және талдау.

9. Molecules журналындағы Valorization of Agricultural Wastes into Environmentally Sustainable Asphalt Binders мақаласында: эксперименттік деректерді алу және талқылау.

10. Ғылыми конференциялар мен сипозиумдардың баяндама материалдарында тәжірибе мәліметтері мен талдау нәтижелері сипатталды және ұсынылды.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертация кіріспеден, 5 тараудан және қорытындыдан тұрады. Жұмыс 152 бетке жазылған, 27 кесте мен 52 суреттен тұрады. Пайдаланылған дереккөздер тізімінде 186 әдебиеттен тұрады.