

ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Д.В. Сокольский атындағы
«Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
АО «Институт топлива, катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского»

N E W S

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel,
catalysis and electrochemistry»

SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

2 (451)

APRIL – JUNE 2022

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 4 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK

NAS RK is pleased to announce that News of NAS RK. Series of chemistry and technologies scientific journal has been accepted for indexing in the Emerging Sources Citation Index, a new edition of Web of Science. Content in this index is under consideration by Clarivate Analytics to be accepted in the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index, and the Arts & Humanities Citation Index. The quality and depth of content Web of Science offers to researchers, authors, publishers, and institutions sets it apart from other research databases. The inclusion of News of NAS RK. Series of chemistry and technologies in the Emerging Sources Citation Index demonstrates our dedication to providing the most relevant and influential content of chemical sciences to our community.

Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы «ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы» ғылыми журналының Web of Science-тің жаңаланған нұсқасы Emerging Sources Citation Index-те индекстелуге қабылданғанын хабарлайды. Бұл индекстелу барысында Clarivate Analytics компаниясы журналды одан әрі the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index және the Arts & Humanities Citation Index-ке қабылдау мәселесін қарастыруда. Web of Science зерттеушілер, авторлар, баспашылар мен мекемелерге контент тереңдігі мен сапасын ұсынады. ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы Emerging Sources Citation Index-ке енуі біздің қоғамдастық үшін ең өзекті және беделді химиялық ғылымдар бойынша контентке адалдығымызды білдіреді.

НАН РК сообщает, что научный журнал «Известия НАН РК. Серия химии и технологий» был принят для индексирования в Emerging Sources Citation Index, обновленной версии Web of Science. Содержание в этом индексировании находится в стадии рассмотрения компанией Clarivate Analytics для дальнейшего принятия журнала в the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index и the Arts & Humanities Citation Index. Web of Science предлагает качество в глубину контента для исследователей, авторов, издателей и учреждений. Включение Известия НАН РК в Emerging Sources Citation Index демонстрирует нашу приверженность к наиболее актуальному и влиятельному контенту по химическим наукам для нашего сообщества.

Бас редактор:

ЖУРЫНОВ Мұрат Жұрынұлы, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының президенті, АҚ «Д.В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институтының» бас директоры (Алматы, Қазақстан) Н = 4

Редакция алқасы:

ӘДЕКЕНОВ Серғазы Мыңжасарұлы (бас редактордың орынбасары), химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, «Фитохимия» Халықаралық ғылыми-өндірістік холдингінің директоры (Қарағанды, Қазақстан) Н = 11

АГАБЕКОВ Владимир Енокович (бас редактордың орынбасары), химия ғылымдарының докторы, профессор, Беларусь ҰҒА академигі, Жаңа материалдар химиясы институтының құрметті директоры (Минск, Беларусь) Н = 13

СТРНАД Мирослав, профессор, Чехия ғылым академиясының Эксперименттік ботаника институтының зертхана меңгерушісі (Оломоуц, Чехия) Н = 66

БҮРКІТБАЕВ Мұхамбетқали, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-дың бірінші проректоры (Алматы, Қазақстан) Н = 11

ХОХМАНН Джудит, Сегед университетінің Фармацевтика факультетінің Фармакогнозия кафедрасының меңгерушісі, Жаратылыстану ғылымдарының пәнаралық орталығының директоры (Сегед, Венгрия) Н = 38

РОСС Самир, PhD докторы, Миссисипи университетінің Өсімдік өнімдерін ғылыми зерттеу ұлттық орталығы, Фармация мектебінің профессоры (Оксфорд, АҚШ) Н = 35

ХУТОРЯНСКИЙ Виталий, философия докторы (PhD, фармацевт), Рединг университетінің профессоры (Рединг, Англия) Н = 40

ТЕЛТАЕВ Бағдат Бұрханбайұлы, техника ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА корреспондент-мүшесі, Қазақстан Республикасы Индустрия және инфрақұрылымдық даму министрлігі (Алматы, Қазақстан) Н = 13

ФАРУК Асана Дар, Хамдар аль-Маджиди Шығыс медицина колледжінің профессоры, Хамдар университетінің Шығыс медицина факультеті (Карачи, Пәкістан) Н = 21

ФАЗЫЛОВ Серік Драхметұлы, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, Органикалық синтез және көмір химиясы институты директорының ғылыми жұмыстар жөніндегі орынбасары (Қарағанды, Қазақстан) Н = 6

ЖОРОБЕКОВА Шарипа Жоробекқызы, химия ғылымдарының докторы, профессор, Қырғызстан ҰҒА академигі, ҚР ҰҒА Химия және химиялық технология институты (Бішкек, Қырғызстан) Н = 4

ХАЛИКОВ Джурабай Халикович, химия ғылымдарының докторы, профессор, Тәжікстан ҒА академигі, В.И. Никитин атындағы Химия институты (Душанбе, Тәжікстан) Н = 6

ФАРЗАЛИЕВ Вагиф Меджидоглы, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҰҒА академигі (Баку, Әзірбайжан) Н = 13

ГАРЕЛИК Хемда, философия докторы (PhD, химия), Халықаралық таза және қолданбалы химия одағының Химия және қоршаған орта бөлімінің президенті (Лондон, Англия) Н = 15

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы»

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» РҚБ (Алматы қ.). Қазақстан Республикасының Ақпарат және қоғамдық даму министрлігінің Ақпарат комитетінде 29.07.2020 ж. берілген № KZ66VPY00025419 мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік.

Тақырыптық бағыты: *органикалық химия, бейорганикалық химия, катализ, электрохимия және коррозия, фармацевтикалық химия және технологиялар.*

Мерзімділігі: жылына 4 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекен-жайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., тел.: 272-13-19

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2022

Редакцияның мекенжайы: 050100, Алматы қ., Қонаев к-сі, 142, «Д.В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты» АҚ, каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Типографияның мекен-жайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Мұратбаев көш., 75.

Главный редактор:

ЖУРИНОВ Мурат Журинович, доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, президент Национальной академии наук Республики Казахстан, генеральный директор АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» (Алматы, Казахстан) Н = 4

Редакционная коллегия:

АДЕКЕНОВ Сергазы Мынжасарович (заместитель главного редактора), доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, директор Международного научно-производственного холдинга «Фитохимия» (Караганда, Казахстан) Н = 11

АГАБЕКОВ В ладимир Енокович (заместитель главного редактора), доктор химических наук, профессор, академик НАН Беларуси, почетный директор Института химии новых материалов (Минск, Беларусь) Н = 13

СТРНАД Мирослав, профессор, заведующий лабораторией института Экспериментальной ботаники Чешской академии наук (Оломоуц, Чехия) Н = 66

БУРКИТБАЕВ Мухамбеткали, доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, Первый проректор КазНУ имени аль-Фараби (Алматы, Казахстан) Н = 11

ХОХМАНН Джудит, заведующий кафедрой Фармакогнозии Фармацевтического факультета Университета Сегеда, директор Междисциплинарного центра естественных наук (Сегед, Венгрия) Н = 38

РОСС Самир, доктор PhD, профессор Школы Фармации национального центра научных исследований растительных продуктов Университета Миссисипи (Оксфорд, США) Н = 35

ХУТОРЯНСКИЙ Виталий, доктор философии (Ph.D, фармацевт), профессор Университета Рединга (Рединг, Англия) Н = 40

ТЕЛЬТАЕВ Багдат Бурханбайулы, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент НАН РК, Министерство Индустрии и инфраструктурного развития Республики Казахстан (Алматы, Казахстан) Н = 13

ФАРУК Асана Дар, профессор колледжа Восточной медицины Хамдарда аль-Маджида, факультет Восточной медицины университета Хамдарда (Карачи, Пакистан) Н = 21

ФАЗЫЛОВ Серик Драхметович, доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, заместитель директора по научной работе Института органического синтеза и углехимии (Караганда, Казахстан) Н = 6

ЖОРОБЕКОВА Шарипа Жоробековна, доктор химических наук, профессор, академик НАН Кыргызстана, Институт химии и химической технологии НАН КР (Бишкек, Кыргызстан) Н = 4

ХАЛИКОВ Джурабай Халикович, доктор химических наук, профессор, академик АН Таджикистана, Институт химии имени В.И. Никитина АН РТ (Душанбе, Таджикистан) Н = 6

ФАРЗАЛИЕВ Вагиф Меджид оглы, доктор химических наук, профессор, академик НАНА (Баку, Азербайджан) Н = 13

ГАРЕЛИК Хемда, доктор философии (Ph.D, химия), президент Отдела химии и окружающей среды Международного союза чистой и прикладной химии (Лондон, Англия) Н = 15

«Известия НАН РК. Серия химии и технологий».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы).

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации Министерства информации и общественного развития Республики Казахстан № KZ66VPY00025419, выданное 29.07.2020 г.

Тематическая направленность: *органическая химия, неорганическая химия, катализ, электрохимия и коррозия, фармацевтическая химия и технологии.*

Периодичность: 4 раз в год.

Тираж: 300 экземпляров.

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, оф. 219, тел.: 272-13-19

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2022

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75.

Editor in chief:

ZHURINOV Murat Zhurinovich, doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK, president of NAS RK, general director of JSC "Institute of fuel, catalysis and electrochemistry named after D.V. Sokolsky (Almaty, Kazakhstan) H = 4

Editorial board:

ADEKENOV Sergazy Mynzhasarovich (deputy editor-in-chief) doctor of chemical sciences, professor, academician of NAS RK, director of the international Scientific and production holding «Phytochemistry» (Karaganda, Kazakhstan) H = 11

AGABEKOV Vladimir Enokovich (deputy editor-in-chief), doctor of chemistry, professor, academician of NAS of Belarus, honorary director of the Institute of Chemistry of new materials (Minsk, Belarus) H = 13

STRNAD Miroslav, head of the laboratory of the institute of Experimental Botany of the Czech academy of sciences, professor (Olomouc, Czech Republic) H = 66

BURKITBAYEV Mukhambetkali, doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK, first vice-rector of al-Farabi KazNU (Almaty, Kazakhstan) H = 11

HOHMANN Judith, head of the department of pharmacognosy, faculty of Pharmacy, university of Szeged, director of the interdisciplinary center for Life sciences (Szeged, Hungary) H = 38

ROSS Samir, Ph.D., professor, school of Pharmacy, national center for scientific research of Herbal Products, University of Mississippi (Oxford, USA) H = 35

KHUTORYANSKY Vitaly, Ph.D., pharmacist, professor at the University of Reading (Reading, England) H = 40

TELTAYEV Bagdat Burkhanbayuly, doctor of technical sciences, professor, corresponding member of NAS RK, ministry of Industry and infrastructure development of the Republic of Kazakhstan (Almaty, Kazakhstan) H = 13

PHARUK Asana Dar, professor at Hamdard al-Majid college of Oriental medicine. faculty of Oriental medicine, Hamdard university (Karachi, Pakistan) H = 21

FAZYLOV Serik Drakhmetovich, doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK, deputy director for institute of Organic synthesis and coal chemistry (Karaganda, Kazakhstan) H = 6

ZHOROBEKOVA Sharipa Zhorobekovna, doctor of chemistry, professor, academician of NAS of Kyrgyzstan, Institute of Chemistry and chemical technology of NAS KR (Bishkek, Kyrgyzstan) H = 4

KHALIKOV Jurabay Khalikovich, doctor of chemistry, professor, academician of the academy of sciences of Tajikistan, institute of Chemistry named after V.I. Nikitin AS RT (Tajikistan) H = 6

FARZALIEV Vagif Medzhid ogly, doctor of chemistry, professor, academician of NAS of Azerbaijan (Azerbaijan) H = 13

GARELIK Hemda, PhD in chemistry, president of the department of Chemistry and Environment of the International Union of Pure and Applied Chemistry (London, England) H = 15

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Owner: RPA «National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan» (Almaty).

The certificate of registration of a periodical printed publication in the Committee of information of the Ministry of Information and Social Development of the Republic of Kazakhstan **No. KZ66VPY00025419**, issued 29.07.2020.

Thematic scope: *organic chemistry, inorganic chemistry, catalysis, electrochemistry and corrosion, pharmaceutical chemistry and technology.*

Periodicity: 4 times a year.

Circulation: 300 copies.

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, Almaty, 050010, tel. 272-13-19

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2022

Editorial address: JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry», 142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST «Aruna», 75, Muratbayev str, Almaty.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 451 (2022), 6-21

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.98>

УДК 630. 187.1: 630.551.52

МРНТИ 61.47.31

**Г.С. Айдарханова¹, К.С. Избастина^{1,4*}, Ж.М. Кожина²,
Д.Т. Садырбеков³**

¹НАО «Казахский агротехнический университет им. С. Сейфуллина»,
Нур-Султан, Казахстан;

²РГКП «Национальный центр тестирования» МОН РК,
Нур-Султан, Казахстан;

³НАО «Карагандинский университет им. Академика Е.А. Букетова»,
Караганды, Казахстан;

⁴Астанинский ботанический сад – филиал РГП на ПХВ «Институт
ботаники и фитоинтродукции» КЛХЖМ МЭГПР РК,
Нур-Султан, Казахстан.

E-mail: izbastina.k@gmail.com.

**ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ
В ХВОЕ PINUS SYLVESTRIS L. НА ТЕРРИТОРИИ ГНПП
«БУРАБАЙ» И г. НУР-СУЛТАН**

Аннотация. Организация экологического мониторинга на урбанизированных территориях может с успехом базироваться на изменчивости биохимического состава метаболитов растений. На характер и степень загрязнения атмосферного воздуха заметно реагируют хвойные породы древесных растений. Методически наиболее разработан подход фитоиндикации окружающей среды по компонентному составу эфирных масел хвойных деревьев. Целью исследований являлся сравнительный анализ изменчивости состава эфирных масел в хвое сосны обыкновенной из заповедной территории государственного национального природного парка «Бурабай» и парковой зоны г. Нур-Султан. Образцы хвои отбирали в средней части кроны 3 разных деревьев на каждой учетной площадке.

Эфирное масло получали методом гидродистилляции из сосновой хвои, высушенных до воздушно-сухого состояния. Химический состав эфирного масла *Pinus sylvestris* L. определили методом хромато-масс-спектрометрии. По результатам лабораторных исследований выполнен сравнительный анализ компонентов эфирных масел в хвое сосны по составу монотерпенов, сесквитерпенов, терпеноидов. На основе полученных данных сделан вывод о влиянии процесса урбанизации на изменчивость химического состава эфирных масел в хвое сосны.

Результаты исследований указывают на возможность биоиндикации воздушной среды по выходу и компонентному составу эфирного масла хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), а именно по содержанию кислородсодержащих компонентов (терпеноиды). При высоком загрязнении воздушной среды кислотными оксидами серы и азота увеличивается доля терпеноидов и уменьшается доля легколетучей фракции (монотерпены).

Использованный фитоиндикационный подход рекомендован для организации химического мониторинга атмосферной загрязненности обследованных территорий.

Ключевые слова: химический мониторинг, урбанизация, охраняемые территории, эфирные масла, фитоиндикация.

**Г.С. Айдарханова¹, К.С. Избастина^{1,4*}, Ж.М. Кожина²,
Д.Т. Садырбеков³**

¹«С. Сейфуллин атындағы қазақ агротехникалық университеті»
Коммерциялық емес акционерлік қоғамы, Нұр-Сұлтан, Қазақстан;

²Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі «Ұлттық
тестілеу орталығы» Республикалық мемлекеттік қазыналық кәсіпорыны,
Нұр-Сұлтан, Қазақстан;

³КеАҚ «Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті»,
Қарағанды, Қазақстан;

⁴«Ботаника және фитоинтродукция институты» ШЖҚ РМК филиалы,
Нұр-Сұлтан, Қазақстан.

E-mail: izbastina.k@gmail.com

«БУРАБАЙ» МҮТП ЖӘНЕ НҮР-СҰЛТАН ҚАЛАСЫ АЙМАҚТАРЫНДАҒЫ PINUS SYLVESTRIS L. ҚЫЛҚАНДАРЫ ЭФИР МАЙЫ ҚҰРАМЫНЫҢ ӨЗГЕРМЕЛІЛІГІ

Аннотация. Урбанизацияланған аумақтарда экологиялық мониторингті ұйымдастыру өсімдік метаболиттерінің биохимиялық құрамының өзгерме-

лілігіне табысты негізделуі мүмкін. Ағаш өсімдіктерінің қылқан жапырақты түрлері атмосфералық ауаның ластануының сипаты мен дәрежесіне айтарлықтай әсер етеді. Әдістемелік тұрғыдан алғанда, анағұрлым дамыған тәсіл – қылқан жапырақты ағаштардың эфир майларының құрамдас құрамы бойынша қоршаған ортаны фитоиндикациялау. Зерттеу жұмысының мақсаты «Бурабай» мемлекеттік ұлттық табиғи паркінің ерекше қорғалатын аймағы мен Нұр-Сұлтан қаласының саябақ аймағының қарағай қылқан жапырақтары эфир майларының құрамының өзгергіштігін салыстырмалы талдау. Әрбір зерттеу аймағында 3 түрлі ағаш тәжілерінің ортаңғы бөлігінен қылқан жапырақтарының үлгілері алынды. Қарағай жапырақтары ауада құрғақ күйге дейін кептіріліп, эфир майы гидродистилляция арқылы алынды. *Pinus sylvestris* L. эфир майының химиялық құрамы хромато-масс-спектрометрия әдісімен анықталды. Зертханалық зерттеулердің нәтижелері бойынша қарағай инелеріндегі эфир майларының құрамдас бөліктеріне монотерпендердің, сесквитерпендердің, терпеноидтардың құрамы бойынша салыстырмалы талдау жасалды. Алынған мәліметтер негізінде қарағай қылқан жапырақтарының эфир майларының химиялық құрамының өзгермелілігіне урбанизация процесінің әсері туралы қорытынды жасалды.

Зерттеу нәтижелері қарағай жапырақтарының (*Pinus sylvestris* L.) эфир майының шығымдылығы мен компоненттік құрамы бойынша, атап айтқанда, құрамында оттегі бар компоненттердің (терпеноидтар) құрамы бойынша ауа ортасын биоиндикациялау мүмкіндігін көрсетеді. Ауаның қышқылды күкіртпен және азот оксидтерімен жоғары ластануында терпеноидтардың үлесі артып, ұшқыш фракцияның (монотерпендердің) үлесі азаяды.

Пайдаланылған фитоиндикация тәсілі зерттелетін аумақтардың атмосфералық ластануының химиялық мониторингін ұйымдастыру үшін ұсынылады.

Түйін сөздер: химиялық мониторинг, урбанизация, қорғалатын табиғи аумақтар, эфир майлары, фитоиндикация.

**G.S. Aidarkhanova¹, K.S. Izbastina^{1,4*}, Z.M. Kozhina²,
D.T. Sadyrbekov³**

¹«S. Seifullin Kazakh Agrotechnical University» Non-Commercial Joint Stock Company, Nur-Sultan, Kazakhstan;

²The Republican state-budget enterprise “National Testing Center” of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan, Nur-Sultan, Kazakhstan;

³«Karaganda University named after Academician E.A. Buketova» Non-Commercial Joint Stock Company, Karagandy, Kazakhstan;

⁴RSE on the REM «Astana Botanical Garden» Committee of Forestry and Animal World of the Ministry of Ecology, Geography and Nature Conservation, Nur-Sultan, Kazakhstan.

E-mail: izbastina.k@gmail.com

VARIABILITY OF ESSENTIAL OILS COMPOSITION IN PINUS SYLVESTRIS L. NEEDLES IN THE TERRITORIES OF SNNP “BURABAY” AND NUR-SULTAN CITY

Abstract. The organization of ecological monitoring in urban areas can be successfully based on the variability of the biochemical composition of plant metabolites. Coniferous species of woody plants noticeably react to the nature and degree of atmospheric air pollution. Methodologically, the most developed approach is the phytoindication of the environment by the component composition of the essential oils of coniferous trees. The aim of the research was a comparative analysis of the variability of the composition of essential oils in Scotch pine needles from the protected area of the state national natural park “Burabay” and the park zone of Nur-Sultan. Needle samples were taken in the middle part of the crown of 3 different trees on each registration site. The essential oil was obtained by hydrodistillation from pine needles, dried to an air-dry state. The chemical composition of *Pinus sylvestris* L. essential oil was determined by chromato-mass spectrometry. Based on the results of laboratory studies, a comparative analysis of the components of essential oils in pine needles was performed in terms of the composition of monoterpenes, sesquiterpenes, and terpenoids. Based on the data obtained, a conclusion was made about the influence of the urbanization process on the variability of the chemical composition of essential oils in pine needles.

The research results indicate the possibility of bioindication of the air environment by the yield and component composition of the essential oil of Scots pine needles (*Pinus sylvestris* L.), namely, by the content of oxygen-containing

components (terpenoids). With high air pollution by acidic sulfur and nitrogen oxides, the proportion of terpenoids increases and the proportion of the volatile fraction (monoterpenes) decreases.

The used phytoindication approach is recommended for the organization of chemical monitoring of atmospheric pollution of the surveyed territories.

Key words: chemical monitoring, urbanization, protected areas, essential oils, phytoindication.

Введение. Процесс урбанизации приводит к экологическому неблагоприятию, что отражается на качестве состояния окружающей среды и, в первую очередь, воздушной. Во многих регионах мира при организации экологического мониторинга урботерриторий разработана методология фитоиндикации состояниях войных деревьев (Satyal&Setzer, 2017: 5, Schicchietall, 2017: 11) Как известно, хвойные породы древесных растений заметно реагируют на характер и степень ухудшения атмосферного воздуха, где ведущим загрязняющим фактором является автотранспорт (Сотникова и др., 2001: 6, Ламоткин и др., 2012: 7). Ряд авторов показали, что наиболее информативным и надежным показателем загрязнения воздушной среды считается использование вторичных метаболитов хвойных пород, которые являются конечными продуктами биосинтеза (Neverova, et all, 2014: 4, Коломиец и др., 2019: 8).

Актуальность темы исследования вызвана необходимостью организации экологического мониторинга интенсивно развивающегося города Нур-Султан для разработки мер улучшения атмосферного воздуха. Целью исследований являлся сравнительный анализ изменчивости состава эфирных масел в хвое сосны обыкновенной из заповедной территории государственного национального природного парка «Бурабай» и парковой зоны г. Нур-Султан.

Материалы и методы исследования. Материалом для экспериментальных исследований служили образцы хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), широко распространенной как в парковых зонах города, так и на территории государственного национального природного парка (ГНПП) «Бурабай», а также эфирные масла, выделенные из отобранных хвой. Учетные площадки были заложены на территории ГНПП «Бурабай» (1 контроль), расположенных на территории Бармакшинского лесничества (53°00'95"с.ш.; 70°21'34" в.д.) в сосняке зеленомошном, где отсутствуют любые антропогенные воздействия. В г. Нур-Султан учетная площадка (экспериментальная площадь) была заложена в парке участников Афганской войны на пересечении крупных магистральных улиц с высокой транспортной загруженностью. Отбор проб производили в третьей декаде

сентября месяца в 2019 года в сухую погоду в период подготовки деревьев к анабиозному состоянию в момент, когда охвоенные побеги наиболее богаты эфирным маслом. На каждой учетной площадке выбирали по три средневозрастных дерева. Для анализов отбирали хвои сосны на высоте 1,7-1,8 м на уровне органов дыхания взрослого человека с 4 сторон (северной, южной, восточной и западной). Отобранные побеги годичного прироста с хвоинками складывали в бумажные пронумерованные пакеты из чистой белой бумаги. Места отбора проб различались по местоположению на территории Акмолинской области климатическими условиями, уровнем антропогенной нагрузки. Отобранные образцы хвои сосны с каждой площадки смешивали для получения средней пробы и в течение одной недели высушивали при комнатной температуре.

Для выделения эфирного масла в работе был использован метод гидродистилляции (метод перегонки с водяным паром) (Тулегенова, 2008: 7). Для определения компонентного состава эфирных масел использовался хромато-масс-спектрометрический метод. Анализ эфирного масла хвои проводили на газовом хроматографе Agilent 7890A с масс-селективным детектором Agilent 5975C. Температура испарителя 250⁰C, тколонки – 70⁰C, выдерживался в течение 5 мин, а затем повышался до 310⁰C со скоростью 10⁰C в минуту и продерживается в течение 10 мин. Температура интерфейса – 310⁰C, объём вводимой пробы 1 мкл, газ носитель гелий, деление потока – 1:10, ионизация методом электронного удара.

Количественное содержание вычисляли по площадям пиков на хроматограмме без использования корректирующих коэффициентов. Компонентный состав определяли путем сравнения значений масс-спектров, базы данных библиотеки хромато-масс-спектрометрических данных летучих веществ растительного происхождения (Ткачев, 2008: 659). Методы фитохимических исследований известны и широко используются в лабораторных экспериментах различного направления (Kudaibergen et all, 2020: 7; Umbetova et all, 2020: 7).

Результаты полученных экспериментов. При организация экологического мониторинга на урбанизированных территориях постановка экспериментов базировалась на изменчивости биохимического состава метаболитов растений. На рисунке 1 показаны фактические объемы выделенных эфирных масел, где полученные результаты наглядно сопоставимы.

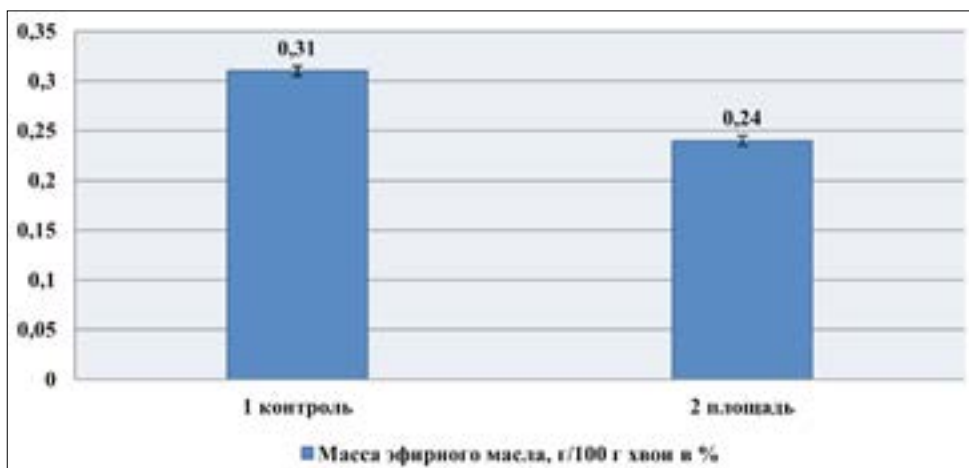


Рисунок 1. Объем эфирного масла % в хвое сосны из различных экспериментальных участков (1 контроль -территория ГНПП «Бурабай»; 2 площадь – парковый участок «Афганской войны» г.Нур-Султан)

Анализ компонентного состава эфирного масла хвои *Pinus sylvestris* L. позволил идентифицировать 25 химических веществ, входящих в группы ациклических, моно-, би-циклических монотерпенов, моно-, би-, три-циклических сесквитерпенов и терпеноидов (табл.1).

Таблица 1. Идентифицированные компоненты эфирного масла в хвое *Pinus sylvestris* L.

№	Компоненты эфирного масла в хвое <i>Pinus sylvestris</i> L.	Химическая формула	Содержание (% отн) компонентов эфирного масла сосны	
			ГНПП «Бурабай»	Парк г.Нур-Султан
Ациклические монотерпены				
1	β -оцимен	$C_{10}H_{16}$	-	0,27
Моноциклические монотерпены				
2	фелландрен	$C_{10}H_{16}$	4,39	3,23
Бициклические монотерпены				
3	α -пинен	$C_{10}H_{16}$	0,65	1,19
4	Δ^3 -карен	$C_{10}H_{16}$	0,47	-
ВСЕГО МОНОТЕРПЕНОВ			5,51	4,69
Моноциклические сесквитерпены				
5	β -элемен	$C_{15}H_{24}$	1,14	2,15
6	δ -элемен	$C_{15}H_{24}$	-	0,96
7	кариофиллен	$C_{15}H_{24}$	4,87	6,06
8	гермакрен Д	$C_{15}H_{24}$	4,1	5,29

Бициклические сесквитерпены				
9	γ -муролен	$C_{15}H_{24}$	13,21	1,81
10	δ -кадинен	$C_{15}H_{24}$	32,3	24,03
11	α -кадинен	$C_{15}H_{24}$	3,55	-
12	бициклогермакрен	$C_{15}H_{24}$	-	8,87
13	α -селинен	$C_{15}H_{24}$	2,24	1,63
14	β -селинен	$C_{15}H_{24}$	2,15	2,94
15	γ -селинен	$C_{15}H_{24}$	1,8	-
Трициклические сесквитерпены				
16	α -кубебен	$C_{15}H_{24}$	0,38	0,25
17	β -кубебен	$C_{15}H_{24}$	0,47	-
18	α -копаен	$C_{15}H_{24}$	2,12	1,57
19	лонгифолен	$C_{15}H_{24}$	0,97	1,00
20	аромадендрен	$C_{15}H_{24}$	0,53	0,89
ВСЕГО СЕСКВИТЕРПЕНОВ			69,76	57,45
Терпеноиды				
21	кубедол	$C_{15}H_{26}O$	12,21	12,7
22	α -кадинол	$C_{15}H_{26}O$	4,72	6,64
23	t-кадинол	$C_{15}H_{26}O$	-	3,44
24	спазуленол	$C_{15}H_{24}O$	1,94	1,33
25	борнилацетат	$C_{12}H_{20}O_2$	1,13	3,28
ВСЕГО ТЕРПЕНОИДОВ			20,0	27,39

На рисунках 2, 3 показаны спектры качественного компонентного состава эфирных масел хвои обследованных сосен, данные которых были занесены в таблицу 1.

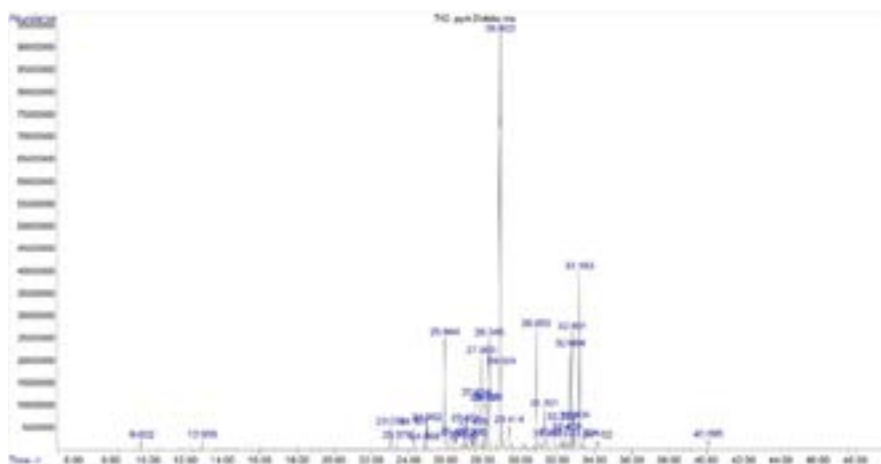


Рисунок 2. Спектры компонентов эфирного масла хвои сосны на территории ГНПП «Бурабай»

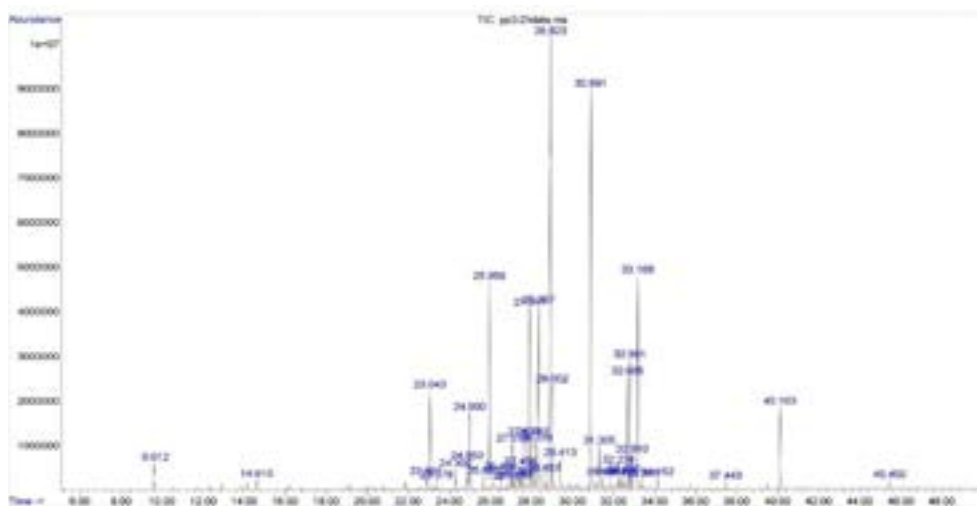


Рисунок 3. Спектры компонентов эфирного масла хвои образцов сосны городского парка

Обсуждение результатов экспериментов. Экспериментальные площадки в парковой зоне г. Нур-Султан, ГНПП «Бурабай» в Акмолинской области относятся к регионам Северного Казахстана с резко континентальным климатом умеренного климатического пояса. В г. Нур-Султан средняя годовая температура воздуха $+3.2^{\circ}\text{C}$, а сумма осадков – 320 мм. За счет их расположения вдали от всех океанов, регион отличается холодной зимой и умеренно жарким летом, засушливым и полусушливым. Зима начинается в ноябре и продолжается до конца марта. Январь считается самым холодным месяцем со средней температурой – 15°C . Морозы, которые вызываются Сибирским антициклоном, зачастую снижают температуру воздуха до -30°C . Лето умеренно засушливое, характеризуется жаркой, сухой погодой. Июль - самый жаркий месяц со средней температурой $+21^{\circ}\text{C}$. Климат территории ГНПП «Бурабай» имеет все черты смягченного континентального степного климата, так как основной массив Кокшетауских гор защищает от прохладных северо-западных ветров, леса на данной территории снижают силу ветра. Зима умеренно-холодная. Средняя температура также самого холодного месяца января -15° . Лето теплое. Средняя суточная температура самого жаркого месяца июля около $+22^{\circ}\text{C}$. Зачастую бывают жаркие и сухие дни, когда температура достигает $+40^{\circ}$, а относительная влажность уменьшается до 40%.

Мониторинг экологического состояния природной среды и загрязненности воздушного бассейна проводится лабораториями РГП «Казгидромет». По их данным, в воздушной среде установлены взвешенные частицы в

виде пыли, где средняя концентрация примесей в г. Нур-Султан составила $0,30 \text{ мг/м}^3$, в Боровом $0,03 \text{ мг/м}^3$ при допустимой норме $0,15 \text{ мг/м}^3$ (Общая оценка уровня загрязнения воздуха в городах Республики Казахстан, 2009). Также, специалистами «КазГидроМет» на этих площадках отмечены содержание диоксида серы (0.024 мг/м^3 для мегаполиса, 0.010 мг/м^3 для территорий ГНПП), диоксида азота (0.08 мг/м^3 и 0.009 мг/м^3 соответственно) с превышением допустимых уровней до 1,9-2 раза в г. Нур-Султан.

Повышение концентрации загрязняющих веществ в столице, по-видимому, связано, в первую очередь, с большим количеством выхлопов автомобильного транспорта, выбросами ТЭЦ; рассеиванием эмиссий от промышленных предприятий. Воздушное пространство окрестностей ГНПП «Бурабай» характеризуется низким уровнем загрязнения атмосферного воздуха по всем изученным параметрам средние концентрации загрязняющих веществ не превышали ПДК.

Экологическая среда мест произрастания растений напрямую определяет течение физиолого-биохимических процессов в растительности. Определение общего объема эфирных масел в исследуемых образцах хвои показало уменьшенное содержание количества эфирного масла в образцах хвои сосны, произрастающих на территории городской парковой зоны. Предположительно, это может являться следствием влияния загрязняющих компонентов атмосферного воздуха города.

Выход масла был рассчитан исходя из ее массы. Так, за 100% выход эфирного масла была принята масса масла контрольного образца, то есть с природной территории ГНПП «Бурабай». Выход эфирных масел из хвои сосны городской территории был ниже контрольного варианта и составил в образце №2 - 77,4%. Из данных показателей видно, что техногенно нарушенная среда тормозит образование возможного количества эфирного масла в образце №2 на 16,1% при сравнении с контрольным образцом. Экспериментальная площадка территории парка участников Афганской войны расположена в месте высокой загруженности автотранспортными средствами так как находится на пересечении крупных городских автомагистралей по проспектам Абылай хана, Жумабаева и улицы Кажымукана. Естественно, что длительные воздействия выхлопов автотранспорта, содержащих загрязняющие газообразные вещества (угарный газ, сернистый газ, сернистый ангидрид, оксид азота, диоксид азота), сажу и т.д. могли способствовать изменению физиологических процессов в хвое сосны и снижать выработку эфирного масла.

По данным таблицы 1 следует, что основными компонентами эфирного масла в хвое сосны в составе монотерпенов являются β -оцимен, фелландрен, α -пинен, Δ 3-карен; в составе сесквитерпенов β -элемен, кариофиллен,

γ-муролен, δ-кадинен, α-кубебен и др.); в составе терпеноидов кубедол, α-кадинол, t-кадинол, спазуленол, борнилацетат. Исследованиями установлено, что эфирные масла в хвое сосны из благоприятной среды обитания (ГНПП «Бурабай») превышает по содержанию % относительно всех компонентов эфирного масла монотерпеновые (0,82) и сесквитерпеновые (12,31) вещества. Противоположный результат получен при определении содержания терпеноидов в составе изученных эфирных масел, где хвоя сосен городского парка содержит % относительно всех компонентов эфирного масла на 7,39.

Такое распределение % содержания компонентов эфирного масла можно объяснить тем, что загрязняющие вещества атмосферы (оксиды серы и азота) из воздуха проникают в растения, создавая внутри кислую среду, в результате чего происходит окисление некоторых соединений с образованием кислородсодержащих соединений. Деревья сосны обыкновенной с территории ГНПП «Бурабай» перед предстоящей зимней спячкой запасают максимальное количество эфирных масел 95,27%, против сосен в городском парке 89,53% относительно всех компонентов эфирного масла и имеют возможность полноценно осуществлять свои жизненно важные функции.

Анализ распределения компонентов эфирного масла во всех образцах хвои из обоих участков показывает высокое содержание сесквитерпеновой фракции – 69,76% и 57,45%, среднее содержание терпеноидов – 20,0% и 27,39%, низкое содержание монотерпенов – 5,51% и 4,69 от общего содержания идентифицированных соединений. То есть, эфирные масла хвои обследованных хвойных растений при переходе к осеннему сезону, к состоянию покоя, обогащаются сесквитерпенами и терпеноидами, т.е. кислородсодержащими соединениями.

Если рассматривать отдельно сами компоненты эфирного масла, то стоит отметить уменьшение содержания монотерпенов в хвое образцов городской территории. Так, содержание моноциклического монотерпена фелландрена уменьшилось на 1,16% при сравнении с контролем. Компоненты β-оцимен и лимонен содержались только в образцах г. Астаны в незначительных количествах.

Содержание всех видов моноциклических сесквитерпенов в эфирном масле контрольного образца составило примерно 10,11%, тогда как в образце №2 наблюдалось некоторое увеличение на 4,35%, по сравнению с контролем. Стоит отметить, что наибольшая доля веществ эфирного масла приходилась на бициклические сесквитерпены в хвое сосен из Бурабая (52,25%), чем в образцах хвои парковой зоны, которая составила 39,28%. Бициклический сесквитерпен γ-муролен в контрольном образце содержался

в наибольшем количестве 13,21%, при этом наблюдалось существенное его уменьшение в образце №2 примерно на 10%. По δ -кадинен наблюдалась похожая картина, где его содержание в контрольном образце составил 32,3%, в образце №2 наблюдалось уменьшение до 24,03%. Также следует отметить, что в фитоиндикации по химическому составу эфирных масел важное значение имеют показатели содержания трициклических сесквитерпенов.

В составе эфирного масла в хвое из контрольной зоны отмечено наибольшее количество, примерно 5%, в образце №2 наблюдалось уменьшение содержания в среднем на 2%. Если рассматривать по отдельным компонентам, то стоит заметить небольшое уменьшение на 0,13% в образце №2 по сравнению с контролем. По α -копаену в контроле отмечено наибольшее его содержание 2,12%, незначительное уменьшение происходит в образцах городской территории на 1-2% в сравнении с контролем. По аромандрену произошло увеличение его содержания в образцах городской территории на 0,3% в сравнении с контролем.

Важным индикатором состояния атмосферного воздуха можно считать изменения %-го содержания компонентов эфирного масла сосны, а именно увеличение кислородсодержащих соединений таких, как терпеноидная фракция. Это можно объяснить тем, что в процессе накопления в растительном организме загрязняющих веществ атмосферного воздуха происходят различные биохимические процессы с участием оксидов азота и серы, которые приводят к кислой среде, окисляют легколетучую фракцию (например, монотерпены) до кислородсодержащих веществ (терпеноидов), при этом происходит уменьшение доли монотерпенов и увеличение доли терпеноидов. Данную закономерность подтверждали Сотникова О.В., Степень Р.А. при изучении влияние антропогенного загрязнения среды на содержание и состав эфирного масла хвои ели и сосны (Сотникова и др., 2001: 6). Ими отмечено, что состав эфирных масел хвойных деревьев отражает качество окружающей среды и может служить индикаторным тест-объектом в биоэкологическом мониторинге.

По данным наших исследований, высокое содержание терпеноидов отмечено в образцах эфирного масла хвои сосны городских территорий. Так, в контрольном образце терпеноидат-кадинола не было обнаружено и идентифицировано, в образце №2 отмечено небольшое его содержание. По терпеноиду борнилацетату также наблюдалось его увеличение в образцах городских территорий на 3,5%. Терпеноиды борнеол, гермакрин D 4-ол, терпинен 4-ол, карвеол не были обнаружены в контроле.

Таким образом, в исследуемых образцах эфирного масла в хвое сосны с обыкновенной из экологически различающихся зон отмечено, что под

действием загрязняющих компонентов атмосферного воздуха оксидов азота и серы проходят реакции окисления в монотерпеновой фракции до терпеноидов. Этим и объясняется увеличение доли терпеноидов в исследуемых образцах эфирного масла хвои сосны городских территорий и уменьшение доли монотерпенов.

Показатели химического состава эфирных масел в хвое *Pinus sylvestris* L. из различных зон антропогенного воздействия при исследовании загрязненности атмосферного воздуха можно использовать в качестве тест-систем при биоиндикационной оценке.

Заключение. Развитие урбанизированных территорий предполагает создание качественной экологической среды для обеспечения жизнедеятельности населения. Это не является исключением для молодой столицы республики Казахстан. Поэтому очень важно создание мониторинговой базы для определения динамики изменения состояния экофакторов. В настоящее время, в связи с возрастанием антропогенной нагрузки на окружающую среду происходит изменение различных процессов в городской среде, где с помощью известных тест-объектов можно выявить характер этих изменений. Растительный организм является наиболее информативным индикатором в силу стационарного положения вблизи источников воздействия.

В соответствии с поставленными задачами наших исследований, нами были определены выход эфирного масла в хвое сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), компонентный химический состав эфирного масла в образцах хвои сосны естественно-природной и городской территорий. При этом было установлено влияние антропогенного фактора на изменения в составе компонентов эфирного масла. Полученные результаты выполненных исследований позволили сделать следующие выводы:

1 Методом гидродистилляции с водой были получены эфирные масла из образцов хвои сосны обыкновенной. Наибольший объем эфирного масла был получен из хвои сосны на территории государственного национального природного парка и составил 0,31 г/100 г хвои против 0,24 г/100 г хвои в хвое сосен городского парка. Это наглядно показало, что на территории антропогенного воздействия наблюдается уменьшение массы эфирных масел и разница по массе образцов №1 и №2 составила 0,07 г/100 г хвои.

2 По результатам исследования компонентного состава эфирных масел было идентифицировано в образце №1 – 95,27%, в образце №2 – 89,53% относительно всех компонентов эфирного масла. По компонентам эфирного масла было отмечено, что доля легколетучей фракции (монотерпены) и сесквитерпенов уменьшалась, а доля кислородсодержащих соединений (терпеноиды) возрастала. В образце №2 содержание монотерпенов

уменьшилось на 0,82% по сравнению с контрольным образцом. Содержание сесквитерпенов уменьшилось в образце №2 на 12,31% по сравнению с контрольным образцом. По терпеноидам наблюдалось повышение содержания в образце №2 на 7,39% по сравнению с контрольным образцом.

Полученные результаты выполненных экспериментов позволили нам дополнить фактологический материал информацией о том, что загрязняющие вещества атмосферы (оксиды серы и азота) из воздуха проникают в растения, создают внутри кислую среду, в результате чего происходит окисление некоторых компонентов с образованием кислородсодержащих соединений. Полученные результаты характеризуют степень изменчивости тест-объектов для региона ГНПП «Бурабай» и г. Нур-Султан. Результаты исследований указывают на возможность биоиндикации воздушной среды по выходу и компонентному составу эфирного масла хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), а именно по содержанию кислородсодержащих компонентов (терпеноиды). При высоком загрязнении воздушной среды кислотными оксидами серы и азота увеличивается доля терпеноидов и уменьшается доля легколетучей фракции (монотерпены).

Также, данный методологический подход изменчивости химического состава метаболитов (терпены и терпеноиды) хвойных растений с успехом может быть использован для оценки загрязнения атмосферного воздуха городов и промышленных зон, где озеленяются городские зоны. Учитывая, что с увеличением техногенного загрязнения количество эфирного масла уменьшается, изменяется компонентный состав, что может служить индикатором качества сырья, состояния древостоя сосны и окружающей среды в целом (Чекушкина и др., 2008). Такие данные позволят регулировать применение древесины и эфирного масла на его основе в медицинской практике.

Information about authors:

Gulnar Sabitovna Aidarkhanova – doctor of biological sciences, associate professor of the department of biological sciences of the «S. Seifullin Kazakh AgroTechnical University» NC JSC, Nur-Sultan, Kazakhstan. exbio@yandex.ru, 0000-0002-5108-8036;

Klara Serzhankyzy Izbastina – PhD, Senior Lecturer of the Department of Biological Sciences of the «S. Seifullin Kazakh AgroTechnical University» NC JSC, Nur-Sultan, Kazakhstan. izbastina.k@gmail.com, 0000-0002-6418-1950;

Zhanagul Maratovna Kozhina – candidate of Chemical Sciences, Head of the Laboratory of the Republican state-budget enterprise “National Testing Center” of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan, Nur-Sultan, Kazakhstan. Maratovna_21@mail.ru, 0000-0003-3596-3715;

Daniyar Tleuzhanovich Sadyrbekov – candidate of Chemical Sciences, Researcher, Karaganda University named after Academician E.A. Buketova”, Karaganda, Kazakhstan. acidbear@mail.ru, 0000-0002-3047-9142;

Nazgul Serikbaevna Uspanova – master of Biological Sciences, Senior Lecture of the Department of Biological Sciences of the «S.Seifullin Kazakh AgroTechnical University» NC JSC, Nur-Sultan, Kazakhstan.uspanova85@bk.ru, 0000-0002-7404-5055.

ЛИТЕРАТУРА

Коломиец Н.Э., Абрамец Н.Ю., Бондарчук Р.А., Шириеторова В.Г., Тыхеев Ж.А., Агеева Л.Д. Компонентный состав эфирного масла почек *Pinus sylvestris* L., произрастающей в урбоусловиях Томского района // Химия растительного сырья. – 2019. – №1. – С. 181-190. (in Russ).

Ламоткин С.А., Владыкина Д.С., Скаковский Е.Д. Зависимость состава эфирного масла ели канадской *Picea glauca* (moench) voss. от экологической обстановки района произрастания // Химия растительного сырья. – 2012. – № 2. – С. 111–117. (in Russ).

Общая оценка уровня загрязнения воздуха в городах Республики Казахстан // Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды Республики Казахстан. – 2019. – С. 9-21. (in Russ).

Сотникова О.В., Степень Р.А. Эфирные масла сосны как индикатор загрязнения среды // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С.79-84. (in Russ).

Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. – Новосибирск, 2008. - 969 с. ISBN: 978-5-85957-056-0. (in Russ).

Тулегенова А.У. Государственная фармакопея Республики Казахстан. – Изд-во: Жибек жолы, 2008. – С. 230-237. (in Russ).

Чекушкина Н.В., Невзорова Т.В., Ефремов А.А. Фракционный состав эфирного масла сосны обыкновенной // Химия растительного сырья. – 2008. – № 2. – С. 87–90. (in Russ).

Kudaibergen A.A., Nurlybekova A.K., Dyusebaeva M.A., Feng Y., Jenis J. Chemical constituents of liposoluble extract of spiraea *Hypericifolia* L. // Chemical constituents of liposoluble extract of spiraea *Hypericifolia* L. // News NAN PR. Series chemistry and technology. - 2020, Vol. 4, No.442 73 – 79. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.67>. (in Eng).

Neverova O.A., Tsandeova O.L., Domrachev D.V. (2014) Study of the composition of ether oils from Pine needles of *Pinus sylvestris* L. growing in various edaphic conditions of Kuzbass surface coal mines dumps // Global journal of pharmacology. 8 (3):415–419. (in Eng.).

Satyal P., Setzer W.N. Chemical composition and enantiomeric distribution of monoterpenoids of the essential oil of *Abies spectabilis* from Nepal // American Journal of Essential Oils and Natural Products. – 2017. 5(1): 22-26. (in Eng.).

Schicchi R., Geraci A., Rosselli S., Maggio A., Bruno M. Chemodiversity of the Essential Oil from Leaves of *Abies nebrodensis* (Lojac.) Mattei // Chemistry & Biodiversity. 2017. 14(2), e1600254. DOI: 10.1002/cbdv.201600254. (in Eng.).

Umbetova A.K., Burasheva G.Sh., Ikhsanov Y.S., Abidkulova K.T., Beyatli A., Sagatova S.N., Askanova D.K. // Chemical constituents of liposoluble extract of spiraea *Hypericifolia* L. // News of the national academy of sciences of the republic of kazakhstan series chemistry and technology. – 2020. 6 (444): 127-133. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.107> (in Eng).

REFERENCES

- Kolomiets N.E., Abramets N.Yu., Bondarchuk R.A., Shirietorova V.G., Tykheev Zh.A., Ageeva L.D. (2019) Component composition of the essential oil of *Pinus sylvestris* L. buds growing in the urban conditions of the Tomsk region, *Chemistry of plant raw materials*, 1:181-190 (in Russ). URL: <http://journal.asu.ru/cw/article/view/4293>.
- Lamotkin S.A., Vladykina D.S., Skakovsky E.D. (2012). Dependence of the composition of the essential oil of the Canadian spruce *Piceaglauca* (moench) voss. from the ecological situation of the growing area, *Chemistry of vegetable raw materials*, 2:111-117(in Russ).
- General assessment of the level of air pollution in the cities of the Republic of Kazakhstan (2019). Information Bulletin on the state of the environment of the Republic of Kazakhstan, 9-21(in Russ).
- Sotnikova O.V., Degree R.A. (2001). Pine essential oils as an indicator of environmental pollution, *Chemistry of plant raw materials*, 1:79-84. (in Russ).
- Tkachev A.V. (2008). Study of plant volatiles. Novosibirsk. 969 p. (in Russ). ISBN: 978-5-85957-056-0.
- Tulegenova A.U. (2008). State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan, Publishing House: Zhibek Zholy. Vol. 2. 230-237 p. (in Russ). URL:http://193.232.7.120/feml/clinical_ref/pharmacopoeia_2_html/HTML/#5/z
- Chekushkina N.V., Nevzorova T.V., Efremov A.A. (2008). Fractional composition of Scots pine essential oil, *Chemistry of vegetable raw materials*, 2:87-90 (in Russ.).
- Kudaibergen A.A., Nurlybekova A.K., Dyusebaeva M.A., Feng Y., Jenis J. (2020). Chemical constituents of liposoluble extract of spiraea *Hypericifolia* L., *News NAN PR. Series chemistry and technology*, 442:73-79. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.67>(in Eng).
- Neverova O.A., Tsandeeva O.L., Domrachev D.V. (2014). Study of the composition of ether oils from Pine needles of *Pinussylvestris* L. growing in various edaphic conditions of Kuzbass surface coal mines dumps, *Global journal of pharmacology*, 8(3):415-419. (in Eng.).
- Satyal P., Setzer W.N. (2017). Chemical composition and enantiomeric distribution of monoterpenoids of the essential oil of *Abiesspectabilis* from Nepal, *American Journal of Essential Oils and Natural Products*, 5(1): 22–26. (in Eng.).
- Schicchi R., Geraci A., Rosselli S., Maggio A., Bruno M. (2017). Chemodiversity of the Essential Oil from Leaves of *Abiesnebrodensis* (Lojac.) Mattei, *Chemistry&Biodiversity*, 14(2), e1600254. (in Eng.).
- Umbetova A.K., Burasheva G.Sh., Ikhsanov Y.S., Abidkulova K.T., Beyatli A., Sagatova S.N., Askanova D.K. (2020). Chemical constituents of liposoluble extract of spiraea *Hypericifolia* L., *News NAN PR. Series chemistry and technology*, 6 (444): 127-133. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.107>(in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 451 (2022), 22-31

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.99>

УДК544.77.03.1

Б.А, Аскапова^{1*}, Ш. Барани², Б.М. Жакып¹, К.Б, Мусабеков¹

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
Алматы, Казахстан;

²Университет Мишкольца, Мишкольц, Венгрия.

E-mail: bahonya_askarova@mail.ru

**УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРОСУСПЕНЗИИ КОМПОЗИТОВ
МАГНИТНЫХ ГЛИН В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

Аннотация. *В связи с интенсивным развитием науки наноразмерных материалов и рынка товаров наноиндустрии исследователи из различных областей знаний все больше обращают внимание на функционализированные магнитные наночастицы и их перспективные приложения. В частности, особый интерес представляют магнитоуправляемые сорбенты.*

Перспективным материалом для создания магнитных сорбентов являются бентонитовые глины. Они весьма широко распространены в природе. Казахстан обладает большими запасами бентонитовых глин. Наиболее изученными являются бентонитовые глины Таганского месторождения Восточно-Казахстанской области, состоящие, в основном, из монтмориллонита. В данной работе были получены магнитные композиты с различными концентрациями магнетита (Fe_3O_4) (5%, 10%, 20% и 50%) на основе монтмориллонита и магнетита. Изучены их основные физико-химические свойства, а также влияние водорастворимых полимеров природного происхождения на устойчивость их гидросуспензии.

Установлено, что введение частиц магнетита в структуру бентонитовой глины приводит к уменьшению стабильности гидросуспензий композитов и уменьшению размеров композитов, что обусловлено увеличением плотности частиц глины и снижением их набухаемости при введении магнетита.

Ключевые слова: монтмориллонит, магнетит, устойчивость, водорас-
творимый полимер, магнитная жидкость.

Б.А. Аскапова^{1*}, Ш. Барани², Б.М. Жакып¹, К.Б. Мусабеков¹

¹Әл-фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан;

²Мишкольц Университеті, Мишкольц, Венгрия.

E-mail: bahonya_askarova@mail.ru

СУДА ЕРИТІН ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ҚАТЫСУЫМЕН МАГНИТТІК САЗ КОМПОЗИТТЕРІНІҢ ГИДРОСУСПЕНЗИЯСЫНЫҢ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫ

Аннотация. Наноөлшемді материалдар ғылымы мен наноиндустрия тауарлары нарығының қарқынды дамуына байланысты әртүрлі білім салаларының зерттеушілері жұмыс істейтін магниттік нанобөлшектерге және олардың перспективалы қосымшаларына көбірек көңіл бөледі. Атап айтқанда, магнитті басқарылатын сорбенттер ерекше қызығушылық тудырады.

Магниттік сорбенттерді жасау үшін перспективалы материал бентонит саздары болып табылады. Олар табиғатта өте кең таралған. Қазақстанда бентонит сазының үлкен қоры бар. Шығыс Қазақстан облысының таған кен орнының негізінен монтмориллониттен тұратын бентонитті саздары неғұрлым зерттелген болып табылады.

Бұл жұмыста монтмориллонит және магнетит негізінде магнетиттің әртүрлі концентрациясы бар магниттік композиттер алынды (Fe₃O₄) (5%, 10%, 20% және 50%). Олардың негізгі физика-химиялық қасиеттері, сондай-ақ суда еритін табиғи полимерлердің гидросуспензияның тұрақтылығына әсері зерттелді.

Бентонит сазының құрылымына магнетит бөлшектерін енгізу композиттер гидросуспензиясы тұрақтылығының төмендеуіне және композиттер мөлшерінің төмендеуіне әкелетіні анықталды, бұл саз бөлшектері тығыздығының артуына және магнетит енгізілген кезде олардың ісінуінің төмендеуіне байланысты болады.

Түйін сөздер: монтмориллонит, магнетит, тұрақтылық, суда еритін полимер, магниттік сұйықтық.

B.A. Askapova^{1*}, S. Barany², B.M. Zhakyp¹, K.B. Musabekov¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

²University of Miskolc, Miskolc, Hungary.

E-mail: bahonya_askapova@mail.ru

STABILITY OF MAGNETIC CLAY COMPOSITE HYDRO-SUSPENSION IN PRESENCE OF WATER-SOLUBLE POLYMERS

Abstract. Due to intensive development of nanoscale materials science and nano industry market the researchers from different intellectual fields pay more attention to functionalized magnetic nano-particles and their promising applications. In particular, magnetically controlled sorbents are of special interest.

Bentonite clays are non-conventional materials for making of magnetic sorbents. They are quite widespread in nature. Kazakhstan possesses large reserves of bentonite clays. The bentonite clays of Tagan deposit of the East Kazakhstan region consisting mainly of montmorillonite are the most explored ones.

In this work magnetic composites with magnetite's different concentrations (Fe_3O_4) (5%, 10%, 20% and 50%) have been produced on the basis of montmorillonite and magnetite. Their main physical-chemical properties as well as the influence of the water-soluble polymers of natural origin on the stability of their hydro-suspension has been studied.

It has been established that adding of magnetite particles into the structure of bentonite clay will lead to decrease in the stability of composite hydro-suspensions and the decrease of composite size, which is stipulated by increased density of clay particles and their decreased swelling ability upon adding of magnetite.

Key words: montmorillonite, magnetite, stability, water-soluble polymer, magnetic liquid.

Введение. В настоящее время изучение магнитных жидкостей на водной основе является одним из актуальных проблем. Магнитные жидкости на водной основе и магнетит, используемый в качестве дисперсной фазы в магнитной жидкости, практически безвредны для человеческого организма, а вода является уникальной средой, обладающей рядом аномальных свойств, то и магнитная жидкость на ее основе – интересный объект для использования в медицинских целях (Alekseeva, 2016-1).

Магнитные жидкости обладают уникальным сочетанием текучести, и способности ощутимо взаимодействовать с магнитным полем. Их свойства определяются совокупностью характеристик входящих в неё компонентов (твёрдой магнитной фазы, дисперсионной среды и стабилизатора), варь-

ируя которыми можно в довольно широких пределах изменять физико-химические параметры магнитной жидкости в зависимости от условий их применения. Перечень многих из этих характеристик приводился в ряде работ (Alekseeva, 2019-2; Sapargaliev, 2008-13), однако главным коллоидно-химическим свойством, определяющим условия применения магнитных жидкостей по назначению, является агрегативная устойчивость этой коллоидной системы в сочетании с высокой дисперсностью магнитной фазы.

Стабилизаторы играют важную роль в процессе синтеза магнитных жидкостей, так как они обеспечивают устойчивость системы при коагуляции. Магнитные частицы, а также их свойства, имеют важное значение для подбора конкретного стабилизатора. Следовательно, магнитные жидкости на основе углеводородов (керосин, маргинальные углеводороды, холодный парафин, вакуумные масла) вызывают необходимость в таких стабилизаторах, как высшие спирты, аминокислоты, густые кислоты и поверхностно-активные вещества (олеин, стеарин, лаурин) (Matteis, 2012- 8). Магнитные жидкости и, используемый в качестве дисперсной фазы, магнетит на водной основе практически безопасны для человеческого организма. Что касается воды, то это особая среда, обладающая рядом особых свойств. Поэтому магнитные жидкости на водной основе можно использовать и в медицинских целях (Yang, 2012-15). Например, капля магнитной жидкости способна оказать необходимую лечебную помощь пациенту в области, пораженной болезнью (Rana, 2010- 12). Когда биологически совместимые магнетные жидкости на основе воды и аскорбиновой кислоты вводятся в кровеносные сосуды в качестве стабилизаторов (Barakan, 2020-3), они способны удалять липосомы, которые контролируются магнитным способом, поскольку частицы магнетита внутри них герметизируются введенным лекарственным средством (Durdureanu-Angheluta, 2012- 4, Lakhbayeva, 2019-6).

Цель исследования: разработка магнитных композитов из глинистых минералов на основе таганских бентонитов и определение их стабилизирующих и адсорбционных свойств.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследования использовали бентонитовую глину Таганского месторождения (ВКО) монтмориллонит, имеющую теоритическую формулу $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n$ (межслоевой) H_2O . А также соли II, III валентного железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, квалификации «ЧДА», (по ГОСТу 4148-78).

Частицы магнетита получали так называемым «методом химической конденсации», предложенным Элмором (Komissatova, 2001-5).

Для получения композитов магнетит-глина проводили реакцию осаждения «внутри структуры бентонитовой глины». Для этого в разбавленный раствор 2-х валентного железа помещали навеску глины, перемешивали и

отстаивали сутки. Затем при добавлении раствора 3-х валентного солянокислого железа, приливали необходимый объем раствора аммиака. Полученный осадок фильтровали, сушили, и измельчали (Neuberger, 2005-7). Полученные композиты исследовали при помощи метода рентгеновской дифрактометрии.

Был проведен седиментационный анализ. Размер частиц определяли на приборе ZetaSizer (Malvern) (Philippova, 2011-11).

Устойчивость магнитной гидросуспензии изучали по кинетике изменения ее оптической плотности (D) (Mussabekov, 2006-10). Оптическую плотность (A) измеряли на спектрофотометре PD-303 (Япония), при длине волны 540 нм при постоянном медленном перемешивании системы магнитной мешалкой.

Магнитную проницаемость измеряли с помощью компьютерного измерительного комплекса, применили контроллер - «USB – частотомер PM 732» (Taubaeva, 2015-14), программное обеспечение которого показывает на экране монитору частота сигнала обратно пропорциональную диэлектрической проницаемости измеряемого вещества. Для этого измерительный конденсатор включили в схему генератора электрических импульсов. При каждом значении R, измеряя частоту генерации с заполненным измеряемым веществом вычисляется его относительная магнитная проницаемость.

Результаты и их обсуждение. Результаты опытов по исследованию элементного состава композитов показали, что при увеличении в гидросуспензии количества магнетита выше 20% не приводит к полному встраиванию образованного количества магнетита в структуру глины. Так, максимальное содержание железа в композитах достигает ~ 6,8%, что соответствует количеству магнетита ~ 28% (таблица 1). Лишнее количество магнетита не встраивается в структуру глины. Можно предположить, что магнетит в составе магнитной глины встроится в межпакетное пространство, либо будет находится на поверхности глины за счет адсорбции. Наши опыты подтвердили данный факт, поскольку не связавшееся количество магнетита удаляется при вымывании, то есть глина обладает определенной обменной емкостью, выше которой встраивание оксидов в структуру глины не происходит.

Таблица 1 - Элементный состав исходной бентонитовой глины и композитов магнетит-глина

Образец	Композит	Содержание Fe %	Содержание Fe ₃ O ₄ %
Бентонитовая глина		-	-
Магнитная глина 5%	МГ1	0,75	4,35
Магнитная глина 10%	МГ2	1,89	10,11

Магнитная глина 20%	МГ 3	6,78	28,11
Магнитная глина 50%	МГ 4	6,70	27,70

Для определения статической обменной емкости использовали методику (Meszaros, 2010-9). Концентрацию ионов железа определяли методом элементарного анализа. В нашем случае статическая обменная емкость по железу составила 6 мг-экв/г. Это значение совпадает со значением СОЕ, рассчитанным по данным содержания железа в композитах (таблица 1). Таким образом, можно сделать вывод о том, что содержание магнетита в композитах определяется катионнообменной емкостью сорбента к ионам железа.

Для определения типа образующегося оксида железа был проведен рентгенофазовый анализ (РФ) композитов.

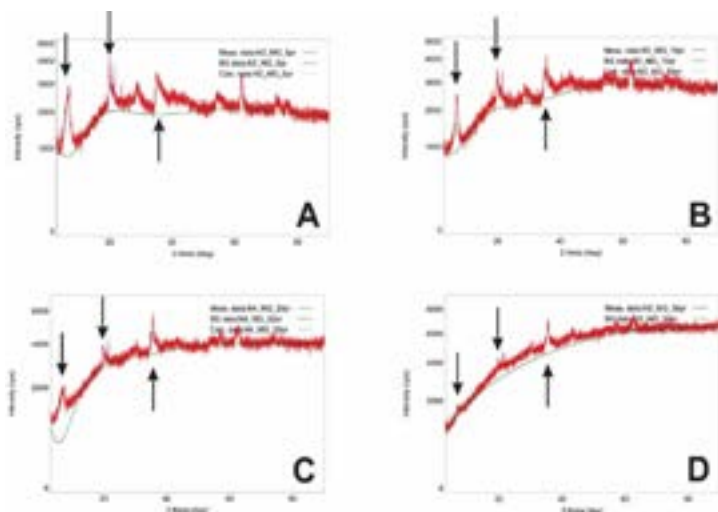
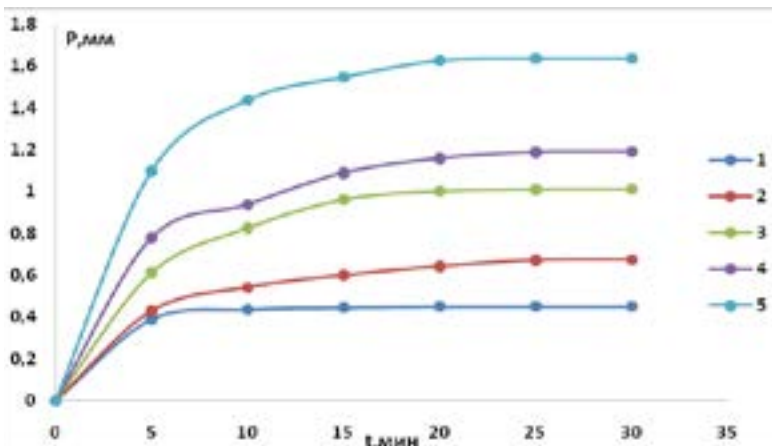


Рисунок 1 - РФ дифрактограммы композитов магнетит-глина
а) 5% б) 10% в) 20% г) 50%.

На рис. 1 представлены рентгенофазовые спектры композитов магнетит-глина. Дифрактограммы композитов подтверждают наличие пиков, соответствующих строению минерала типа монтмориллонита и 8-кремний-кислородных и алюминий-кислородных групп, входящих в состав оксидов железа γ - Fe_2O_3 (гематит) и $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Fe_3O_4 -магнетит). Увеличение концентрации магнетита в композите приводит к увеличению высоты пиков оксидов железа ($30,6^\circ$ и $37,2^\circ$) и уменьшению высоты пиков кремниевых и алюмокислородных групп монтмориллонита ($6,8^\circ$ и $20,1^\circ$).

Определение размеров частиц дисперсной фазы и построение кривых распределения частиц по размерам составляют суть дисперсионного анализа.

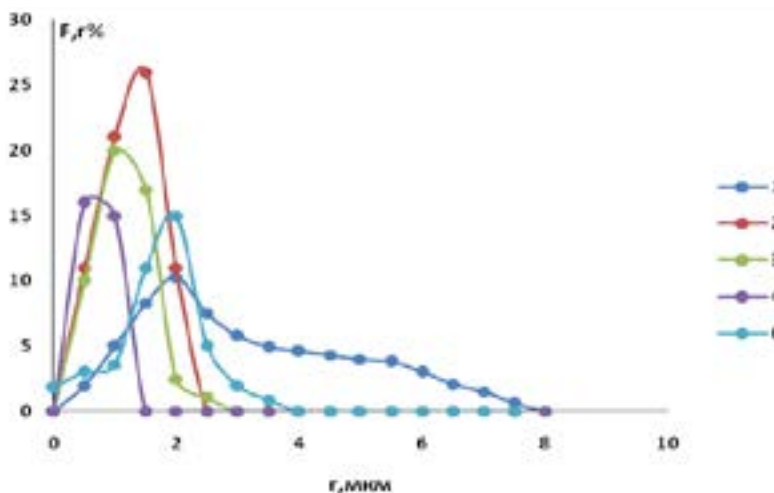
По результатам данного анализа, преимущественный размер частиц монтмориллонита составил 1-2 мкм. Результаты исследований представлены на рисунке 2.



1 – бентонитовая глина, 2 - композит МГ 5 %, 3 – композит МГ 10%,
4 – композит МГ 20%, 5 – композит МГ 50%, 6 – магнетит

Рисунок 2 – Седиментационная кривая осаждения 0,05% суспензий композитов МГ

Как видно из рисунка, чистая глина обладает наименьшей скоростью накопления осадка (кривая 1), с ростом содержания магнетита повышается скорость оседания частиц и их накопления (кривые 2 - 6). Результаты исследований представлены на рисунке 3.



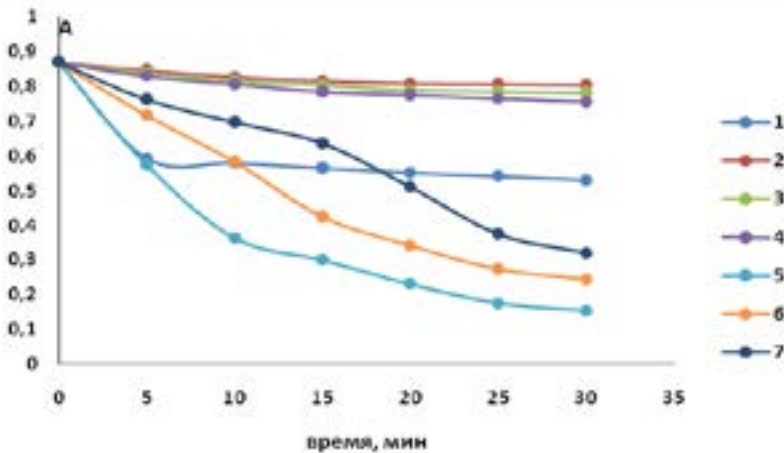
1 – бентонитовая глина, 2 - композит МГ 5 %, 3 – композит МГ 10%, 4 – композит МГ 20%, 5 – композит МГ 50%, 6 – магнетит

Рисунок 3 – Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам в водных суспензиях

Были рассчитаны дифференциальные кривые распределения частиц по размерам (рисунок 3). Установлено, что исходная глина характеризуется широким распределением частиц по размерам ($r = 0,1 \div 7,8$ мкм). Введение же частиц магнетита в глину приводит, с одной стороны, к смещению максимумов дифференциальных кривых распределения частиц в область малых значений r , а с другой – сужению этих кривых.

Иначе говоря, в присутствии магнетита частицы бентонитовых глин становятся более монодисперсными и мелкими по сравнению с исходной глиной. Это может быть связано с увеличением плотности частиц глины и снижением их набухаемости при введении магнетита.

Для изучения влияния водорастворимых полимеров (ВРП) на устойчивость гидросуспензии магнитных глин полученные формирования наночастиц магнетита (Mgt) Fe_3O_4 в межпакетном пространстве Na – монтмориллонита. Более точную информацию о флокулирующем действии рассматриваемых полиэлектролитов получали, изучая этот процесс спектрофотометрически. Результаты исследований представлены на рисунке 4.



1 – бентонитовая глина, 2 – композит МГ 5 %, 3 – композит МГ 10%, 4 – композит МГ 20%, 5 – композит МГ 50%, 6 – магнетит

Рисунок 4 – Кинетика изменения оптической плотности (A_{540}) гидросуспензии композита МГ при добавлении альгината натрия и хитозана различной концентрации

Обнаружено, что при концентрации 0,25% оба водорастворимых полимера существенно стабилизируют 0,05% - ную гидросуспензию композитов магнитных глин. Хитозан при этой же концентрации не оказывает заметного влияния на устойчивость рассматриваемой суспензии. Условием эффективной стабилизации частиц является совместимость феррофазы, стабилизатора и дисперсионной среды, при этом наилучшими стабилизаторами оказываются такие вещества, как Наальгинат в 0,25%

концентраций, которые хорошо растворяются в дисперсионной среде. Стабилизация объясняется понижением поверхностной энергии диспергированных частиц и увеличением абсолютной величины их электрокинетического потенциала, а также за счёт структурно-механического и стерического факторов.

Заключение. При изучении физико-химических свойств магнитного монтмориллонита в воде методом Элмора были получены магнитные монтмориллониты с различными концентрациями магнетита (Fe_3O_4) (5%, 10%, 20% и 50%) из двух (Fe^{2+}) и трех (Fe^{3+}) валентных железистых солей в слабощелочной среде (в водном растворе гидроксида аммония). Установлено, что введение частиц магнетита в структуру бентонитовой глины приводит к уменьшению стабильности гидросуспензий композитов и уменьшению размеров композитов, что обусловлено увеличением плотности частиц глины и снижением их набухаемости при введении магнетита.

Полученные магнитные монтмориллониты были изучены рентгенофазовым методом и показали, что они содержат гематит и магнетит. Изучено влияние воздействия природных полимеров альгината натрия и хитозана на устойчивость гидросуспензии магнитного монтмориллонита. Максимальная устойчивость наблюдалась при 0,25% альгината натрия. Флокуляционные свойства хитозана наблюдались при более низких концентрациях.

Information about authors:

Askapova Bakytgul Arystangalykyzy – PhD student of Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, bahonya_askapova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2070-2539>;

Sandor Barany – Professor, Doctor of Chemical Sciences at University of Miskolc, Miskolc, Hungary, akmsab@uni-miskolc.hu, <https://orcid.org/0000-0003-1070-7088>;

Botagoz Maratkyzy Zhakyp – PhD student of Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, zhakyp.botagoz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7540-0872>;

Kuanyshbek Bitueviz Musabekov – Professor, Doctor of Chemical Sciences at Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, kuanyshbek.musabekov@kaznu.edu.kz.

REFERENCES:

Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Bagrovskaya N.A., Agafonov A.V. (2016) Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 52, 819-824 (in Russ.).

Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Noskov A.V., Agafonov A.V. (2019) Clays and Clay Minerals, 67, 471-480 (in Russ.).

- Barakan Sh., Aghazadeh B., Beyragh A.S., Mohammadi S., Environment (2020) Development and Sustainability, 22, 5273-5295.
- Durdureanu-Angheluta A., Dascalu A., Fifere A., Coroaba A., Pricop L., Chiriac H., Tura V., Simionescu B.C. (2012) Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 6, 162-166.
- Komissatova L. (2001) J. Magn. Mater. V. 225, 197-201.
- Lakhsbayeva Zh., Kurmangazhy G., Tazhibayeva S.; Artykova D.; Musabekov K., J. (2019) Chem. Technol. Metall., 54, 603-609.
- Neuberger T., Schöpf B., Hofmann H., Hofmann M., Von Rechenberg, B. (2005) J. Magn. Mater. 293.P.483.
- Matteis L.D., Custardoy L., Fernández-Pacheco R., Magén C., de la Fuente J.M., Marquina C., Ibarra M.R. (2012) Chem. Mater., 24, 451-456.
- Meszaros R., Barany S., Solomentseva S. (2010) Effect of Hydrodynamic Conditions on the Kinetics of Bentonite Suspension Flocculation by Cationic Polyelectrolytes and the Strength of Formed Floccs, Colloid Journal. 72. - №1. - P.409-416.
- Mussabekov K.B., Dekany I., Korobova N.E., Bolatova D.K. (2006) Preparation of semiconductor and transition metal nanoparticles on colloidal solid supports IV International Symposium Physics and Carbon Materials, Nanoengineering. Almaty, P. 42-46.
- Philippova O., Barabanova A., Molchanov V., Khokhlov A. (2011) Eur. Polym. J. 47. P. 542.
- Rana S., Philip J., Raj B. (2010) Materials Chemistry and Physics, 124, 264-269.
- Sapargaliev E.M. (2008) Geology and subsurface protection, 4, 42-49 (in Russ.).
- Taubaeva R., Meszaros R., Musabekov K. and Barany S. (2015) Electrokinetic Potential and Flocculation of Bentonite Suspension in Solutions of Surfactants, Polyelectrolytes, and Mixtures Thereof. Colloid Journal. Vol. 77. - №1. - P.91-98.
- Yang X., Jiang W., Liu L., Chen B., Wu S., Sun D., Li J. (2012) Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324, 2249-2257.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 451 (2022), 32-42

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.100>

ӘОЖ: 661.961.6;66.074.36;661.993637.1

**Т.С. Байжуманова^{1,2*}, М. Жұмабек¹, Н.С. Таласбаева²,
М.К. Еркибаева³, А.О. Айдарова⁴**

¹Д.В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты,
Алматы, Қазақстан;

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

³Павлодар педагогикалық университеті, Павлодар, Қазақстан;

⁴Тараз мемлекеттік педагогикалық университеті, Тараз, Қазақстан.

E-mail: t.baizhumanova@ifce.kz

**БИОГАЗДЫ СИНТЕЗ-ГАЗҒА КАТАЛИТИКАЛЫҚ
КОНВЕРСИЯЛАУ**

Аннотация. Қазіргі әлемде экологиялық проблемалар күн өткен сайын өзекті бола түсуде. Адамның өсіп келе жатқан өндірістік қызметіне байланысты атмосфераға, соның ішінде CH_4 және CO_2 көп мөлшерде шығарылады. 18 ғасырдың ортасындағы 280 ppm-ден 2019 жылы 415 ppm-ге дейін болса, өнеркәсіптік революция басталғалы бері CO_2 концентрациясы 45%-дан астам өсті. Биогаз негізінен 50-87% метаннан, 13-50% көмірқышқыл газынан және басқа газдардан тұрады. Биогазды конверсиялау екі маңызды мәселені, парниктік газдарды утилизациялауға және Фишер-Тропш синтезі реакциясын жүргізуге, бензин, авиациялық керосин, этанол және құрамында оттегі бар басқа қосылыстар өндіруге болатын оңтайлы қатынасы 1:1 болатын синтез-газ алу мүмкіндігін шешеді. Жаңа енгізілген катализаторларды, сондай-ақ биогазды каталитикалық конверсиялау процесінде синтез-газ алудың оңтайлы технологиялық жағдайларын әзірлеу мұнай-химия секторына, атап айтқанда газды қайта өңдеуге қосылған үлес болып табылады. Жұмыста биогаз модельдік қоспасының синтез-газға тотықтырғыш конверсия реакциясын жүргізудің оңтайлы шарттары анықталды: $T=700^\circ\text{C}$, $W=6000\text{ч}^{-1}$, реакция қоспасындағы газдардың қаты-

насы $\text{CH}_4:\text{CO}_2$: Ar=1:1:1 монометалдық Ni, Co және биметалдық Ni-Co катализаторларын зерттеу арқылы шикізат пен энергияны ұтымды тұтыну кезінде өнімнің максималды шығымдылығын алу үшін әртүрлі арақатынаста болып келеді.

Түйін сөздер: биогаз, синтез-газ, монометалдық Ni, Co және биметалдық Ni-Co катализаторлар.

**Т.С. Байжуманова^{1,2*}, М. Жұмабек¹, Н.С. Таласбаева²,
М.К. Еркибаева³, А.О. Айдарова⁴**

¹Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
Алматы, Казахстан;

²Казахский национальный университет имени Аль-Фараби,
Алматы, Казахстан;

³Павлодарский педагогический университет, Павлодар, Казахстан;

⁴Таразский государственный педагогический университет,
Тараз, Казахстан.

E-mail: t.baizhumanova@ifce.kz

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ БИОГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ

Аннотация. В современном мире экологические проблемы становятся все более актуальными. В связи с растущей производственной деятельностью человека в атмосферу выбрасывается, в том числе, большое количество CH_4 и CO_2 . С начала промышленной революции концентрация CO_2 увеличилась более чем на 45%, с 280 ppm в середине 18 века до 415 ppm в 2019 году. Биогаз в основном состоит из 50-87% метана, 13-50% углекислого газа и других газов. Конверсия биогаза решает два важных вопроса, утилизация парниковых газов и возможность получения синтез-газа с оптимальным соотношением 1:1, при котором возможно проведение реакции синтеза Фишера-Тропша, производства бензина, авиационного керосина, этанола и других кислородсодержащих соединений. Разработка новых нанесенных катализаторов, а также оптимальных технологических условий получения синтез-газа в процессе каталитической конверсии биогаза является вкладом в нефтехимический сектор, а именно в газовую переработку. В работе определены оптимальные условия проведения реакции окислительной конверсии модельной смеси биогаза в синтез-газ: $T=700^\circ\text{C}$, $W=6000\text{ч}^{-1}$, соотношение газов в реакционной смеси $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}=1:1:1$ с исследованием монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов с различным соотношением для получения максимального выхода продуктов при рациональном потреблении сырья и энергии.

Ключевые слова: биогаз, синтез-газ, монометаллические Ni, Co и биметаллические Ni-Co катализаторы.

**T.S. Baizhumanova^{1,2*}, M. Zhumabek¹, N.S. Talasbayeva²,
M.K. Erkibaeva³, A.O. Aidarova⁴**

¹JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”,
Almaty, Kazakhstan;

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

³Pavlodar State Pedagogical University, Pavlodar, Kazakhstan;

⁴Dulati Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan.

E-mail: t.baizhumanova@ifce.kz

CATALYTIC CONVERSION OF BIOGAS TO SYNTHESIS GAS

Abstract. In the modern world, environmental problems are becoming more and more urgent. Due to the growing human production activity, a large amount of CH₄ and CO₂ is emitted into the atmosphere, among other things. Since the beginning of the industrial revolution, CO₂ concentrations have increased by more than 45%, from 280 ppm in the mid-18th century to 415 ppm in 2019. Biogas mainly consists of 50-87% methane, 13-50% carbon dioxide and other gases. The conversion of biogas solves two important issues, the utilization of greenhouse gases and the possibility of obtaining synthesis gas with an optimal ratio of 1:1, at which it is possible to conduct a Fischer-Tropsch synthesis reaction, the production of gasoline, aviation kerosene, ethanol and other oxygen-containing compounds. The development of new applied catalysts, as well as optimal technological conditions for synthesis gas production in the process of catalytic conversion of biogas, is a contribution to the petrochemical sector, namely gas processing. The optimal conditions for the oxidative conversion reaction of a model mixture of biogas into synthesis gas were determined: T=700°C, W=6000h⁻¹, the ratio of gases in the reaction mixture CH₄:CO₂:Ar = 1:1:1 with the study of monometallic Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts with different ratios to obtain maximum yield of products with rational consumption of raw materials and energy.

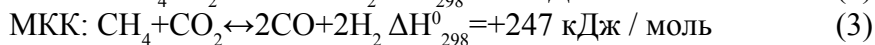
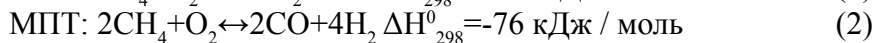
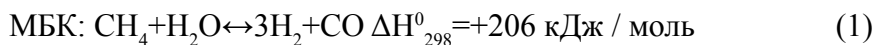
Key words: biogas, synthesis gas, monometallic Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts

Кіріспе. Газ тәрізді көмірсутектердің және олардың құрамында газ қоспаларының, ең алдымен табиғи газдың және оның негізгі компоненті - метанның мол қоры оларды адамзаттың энергия мен көмірсутек шикізатына

деген қажеттіліктерін қамтамасыз ете алатын перспективалы ресурс етеді. Табиғи газдың қол жетімді және салыстырмалы түрде арзан ресурстарын химиялық шикізат ретінде пайдалануға қызығушылықтың артуына байланысты, газ химиясы қазіргі заманғы отын-энергетика кешенінің серпінді дамып келе жатқан салаларының біріне айналуға мүмкіндік береді. Таяу жылдары оның дамуы айтарлықтай дәрежеде әлемдік энергетика мен химия өнеркәсібі дамуының, атап айтқанда жалпы үрдістерін және құрылымын айқындайтын болады. Бұл, әсіресе, газ конденсаты мен табиғи газдың айтарлықтай қоры бар Қазақстан үшін өзекті. Өндірілетін көмірсутек шикізатының негізгі бөлігі ТМД елдеріне және алыс шетелге алдын ала өңдеусіз экспортталады немесе тұрмыстық газ ретінде пайдаланылады. Газ өңдеу зауыттары (Жаңаөзен, Қарашығанақ) қазіргі уақытта олар негізінен суды, көмірқышқыл газы мен күкіртсутек қоспаларын тұрмыстық қажеттіліктерге пайдалануға арналған C_1-C_4 алкандарын қолдану үшін, оларды тазартумен айналысады. Бұл жағдай жеңіл көмірсутектерді бағытталған өңдеудің жаңа каталитикалық технологияларының жеткіліксіздігімен немесе болмауымен байланысты. Қазіргі газ химиясының маңызды мәселелерінің бірі - көмірсутектерді синтез-газға түрлендіру құнының жоғары болуы және бұл олардың соңғы химиялық өнімдер мен сұйық отынға айналуының негізгі аралық өнімі болып табылады. Синтез-газ алудың неғұрлым тиімді және үнемді (табиғи газдың бу және автотермиялық риформингімен салыстырғанда) технологияларын іздестіру энергетика мен газ химиясындағы басты ғылыми-техникалық бағыттардың біріне айналуға мүмкіндік береді. Бұл сонымен қатар экологиялық таза көлік пен сутегі энергиясы үшін арзан және қол жетімді сутегін алуға мүмкіндік береді.

Табиғи және тақтатаас газының едәуір қорына қарамастан, химия өнеркәсібінде шикізат ретінде метанды қолдана отырып, химиялық заттардың тікелей синтезі әлі де үлкен проблема болып табылады. Метанның негізгі мақсаты - жану арқылы электр энергиясын өндіру. Табиғи газ кен орындары әдетте тұтынушыдан алыс орналасады, ал газ тасымалдау үшін құбырларды пайдалану қымбатқа түседі. Демек, метанды оңай тасымалданатын сұйық отынға немесе жоғары қосылған құны бар, химиялық заттарға айналдыру да, оны экономикалық құндылығы жоғары пайдалану әдісі болып табылады. Метанның конверсиясы екі түрге бөлінеді: тікелей және жанама түрлендіру (Holmen, 2009: 2; Ross, 1996: 193). Тікелей конверсия негізінен метанолмен және формальдегидпен (Raja, 1997, 7; Herman, 1997, 1) метанның тікелей тотығуын қамтиды, метанның тотығуының этилен мен этанмен (Schweer, 1994, 357; Pak, 1998, 222) үйлесуі және ароматтандыруы, ароматты көмірсутектерді (Guo, 2014, 616; Xu, 1999, 53; Weckhuysen, 1998, 338; Wang, 1997, 347) алу. Метанның жанама түрленуі алдымен метанды

синтез-газға (Tungatarova, 2018, 6; Talasbayeva, 2019, 6; Baizhumanova, 2020) айналдырады, содан кейін Фишер-Тропш синтез (Zhang, 2007, 300; Budiman, 2012, 183; Kang, 2017, 11270) реакциясы арқылы әртүрлі химиялық өнімдер немесе сұйық отын алады. Метанның каталитикалық конверсиясы арқылы синтез газын алудың үш негізгі әдісі бар: метанның бу конверсиясы (МБК), метанның парциалды тотығыуы (МПТ) және метанның көмір қышқылды конверсиясы (МКК).



Соңғы 30 жыл ішінде биогаздардың синтез-газ реакциясын зерттеу негізінен катализаторлар мен реакторлардың дамуы мен дизайнымен, кокс түзілуін төмендетумен, реакция механизмі мен кинетикасын анықтаумен және т. б. байланысты белгілі бір прогреске қол жеткізді. Биогазды синтез газға айналдыру үлкен экологиялық және экономикалық артықшылықтарға ие, бірақ технологиялық мәселелерді шешуді қажет ететіндіктен әлі өнеркәсіптік ауқымда қолданылмайды. Сонымен, биогаздың синтез газына айналуы негізінен өте жоғары температурада жүреді, оның барысында көміртегі оңай түзіледі. Белсенді металл бөлшектерінің миграциясы мен агломерациясы катализатордың тез дезактивациялауына әкеледі. Биогаздың синтездік газға айналу процесі бойынша көптеген зерттеулер негізінен катализаторды жылдам дезактивациялау мәселесін шешуге бағытталған. Сондықтан жоғары конверсиялық катализаторды жасау, ұзақ қызмет ету және агломерация мен көміртекті тұндырудың алдын алу маңызды мәселе болып табылады, ол әлі күнге дейін шешілген жоқ. Зерттеулер көрсеткендей, асыл металдар жоғары конверсия жылдамдығына және биогаз реакцияларындағы құрылымдық артықшылықтарға ие, сондықтан олар реакция катализаторының белсенді компоненттері ретінде өте қолайлы. Алайда, асыл металдардан жасалған материалдар, ресурстардың жетіспеушілігі және пайдаланудың жоғары экономикалық шығындары ауқымды даму мен қолдануды шектейді. Негізгі металл катализаторлары, әсіресе Ni және Co негізіндегі катализаторлар асыл металдардың белсенділігіне ұқсас каталитикалық белсенділікке ие және олардың айтарлықтай қорлары, төмен экономикалық шығындары және пайдалану мүмкіндігі бар. Сондықтан олар катализаторлардағы асыл металдарды алмастыра алатын химиялық элементтер болып саналады. Биогаздың синтез газына реакциясын зерттеу әдетте катализаторды, тасымалдаушыны және көмекші агентті синтездеу әдісіне бағытталған. Сонымен қатар, металл тасымалдағыштың өзара

әрекеттесуі және металл бөлшектерінің дисперсиялық күйі конверсия жылдамдығы мен реакция уақытына да әсер етеді.

Зерттеу нысаны мен әдістері. Катализаторлар ылғал сыйымдылығы бойынша ауаны сіңірудің дәстүрлі әдісімен дайындалды. Алдымен алюминий оксиді 110°C температурада кептірілді. Содан кейін тасымалдағыштың ылғалдылығы анықталды. Ni және Co титрленген ерітінділері 0,15г/мл $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ және $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нитрат тұздарының концентрациясымен дайындалды. Содан кейін белгілі бір мөлшерде дистилденген су қосылады, бүкіл қоспасы жақсылап араластырылады және кептірілген тасымалдаушы ерітіндіге құйылады. Алынған катализатор ауада араластырылып, 1 сағат ішінде 250°C температурада кептірілді, содан кейін 2 сағат ішінде 500°C температурада қыздырылды. Нәтижесінде келесі катализаторлар дайындалды: 10%Ni/ θ - Al_2O_3 , 9%Ni-1%Co/ θ - Al_2O_3 , 7%Ni-3%Co/ θ - Al_2O_3 , 5%Ni-5%Co/ θ - Al_2O_3 , 3%Ni-7%Co/ θ - Al_2O_3 , 1%Ni-9%Co/ θ - Al_2O_3 , 10% Co/ θ - Al_2O_3 .

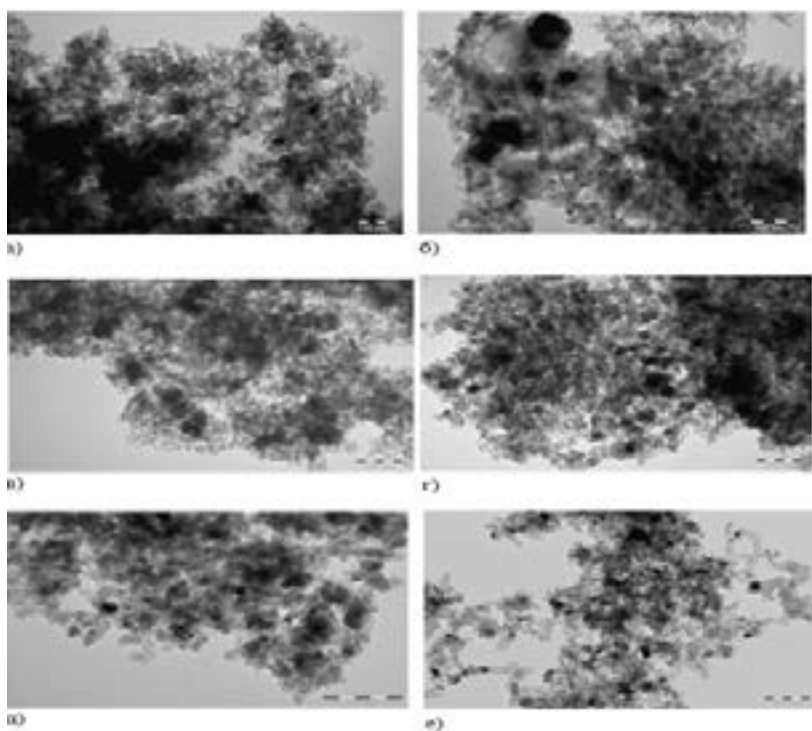
Бастапқы қоспаны және реакция өнімдерін талдау «Chromos GC-1000» (Ресей) хроматографының көмегімен жүргізілді, ол саптама және капиллярлық колонкалармен жабдықталған. H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , $\text{C}_3\text{-C}_4$ көмірсутектер, CO және CO_2 талдау үшін оралған баған қолданылады.

Катализатордың бетіне қолданылатын наноқұрылымды көміртектің морфологиясы JEM-1400 Plus (Japan) электронды микроскопымен талданды. ПЭМ суреттері 120 кВ үдеткіш кернеуде жазылды. Талдау алдында катализатор үлгілерін ультрадыбыстық диспергирлеу бөлме температурасында этанолда жүргізілді. Құрамында суспензиясы бар катализатор үлгісінің бірнеше тамшысы көміртегі қапталған мыс торға орналастырылды. Содан кейін мыс тор әр үлгіні визуализациялау үшін қолданылды. Физика-химиялық зерттеулер Або Академи Университетінің (Турку к., Финляндия) өнеркәсіптік химия зертханасында жүргізілді.

Катализаторлар атмосфералық қысым кезінде диаметрі 10 мм және ұзындығы 40 см болатын тұрақты қабаты бар кварц реакторында сыналды. Катализатор (2 мл) кварц түйіршіктері арасында құбырлы реакторға орналастырылды.

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау. 5%Ni-5%Co/ θ - Al_2O_3 және 7% Ni-3%Co/ θ - Al_2O_3 пайдаланылған катализаторлардың ПЭМ кескіндері диаметрі 10-дан 30 нм-ге дейін көміртекті нанотүтікшелердің пайда болуын көрсетеді (1-сурет). Сонымен қатар, әртүрлі элементтердің біркелкі бөлінбеуін байқауға болады. Әдетте, катализатордың белсенділігін жоюдың себептерінің бірі катализатор кеуектерінде көміртектің тұнбасы болуы мүмкін (Kim, 2000, 191; Xu, 2001, 45). Никель-кобальт катализаторлары θ - Al_2O_3 -ке отырғызылғандықтан үлкен түтіктері болады (16-18 нм), бұл

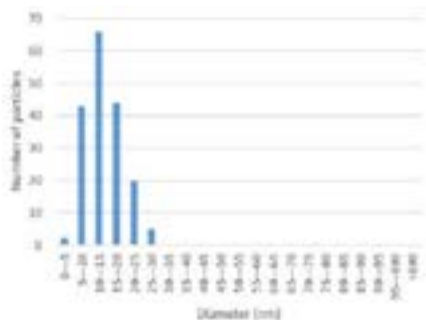
олардың тұрақтылығына ықпал етеді. ПЭМ суреттерінен металл оксидінің бөлшектері жаңа және пайдаланылған катализаторлар арасында үлкен айырмашылықсыз, 10-25 нм аралығында болғанын көруге болады. Метан риформингінің қазіргі жағдайында көміртекті нанотүтікшелердің түзілуі жұмыста алынған мәліметтерге (Sarsenova, 2020, 96) сәйкес келеді, онда графитті көміртекті жіп тәрізді кристалдар никель катализаторында 700-850°C температурада құрғақ метан жағдайында түзілуі мүмкін деп хабарланған. Жұмыста (Sarsenova, 2020, 96) сондай-ақ, графит көміртегі вискерлерінің диаметрі металл кристалдарымен бірдей екендігі айтылды. Сонымен қатар, әсіресе метан крекингі Ni/ γ -Al₂O₃ (Zhang, 2020, 925) үстінде кокстың пайда болу себептерінің бірі болып табылады. Биметалды 5%Ni-10%Co/ γ -Al₂O₃ кокстеу метанның құрғақ риформингі кезінде 700°C кезінде де байқалды (Kassymkan, 2020, 1057).



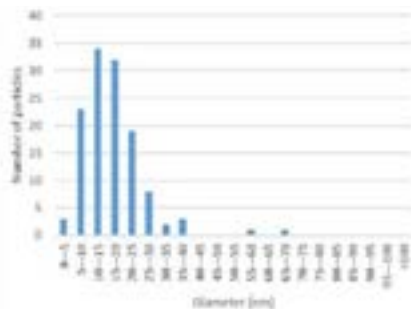
Сурет 1 - ПЭМ-суреті а) реакцияға дейін б) реакциядан кейін 10%Co/ θ -Al₂O₃, в) реакцияға дейін және г) реакциядан кейін 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃, д) реакцияға дейін және е) реакциядан кейін 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃

ПЭМ- реакцияға дейін және реакциядан кейін моно - және биметалдық катализаторлардың суреттері (1-сурет) және металл (оксидті) бөлшектердің тиісті орташа өлшемдері (10-25 нм) 2-суретте көрсетілген. Монометалдық

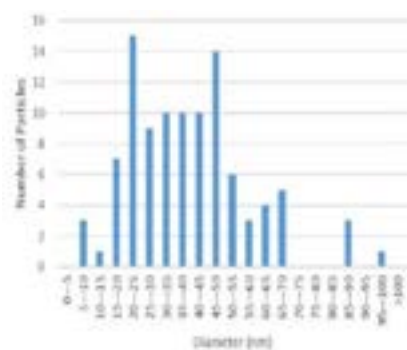
10%Ni/ θ -Al₂O₃ үшін реакция кезінде металл бөлшектерінің мөлшері азайды (10-25 нм-ден 5-20 нм-ге дейін). ПЭМ кескіндерінен (2-сурет) анықталған бөлшектердің мөлшерінің таралуынан көп жағдайда металл оксидінің бөлшектері пайдаланылған катализаторларда аз болғандығы байқалады.



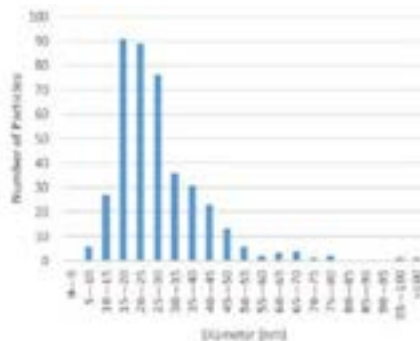
а)



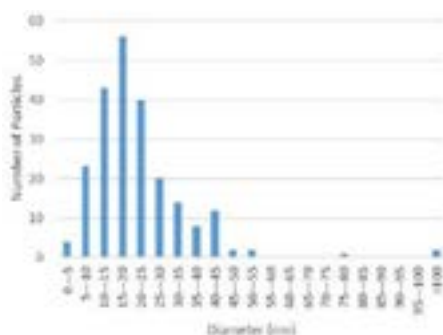
б)



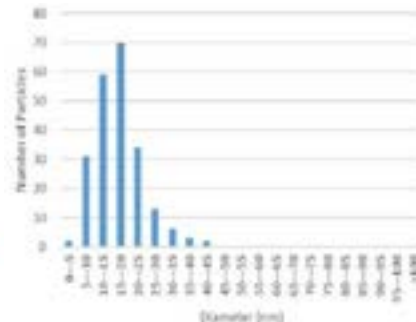
в)



г)

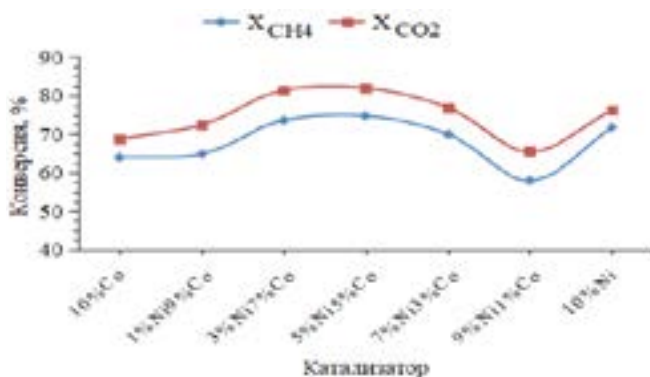


д)



е)

Сурет 2 - ПЭМ нәтижелері негізінде есептелген бөлшектердің мөлшері бойынша таралуы: а) 10%Co/ θ -Al₂O₃ (реакцияға дейін), б) 10%Co/ θ -Al₂O₃ (реакциядан кейін), в) 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃ (реакцияға дейін), және г) 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃ (реакциядан кейін), д) 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ (реакцияға дейін) е) 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ (реакциядан кейін)



Сурет 3 - 700°C, CH₄:CO₂:Ar=1:1:1 және 6000 сағ⁻¹ газдарының көлемдік жылдамдығындағы Ni, Co және Ni-Co катализаторлары сериясындағы метан мен көмірқышқыл газының конверсиясын салыстыру

700°C кезінде CH₄ және CO₂ риформингі үшін θ-Al₂O₃ үлгілеріне қондырылған монометалл Ni, Co және биметалл Ni-Co жеке металдарының сипаттамалары зерттелді. Метанның конверсиясы 2 сағаттан кейін 5%Ni-5%Co/θ-Al₂O₃ және 3%Ni-7%Ni/θ-Al₂O₃ үшін максималды болды. Метанның конверсиясы негізінде есептелген зарарсыздандыру дәрежесі 5%Ni-5%Co/θ-Al₂O₃ үшін ең жоғары, ал 10%Co/θ-Al₂O₃ үшін ең төмен болды. 10%Co/θ-Al₂O₃ көміртегі мөлшері 10%Ni/θ-Al₂O₃-тен әлдеқайда төмен болғанына қарамастан, метанның ең үлкен конверсиясы монометалдық катализаторларда алынды.

Осылайша, биогаз модельдік қоспасының синтез-газға тотығу реакциясының оңтайлы шарттары анықталды: T=700, W=6000сағ⁻¹, шикізат пен энергияны ұтымды тұтыну кезінде өнімнің максималды шығымдылығын алу үшін, реакция қоспасындағы газдардың қатынасы CH₄:CO₂:Ar= 1:1:1 және белсенді элементтердің қатынасы Ni:Co= 1:1 болды.

Қорытынды. Осылайша, ылғал сыйымдылығы бойынша сіңдіру әдісімен дайындалған биогаздың синтез-газға тотығу реакциясында қолданылатын монометалл Ni, Co және биметалл Ni-Co катализаторларының белсенділігін зерттеу нәтижесінде Ni катализаторлар сериясында Ni-дің Co-ға қатынасы 1:1 болатындығы анықталды, яғни, 5%Ni-5%Co/θ-Al₂O₃ ең жақсы өнімділікке ие. Катализаторды ұзақ уақыт қолданудың арқасында каталитикалық белсенділік төмендейтіні белгілі. Күйген көміртекті катализатордың белсенділігін қалпына келтіру үшін гидрогенизация арқылы алып тастауға болады, бірақ кейбір катализаторлар мұндай өңдеуден кейін тиімді болмауы мүмкін. Катализатордың белсенділігі әдетте алғашқы бірнеше сағатта күрт өзгереді, содан кейін салыстырмалы түрде тұрақты болады.

Алғыс. Жұмысты Қазақстан Республикасы Білім және ғылым Министрлігі қолдады (AP08052090).

Information about authors:

Tolkyn Saparbekovna Baizhumanova – Leading Researcher, Candidate of Chemical Sciences, Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”; baizhuma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9851-2642>;

Manapkhan Zhumabek – research associate, Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”; manapkhan_86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-20260577>;

Nazgul Talasbayeva – research associate, PhD student, Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”; naztalasbaeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1994-8267>;

Meruert Kuandykovna Erkibaeva – associate professor of the Department of Geography and Chemistry of Pavlodar State Pedagogical University; erkibaevameruert@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6586-2125>;

Aitkul Aidarova – Lecturer of the department of chemistry geography of M.H. Dulati Taraz Regional University; aitkul1128@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7163-900X>.

ӘДЕБИЕТТЕР

Baizhumanova T.S., Zhang X., Tungatarova S.A., Murzin D.Yu., Zhumabek M. (2020). Method preparation of catalyst for production of synthesis gas, Utility model patent, №5701, 5, 25.12.2020.

Budiman A.W., Song S.H., Chang T.S., Shin C.H., Choi M.J. (2012). Dry reforming of methane over cobalt catalysts: a literature review of catalyst development, *Catalysis Surveys from Asia*, 16:183-197. DOI:10.1007/s10563-012-9143-2 (in Eng.).

Guo X., Fang G., Li G., Ma H., Fan H., Yu L., Bao X. (2014). Direct, nonoxidative conversion of methane to ethylene, aromatics, and hydrogen // *Science*. –Vol. 344(6184). – P. 616-619. DOI: 10.1126/science.1253150 (in Eng.).

Herman R.G., Sun Q., Shi C., Klier K., Wang C.–B., Hu H., Wachs L.E., Bhasin M. M. (1997). Development of active oxide catalysts for the direct oxidation of methane to formaldehyde, *Catalysis Today*, 37:1-14. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00256-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00256-8)(in Eng.).

Holmen A. (2009). Direct conversion of methane to fuels and chemicals, *Catalysis Today*, 142:2-8. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.004> (in Eng.).

Kang D., Lim H.S., Lee J.W. (2017). Enhanced catalytic activity of methane dry reforming by the confinement of Ni nanoparticles into mesoporous silica, *International journal of Hydrogen energy*, 42:11270-11282. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.042> (in Eng.).

Kassymkan K., Zhang X., Sarsenova R.O., Zheksenbaeva Z.T., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S. (2020) Catalytic processing of natural gas into olefins, *Chemical Engineering Transactions*, 81:1057-1062. <https://doi.org/10.3303/CET2081177> (in Eng.).

Kim J.H., Suh D.J., Park T.J., Kim K.L. (2000) Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni–alumina aerogel catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 197:191-200. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00487-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00487-1) (in Eng.).

Pak S., Qiu P., Lunsford J.H. (1998). Elementary reactions in the oxidative coupling of methane over Mn/Na₂WO₄/SiO₂ and Mn/Na₂WO₄/MgO catalysts, *Journal of Catalysis*, 179:222-230. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2228> (in Eng.).

Raja R., Ratnasamy P. (1997). Direct conversion of methane to methanol, *Applied Catalysis A: General*, 158:L7-L15. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00105-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00105-1) (in Eng.).

Ross J.R.H., van Keulen A.N.J., Hegarty M.E.S., Seshan K. (1996). The catalytic conversion of natural gas to useful products, *Catalysis Today*, 30:193-199. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(96\)00035-1](https://doi.org/10.1016/0920-5861(96)00035-1) (in Eng.).

Sarsenova R.O., Ilyassova O., Zhang X., Abdishaki K., Kassymbekova D.A., Zhangozhina E.N., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S. (2020). Selective catalytic oxidation and steam oxygen conversion of methane into synthesis gas, *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*, 3:96-103. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.49> (in Eng.).

Schweer D., Meezko L., Baerns M. (1994). OCM in a fixed-bed reactor: limits and perspectives, *Catalysis Today*, 21:357-369. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80157-6](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80157-6) (in Eng.).

Talabayeva N., Kazhdenbek B., Zhang X., Kaumenova G.N., Xanthopoulou G., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S. (2019). Catalytic conversion of methane into syngas and ethylene, *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan Series Chemistry and Technology*, 3:6-12. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1491.22> (in Eng.).

Tungatarova S.A., Xanthopoulou G., Kaumenova G.N., Zhumabek M., Baizhumanova T.S., Grigorieva V.P., Komashko L.V., Begimova G.U. (2018). Development of composite materials by combustion synthesis method for catalytic reforming of methane to synthesis gas, *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*, 6:6-15. <https://doi.org/10.32014/2018.2518-1491.20> (in Eng.).

Wang D., Lunsford J.H., Rosynek M.P. (1997). Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene, *Journal of Catalysis*, 169:347-358. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1712> (in Eng.).

Weckhuysen B.M., Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H. (1998) Conversion of methane to benzene over transition metal ion ZSM-5 zeolites, *Journal of Catalysis*, 175:338-346. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2010> (in Eng.).

Xu Y., Lin L. (1999). Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions, *Applied Catalysis A: General*, 188:53-67. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00210-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00210-0) (in Eng.).

Xu Z., Li Y., Zhang J., Chang L., Zhou R., Duan Z. (2001). Bound-state Ni species - a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming, *Applied Catalysis A: General*, 210:45-53. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00798-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00798-5) (in Eng.).

Zhang J., Wang H., Dalal A. (2007) Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Journal of Catalysis*, 249:300-310. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.004> (in Eng.).

Zhang X., Zheksenbaeva Z.T., Sarsenova R.O., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S., Zhevniatskiy S.I. (2020). Oxide Ni-Cu catalysts for the purification of exhaust gases, *Chemical Engineering Transactions*, 81:925-930. <https://doi.org/10.3303/CET2081155> (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 451 (2022), 43-52

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.101>

**G.T. Balykbayeva^{1*}, G.U. Iliasova¹, K.X. Darmaganbet¹,
G.M. Abyzbekova¹, Sh.O. Yespenbetova²**

¹Korkyt Ata Kyzylorda University, Kyzylorda, Kazakhstan;

²Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: bal_gulzhan@mail.ru

**SORPTION WATER PURIFICATION FROM HEAVY
METAL IONS USING BENTONITE CLAY**

Abstract. The problem of water pollution and lack of clean water are the main environmental problems in Kazakhstan. This is especially noticeable in the desert zone of the Aral Sea region (Syrdarya, Shu, Ili rivers, etc.). Currently, serious concerns are caused by contamination of the Syrdarya river basin with pesticides, heavy metals and radionuclides. It uses traditional methods of purification of Syrdarya water in providing drinking and technical water to the population of Kyzylorda. In this regard, in providing the population with drinking water, cleaning Syrdarya water from heavy metal ions is an important and difficult task. Solving such an urgent problem requires a comprehensive approach to water treatment. Therefore, it is necessary to clean metal ions using natural sorbents. The use of natural sorbents is due to its fairly high sorption capacity, selectivity, cation exchange properties and the possibility of complete ion sorption. In the purification of heavy metal ions from modeled water, the most effective sorbent is the Tagan field's 14-horizon bentonite, which is preheated at a temperature of 120°C for 6 hours and activated with 20% sulfuric acid for 6 hours.

Key words: sorbent, bentonite, clay, Tagan, thermal treatment, acid activation, heavy metal ions.

**Г.Т. Балықбаева^{1*}, Г.У. Ильясова¹, К.Х. Дармаганбет¹,
Г.М. Абызбекова¹, Ш.О. Еспенбетова¹**

¹Қорқыт Ата атындағы Қызылорда университеті, Қызылорда, Қазақстан;

²Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті,

Алматы, Қазақстан.

E-mail: bal_gulzhan@mail.ru

СУДЫ АУЫР МЕТАЛЛ ИОНДАРЫНАН СОРБЦИЯЛЫҚ ТАЗАЛАУДА БЕНТОНИТ САЗЫН ПАЙДАЛАНУ

Аннотация. Судың ластану проблемасы және таза судың жетіспеушілігі Қазақстандағы негізгі экологиялық проблемалардың бірі. Бұл әсіресе Арал өңірінің шөлді аймағында (Сырдария, Шу, Іле өзендері және т.б.) байқалады. Қазіргі уақытта Сырдария өзені су бассейнінің пестицидтермен, ауыр металдармен және радионуклидтермен ластануы елеулі алаңдаушылық туғызуда. Қызылорда тұрғындарын ауызсумен және техникалық сумен қамтамасыз етуде Сырдария суын тазалауда дәстүрлі әдістерді қолданады. Осыған байланысты халықты ауыз сумен қамтамасыз етуде Сырдария суын ауыр металл иондарынан тазалау маңызды және күрделі міндет болып отыр. Мұндай өзекті мәселені шешу суды кешенді тазалау тәсілін қажет етеді. Сондықтан металл иондарын табиғи сорбенттерді пайдаланып тазалау қажет. Табиғи сорбенттерді қолдану оның жеткілікті жоғары сорбциялық сыйымдылығына, селективтілігіне, катион алмасу қасиеттеріне және иондарды толығымен сорбциялау мүмкіндігіне байланысты. Модельденген судан ауыр металл иондарын тазалауда 6 сағат ішінде 120⁰С температурада алдын ала термиялық өңделген және 6 сағаттық 20% күкірт қышқылымен активтендірілген Таған кенорны 14-горизонт бентониті ең тиімді сорбент болып саналады.

Түйін сөздер: сорбент, бентонит, саз, Таған, термиялық өңдеу, қышқылды активтендіру, ауыр металл иондары.

Г.Т. Балыкбаева^{1*}, Г.У. Ильясова¹, К.Х. Дармаганбет¹,
Г.М. Абызбекова¹, Ш.О. Еспенбетова²

¹Кызылординский университет имени Коркыт Ата, Кызылорда, Казахстан;

²Казахский национальный педагогический университет имени Абая,
Алматы, Казахстан.

E-mail: bal_gulzhan@mail.ru

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

Аннотация. Проблема загрязнения воды и нехватка чистой воды являются основными экологическими проблемами в Казахстане. Это особенно заметно в пустынной зоне Приаралья (реки Сырдарья, Шу, Или и др.). В настоящее время серьезные опасения вызывает загрязнение бассейна реки Сырдарья пестицидами, тяжелыми металлами и радионуклидами. Используются традиционные методы очистки Сырдарьинской воды при обеспечении населения Кызылорды питьевой и технической водой. В связи с этим при обеспечении населения питьевой водой очистка Сырдарьинской воды от ионов тяжелых металлов является важной и сложной задачей. Решение такой актуальной проблемы требует комплексного подхода к очистке воды. Поэтому необходимо очистить ионы металлов с помощью природных сорбентов. Использование природных сорбентов обусловлено их достаточно высокой сорбционной емкостью, селективностью, катионообменными свойствами и возможностью полной сорбции ионов. При очистке ионов тяжелых металлов из моделированной воды наиболее эффективным сорбентом является бентонит, 14-горизонт Таганского месторождения, который предварительно нагревают при температуре 120⁰С в течение 6 часов и активируют 20%-ной серной кислотой в течение 6 часов.

Ключевые слова: сорбент, бентонит, глина, Таган, термическая обработка, кислотная активация, ионы тяжелых металлов.

Introduction. The Syrdarya is extremely important for the region's economy, especially in agriculture. In the last decade, the water in the river has lost its natural fertile qualities. Instead of suspended particles, artificial ingredients have appeared, most of which are toxic. Discharge of collector and drainage water from agricultural fields with a high content of pesticides and mineral salts has a significant impact on water quality (Musabekov, 2001).

The Syrdarya provides with water residents of Kyrgyzstan, Uzbekistan and southern Kazakhstan. Syrdarya water is used for irrigation of cotton, grain fields,

vineyards and orchards of mentioned countries, and rice of Kazakhstan. It is also used by numerous factories, residents of localities in the three Central Asian republics (Baigulov, 1999).

Trends in changes in the quality of water are observed in the Syrdarya river basin. Every year, 20 million tons of salt are washed away from the fields by collector-drainage return waters in the Syrdarya. This increases the salinity of water in the Syrdarya river from 300-600 mg/l in the upper reaches to 3000 mg/l in the lower reaches of the Ferghana valley, with the predominant salt composition: $MgSO_4$, $Ca(HCO_3)_2$, NaCl, $CaSO_4$. At the same time, the coli index increases significantly to 25,000, and the concentration of phenols and man-made pollutants increases. Downstream, at the outlet of the Ferghana valley, the water quality deteriorates further and remains mostly unsatisfactory until the Delta and the confluence with the Northern Aral sea (Balykbayeva, 2012). In the works (Musabekov, Zhanabekov). The results of studies of pollution of the Syrdarya river based on the analysis of the chemical composition of water for heavy metals (HM) and their migration in the water, as well as the change in the total mineralization and main ions in the water of the Syrdarya river are presented. It is shown that the strong migration of TM in the Syrdarya river is a consequence of geochemical human activity. It was found that the water throughout has a high mineralization which is 939-3025 mg/l, moderately hard-10.2-11.2 mg-EQ.

The research presents data from a ten-year monitoring of the radioecological state of the Syrdarya river water. The General radioecological situation of the Syrdarya water basin near the following localities is presented: Shardara, Tomenaryk, Shieli, Baigekum, Kyzylorda (Balykbayeva). The main radio-nuclides-pollutants were identified and a radiation-hygienic assessment of the Syrdarya river water was given based on possible dose loads during their use (Zhanabekov, 2010). Based on the conducted research, the regime and dynamics of distribution of mineral fertilizer residues in the water of the Syrdarya river were established, the degree of excess of the MPC of nitrogen and phosphorus compounds (Zhanabekov, 2012) was established.

Based on long-term studies of the Syrdarya river water, the regularities of changes in the composition and type of water, metamorphization processes, and the mode and dynamics of distribution of mineral fertilizer residues have been established. The correlation between the content of heavy metals in water and the pH value, as well as mineralization, has been established. The technogenic impact of TM creates a serious threat to the environment of this region, since the detected metals, except Ti and Mn, have high values of water migration coefficients. The content of heavy metals in the bottom sediments of the Syrdarya river significantly exceeds the background values and MPC. Contamination of

river water with radionuclides near the village was identified and explained. For example, pollution of groundwater of Tomenaryk and the village of Baigekum, caused by the activities of the uranium mine (RU-6), located in the Shieli (Zhanabekov, 2013).

In work (Abishev, 2000) it is noted that among the first causes of the spread of cancer diseases among the population is the presence in drinking water of elements of heavy metals (copper, zinc, lead, etc.) and radionuclides (caesium-137, strontium-90, iodine-129) of natural and artificial origin.

The existing methods of water purification in the Syrdarya, in particular, to provide the residents of Kyzylorda with drinking and technical water, are based on the use of traditional methods of water purification, designed to meet the needs of a large number of people. At the same time, a significant part of the rural population uses Syrdarya water. This category of people uses mostly untreated, that is, dirty water. Therefore, it is not surprising that every year in the summer in the Syrdarya river basin, especially in its lower reaches, from time to time there are outbreaks of gastrointestinal diseases (Kostin, 2015).

Recently, the priority is to use natural sorbents to extract metal ions, which is due to their sufficiently high sorption capacity, selectivity, cation exchange properties and the possibility of almost complete removal of ions. An important factor is their relatively low cost.

In this regard, the purification of Syrdarya water from heavy metal ions is an important and complex task that requires a comprehensive approach to solving. The combination of various methods of water purification and analysis, based on the success of modern chemical science, allows us to open up new promising opportunities in this field.

Highly toxic, heavy metal compounds (Cr, Pb, Cd, Ni) increase cumulateness in some vital organs and human tissues, which leads to chronic intoxication with concomitant consequences (cancer, inherent abnormalities of the heart and vascular system, urogenital system disease, etc.) (Zhanabekov, 2013).

The Tagan field located in the Tarbagatay area is the only known large field of bentonite clays in the Republic of Kazakhstan. The Tagan field of bentonite clays found in 1961 by geologists of the East Kazakhstan geological survey and is average in terms of reserves which amount to about 10 million tons of bentonite clays. Plot size is approximately 2 km². The depth of the bentonite clays cover ranges from 0.5 m to 20-30 m (Zhanabekov, 2013).

As follows from preliminary experiments, bentonite in its natural state does not have a noticeable adsorption activity; thermal activation increases it to a small extent. Only after acid treatment they become active for use as catalysts and effective adsorbents. Therefore, in this work, we studied the adsorption of heavy metal ions on the thermoacid-active form of bentonite.

In work (Zhanabekov, 2010).] the sorption properties of bentonite clays of East Kazakhstan are shown on the example of model solutions containing copper ions (Cu^{2+}). The mechanism of exchange and the degree of extraction of ions from solutions are established.

The adsorption of zinc and cadmium ions on bentonite clays of the Zyryansky district in the Kurgan region (Russia) was studied depending on the contact time, pH and temperature. It was found that silanol and aluminol groups of clays participate in ion exchange, as well as in the formation of complexes with zinc and cadmium ions, depending on the pH, one or another process prevails. Adsorption of zinc and cadmium ions from binary equimolar solutions was studied. With an increase in temperature from 293 to 333 K, the adsorption of ions in the clay increases. Mechanisms of sorption of Zn(II) and Cd(II) (Baimoldaeva, 2010) ions are proposed.

Research materials and methods.

The method of heat treatment of bentonite clay was carried out as follows. On a porcelain glass a measured bentonite clay is placed and dried in a dryer for 3-4 hours at 105-110°C. The dried clay was crushed, passed through a sieve and placed in a glass container.

The method of acid treatment of bentonite clay was carried out as follows. In a round flask with a volume of 250 cm³, equipped with a reflux condenser, pre-thermally activated bentonite clay with a mass of 20 g is placed. 80 cm³ of 20% sulfuric or hydrochloric acid is poured, heated for two, four or six hours, stirring in a water bath.

After the activation process is completed, the clay inside the flask cools down to 15-20°C, and then gradually 5-10 cm³ of ammonia solution is added. The resulting clay is decanted and washed with water until the ammonium salts are completely removed. The sediment is filtered in a Buchner funnel using a vacuum pump, then replaced with a filtrate into a porcelain glass, dried in a dryer for 3-4 hours at 105-110°C.

Dried activated bentonite is passed through a fine sieve and transferred to a glass flask.

50 cm³ of bentonite clay undergone the activation (thermal, sulfuric acid) preliminarily mixed and brought to the desired pH value (by universal reagent paper) model water is poured into the cylinder. The bentonite sample weight (of different versions) is infused by varying the mass and mixing time. The solution is allowed for retention for 20-25 minutes.

The aliquot part of 20 cm³ is to be taken for later polarographic determination of heavy metal ions. The aliquot part of the purified bentonite clays (of various versions) of the model water of 20 cm³ ("blue tape" filtered through a dense filter) is placed into the conical flask of 100 cm³ and evaporated to wet residues.

2-3 cm³ of hydrochloric acid is poured, heated, added 1 cm³ of nitric acid and evaporated to remove nitrogen oxides. 2-3 ml of hydrochloric acid is poured to the resulting residue and evaporated to wet residues more. The operation of evaporation with hydrochloric acid (for the complete removal of nitrogen oxides) is repeated. At the same time the sample preparation of the initial and model water and the control experiment are carried out.

10 cm³ of supporting electrolyte is poured to the evaporated residue; it is heated to its dissolution and then it is cooled. The solution is poured into the electrolytic cell and the polarographic determination of copper, lead, cadmium and zinc at the half-wave potential minus 0.26; 0.47; 0.67 and 1.05 B is conducted respectively to ratio of the saturated calomel electrode. The polarographic determination of control experiment and comparing solutions are conducted under similar conditions. Wave height value of the control experiment is subtracted from a height of the sample wave and the test results are treated.

Results. The research object was the model water contaminated with heavy metals and the 14-horizon alkaline bentonite of the Tagan field of the Eastern Kazakhstan was tested as a sorbent.

The aim of this research is to examine the possibility of model water purification of heavy metal ions with the use of bentonite clays of various modifications available in the Tagan field as a sorbent.

The received experimental data testify that bentonite clay of Tagan field can successfully be used for cleaning of drinking water from heavy metal ions. It was detected that bentonite clay in a natural condition has weak sorption properties, while the thermal activation raises them in an insignificant degree. Highest sorption properties of bentonite reveal after activation by acids, which eliminates alkaline part and one and a half oxides and by that change structure and adsorption properties of bentonite.

Discussion. As can be seen from Table below, due to the acid activation of bentonite a content of magnesium oxide, iron, alkali and alkaline earth metals noticeably decreases and a certain amount of silica gel is also released. This leads to an increase in surface of activated samples in 2.5 times, i.e. to 175 m²/g as compared to the surface of the unmodified samples (67 m²/g).

Table Composition of exchangeable cations and structural characteristics of natural and acid-activated bentonite samples

Sample	Content of exchangeable cations, mEq / 100 g					Surface, m ² /g
	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Exchangeable cation		
				H ⁺	Al ³⁺	
Natural sorbent	27,80	44,50	28,40	-	-	67,00
Thermo-acid bentonite	0,44	2,34	7,65	1,55	56,80	175,00

In addition to the above there is a dramatically change of the chemical nature of the surface which becomes acidic due to replacement of hydrogen ions to acids. All of these factors lead to an increase in the sorption capacity of the sample.

It is known that due to the acid activation of bentonite, hydrogen ions of the activating acid not only displace cations of sodium, calcium, magnesium from the exchange positions, but also penetrate into the interior structure of the montmorillonite, weaken the connection of Me - O in the fragment Me-O-Si [14]. This is accompanied by the destruction of its structure and resulting in occurrence of aluminum cations in the exchange position along with the hydrogen ions that leads to the increase of sorption capacity of the sample.

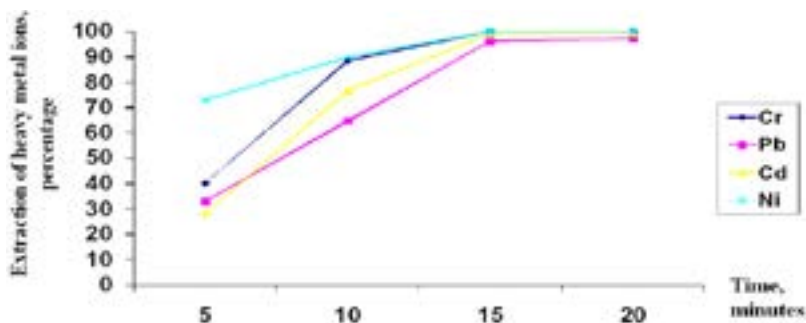


Figure 1 Correlation of degree of extraction of metal ions from modeled water by bentonite clay, activated with sulfuric acid, the pH (activation time - 6 hours, sample weight - 0.5 g, mixing time - 20 minutes)

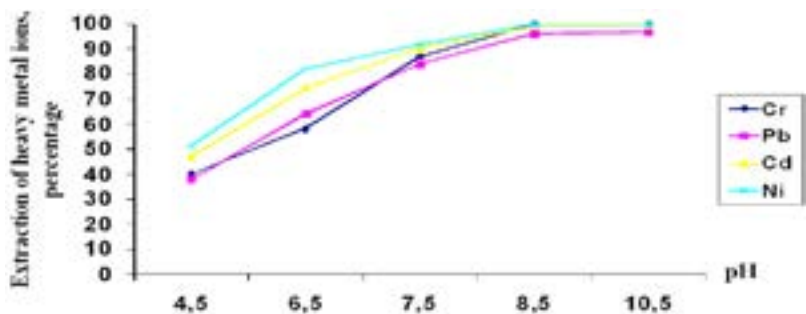


Figure 2 Degree of extraction of metal ions from modeled water by bentonite clay, activated with sulfuric acid (activation time - 6 hours, sample weight - 0.5 g, pH 8.0-8.5).

Figure 2 shows the correlation of the degree of extraction of ions Pb, Cr, Cd, Ni, from the pH medium. As it follows from Fig. 2, the highest values of sorption of heavy metal ions are observed in the pH range 6.5 - 8.5. Fig. 2 also shows that at lower pH medium in the acidic region, metal ions are under decrease of extraction level. Apparently, this is due to a decrease in the exchange capacity of bentonite, as a result of desorption of metal ions.

Conclusion. It should be noted that the 14-horizon bentonite of the Tagan field after 6 hours activation by 20% sulfuric acid and the preliminary thermal treatment for 6 hours at 120°C is the best sorbent for extracting heavy metal ions from water model. The optimum treatment behavior: pH medium - 8.0-8.5, mixing time - 20 minutes, the flow rate - 0.5 g of sorbent per 50 ml water.

Information about the authors:

Balykbayeva Gulzhan – c.ch.s. Korkyt Ata Kyzylorda University, aiteke bi,29a,120000 Kyzylorda, Republic of Kazakhstan, bal_gulzhan@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-8026-5169>;

Ilyassova Gulzhakan – PhD Abai Kazakh National Pedagogical University; Almaty, Kazakhstan. iliasova_g@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8490-7133>;

Darmaganbet Klara – c.ch.s. Korkyt Ata Kyzylorda University, aiteke bi,29a,120000 Kyzylorda, Republic of Kazakhstan, darmklara@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-4328856863>;

Abyzbekova Gulmira – c.ch.s. Korkyt Ata Kyzylorda University, aiteke bi,29a,120000 Kyzylorda, Republic of Kazakhstan, abizgul@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-3721-1322>;

Yespenbetova Sholpan – c.t.s. Korkyt Ata Kyzylorda University, aiteke bi,29a,120000 Kyzylorda, Republic of Kazakhstan, sholpan-sultan@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-6488-6846>.

REFERENCES

A.V. Kostin, L.V. Mostalygina, O.I. Bukhtoyarov Study of the mechanism of sorption of zinc Abishev M.A., Bakhtaev Sh.A., Uteuov M.X. Integrated purification of drinking water / III Congress of the global antinuclear alliance: Abstracts. dokl., Astana, May 18-20, 2000 - Astana: NNC RK, 2000. - P. 39.

and cadmium ions on bentonite clay // Physicochemistry of the Surface and Protection of Materials, 2015, Volume 51, No. 5, p. 477-482.

Baimoldaeva A., Baimoldaeva K. Modern ecological state of the environment of the city of Kyzylorda. // Search for a server of a technical science. - No. 1. - 2010. - S. 125-128.

Balykbaeva G.T. Ecology of the Syrdarya basin // Actual problems of the humanities and natural sciences -2012. - №. 7 (42) p. 16-18.

Baygulov S. Water arteries of the south // Ecocourier. - 1999. - No. 14. - S. 5.

K.B. Mussabekov, G.T. Balykbayeva, N.K. Tussupbayev. Purification of water from heavy metal ion by adsorption method // KazNU Bulletin. Ser.chem.- 2003 -. 3 (31). -P.250-256.

Musabekov K.B., Zhanbekov X.I., Seitzhanov A.F., Mukataeva J.S. Mineralization and content of major ions in the water of the Syrdarya River: Message 1 // Vestn. KazGU. Ser. ecologist. - 2001, - No. 1. - S. 63-65.

Musabekov K.B., Zhanbekov Kh.N., Seitzhanov A.F., Jetpisby D.Sh. Migration of heavy metals in the river. Syrdarya // Izv. MON, NAS RK. Ser. Chem. - 2001. - No. 1. - S. 12-14.

S.S. Orazova, V.M. Belov, V.V. Evstigneev Efficiency of using natural sorbents of East

Kvzkhstan in water purification from heavy metal ions // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University.-2007.-T.311.-№2.-p.150-152.

Sh.B. Battalova. Physical and chemical bases of reception and application of catalyts and adsorbents from bentonite. - Alma-Ata: Science, 1986.-168p.

Water quality in the Amu Darya and Syrdarya river basins. Analytical report.-Tashkent, 2011.

Zhanbekov H.N., Mukataeva J.S., Lakhbaeva J.A. Radiation-hygienic assessment of water quality p. Syrdarya, Kazakhstan // Water: chemistry and ecology. - 2012. - No. 9. - c. 14-17.

Zhanbekov H.N., Mukataeva J.S., Lakhbaeva J.A. The dynamics of the distribution of nitrogen and fluorine compounds in water Syrdarya in a long-term cycle // Water: chemistry and ecology. - 2013. - No. 1. - c. 3-8.

Zhanbekov H.N., Mukataeva J.S. Monitoring of the radiochemical composition of water in the Syrdara basin // Water: chemistry and ecology. - 2010. - No. 5. - c. 2-9.

Zhanbekov X. I. Ecological monitoring of the Syrdarya river within the territory of the Republic of Kazakhstan. - Lap lambert academic publishing. - 2013.-s. 384.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 451 (2022), 53-62

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.102>

UDC 504.062.2

**R.R. Beisenova¹, R.M. Tazitdinova^{1*}, A.O. Zhupysheva², R. Kurbanaliev¹,
A.N. Orkeeva¹**

¹NAO «L.N. Gumilyov Eurasian National University»,
Nur-Sultan, Kazakhstan;

²NAO «E.A. Buketov Karaganda University», Karaganda, Kazakhstan.
E-mail: irm85@mail.ru

**ECOLOGICAL ASSESSMENT OF THE QUALITY OF FRESH WATER
SOURCES OF RURAL AREAS OF PAVLODAR REGION**

Abstract. The quality of fresh water at the present day is the problem of majority of cities, it also remains highly pertinent in rural areas. Despite the existent national programs, rural renewal, problem of water supply and high-quality water in countryside is not solved to this day. In this article the results of investigation held in rural areas of the Pavlodar Region are shown. The hydrochemical composition of surface waters was examined and so was ecological properties of ground waters and waters of central water supply system, applied for drinking and domestic activities of rural areas. Over the course of field studies, samples of fresh water, water from existing (скважины), wells and water pumping stations, as well as samples of water from the Irtysh River and in 10 villages of Pavlodar Region. Specimens were analyzed according to generally accepted methods. As a result of the conducted survey it was revealed that 31% of the countryside residents use water of the Irtysh River for drinking. The Irtysh River basin is characterized by soft water, reaction is faintly alkaline, average salinity and high concentration of iron. In the composition of water were detected predominantly ions $\text{HCO}_3\text{Ca}^2\text{SO}_4^{2-}$, thus it is included to a class of bicarbonate water. On average, the concentration of iron, sulfates, chlorides and manganese exceeds the maximum permissible concentrations for drinking and domestic purposes. The results of the research could become the basis for

developing effective and cost-efficient drinking water treatment technologies, based on the advanced experience of developed countries.

Key words: fresh water, quality of water, bacterial pollution, ground waters, ecological properties.

**Р.Р. Бейсенова¹, Р.М. Тазитдинова^{1*}, А.О. Жупышева²,
Р. Курбаналиев¹, А.Н. Оркеева¹**

¹«Л.Н. Гумилев атындағы атындағы Еуразия ұлттық университеті» КЕАҚ,
Нұр-Сұлтан, Қазақстан;

²«Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті» КЕАҚ,
Қарағанды, Қазақстан.
E-mail: irm85@mail.ru

ПАВЛОДАР ОБЛЫСЫНЫҢ АУЫЛДЫҚ АУЫЗ СУ КӨЗДЕРІНІҢ САПАСЫН ЭКОЛОГИЯЛЫҚ БАҒАЛАУ

Аннотация. Қазіргі уақытта ауызсудың сапасы көптеген қалалардың, сонымен қатар ауылдық жерлердің де өзекті проблемасы болып отыр. Қолданыстағы мемлекеттік бағдарламаларға қарамастан, ауылдарды қайта жаңғырту, ауылдық жерлерді сумен жабдықтау және сапалы ауызсу проблемасы әлі күнге дейін шешілген жоқ. Бұл мақалада Павлодар облысының ауылдық жерлерінде жүргізілген зерттеулердің нәтижелері көрсетілген. Жерүсті суларының гидрохимиялық құрамы, сондай-ақ ауылдардың ауызсу және шаруашылық қызметі үшін пайдаланылатын жер асты сулары мен орталық сумен жабдықтау суларының экологиялық сипаттамаларының құрамы зерттелді. Дала жұмыстары барысында ауызсу үлгілері, қолданыстағы ұңғымалардан, құдықтардан және су айдау станцияларынан су сынамалары, сондай-ақ Ертіс өзенінен және Павлодар облысының 10 ауылынан су үлгілері алынды. Үлгілер жалпы қабылданған әдістерге сәйкес талданды. Жүргізілген сауалнама нәтижесінде ауыл тұрғындарының 31% Ертіс өзенінің суын ішетіні анықталды. Ертіс өзенінің бассейніне жұмсақ су тән, реакциясы әлсіз сілтілі, орташа минералды және темір мөлшері көп. Судың құрамында негізінен $\text{HCO}_3 \text{Ca}_2 \text{SO}_4$ -иондары табылған, ол гидрокарбонатты сулар класына жатады. Орташа алғанда, темір, сульфаттар, хлоридтер, марганецтің мөлшері бойынша ауызсу және шаруашылық мақсаттар үшін рұқсат етілген шекті концентрация нормаларынан асып кетеді. Зерттеулердің алынған нәтижелері дамыған елдердің озық тәжірибесіне негізделген ауыз суды тазартудың тиімді, сондай-ақ үнемді технологияларын әзірлеуге негіз бола алады.

Түйін сөздер: ауыз су, судың сапасы, бактериялық ластану, жер асты сулары, экологиялық сипаттама.

**Р.Р. Бейсенова¹, Р.М. Тазитдинова^{1*}, А.О. Жұпышева²,
Р. Курбаналиев¹, А.Н. Оркеева¹**

¹НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева»,
Нур-Султан, Казахстан;

²НАО «Карагандинский университет им. Е.А. Букетова»,
Караганда, Казахстан.
E-mail: irm85@mail.ru

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ИСТОЧНИКОВ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ СЕЛЬСКИХ МЕСТНОСТЕЙ ПАВЛОДАРСКОЙ ОБЛАСТИ

Аннотация. Качество питьевой воды в настоящее время является проблемой многих городов, для сельских местностей она стоит особо остро. Несмотря на существующие государственные программы, возрождения сел, проблема водоснабжения и качественной питьевой воды в сельских местностях до сих пор не решена. В данной статье отражены результаты исследований, проводимых в сельской местности Павлодарской области. Был изучен гидрохимический состав поверхностных вод, а также состав экологических характеристик подземных вод и вод центрального водоснабжения, используемых для питьевой и хозяйственной деятельности сел. В ходе полевых работ были отобраны образцы питьевой воды, пробы воды из существующих скважин, колодцев и водонапорных станций, а также образцы воды из реки Иртыш и в 10 селах Павлодарской области. Образцы были проанализированы согласно общепринятым методикам. В результате проведенного анкетирования было выявлено, что 31% жителей сел употребляют для питья воду реки Иртыш. Для бассейна реки Иртыш характерна мягкая вода, реакция слабощелочная, средней минерализации и повышенным содержанием железа. В составе воды обнаружены преимущественно ионы HCO_3^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , относится к классу гидрокарбонатных вод. В среднем превышены нормативы предельно-допустимых концентраций для питьевых и хозяйственных целей в связи с увеличением содержания железа, сульфатов, хлоридов, марганца. Полученные результаты исследований могут стать основой для разработки эффективных, а также экономичных технологий очистки питьевой воды, основанных на передовом опыте развитых стран.

Ключевые слова: питьевая вода, качество воды, бактериальное загрязнение, подземные воды, экологическая характеристика.

Introduction. Water is an important natural resource used for drinking and other purposes in our lives (Bibi, et al, 2016). Pollution of water bodies occurs when heterologous agents enter the water, change water quality (Leju, et al, 2018) and cause damage to the environment and human health [Briggs, 2003]. Pollution of water bodies happens as a result of anthropogenic activities, leading to negative impacts such as deterioration of water quality, threats to the inhabitants of water bodies, deterioration of living conditions, as well as human health. Pollution contributes to an increase in the concentration of micro- and macroelements in fresh and sea water, in bottom sediments, in living organisms, in amounts above the natural background of the area (Clark, 2001).

Rapid growth of industrial development in developed countries, along with economical growth has led to increasing impact of human on agricultural activities, and on the ecosystem as a whole, through air and water pollution (Reddy, 2006). As the world practice shows, in recent years, for example, in India, attempts have been made to assess the effects of industrial production and wastewater on human health, agriculture and animal husbandry [Sankar, 2001]. In rural areas of majority of countries, there is a significant contamination of drinking water by bacterial contaminants, which have an impact on the transmission through water of majority of diseases. Fecal-oral route remains quite relevant (Nguendo-Yongsi, 2011; Delaire et al, 2017).

The main sources of fresh water in rural area are ground and surface waters. In addition, precipitation (rain and snow) can be collected and retained. Initial quality of water depends on a source. Surface waters (lakes, water reservoirs, creeks and rivers), which are source of drinking water are most commonly of a poor quality and require extensive purification. Ground waters have better quality. Nevertheless, they can still be polluted by agricultural runoff or surface and underground disposal of liquid waste, including leachate from municipal solid waste dumps. Other sources, such as spring and rainwater, have varying levels of quality, but each can be processed to a state of potability (Fuller, 1732).

Thus, water pollution is one of the most common environmental problems affecting the environment of rural areas. Deficiency of public water supply in countryside creates a dependence on underground wells for domestic use. Unlike municipal water, well (скважинная) water is not tested and regularly cleaned from toxic pollutants. This is especially relevant for people dependent on well water, and for this reason exposed to the hazards of water contamination (Swistock et al, 2009).

Fertilizers and pesticides are also common sources of water pollution in rural

areas. These chemicals increase crop yields and prevent insect damage to crops with the aid of nitrogen and phosphorus compounds. Leaching of chemicals through the soil and into ground water aquifers is a problem as well. The fact of a particular concern is that groundwater pollution can exist over a long period of time. The nitrogen base of fertilizers can leach into the soil as nitrates, where they could remain for more than three decades in significant quantities (Water Quality, 2014).

Despite the fact that Kazakhstan occupies a large territory, it has an insufficient and uneven supply of water resources. Seven of Kazakhstan's eight river basins are transborder. Pollution and depletion of surface water bodies due to consumption of clean water for domestic needs and further discharge of untreated or insufficiently treated wastewater into water bodies continues (Melkovskij, 2003). Water quality remains unsatisfactory in almost all surface water bodies of the republic. Along with wastewater, pollutants enter water bodies, affecting the aquatic ecosystem, primarily hydrobionts (Valentini, et al, 2004). As a result of anthropogenic influence there are significant changes in morphometric, hydrological, chemical and other characteristics of water bodies, which in succession leads to changes in the structure, productivity and condition of aquatic ecosystems (Vy`khristyuk et al, 2010). Pollution contributes to an increase in the concentration of micro- and macroelements in fresh and sea water, in bottom sediments, in living organisms, in amounts above the natural background of the area (Clark, 2001).

It should be noted that ground water is also subject to pollution, which occurs as a result of penetration of pollutants from landfills of industrial and domestic wastes. In addition, ground water is also contaminated by washouts from fields of organic substances, fertilizers and plant protection agents, seepage of pollutants from contaminated surface reservoirs and filtration fields, oil wells (скважина), water supply inlet (Hornero, et al, 2016).

Therefore, there is a necessity of studying wastewater pollution of water resources in rural areas.

Materials and methods. During the research sample collection works were conducted. Over the course of field studies, samples of fresh water, water from existing, wells and water pumping stations, as well as samples of water from the Irtys River and in 10 villages of Pavlodar Region. Specimens were analyzed according to generally accepted methods. In the area of interest 50 water samples were selected, which then were analyzed for 13 chemical and physical parameters, including the concentration of ions of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Total Fe, Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- . At the beginning of water sampling, the tap was treated with 90% ethyl alcohol. Water samples for determination of anions in them were collected in 1-liter polyethylene bottles without addition of preservatives and

transported in containers using refrigerants, then stored in a refrigerator at +4°C, and after that transported to the laboratory and stored in a refrigerator at +4°C until laboratory analyses were performed within 7 days. Concentrations of Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, HCO₃⁻ were determined by titrimetric method. In addition, surveys, on which the questionnaire of the residents of rural areas was carried out, were prepared.

Results and discussion. Drinking water supply of rural areas of Pavlodar Region consists of several different sources, namely water from Irtysh River, (скважины), central water supply system, wells etc. (Fig. 1 – Number of rural houses using different sources of drinking water).

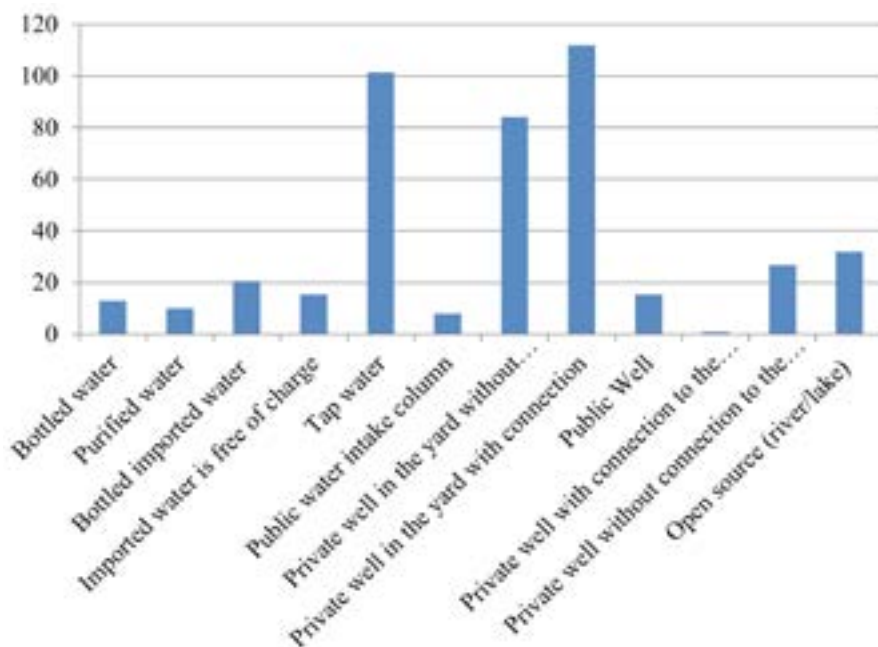


Figure 1 – Number of rural houses using different sources of drinking water, %

Most of the population uses water from a private well connected to the house, as well as from a well in the yard without a connection to the house. Water from open source, i.e. from Irtysh river is used by 32% of total number of respondents. Thus, for example, 31% of residents of Naberezhnoye village use water from the Irtysh River for drinking purposes (Fig. 2 – Number of rural houses using different sources of drinking water in Naberezhnoye village). The questionnaire survey conducted among the residents of Naberezhnoye showed that all 31% of the residents are satisfied with the quality of the Irtysh River water and intend to continue to use it by applying additional treatment methods, such as boiling, filtration, and desilting.

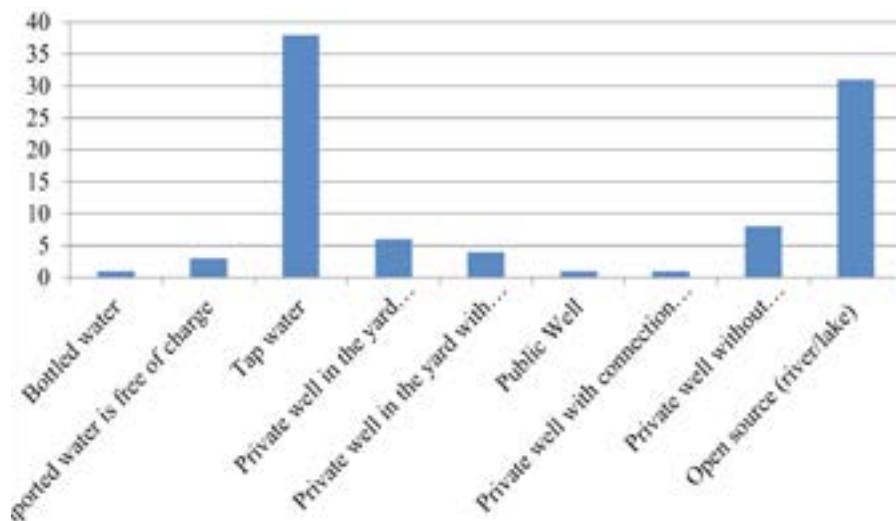


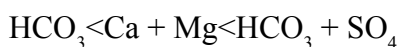
Figure 2 – Number of rural houses using different sources of drinking water in Naberezhnoye village, %

In connection with the above-mentioned, the consideration of the chemical composition of natural water raised a great interest. Hydrochemical indicators of water are presented in Table 1.

Table 1 – Chemical indicators of water of Irtysh River, mg/l

Indicator	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ и K ⁺	Total Fe	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃	Mn
Value	28,00	9,67	17,33	0,56	14,00	25,33	81,33	0,50	0,013

The river water is soft with hardness index of 2,15 mg-equ/l, reaction is faintly alkaline, equal to pH 8,28, average salinity of 196,33 mg/l and with increased iron concentration of 0.80 mg/l. Indicators of calcium and magnesium were 28.00 mg/l and 9.67 mg/l respectively, which is within the norm, compared with the WHO requirements where the standard for calcium is 20-80 mg/l, for magnesium 10-30 mg/l. The predominant ions in the Irtysh River water are HCO₃⁻ and Ca²⁺. According to the classification of O.A. Alekin (Alekin, 1970), the Irtysh River water belongs to the class of bicarbonate water, as evidenced by the high index of HCO₃⁻ equal to 1.33 mg-equ. Since the concentration of Ca²⁺ ions was 3 times more than Mg²⁺ ions and 1.5 times more than Na⁺ ions, it is clear that the studied water belongs to the calcium group. According to the ratio between ions in mg-equ, water of Irtysh River classified as the second type, which is characterized by the following ratio:



In our specimen of natural water, concentration of HCO_3 ions equals to 1,33 mg-equ, $\text{Ca} + \text{Mg}$ to 2,17 mg-equ, $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$ to 1,85 mg-equ, which confirms accuracy of given classification. Therefore, according to Alekin $\text{C}^{\text{Ca}}_{\text{II}}$ water index was concluded. In the course of our research it was found that the drinking water of rural areas of Pavlodar Region has different quantitative composition. Table 2 shows the analyzed parameters in the water specimens of rural areas of Pavlodar region, the averaged values are given.

Table 2 – Chemical composition of ground waters, mg/l

Indicators	Minimal	Maximum	Average
Ca^{2+}	2,00	240,00	58,93
Mg^{2+}	1,00	28194,00	978,01
Na^+ и K^+	14,00	76786,00	2742,68
Total Fe	0,05	0,40	0,16
Cl^-	1,00	191452,00	3963,99
SO_4^{2-}	5,00	19212,00	853,54
HCO_3^-	12,00	3661,00	309,40
NO_3^-	0,10	319,10	31,06

In the studied water samples, the pH varies between 3.90 and 8.96 with an average value of 7.79, which indicates the different nature of the ground water of the area of interest.

The average concentration of ions can be expressed in the following order Na^+ and $\text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ and $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^-$. The maximum Ca^{2+} and Mg^{2+} ion concentration was 28194 and 76786 mg/l respectively, well above the corresponding WHO (2017) standards of 75 and 30 mg/l. Average sodium and potassium concentrations in ground water were 2,742.68 mg/l. The presence of HCO_3 bicarbonate ions was within 309.40 mg/l.

Chloride concentration in the area of interest ranged from 13 to 191452 mg/l, which exceeded WHO standards by 765 times. Sulfates are present in all samples. SO_4^{2-} values averaged from 5.00 to 19212 mg/l, the maximum value exceeded WHO standards by 77 times. Maximum values were found in the water sample from Koryakovka village, where the source of drinking water is a public standpipe. Cl^- concentration was 765 times higher than the norm, due to the high concentration of Na^+ ions, it could be assumed that there are sodium chloride salts in the water samples, and nitrate concentration is 6 times higher than the permissible limit.

During the conducted research, an excessive concentration of manganese was detected in fresh water from wells(скважина) in Zhanatap village, where the indicator ranged from 0.17 to 0.30 mg/l and was 1.7 and 3 times higher than the norm respectively. Increased concentration of manganese was also

observed in the water sample from the well(скважины) in Chernoyarka village, where the indicator was 1.13 mg/l, 11 times higher than the norm. According to WHO normative recommendations, the maximum permissible concentration of manganese in drinking water is 0.1 mg/l. This sort of an increase in manganese concentration is presumably due to its increased concentration in the soil, into which manganese enters by plant and animal residues, as well as by penetration of agricultural fertilizers. The maximum concentration of iron in the studied samples was 0.40 mg/l, which exceeded the permissible norm of 0.3 mg/l, indicating iron intake from soil.

Conclusions. Our study was conducted to assess the quality of drinking water in rural areas from different water sources. According to the hydrochemical indicators of drinking water, it was noted that the LPC increased in the concentration of iron, sulfates, chlorides and manganese. The results of the research could become the basis for developing effective and cost-efficient drinking water treatment technologies. Studies have a significant impact on the ecological state of water in rural areas and determine the dynamics of spread of soil and water pollutants. Determining the scientific basis for the development of surface and ground water pollution is an important task for village local administration in Pavlodar Region.

Funding. *This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP09562127).*

Information about authors:

Beisenova R.R. – Doctor of Biological Sciences, Head of the Department «Management and Engineering in the Field of Environmental Protection», NAO «L.N. Gumilyov Eurasian National University», Nur-Sultan, Kazakhstan, Tel. +77014334660, e-mail: railhan_b_r@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0913-9503>;

Tazitdinova R.M. – PhD, senior lecturer of the Department «Management and Engineering in the Field of Environmental Protection», NAO «L.N. Gumilyov Eurasian National University», Nur-Sultan, Kazakhstan. Tel. +77761025561, e-mail: irm85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0388-1678>;

Zhupysheva A.O. – PhD, senior lecturer of the NAO «E.A. Buketov Karaganda University», Karaganda, Kazakhstan. Tel. +77025617117, e-mail: aktoty_nur@mail.ru

Orkeeva A.N. – senior lecturer of the Department «Management and Engineering in the Field of Environmental Protection», NAO «L.N. Gumilyov Eurasian National University», Nur-Sultan, Kazakhstan. Tel. +77079181688, e-mail: orkeevaa@mail.ru;

Kurbanaliev R. – doctoral student of the Department «Management and Engineering in the Field of Environmental Protection», NAO «L.N. Gumilyov Eurasian National University», Nur-Sultan, Kazakhstan. Tel. +77755795042, e-mail: kurbanaliev1997@gmail.com.

REFERENCES

- Alekin O.A. (1970) *Osnovy` gidrokhimii*, L.: Gidrometeoizdat. (in Russ.).
- Bibi S., Khan R.L., Nazir R., et al. (2016) Heavy metals in drinking water of Lakki Marwat District, KPK, Pakistan. *World applied sciences journal*, 34(1):15-19. DOI: 10.5829/idosi.wasj.2016.34.1.10252 (in Eng.).
- Briggs D. (2003) Environmental pollution and the global burden of disease. *British medical bulletin*, 68:1-24. DOI: org/10.1093/bmb/ldg019 (in Eng.).
- Bryan R. Swistock, Stephanie Clemens and William E (2009) *Drinking Water Quality in Rural Pennsylvania and the Effect of Management Practices*, The Center for Rural Pennsylvania (in Eng.).
- Clark R.B. (2001) *Metals*. In: *Marine pollution*. Oxford University Press, ISBN: 0198541821
- Delaire C., Peletz R., Kumpel E., Kisiangani J., Bain R., Khus R. (2017) How much will it cost to monitor microbial drinking water quality in sub-Saharan Africa *Environ Sci Technol*, 51:5869–78. DOI: doi.org/10.1021/acs.est.6b06442 (in Eng.).
- Hornero J., Manzano M., Ortega L., Custodio E. (2016) Integrating soil water and tracer balances, numerical modelling and GIS tools to estimate regional groundwater recharge: Application to the Alcaozo Aquifer System (SE Spain), *Sci. Total Environ*, 568:415–432. DOI: 10.1016/j.scitotenv(in Eng.).
- John Leju Celestino Ladu, Andrew LA thiba, Stanislaus TombeVenusto Lako and Moses Lomoro Alfred (2018) Investigation on the Impact of Water Pollution on Human Health in Juba County, Republic of South Sudan. *Journal of Environment Pollution and Human Health*, 6(3):89-95. DOI: 10.12691/jephh-6-3-2 (in Eng.).
- Melkovskij I.M. (2003) *Geograficheskie osnovy` vodoobespechennosti i e`kologicheskoy ustojchivosti prirodno-khozyajstvenny`kh sistem Kazakhstana: Avtoreferatdiss. d.g.n. – Almaty` – 41 s.* (in Russ.).
- Nguendo-Yongsi H.B. Microbiological evaluation of drinking water in a sub-saharan urban community (Yaunde). *Am J Biochem Mol Biol*. 2011;1(1):61–81. DOI: 10.3923/ajbmb.2011.68.81 (in Eng.).
- Reddy V. & Behera, Bhagirath (2006). Impact of Water Pollution on Rural Communities: An Economic Analysis, *Ecological Economics*, 58:520-537. DOI: org/10.1016/j.ecolecon.2005.07.025 (in Eng.).
- Sankar U. (2001) *Economic Analysis of Environmental Problems in Tanneries and Textile Bleaching and Dyeing Units and Suggestions for Policy Action*, Allied Publishers Pvt. Ltd. (in Eng.).
- Sostoyanie vodny`kh resursov Kazakhstana // www.ipr.kz/analytics/1/1/151/ (in Russ.).
- Thomas Fuller (1732) Chapter 8: Rural Water Supplies and Water-Quality/Healthy Housing Reference Manual 8.1-8.12 (in Eng.).
- Valentini K.L., Orolbaev E.E., Aby`lgazieva A.K. (2004) *Vodny`e problemy` Czentral`noj Azii* 142 s. ISBN 9967-22-012-
- Vy`khristyuk L.A., Zinchenko T.D., Lapteva E.V. (2010) *Kompleksnaya ocenka e`kologicheskogo sostoyaniya ravninnoj r. Sok (bassejn nizhnej volgi)*, 12:185-195 (in Russ.).
- Water Quality (2014) GRACE Communications Foundation (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 451 (2022), 63-73

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.103>

UDC 725.34.691.327:620

N.I. Berdikul¹*, K. Akmalaiuly¹, I.I. Pundiene²

¹Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev,
Almaty, Kazakhstan;

²Department of Building Materials and Fire Safety, Faculty of Civil
Engineering, Vilnius Gediminas Technical University, Vilnius, Lithuania.
E-mail: berdikul.n@mail.ru

**INCREASING THE RESISTANCE OF CONCRETE AGAINST
SULFATE CORROSION**

Abstract. The article presents the results of a study on the effect of sulfate corrosion on the physical and mechanical properties of concrete. When concrete is exposed to aqueous media, concrete destruction may occur because of corrosion. Sulfate attack occurs when sulfates react with compounds in the cement paste such as monosulfate, portlandite, and C–S–H gel. The reaction products may include ettringite, gypsum, and thaumasite. As a result of the insufficient durability of concrete, structures are destroyed. During the design of the structure, it is necessary to consider various factors, such as the constituents of the aggressive environment, the service conditions of the structure. A correct and careful selection of raw materials is required, as well as the appointment of the specified physical and mechanical characteristics of concrete, to ensure the required durability of the structure. The corrosion rate of concrete in seawater is difficult to predict for two reasons: firstly, this environment contains many chemical elements, and therefore many reactions will occur in concrete at once, both parallel and one after another; secondly, some of the reactions lead to destructive processes, while others lead to constructive ones. The issue of the safety of reinforcement in reinforced concrete structures has a decisive role.

Key words: construction, construction, concrete, modifiers, structure, climatic effects, corrosion, aggressive effects.

Н.И. Бердіқұл^{1*}, К. Ақмалайұлы¹, И.И. Пундиене²

¹Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті,
Алматы, Қазақстан;

²Құрылыс материалдары және өрт қауіпсіздігі кафедрасы, азаматтық
құрылыс факультеті, Гедиминас атындағы Вильнюс техникалық
университеті, Вильнюс, Литва.
E-mail: berdikul.n@mail.ru

БЕТОННЫҢ СУЛЬФАТТЫ КОРРОЗИЯҒА ТӨЗІМДІЛІГІН АРТТЫРУ

Аннотация. Бұл мақалада бетонның физика-механикалық қасиеттеріне сульфатты коррозияның тигізетін әсерін зерттеу нәтижелері көрсетілген. Бетон су ортасына түскен кезде коррозия салдарынан бетонның бастапқы қалпы өзгеріске ұшырауы мүмкін. Сульфаттың әсері сульфаттар цемент массасындағы моносульфат, портландит және С–S–Н гелі сияқты қосылыстармен әрекеттескенде пайда болады. Реакция өнімдеріне этtringит, гипс және таумазит кіруі мүмкін. Сулы ортаның әсерінен коррозияға ұшыраған бетон жойылуы мүмкін. Бетонның жеткіліксіз төзімділігі нәтижесінде құрылымдар бұзылады. Құрылымды жобалау кезінде әртүрлі факторларды ескеру қажет, мысалы, агрессивті ортаның құрамдас бөліктері, құрылымның қызмет көрсету жағдайлары. Құрылымның қажетті ұзақ мерзімділігін қамтамасыз ету үшін шикізатты дұрыс және мұқият таңдау, сондай-ақ бетонның көрсетілген физикалық-механикалық сипаттамаларын тағайындау қажет. Теңіз суындағы бетонның коррозияға ұшырау жылдамдығын екі себеп бойынша болжау қиын: біріншіден, бұл ортада көптеген химиялық элементтер бар, сондықтан бетонда бірден параллель және бірінен соң бірі көптеген реакциялар жүреді; екіншіден, реакциялардың бір бөлігі деструктивті процестерге, ал басқалары конструктивті процестерге әкеледі. Осыған орай темірбетон конструкцияларындағы арматураның қауіпсіздік мәселесі шешуші рөл атқарады.

Түйін сөздер: құрылыс, құрама, бетон, модификаторлар, құрылым, климаттық әсерлер, коррозия, агрессивті әсерлер.

Н.И. Бердикул^{1*}, К. Акмалайулы¹, И.И. Пундиене²

¹Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан;

²Кафедра строительных материалов и пожарной безопасности, факультет гражданского строительства, Вильнюсский технический университет имени Гедиминаса, Вильнюс, Литва.
E-mail: berdikul.n@mail.ru

ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ БЕТОНА К СУЛЬФАТНОЙ КОРРОЗИИ

Аннотация. В статье представлены результаты исследования влияния сульфатной коррозии на физико-механические свойства бетона. Когда бетон подвергается воздействию водных сред, из-за коррозии может произойти разрушение бетона. Сульфатная атака возникает, когда сульфаты вступают в реакцию с соединениями в цементной массе, такими как моносульфат, портландит и гель C–S–H. Продукты реакции могут включать этtringит, гипс и таумазит. Во время воздействия на бетон водных сред может происходить разрушение бетона в результате коррозии. В результате недостаточной стойкости бетона при этом происходит разрушение конструкций. Во время проектирования сооружения необходимо учитывать различные факторы, такие как составляющие агрессивной среды, условия службы сооружения. Необходим верный и тщательный подбор сырьевых материалов, а также назначение заданных физико-механических характеристик бетона, для обеспечения необходимой долговечности конструкции. Скорость коррозии бетона в морской воде сложно прогнозировать по двум причинам: во-первых, в этой среде содержится множество химических элементов, и поэтому в бетоне будет происходить сразу множество реакций, как параллельных, так и идущих друг за другом; во-вторых, одни из реакций приводят к деструктивным процессам, а другие - к конструктивным. Вопрос сохранности арматуры в железобетонных конструкциях имеет определяющую роль.

Ключевые слова: строительство, конструкция, бетон, модификатор, структура, климатические воздействия, коррозия, агрессивная среда.

Introduction. During the construction of hydraulic structures in various regions, it is often necessary to encounter aggregates containing reactive soluble silica, which, reacting with cement alkalis causes internal alkaline corrosion of concrete and can lead to premature destruction of concrete structures.

Structures of hydraulic facilities have direct contact with water, and commonly the affected waters are aggressive towards the concrete. The most common are aggressive sulfate-containing waters, which, penetrating the capillary-porous structure of concrete, cause sulfate corrosion, which leads to a decrease in the durability of structures. The operating conditions of reinforced concrete structures are complicated by climatic influences: these are alternating temperature loads in the zones of above-water and variable water levels; waterjet abrasion, which introduces additional difficulties in the selection of materials and the development of concrete (Bazhenov, 2002; Romain et.al, 2021; Ruijun et.al, 2022).

Currently, multicomponent concretes are actively used in various construction industries. Previously, their widespread use was impossible due to some features of the properties and structure. The use of concrete structure modifiers has significantly improved the performance characteristics of such concretes. Now, this has become possible thanks to the transition to multicomponent concrete with various additives, such as superplasticizers and fine mineral additives of different types (Cyrill et.al, 2018).

Denser materials have greater strength than materials with a coarse-grained structure. Denser materials have less permeability than materials with a cellular structure, which, in turn, have less permeability. The materials with a coarse-grained structure have the greatest water absorption.

The dimensions of the structural elements of concrete influence the properties of the materials. Depending on the size, the macro-and microstructure is distinguished in concrete. A structure visible to the naked eye or at a small magnification is a macrostructure. A structure that can be seen at high magnification with a microscope is a microstructure. The most important for the properties of concrete is the microstructure of cement stone, which consists of hydrate neoplasms and micropores of various sizes. It also contains inclusions of unreacted cement grains (Walid et.al, 2021).

Common problems in the construction of reinforced concrete structures of hydraulic structures are unfavorable climatic conditions, aggressive environments, and the lack of high-quality materials. They can expose the risk of various types of corrosion and premature destruction of concrete structures.

When constructing hydraulic structures in various regions, it is supposed that economically feasible to use geographically available building materials, such as aggregates for concrete, cement, active mineral, chemical additives, etc. In practice, local building materials do not always meet the regulatory requirements of standards. Generally, we must deal with aggregates containing reactive soluble silica (SiO_2), which can cause an alkali-silicate reaction of aggregates and lead to internal corrosion of concrete (Tang et.al, 2015).

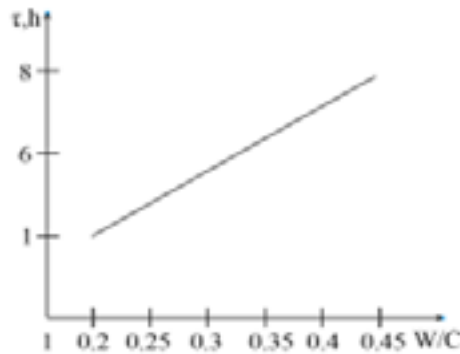


Figure 1. Dependence of the period of formation of the cement stone structure (setting time) on the W/C.

The time interval from the moment of sealing the binder with water to the beginning of the rapid strength gain of the resulting cement stone is the period of structure formation. The duration of this period is the setting time of the concrete mixture. The setting time directly depends on the concentration of the binder, that is, on the water-cement ratio (Fig. 1). The lower the W/C, the shorter the setting time of the cement dough. The ratio of the dense and porous component of the cement stone to the end of the setting also depends on the concentration of the binder. This structure, consisting of primary neoplasms resulting from the hydration of cement, is an “initial matrix” by which one can judge the future structure of concrete (Chang et.al, 2021).

Besides, a crucial role in the formation of the concrete structure is played by the phenomenon of shrinkage or contraction. Studies show that the volume of laid concrete is noticeably reduced in the initial setting and hardening periods. The shrinkage of concrete can be explained by the fact that during the interaction of the two main components of concrete, cement, and water, the total volume of the cement + water system becomes smaller. During a few hours from the moment of closure due to shrinkage, the geometric volume of the concrete structure decreases by about 2%, while the absolute volume decreases to 95-96% of the initial volume of the laid concrete mixture.

Material and Methods. Sulfate attack is the most common form of a chemical attack that the concrete is subjected to. Sulfates are commonly found in soil, aggregates, seawater, and cement. The chemical consequences of sulfate attacks on concrete components are detailed below (Daman, 2019).

1. The formation of ettringite (calcium aluminate trisulfate), increasing in solid volume, leading to expansion and cracking;
2. The formation of gypsum (calcium sulfate dihydrate), leading to softening and loss of concrete strength.

The sulfate attack on concrete might show itself in different forms depending on:

- when the chemical form of the sulphate;
- the atmospheric environment in which the concrete is exposed.

Protection against sulfate attack can be achieved by using concrete with low [P NO 247] permeability, using cement with a low C_3A content and blends of Portland cement with pozzolans (thus reducing the available $Ca(OH)_2$). Proper placement, compaction, finishing, and curing of concrete are essential to minimize the ingress and movement of water, which is the carrier of the aggressive salts.

The study notes that the strength of cement stone was provided by forces of polycondensation origin, which was based on covalent bonds of the Si-O-Si type, hydrogen bonds, as well as bonds of donor-acceptor origin, based on the strength of the interaction of water molecules with surface calcium ions and other positive ions (Ragoug et.al, 2019; Xiong et.al, 2014).

Complete interactions of Ca_2^+ cations with oxygen atoms of water molecules ensure the unification of Tobermory-like C-S-H crystals into a single polycrystalline neoplasm. Molecules of water can enter the coordinate sphere of calcium cations, because of which, when interacting inside C-S-H crystals, an O-Ca-O bond is formed, and a Ca-O bond is formed on the crystal surface. In the first variant, individual layers of crystals merge, and the second variant, because of the unsaturation of bonds, leads to the unification of crystals at their contact points and the formation of large polycrystalline splices. If there is no direct contact between individual C-S-H crystals, the formation of O-Ca-H₂O-Ca-O bonds occurs when interacting with sorption moisture. These compounds, in turn, also have an impact on the physical and mechanical characteristics of a polycrystalline compound, since they can perceive certain mechanical stresses. This type of bond is formed only if the distance between the surfaces of neighboring crystals is no more than 1.3 nm. However, that the interlayer bonds increase and the crystals become wider due to an increase in the coordination number of calcium ions, if the number of water molecules in the price increases, even more, the distance between the crystals will increase dramatically, which will eventually lead to the formation of microcracks, and consequently, to a drop-in strength (Roziere et.al, 2011). This means that with an increase in the number of bulls in the cement system, its strength decreases.

Conducting an experiment. By creating optimal hardening conditions by introducing chemical additives, it is possible to significantly reduce the structural porosity of cement stone and achieve a significant increase in its bending strength. Directional structure formation during the hardening of cement stone with mineral additives can significantly improve such operational properties of concrete as permeability, frost resistance, resistance to aggressive environments, crack resistance, resistance to compressive, tensile, bending loads, etc.

Chemical phenomena that determine the curing of binders occur on the initial surface of solid particles, and then continue at the interface and in the volume of the hydrating system. The observed effect of reducing the strength of contacts between cement particles in the presence of an additive with a diphilic structure is mainly due to the layer directly connected to the hydrating surface. The strength characteristics of the adsorption layers of the diphilic structure on solid surfaces detected during boundary friction depend both on the nature of the polar group and on the length and branching of the hydrocarbon chain. For example, the antifriction effect of adsorption layers increases in the homologous series from the lowest homologue to the highest as a result of increased interaction of hydrocarbon “tails” with an increase in the number of methylene links of the hydrocarbon chain in a series of additives with different functional groups with an increase in adsorption capacity. the binding energy of the polar group with a hydrophilic surface.

By changing the dispersion of germinal crystals through adsorption modification, stopping their further growth, blocking with adsorption layers, as well as changing the conditions for further crystal growth and clogging of the frame, it is possible to control the stage of appearance and development of a new phase during the induction period of structure formation, and consequently, the strength of induction structures, i.e. to approach the solution of the main problem of concrete technology – obtaining materials with a given structure and properties.

In the observed cases, the destruction of building structures occurs, on the one hand, due to the effect of salt crystallization pressure in the pores of the material, and on the other hand, due to the formation of salt crystallohydrates or the transition of the latter into crystallohydrates with a high content of water hydrate and an increase in the volume of the solid phase in the pores compared to the initial volume of the system.

Crystal growth is usually accompanied by their creep. The determining factor in its occurrence is the tendency of dissolved crystalline substances to wet the solid surfaces over which the film spreads, while capillaries significantly contribute to the development of creep of salt solutions. A reliable means of preventing this phenomenon is the creation of hydrophobic surfaces.

To obtain concretes with high corrosion resistance under the influence of high concentration salt solutions in the presence of an evaporating surface, concrete modification should be used by hydrophobizing the inner surface of pores and capillaries in combination with the creation of a favorable cement stone structure. It was this circumstance that decisively influenced the increase in corrosion resistance of concretes modified with such oligomers as polyhydrosiloxanes, sodium silicone and, especially, alkoxysiloxanes, which have high hydrophobic properties.

In a highly aggressive environment, according to, it is not recommended to use concretes of normal density ($W/C = 0.6$). The average degree of aggressive action of the aqueous medium for concretes of normal density in the presence of an evaporating surface ensures the content of various salts in the range of 16...20g / l, for particularly dense concretes – 30 ...50g / l.

Concretes modified with complex modifiers are also characterized by high hydrophobicity and, accordingly, corrosion resistance. Experiments on the modification of concrete with hydrophobic oligomers and, especially, hydrophobic-gas-separating action, have shown an increase in the sulfate resistance of concrete under conditions of gypsum and sulfoaluminate corrosion, which fully corresponds to the idea of the possibility of creating the most favorable, from the point of view of concrete resistance, structure due to mosaic hydrophobization of the inner surface of pores and capillaries of cement stone and concrete in combination with thin, evenly distributed pore system. Modification of concretes on high-layer Portland cement allows to increase their sulfate resistance to the level of compositions on low-layer cements.

Results and discussions. Concrete and reinforced concrete structures for civil, industrial, and hydraulic purposes have a destructive effect on various aggressive environments. Moreover, the corrosion resistance of concrete, as well as the degree of reinforcement protection determine the durability of structures. The presence and concentration of aggressive components in liquid media determine the degree of their aggressive effect on concrete and reinforced concrete structures. In addition, the degree of aggressive influence of the medium depends on the temperature, pressure, or fluid flow rate over the surface of the structure. If we talk about gaseous media, the degree of their aggressiveness depends on the type and concentration of gas, their solubility in water, temperature, and humidity of the medium. For solid dispersed substances (dust, aerosols, salts), aggressiveness is determined by solubility in water, dispersion, temperature, and humidity of the environment. The degree of aggressive impact of various media on concrete is regulated by the state standards of anticorrosive protection of building structures. Depending on the depth of destruction of the structure, 4 degrees of aggressiveness of the medium are distinguished: non-aggressive, weak, medium, and highly aggressive media (Table 1).

The volume of entrained air increases during the transition to the structure of the second type, and the nature of the porosity of concrete also changes. This can be determined by the pore saturation coefficient. If in the structure of the first type, it is equal to 0.7- 0.75, then in the structure of the second type it is already equal to 0.6-0.65, which may indicate the presence in the system of conditionally closed pores (Beddoe et.al, 2005). A significant increase in the relative volume of entrained air with conditionally closed pores up to 5-6% provides special

hydraulic engineering, as well as concrete for road and airfield coatings with increased frost resistance and durability. It assumed that the size of the air pores should be within certain limits, which is considered the most effective. In various studies, different pore sizes indicated, which is considered the most effective for increasing frost resistance. The optimal pore size ranges from 20 to 500 microns, which means that the most effective pore sizes range from 1...2 to 300...500 microns.

Table 1. Acceptable depth (cm) of concrete destruction over 50 years of operation.

The degree of aggressiveness of the water-medium	Type of structures	
	reinforced concrete	concrete
Non - aggressive	1	2
Mildly aggressive	1...2	2...4
Medium aggressive	2...4	4...6
Highly aggressive	more 4	more 6

During exposure to water, media on concrete, concrete may be destroyed because of corrosion. Because of insufficient resistance of concrete, structures are destroyed. During the design of the structure, it is necessary to consider various factors, such as the components of the aggressive environment, the service conditions of the structure. The correct and careful selection of raw materials, as well as the assignment of the specified physical and mechanical characteristics of concrete, is necessary to ensure the necessary durability of the structure.

Figure 2 illustrates the effects of corrosion, due to the leaching of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, from concrete during water filtration through concrete.



Figure 2. Leaching of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ from concrete as a result of water filtration.

Corrosion combines destructive processes occurring in concrete under the action of media that contain chemicals that interact with the components of cement stone. In this case, the reaction products either become easily soluble and are carried away by water, or remain in concrete, representing an amorphous mass that does not have astringent properties. This type includes corrosion processes that occur when exposed to aqueous solutions of acids, as well as magnesium salts.

Although it is noted that the introduction of pozzolana additives is ineffective in carbonate-alkaline types of reactions. Some studies say that volumetric expansions can be reduced by introducing lithium-containing additives in an amount of 1% (Xiong et.al, 2011). In addition, barium salts (Cefis et.al, 2017), phosphates (Vollertsen et.al, 2008), and some other substances also have a beneficial effect (Santhanam et.al, 2003).

Conclusion. Concrete and reinforced concrete structures of civil, industrial, and hydraulic engineering have a destructive effect on various aggressive environments. Moreover, the corrosion resistance of concrete, as well as the degree of protection of reinforcement determine the durability of structures. The presence and concentration of aggressive components in liquid media determine the degree of their aggressive effect on concrete and reinforced concrete structures. Also, the degree of aggressive influence of the medium depends on the temperature, the pressure value, or the velocity of the liquid flow over the surface of the structure.

The effects of the developed complex additive on the corrosion resistance of concrete in sulfate-containing media have been revealed. It has revealed that the coefficients of resistance in terms of compressive and bending strength of concrete samples with the developed complex additive, both when using sulfate-resistant and ordinary Portland cement in aggressive sulfate and neutral water, are close to one. From this, it is concluded that during the test period of 12 months, the expected phase of concrete strength progression in an aggressive sulfate-containing medium due to increased density in the pores with the formation of calcium hydrosulfoaluminate did not occur, which proves the high resistance of the studied concrete in aggressive sulfate-containing media.

Information about authors:

Berdikul Nazerke Imanaliyevna – doctoral student of the Department of Construction and Building Materials, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan; berdikul.n@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6233-109X>;

Akmalaiuly Kenzhebek – doctor of technical sciences, professor of the Department of Construction and Building Materials, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan; kakmalaev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9796-8813>;

Ina Pundiene – PhD, Leading researcher at the institute of Building Materials, Vilnius Gediminas Technical University, Vilnius, Lithuania; ina.pundiene@vilniustech.lt, <https://orcid.org/0000-0001-9692-0247>.

REFERENCES

- Bazhenov Yu.M. (2002) Concrete technology [Tekhnologiya betona] Moscow, Russia, (in Russ.). ISBN:978-5-93093-138-9. (in Rus.).
- Beddoe R.E., Dorner H.W. Modelling acid attack on concrete: Part I. (2005) The essential mechanism. *Cement Concrete Res*, 35:2333-39. (in Eng.).
- Cefis N., Comi C. (2017) Chemo-mechanical modelling of the external sulfate attack in concrete. *Cem Concr Res*, 93:57e70. (in Eng.).
- Chang H., Jin Z., Wang P., Wang J., Liu J. (2021) Comprehensive resistance of fair-faced concrete suffering from sulfate attack under marine environments, *Construction and Building Materials*. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122312. (in Eng.).
- Cyrill G., Florian M., Neven U., Günther K., Sabine K., Martin D. (2018) Advances in concrete materials for sewer systems affected by microbial induced concrete corrosion: A review, *Water Research*, pp 341-352. DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.043. (in Eng.).
- Daman K. Panesar, (2019) *Developments in the Formulation and Reinforcement of Concrete (Second Edition)*, Woodhead Publishing, pp. 55-85. ISBN 9780081026168. (in Eng.).
- Ragoug R., Metalssi O.O., Barberon F., Torrenti J., Roussel N., Divet L., et al. (2019) Durability of cement pastes exposed to external sulfate attack and leaching: physical and chemical aspects. *Cem Concr Res*, 116:134e45. (in Eng.).
- Romain R., Stéphane G., Julien G., Ioannis I., Stéphanie B. (2021) Reinforced concrete structures: A review of corrosion mechanisms and advances in electrical methods for corrosion monitoring, *Construction and Building Materials*. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121240. (in Eng.).
- Roziere E., Loukili A. (2011) Performance-based assessment of concrete resistance to leaching. *Cem Concr Compos*, 33(4):451e6. (in Eng.).
- Ruijun W., Qingjun Z., Yang Li (2022) Deterioration of concrete under the coupling effects of freeze–thaw cycles and other actions: A review, *Construction, and Building Materials*. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126045. (in Eng.).
- S.W. Tang, Y. Yao, C. Andrade, Z.J. Li (2015) Recent durability studies on concrete structure, *Cement and Concrete Research*, pp. 143-154. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.021. (in Eng.).
- Santhanam M., Cohen M.D., Olek J. (2003) Mechanism of sulfate attack: a fresh look: part 2. Proposed mechanisms. *Cem Concr Res*, 33:341e6. (in Eng.).
- Vollertsen J., Nielsen A.H., Jensen H.S., Andersen T.W., Jacobsen T.H. (2008) Corrosion of concrete sewers – The kinetics of hydrogen sulfide oxidation, *Sci Envi*, 394:162-170. (in Eng.).
- Walid T., Xiang Hu, Caijun S., Zuhua Zh. (2021) Review on corrosion of steel reinforcement in alkali-activated concretes in chloride-containing environments, *Construction and Building Materials*. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123484. (in Eng.).
- Xiong C., Jiang L., Song Z., Liu R., You L., Chu H. (2014) Influence of cation type on deterioration process of cement paste in sulfate environment. *Constr Build Mater*, 71:158e66. (in Eng.).
- Xiong C., Jiang L., Xu Y., Song Z., Chu H., Guo Q. (2016) Influences of exposure condition and sulfate salt type on deterioration of paste with and without fly ash. *Constr Build Mater*, 113:951e63. (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 451 (2022), 74-92

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.104>

А.Б. Диханбаев^{1*}, Б.И. Диханбаев², С.Б. Ыбрай², Ж.Т. Бекишева²

¹Алматинский университет энергетики и связи, Алматы, Казахстан;

²Казахский Агротехнический университет имени С. Сейфуллина,

Нур-Султан, Казахстан.

E-mail: arystan.d74@gmail.com

**РАЗРАБОТКА БЕЗОТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ
ЗОЛОТВАЛОВ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ С ПОЛНОЙ
ДЕКАРБОНИЗАЦИЕЙ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ**

Аннотация. В электростанциях РК от сжигания высокзолых екибастузских углей ежегодно выбрасывается в атмосферу до 100 млн тонн углекислого газа. С золой теряется до 200 г/т галлия и германия, 1 г/т золота, 4% цинка, 1% свинца, 0,3% кадмия и других элементов. Проведенные расчеты тепловой схемы показали: себестоимость синтез газа с учетом произведенной в системе дополнительной продукции будет 5тг/м³, что ~ на 35% ниже чем эквивалентной стоимости природного газа (8тг/м³ в случае извлечения золота из расплава, во всем диапазоне изменения цен на удаление CO₂, срок окупаемости системы не превышает 4-5 лет; в случае отсутствия извлечения золота, при цене нейтрализации CO₂ (\$200/84000 тг)/т со сроком окупаемости 7,6 лет, вложение инвестиции находится близко к зоне экономической целесообразности.

Ключевые слова: зола, инверсионная фаза реактора, безотходная технология, сингаз, редкий, сублиматы цветных металлов.

А.Б. Диханбаев^{1*}, Б.И. Диханбаев², С.Б. Ыбрай², Ж.Т. Бекишева²

¹Алматы энергетика және байланыс университеті, Алматы, Қазақстан;

²С. Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университеті,
Нұр-сұлтан, Қазақстан.

E-mail: arystan.d74@gmail.com

ШЫҒАТЫН ГАЗДАРДЫ ТОЛЫҚ ДЕКАРБОНИЗАЦИЯЛАУ АРҚЫЛЫ ЭЛЕКТР СТАНЦИЯЛАРЫНЫҢ КҮЛ ҮЙІНДІЛЕРІН ҚАЙТА ӨНДЕУДІҢ ҚАЛДЫҚСЫЗ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ӨЗІРЛЕУ

Аннотация. Қазақстан Республикасының электр станцияларында күлділігі жоғары Екібастұз көмірлерін жағудан жыл сайын атмосфераға 100 млн тоннаға дейін көмірқышқыл газы бөлінеді. Күлмен 200 г/т дейін галий мен германий, 1 г/т алтын, 4% мырыш, 1% қорғасын, 0,03% кадмий және басқа элементтер жоғалады.

Жылулық сұлбаның есептеулері көрсеткендей: жүйеде өндірілетін қосымша өндірісті ескере отырып, синтездік газдың құны 5тг/м³ болады, бұл табиғи газдың баламалы құнынан (8тг/м³) ~35% төмен; балқымадан алтын алу жағдайында, СО₂-ні кетіру бағасының өзгеруінің барлық диапозонында жүйенің өтелу мерзімі 4-5 жылдан аспайды; алтын өндіру болмаған жағдайда, СО₂ залалсыздандыру бағасы бойынша (\$200/84000 теңге)/т өтелу мерзімі 7,6 жыл, инвестиция экономикалық орындылық аймағына жақын.

Түйін сөздер: күл, инверсиялық фаза реакторы, қалдықсыз технология, СО₂ бейтараптандыру, сингаз, түсті металдардың сублиматтары.

A.B. Dikhanbayev^{1*}, B.I. Dikhanbayev², S.B. Ybray², Zh.T. Bekisheva²

¹Almaty University of Energy and Communications, Almaty, Kazakhstan;

²Kazakh Agrotechnical University named after S. Seifullin,
Nur-Sultan, Kazakhstan.

E-mail: arystan.d74@gmail.com

DEVELOPMENT OF WASTE-FREE TECHNOLOGY FOR PROCESSING ASH DUMPS OF POWER PLANTS WITH COMPLETE DECARBONIZATION OF EXHAUST GASES

Abstract. In the power plants of the Republic of Kazakhstan, from the combustion of high-ash Ekibastuz coals, up to 100 million tons of carbon dioxide are

annually released into the atmosphere. Up to 200 g/t of gallium and germanium, 1 g/t of gold, 4% zinc, 1% lead, 0.03% cadmium and other elements are lost with ash. The calculations of the thermal scheme showed: the cost of synthesis gas, taking into account the additional production produced in the system, will be 5tg/m³, which is ~ 35% lower than the equivalent cost of natural gas (8 tg/m³); in the case of extracting gold from the melt, in the entire range of changes in prices for CO₂ removal, the payback period of the system does not exceed 4-5 years; in the absence of gold extraction, at the price of CO₂ neutralization (\$200/84000 tenge)/t with a payback period of 7.6 years, the investment is close to the zone of economic feasibility.

Key words: ash, reactor inversion phase, waste-free technology, CO₂ neutralization, syngas, sublimates of rare, non-ferrous metals.

Введение. Республика Казахстан (РК) занимает восьмое место по разведанным запасом угля, достаточного на сотни лет. От сжигания Экибастузского угля в отвалах находится более 300 млн тонн золы и их запасы неуклонно растут, на 30 млн. т/год, что может привести к неминуемой техногенной катастрофе. В РК около 80% электроэнергии производится от сжигания угля и ежегодно выбрасывается в атмосферу свыше 100 млн тонн диоксида углерода. В глобальном масштабе избыток CO₂ в атмосфере сопровождается изменением климата, что преподносит катаклизмы в виде наводнении, лесных пожаров, засухи и т.д.

Поскольку глобальные выбросы углерода продолжают расти, климатическая цель 1,5°C к 2050 выглядит все менее и менее оптимистичной без принятия решительных мер по сокращению выхода углекислого газа на местах и удалению из атмосферы.

Многообещающим инструментом в этом плане является применение способа прямого захвата воздуха (DAC - direct air capture). По оценке компании Climate Engineering стоимость уловленного CO₂ из воздуха сильно различаются: от 100 до 1000 долларов за тонну. Имеется и другой вариант решения. Компания по прямому улавливанию воздуха, Climeworks предлагает смешивать захваченный CO₂ с водой и закачивать его на 500-600 метров под землей, где газ вступит в реакцию с окружающим базальтом и превратится в камень. Однако, даже при дороговизне и успешном внедрении вышесказанных технологии, с CO₂ будет утеряно энергетически ценный составляющий «С» и придется заново извлекать из земли и использовать углеродное топливо в прежнем масштабе. Более того, с учетом глобальных выбросов CO₂ на сегодняшний день 36 гигатонн/год, потребуется строительство дорогостоящих хранилищ.

Использование низкоуглеродных топлив в индустрии и на транспорте

и применение более строгих экологических законов, стимулировал спрос на крупномасштабное производство синтез газа из угля. Средний расход угля составляет (2–2,4) кг/ м³ газа. Синтез газ может очищаться и перерабатываться для получения топливных элементов, заменителя природного газа или синтетических нефтепродуктов (Zhu, 2010), (Wang, 2010), (Handbook, 2003), (Lianguyong, KY 40511-8410).

Тем не менее у синтез газа есть ряд существенных недостатков. По подсчетам консультационной группы Wood Mackenzie завод по производству сингаза в Китае окупается при цене в \$0,23/нм³СГ. Если учесть максимальную калорийность сингаза 11000кДж/нм³, а природного газа – 35000 кДж/нм³, то приведенная стоимость сингаза по отношению к природному газу будет - \$0,23*(35000/11000) = \$0,73/нм³СГ. При предельной оптовой стоимости товарного природного газа в Республике Казахстан - \$0,062/м³ПРГ (26 тг/м³) приведенный 1м³ сингаза будет стоит почти в 12 раз дороже и не сможет конкурировать с природным газом.

Одной из возможных путей снижения себестоимости сингаза является использование для газификации высокозольного Экибастузского угля. Как известно 1 кДж ЭУ в ~ 4 раза дешевле 1 кДж природного газа. Тогда приведенная стоимость 1 кДж сингаза будет только в 3 раза выше, чем 1 кДж природного газа. Дальнейшее удешевление сингаза может происходить за счет параллельного производства дополнительной продукции при плавке офлюсованной газификаторной золы: расплава пригодного для производства строительной продукции и коллективного концентрата от возгонки цинка, свинца, кадмия, германия, галлия и пылевидного золота.

Другим недостатком газификации угля является высокий уровень выбросов CO₂ (3,5 кг CO₂ /м³ СГ). Если учитывать ежегодный выброс 100 млн тонн CO₂ только электростанциями РК, то нижний порог затрат на его улавливание составит 10 миллиардов долларов в год, что явно неподъемное бремя для экономики страны. К тому же, для снабжения завода ДАС, чтобы улавливать 100 млн тонн CO₂ в год, потребуется около четырех тысяч тонн гидроксида калия (КОН), что в сотни раз превышает годовые поставки этого химического вещества в РК.

С целью сокращения выбросов CO₂ авторы предложили энерго-экологически эффективную технологию описанной в (Диханбаев, 2020). Ее упрощенная схема следующая. В отходящие газы плавильного реактора вмешиваются пары цинка, которые реагируют с углекислым газом по обобщенной формуле $2Zn+CO_2=2ZnO+C$ (1). Образовавшаяся смесь окиси цинка и элементного углерода, после отделения от газов в электрофилт্রে, загружается в установку «дистиллятор-конденсатор», где цинк восстанавливается из окиси посредством элементного углерода,

затем дистиллируется, конденсируется, снова испаряется, вдувается в отходящие газы реактора. В итоге процесс повторяется и цинк замкнуто циркулирует в системе. Таким образом достигается двойной эффект: сокращается выбросы CO_2 в окружающую среду и возвращается углерод топлива обратно в процесс.

При сжигании екибастузского угля с зольностью 45-50% в тепло-электрических станциях Республики Казахстан золой теряется до: 200 г/т галлия, германия, 1 г/т золота, 4% цинка, 1% свинца, 0,3% кадмия и других элементов (Хамзин, 2003; Перегудов, 2000; Александрова, 2014; Кошумбаев, 2018).

Предшествующие работы велись в направлении использования золошлаков в дорожном строительстве, производства строительных материалов как ячеистого бетона, золобетона, в виде укрупненных лабораторных исследований по извлечению радиоактивных металлов, глинозема, кремнезема с помощью химических реагентов, выделение железосодержащей фракции методом мокрой магнитной сепарации, отделение несгоревшего угля методом флотации, использование золы в составе реагента для глубокой очистки сточных вод от сульфат-ионов (Кошумбаев, 2018 ; Блайда, 2008; Борбат, 2000; Михайлов, 2008). Однако, несмотря на их несомненную важность, все перечисленные исследования направлены на переработку отходов угля, следуя остаточному принципу «сначала создавать отходы, затем их «успешно» перерабатывать».

Методология. Для выполнения поставленной задачи применен метод предельного энерго-ресурсосбережения, который подразумевает: выбор энергосберегающего оборудования и формирование системы комплексной переработки золоотходов; разработку тепловой схемы отделения из CO_2 элементного углерода с его регенеративным использованием и получения высоководородистого сингаза из высокозольного угля.

Проведение экспериментов и обсуждение результатов. Проведение экспериментов по извлечению германия из шлаков. Опыты проводились на пилотной установке «реактор инверсии фаз-трубчатая печь» использующий новый принцип переработки расплава – «идеальное» смешение- «идеальное» вытеснение (Dikhanbayev, 2017; Dikhanbayev, 2019; Dikhanbayev, 2018; Dikhanbayev, 2021).

В экспериментах использовался отвальный шлак следующего химического состава, %: GeO_2 (0,011 – 0,0115); ZnO (9,5 – 10); PbO (0,1 – 1,15); Cu (0,6 – 1,0); FeO (7–8); Fe_2O_3 (2–3); Fe_3O_4 (23–24); SiO_2 (27–28); CaO (13–14); Al_2O_3 (7–9); S (0,4 – 0,5).



А-бункер, В-теплообменники, С-вращающаяся печь, D-реактор инверсии фаз, Е-электрический отстойник, F-углеродистое железо, G-литой камень из силикатного шлака.

Рисунок 1 – Модель пилотной установки по переработке техногенных отходов.

В таблице 1 приведены фрагменты результатов опытов над цинксодержащим шлаком.

Таблица 1 – Результаты экспериментов по возгонке цинка и германия из шлака в реакторе инверсии фаз

$H_{\text{риф}}$ мм. вод.ст.	$t_p, ^\circ\text{C}$	МВ, кг	$P_{\text{риф}}$, $\frac{\text{кг}}{\text{ч}}$	$\frac{I_c}{G_B}$	$\frac{Zn^H}{Zn^K}, \text{ \%/\%}$	$\frac{Ge^H}{Ge^K},$ (г/т)/(г/т)	Е, %	$V_{\text{прг}},$ $\frac{\text{нм}^3}{\text{ч}}$	$V_{\text{кисл}},$ $\frac{\text{нм}^3}{\text{ч}}$	$t_{\text{воз}},$ $^\circ\text{C}$	Zn в возго нах, %
50-100	1300-1400	75	693	0.56	10.15/3,34	114/26	77	300	80	240	57
50-100	1300-1400	84	674	0.42	10.15/2.13	120/25	79	317	90	250	60

Здесь: $H_{\text{риф}}$ – давление газов в реакторе, t_p – температура в ванне расплава, МВ, $P_{\text{риф}}$ – масса ванны и производительность реактора, $\frac{I_c}{G_B}$ - отношение импульса газов в соплах продувочной решетки к весу ванны реактора, $\frac{Zn^H}{Zn^K}$ - отношение начальной и конечной концентрации цинка в шлаке, $\frac{Ge^H}{Ge^K}$ - отношение начального и конечного содержания германия в шлаке, Е – степень извлечения цинка и германия из шлака, $V_{\text{прг}}$ – расход природного газа в реактор инверсии фаз, $V_{\text{кисл}}$ – расход кислорода на процесс, $t_{\text{воз}}$ температура дутьевого воздуха с воздухоподогревателя.

Согласно таблицы 1, извлечение германия и цинка из шлаков составляет более 70%. Тот факт, что степень восстановления германия и цинка находится примерно на одинаковом уровне, указывает на непосредственную зависимость извлечения германия от присутствия цинка. Авторы работы (Окунев, 1966) также утверждают, что на практике фьюмингования цинксодержащих шлаков наблюдается прямая зависимость извлечения германия от отгонки цинка, т.е., чем больше содержание цинка в шлаке и выше температура процесса, тем успешнее удаление германия из расплава.

С целью изучения вероятности восстановления германия газами CO (H_2) и парами цинка были изучены их термодинамические характеристики в пределах температур 1200 – 1400 $^\circ\text{C}$ (Outokumpu, 2002). В результате можно заключить, что фактор изменения энергии Гиббса для восстановления германия из его оксида газами CO (H_2) отрицательно, константа реакций (K) при 1200 $^\circ\text{C}$ меняется от 3,002 до 19,24, что указывает на вероятность протекания реакций. Наибольшее абсолютное значения фактора ΔG и « K », следовательно, ожидаемое извлечение Ge достигается при восстановлении германия цинковыми парами по формулам $\text{GeO}_2 + 2\text{Zn} = 2\text{ZnO} + \text{Ge}$ ($t = 1200^\circ\text{C}$, $K = 2894,0$) и $\text{GeO}_2 + \text{Zn} = \text{ZnO} + \text{GeO}$ ($t = 1200^\circ\text{C}$, $K = 2089,0$). При этом значение константы равновесия реакций при извлечении цинковыми парами на два порядка выше чем при восстановлении Ge газами CO (H_2).

Согласно таблице 2, давление насыщенного пара цинка на 25 раза больше чем у GeO , что указывает на доминирующую роль подъемной силы цинка при извлечении сопутствующих продуктов реакции из расплава.

Для реакции восстановления галлия из Ga_2O_3 газами CO (H_2) и парами цинка, также в пределах температур 1200 – 1400 $^\circ\text{C}$, фактор изменения энергии Гиббса положительный, а константа равновесия реакций меньше единицы, что указывает на малую вероятность протекания процесса.

Однако, для реакции $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{C} = \text{Ga}_2\text{O} + \text{CO}_2$ в пределах температур 1200 – 1400 $^\circ\text{C}$, наибольшее абсолютное значения фактора ΔG (-150.520) и K (50 060.0), указывает на осуществимость процесса. Последнее утверждение согласуется результатами опытов. Согласно (Блайда, 2008) для получения обогащенных галлием продуктов рекомендуется осуществлять плавку золы с добавлением 20-25 мас. % угля и подачей в реакционную зону горячего (900 $^\circ\text{C}$) воздуха. Авторы утверждают, что происходит вторичная возгонка легколетучего Ga_2O и обогащение уноса ценными металлами в 10-20 раз по сравнению с исходной золой.

Согласно таблице 2 германий, также как галлий и золото, нелетуч из-за высокой температуры кипения и низкого давления насыщенного пара. Поэтому авторы приходят к мнению что рычагом извлечения германия из шлака могло служить способность смешения германия с цинком и подъемная сила испаряющегося цинка из слоя расплава. Осуществление такого процесса стало возможным благодаря созданию в расплаве процесса близкого к “идеальному” смешению, в котором обеспечивается условие для коагуляции частиц цинка, германия.

В таблице 2 иллюстрируются характеристики металлов, содержащихся в золе от сжигания Экибастузского угля.

Таблица 2 – Теплофизические свойства металлов

№	Металлические компоненты золы	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Давление насыщенного пара, мм.рт. ст. (при 1300°С)
1	Цинк	419.5	906	13 289,0
2	Германий	936	~2700	0,012
3	Оксид германия (II)	280	710	514
4	Галлий	29.75	1983	0,228
5	Золото	1063	2600	0,00063

Согласно (Guojin, 2019) цинк и галлий в расплавленном состоянии смешиваются во всех отношениях. Описаны легкоплавкие сплавы, содержащие до 72% галлия. Эвтектический сплав 5% цинк и 94-95% галлий плавится при 25°С. В системе цинк-германий имеется эвтектика, содержащая 6% германия, с температурой плавления 398°С (Long, Vol.95).

Известен способ Паркесса (Raquel, 2015; Koizhanova, 2012; Viladevall, 2013), согласно которому в свинецсодержащий расплав вводят металлический цинк для извлечения частиц золота и серебра. При этом образуются интерметаллиды «цинк-золото-серебро», которые вследствие расслаивания системы «свинец-цинк-золото-серебро» переходят в поверхностный слой свинца в виде так называемой золото-серебристой пены. Пену снимают с поверхности и направляют на переработку для извлечения золото-серебристого сплава (сплав Доре).

На основании приведенных доводов также можно было бы предположить о возможности образования интерметаллида «цинк-золото» в слое расплава с «идеальным» смешением и извлечении тонкодисперсного золота в газовую фазу в объеме испаряющегося цинка.

Результаты экспериментов по восстановлению железа из шлаков и термодинамических расчетов паровой газификации железа. Опыты по восстановлению железа из шлаков проводились на пилотной установке «реактор инверсии фаз-трубчатая печь» (рис. 1). В экспериментах использовался отвальный шлак фьюмингования следующего химического состава, %: GeO_2 (0,011 – 0,0115); ZnO (9,5 – 10); PbO (0,1 – 1,15); Cu (0,6 – 1,0); FeO (7–8); Fe_2O_3 (2–3); Fe_3O_4 (23–24); SiO_2 (27–28); CaO (13–14); Al_2O_3 (7–9); S (0,4 – 0,5).

Таблица 3 – Результаты экспериментов

$\alpha_{риф}$	$P_{риф}, \frac{кг}{ч}$	$V_{прг}, \frac{нм^3}{ч}$	$V_{кокс}, \frac{кг}{ч}$	$V_{кисл}, \frac{нм^3}{ч}$	$V_{воз}, \frac{нм^3}{ч}$	$t_{воз}, ^\circ C$	$t_p, ^\circ C$	$W_{эз}, кВт \cdot ч$	$E, \%$	$Q_{пр}, \frac{кДж}{м^3}$	$t_{жар}, ^\circ C$
0,42	1000	300	310-320	430	1400	240	1350-1400	390-400	70	7030	1800-1900
0,4	1050	320	310-320	450	1410	250	1350-1400	400-410	75	7060	1850-1900

Здесь: $\alpha_{\text{риф}}$ - коэффициент расхода окислителя, $P_{\text{риф}}$ – производительность реактора по шлаку, $B_{\text{прг}}$ – расход природного газа в реактор инверсии фаз, $V_{\text{кокс}}$ – расход коксовой пыли в реактор, $V_{\text{кисл}}$ – расход кислорода на процесс, расход дутьевого воздуха, $t_{\text{воз}}$ – температура дутьевого воздуха с воздухоподогревателя, t_p – температура в ванне расплава, $W_{\text{э}}$ – расход электроэнергии, E – степень извлечения металлов, $Q_{\text{гр}}$ – теплота сгорания горючего газа, $t_{\text{жар}}^{\text{гр}}$ – жаропроизводительность горючего газа.

Продуктами процесса является: цинк в возгонах - 100кг/ч; железомедный сплав – 230кг/ч; горючий газ – 430 м³/ч; пар – 1,5т/ч; расплав пригодный для производства строительной продукции – 670кг/ч.

В результате восстановления железа из цинксодержащего шлака силикатная часть расплава содержала в %: FeO (9-11); SiO₂ (40-42); CaO (23-24); Al₂O₃ (12-13), что соответствовала по составу для литья шлаковых камней или продувки шлаковаты.

Удельный приведенный расход условного топлива (углерода) на 1 кг железа: $b_{Fe}^C = \frac{(Q_{\text{прг}} + Q_{\text{кокс}} + Q_{\text{эз}} + Q_{O_2}) - (Q_{Zn} + Q_{\text{гр}} + Q_{\text{пар}} + Q_{\text{распл}}) / \eta_{\text{зам}}}{P_{Fe} \cdot q_{y.t.}}$

Здесь: $Q_{\text{прг}}$, $Q_{\text{кокс}}$, $Q_{\text{эз}}$, Q_{O_2} - теплотворная способность природного газа и кокса, первичная теплота затраченная на производство электроэнергии и кислорода, соответственно; Q_{Zn} , $Q_{\text{гр}}$, $Q_{\text{пар}}$, $Q_{\text{распл}}$ – теплота затраченная на производство цинка, горючего газа, пара, расплава пригодного для выпуска строительной продукции в замещаемых агрегатах. P_{Fe} – производительность плавильного реактора по железу, $q_{y.t.}$ – теплотворная способность условного топлива. При КПД замещаемых агрегатов выпускающих аналогичную продукцию $\eta_{\text{зам}} = 0,85$, $b_{Fe}^C = 3,45$ кгС/кгFe. Тогда удельный приведенный расход железа на 1 кг углерода - $b_{Fe}^{Fe} = \frac{F_f}{B_c} = 3,45$ кгFe/кгС.

Для определения теоретического уровня выработки водорода при газификации углерода водяным паром $C + H_2O = CO + H_2$, при реакции смещения водяного газа $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ и при паровой газификации железа $Fe + H_2O = FeO + H_2$ были выведены уравнения и рассчитаны удельные значения водорода для этих реакции. Результаты расчетов представлены на таблице 4.

Таблица 4 – Результаты термодинамических расчетов

№	Выработка водорода		
	на стадии паровой газификации углерода	На стадии реакции смещения водяного газа	на стадии реакции паровой газификации железа
1	$C + H_2O = CO + H_2$ $t = 900^{\circ}C$	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ $t = 600^{\circ}C$	$H_2O Fe + H_2O = FeO + H_2$ $t = 500^{\circ}C$
2	$y = 1,8 \text{ м}^3 \text{ CO} / \text{кгС}$	$q_1 = \frac{0,3926 \text{ м}^3 H_2}{\text{м}^3 \text{ CO}}$	$q_3 = \frac{0,33 \text{ м}^3 H_2}{\text{кгFe}}$; при $\frac{F_f}{B_c} = \frac{3,45 \text{ кгFe}}{\text{кгС}}$;

3	$q = 1.8\text{м}^3\text{H}_2/\text{кг С}$	$q_2 = 0.71\text{м}^3 \text{H}_2/\text{кг С}$	$q_4 = q_3 * \left(\frac{F_f}{B_c}\right) = 1,138\text{м}^3 \text{H}_2 / \text{кг С}$
4	-----	$\frac{q_2}{q} = \left(\frac{0.71}{1,8}\right) * 100 = 40\%$	$\frac{q_4}{q} = \left(\frac{1,138}{1,8}\right) * 100 = 63\%$
5	Суммарное количество водорода на единицу углерода: $\sum q = q + q_2 + q_4 = 1,8 + 0,71 + 1,138 = 3.64\text{м}^3 \frac{\text{H}_2}{\text{кг С}}$; соотношение продуктов реакции на 1 кг исходного углерода – $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}} = \frac{q+q_2+q_4}{y} = \frac{1,8+0,71+1,138}{1,8} = 2,027$.		

Здесь: $\frac{F_f}{B_c}$ - соотношение «железо/углерод» при восстановлении железа в плавильном реакторе.

Таким образом, согласно таблице 4, по отношению к углероду, на стадии реакции смещения водяного газа выработка дополнительного водорода возрастет на 40%, на стадии паровой газификации железа на 63%, а в итоге соотношение $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}}$ возрастет в два раза.

Результаты экспериментов по нейтрализации диоксида углерода цинковыми парами. Диоксид углерода может быть отделен от воздуха или дымовых газов с помощью технологий абсорбции, адсорбции, очистки аминами, мембранного газоразделения или газогидратов. (Rhodes, 2008; Werner, 2018; Phelps, 2015; Sumida, 2011; Bryngelsson, 2009). Конечной целью перечисленных технологии является захват CO_2 из газов, транспортировка к месту хранения и долгосрочная изоляция от атмосферы. Однако, при всей важности указанных работ в них не ставится задача утилизации CO_2 с отделением и использованием энергетической составляющей газа – углерода.

Химики из США, при помощи действия на углекислый газ высокоэнергетического ультрафиолетового излучения от пары лазеров, получили молекулярный кислород и атомарный углерод. В ходе эксперимента примерно пять процентов молекул углекислого газа распались на отдельные элементы. Результаты своих исследований авторы опубликовали в журнале Science. Однако, наблюдаемый 5%-ный распад углекислого газа с помощью лазерного излучения не может иметь большое значение для его промышленного применения.

По мнению авторов, одним из путей к решению проблемы может быть использование цинка, как реагента, преобразующего CO_2 , H_2O в CO , H_2 по формуле: $\text{Zn} + \text{CO}_2 = \text{ZnO} + \text{CO}$ и $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$. Выделение углерода из его монооксида может протекать по выражению- $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$.

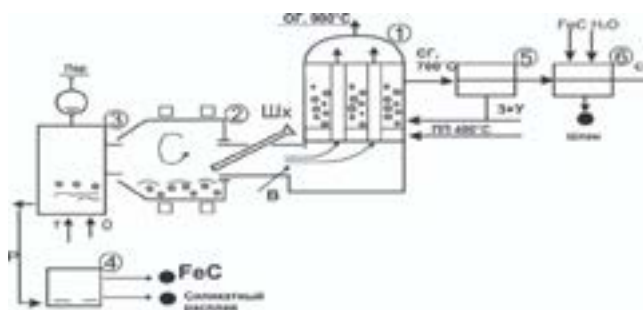
Согласно (Guyjin, 2019), цинк - химически активный металл, обладает выраженными восстановительными свойствами, по активности уступает щелочно-земельным металлам. Реагирует с парами воды при температуре красного каления (550 - 650°C) с образованием оксида цинка и водорода.

Разработка тепловой схемы безотходной переработки Экибастузского угля. Принцип действия системы следующий (см. рис. 2). Процесс непрерывный. Смесь дробленого Экибастузского угля загружается в межтрубное пространство газогенератора 1 (ГГ). Из трубчатой печи 2 горючие газы дожигают воздухом и продукты сгорания проходят через трубы газогенератора 1. Тепло передается через стенки труб в псевдоожиженный слой для поддержания эндотермической газификации угля. Снизу, через решетку, перегретый пар вдувается в слой для обеспечения гидродинамического и аллотермического режимов. Затем газы с ГГ 1 перейдут в сепаратор 5, где отделенная от газов частицы загружаются обратно в газификатор. Газы из сепаратора 5 вместе с порошковым железоуглеродным сплавом вдуваются в скруббер 6 и взаимодействуют с диспергируемой под давлением водой. При этом синтез-газ охлаждается с 700°C до 300°C за счет испарения капель воды. Параллельно протекают экзотермические реакции смещения водяного газа согласно формуле $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ и окисление железа по выражению $\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$ с выделением дополнительного моля водорода. Образованный трехвалентный железоксид служит катализатором процесса. Синтез газ со скруббера 6, после осушки, направляется в химический завод для отделения водорода или электростанцию в качестве топлива.

Другим продуктом скруббера является шлам, который содержит Fe_2O_3 и возгоны Zn, Ge и Ga. Шлам после шихтования с золой из отвалов, конверторным шлаком и песком в пропорции 1:0,3:0,15 и окатывания, загружается в трубчатую печь 2 (ТП). В ТП окатыши нагреваются горючими газами плавильного реактора 3 и инжeksiруются в реактор. В реакторе окатыши плавятся, Zn, Ga, Ge возгоняются в газовую фазу и из Fe_2O_3 восстанавливается железо. Затем расплав выпускается в электроотстойник 4 где из него отделяется железоуглеродный сплав. Последний после охлаждения и истирания используется как реагент в скруббере 6. Силикатная часть расплава используется для производства строительной продукции, как литые камни/шлаковата/низкокачественный цемент.

Рисунок 3 являются продолжением структурной схемы газификации Экибастузского угля. Конденсированный цинк из установки «электротермический дистиллятор - конденсатор», 7, (см. рис.3), в струе пара вырабатываемого в кессонах РИФ 3, диспергируется в межтрубное пространство воздухоподогревателя (ВЗП), 9 где происходит основные реакций -

$Zn+H_2O=ZnO+H_2$ и $Zn+CO_2=ZnO+CO$, $CO+H_2=C+H_2O$, с выделением атомарного углерода (сажи). Внутри труб ВЗП окислитель обогащенный до 40% кислородом воздух, нагревается и подается в РИФ 3. Газы из камеры 9 состоящие из H_2O , C , ZnO поступает в электрофильтр 10 (ЭФ) для сепарации (C) и возгонов ZnO от газов. Уходящие газы с ЭФ, включающие в себе в основном водяные пары и азот, с остаточным количеством CO_2 выпускаются в атмосферу. Смесь сажи (C) и возгонов (ZnO , Ga_2O_3 , GeO) пеллетизируется и направляется в «дистиллятор» установки 7, основными продуктами которой являются конденсированный цинк и СО-газ содержащий пусьеру, сублиматы Ga_2O_3 и GeO . СО-газ из конденсатора, после очистки от пусьеры, возгонов галлия и германия в рукавных фильтрах 8, направляется в РИФ в качестве дополнительного топлива. Раймовка с дистиллятора, содержащая остаточное количество цинка, также подается в РИФ для переработки.



1 – газогенератор, 2 –трубчатая печь, 3 - реактор инверсии фаз, 4 –электроотстойник, 5 – сепаратор золы, 6 – скруббер, З+У – зола и уголь, Шх – шихта, Р – расплав, FeC – железоуглеродный сплав, Т,О – топливо и окислитель, В - дутьевой воздух, ОГ – отходящие газы

Рисунок 2 – Принципиальная схема агрегата «реактор инверсии фаз-трубчатая печь-газогенератор»

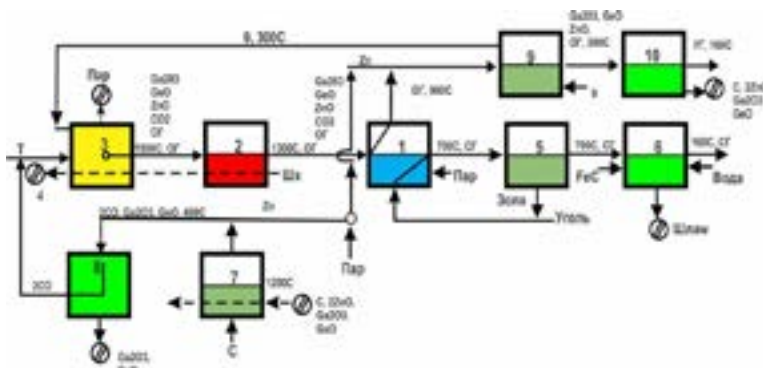


Рисунок 3 – Тепловая схема нейтрализации CO_2 и выработки синтез газа при безотходной переработке Экибастузского угля.

1 – газогенератор, 2 – трубчатая печь, 3 – реактор инверсии фаз, 4 – электроотстойник, 5 – сепаратор золы, 6 – скруббер, 7 – дистиллятор-конденсатор, 8 – рукавный фильтр, 9 - воздухоподогреватель, 10 – электрофильтр, Т – топливо, О – окислитель, Шх – шихта, ГГ – горючий газ, ОГ, УГ – отходящие и уходящие газы, СГ – синтез газ,

Таблица 5 – Тепловой баланс камеры нейтрализации CO₂ (ВЗП)

№	Приход	кДж	%	№	Расход	кДж	%
1	Физическая теплота греющих газов из газогенератора перед ВЗП, CO ₂ учтен отдельно	(21325м3ОГ-2240 CO ₂ =19085*1,29*900= 22 157 685	7,15	1	Эндотермический эффект реакции 2Zn+CO ₂ =ZnO+C-383 402кдж	13000*2949= 38 337 000	12,59
2	Физическая теплота CO ₂	2240*2,19*900 = 4 415 040	1,42	2	Физическая теплота пара	1800кг*2681= 4 825 800	1,58
3	Физическая теплота пара	1800кг *2681= 4 825 800	1,56	3	Физическая и химическая теплота углерода	1200кг *1,5*300+1200*29330= 35 736 000	11,74
4	Физическая теплота цинка	13000*25,14*850=277797 000	89,68	4	Физическая теплота ZnO	16200кг*40,3*300= 195858000	64,33
5	Физическая теплота дутьевого воздуха перед камерой нейтрализации CO ₂	21325*1,3*20= 554 450	0,18	5	Физическая теплота уходящих газов с камеры нейтрализации CO ₂ (CO ₂ нейтрализован)	19085*1,42*300=8 130 210	2,67
	Невязка баланса 1,71%			6	Физическая теплота нагретого дутьевого воздуха за камерой нейтрализации CO ₂	21325*1,37*300=8 764 575	2,88
				Потери тепла в окружающую среду	12 802 269	4,2	
5	Итого:	309 749 975	100		Итого:	304 453 854	

Результаты укрупненных расчетов себестоимости выработки сингаза и срока окупаемости нейтрализации CO₂ при безотходной переработке экибастузского угля

Таблица 6 – Результаты расчетов стоимости выпускаемой продукции

	Наименование товаров/цена на рынке	Концентрация металлов в золе	Степень извлечения металлов,%	Количество производимой продукции, на одну тонну золошлаков	Количество продукции	Цена един. продукции в возгонах, \$/тг, в РК	Стоимость, тг/ч	Доля продукции, %
1	Цинк/ \$2610/ т	4%	70	0,028 т/т	0,56 т/ч	870\$/т/ 365400 тг/т	204624	
2	Свинец/ \$1950/ т	0,9%	100	0,009 т/т	0,18 т/ч	650\$/т /273000тг/т	49140	
3	Кадмий/ \$1530/ т	0,028%	70	0,0003т/т	0,006 т/ч	510\$/т /214200тг/т	1285	
4	Германий/ \$1350/ кг	0,1 кг/т	70	0,07 кг/ т	1,4кг/ч	450\$/кг/ 189000тг/кг	264600	

5	Галлий/\$205/ кг	0,1 кг/т	70	0,07 кг/ т	1,4кг/ч	68\$/кг /28560 тт/кг	39984	
6	Золото/\$84/ г	0,8 гр/т	70	0,56 гр/т	11,2 гр/ч	58\$/гр /24360 тт/гр	272832	
7	Камнелитье, \$300/ т	-	-	-	25т/ч(с учетом потерь 13%)	27\$/т /11340 тг/т	283500	
8	Синтез газ обогащенный водородом, \$0,23/ нм ³ СГ	-	-	-	6450м ³ /ч	\$0,0167/ нм ³ СГ/7тг/ м ³	45150	
9	СО ₂ - в газах	-	-	-	4,4т	\$200/84000 тг/нм ³	369000	
10	С(углерод элементный)	-	-	-	1,2т	70 0007тг/т	84000	
11	Цена продукции $\Pi_{np} = 1\ 614\ 115$ тг/ч $\Pi_{np} = S_{Zn} + S_{pb} + S_{Cd} + S_{Ge} + S_{Ga} + S_{Au} + S_{кам} +$ $S_{СГ} = 204624 + 49140 + 1285 + 264600 + 39984 + 272832 + 283500 +$ $45150 + 369000 + 84000 = 1\ 614\ 115$ тг/ч						1 614 115	100
12	Цена продукции $\Pi_{np} = (1\ 614\ 115 \text{ тг/ч}) * 7200 \text{ ч/год} = 11\ 621\ 628\ 000$ тенге/год							

Цена продукции $\Pi_{np} = S_{Zn}(204624) + S_{pb}(49140) + S_{Cd}(1285) + S_{Ge}(264600) + S_{Ga}(39984) + S_{Au}(272832) + S_{кам}(283500) + S_{СГ}(45150) + S_{CO2}(369000) + S_{C}(84000) = 1614115$ тг/ч; так как извлечение золота и галлия из золошлаков экспериментально не апробировано, то при $S_{Ga}(39984)=0$, $S_{Au}(272832)=0$ и $S_{СГ}(45150)=0$, $\Pi_{np} = 1\ 256\ 149$ тг/ч. Тогда с учетом произведенной в системе дополнительной продукции себестоимость сингаза будет $C_{сг} = \frac{C_{сп} (1\ 288\ 694) - \Pi_{пр}(1\ 256\ 149)}{V_{сг}(6450)} = 5 \text{ тг/м}^3$, что $\sim 35\%$ ниже чем эквивалентной стоимости природного газа (8 тг/м^3). Здесь $C_{сп} = \frac{9\ 278\ 596\ 800 \text{ тг}}{7200 \text{ ч/год}} = (1\ 288\ 694 \text{ тг/ч})$; $V_{сг} = 6450 \text{ м}^3 \text{ тг/ч}$ – производительность установки по синтез газу.

Таблица 7 – Результаты расчетов срока окупаемости инвестиции (при цене камнелитых плит \$54/22680тг)

Цена удаления CO ₂ , (\$/ тг)/т	При извлечении золота		При отсутствии извлечения золота	
	Цена продукции Цпр, тенге	Срок окупаемости τ, лет	Цена продукции Цпр, тенге	Срок окупаемости τ, лет
550/231000	18 324 108 000	1,54	16 359 717 600	1,96
200/84000	13 662 828 000	3,17	11 097 957 600	7,6
100/42000	12 336 588 000	4,45	10 372 197 600	12,7

Здесь: срок окупаемости $\tau = \frac{K}{(C_{пр} - C_{сп}) * 0,8}$; капитальные затраты - $K = 11\ 132\ 720\ 000$ тг; себестоимость продукции - $C_{пр} = (9\ 278\ 596\ 800 \frac{\text{тг}}{\text{год}})$; $\Pi_{пр} = \text{var.}$ Цена камнелитых плит (\$54/22680тг)/т

Выводы. 1. По результатам экспериментов по возгонке германия из цинксодержащих шлаков сделано предположение о возможности образования интерметаллида «цинк-золото» и извлечения тонкодисперсного золота в газовую фазу в объеме испаряющегося цинка.

2. Проведен эксперимент по восстановлению железа из шлаков; термодинамический расчет паровой газификации углерода с железом показывает, что на стадии реакции смещения водяного газа выработка дополнительного водорода возрастет на 40%, на стадии паровой газификации железа на 63%, а в итоге соотношение $\frac{H_2}{CO}$ возрастет в два раза.

3. Проведенные расчеты тепловой схемы показали: себестоимость синтез газа с учетом произведенной в системе дополнительной продукции будет 5тг/м³, что ~ на 35% ниже чем эквивалентной стоимости природного газа 8тг/м³ ($\frac{11000 \text{кДж/м}^3}{35000 \text{кДж/м}^3} * 26 \text{тг/м}^3 \approx 8 \text{тг/м}^3$) в случае извлечения золота из расплава, во всем диапазоне изменения цен на удаление CO₂, срок окупаемости системы не превышает 4-5 лет; в случае отсутствия извлечения золота, при цене нейтрализации CO₂ (\$200/84000 тг)/т со сроком окупаемости 7,6 лет, вложение инвестиции находится близко к зоне экономической целесообразности.

Information about the authors:

Dikhanbaev, Arystan Bayandievich – Almaty University of Power Engineering and Telecommunication, Almaty, Kazakhstan, PhD, Senior Lecturer of the Institute of Heat Power Engineering and Control Systems, email: arystan.d74@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6602-4230>, Scopus Author ID: 57200112889;

Dikhanbaev, Bayandy Ibrahimovich – Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical University, Astana, Kazakhstan, Associated Professor of the Department of Heat Power Engineering, email: otrar_kz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2666-5484>, Scopus Author ID: 57200109144, Web of Science ResearcherID: AAS-8832-2020;

Sultan Ybray Barlymbayuly – D. Serikbayev East Kazakhstan State Technical University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, Doctoral student School of Traditional and Alternative Energy, email: sultanybray@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-5262-2149> Scopus Author ID: 57202946965 Web of Science ResearcherID: ABB-1483-2021;

Bekisheva Zhanna Taukenovna – Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical University, Astana, Kazakhstan. Senior lecturer of the Department of Heat Power Engineering, email: zhanna_1986_23@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9224-2426>.

ЛИТЕРАТУРА

Александрова Т.Н., Кусков В.Б. Разработка методов повышения эффективности гравитационного извлечения мелкого и тонкого золота из россыпей различного генезиса. Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». Санкт-Петербург. 2014. С. 69-76.

Блайда И.А., Слюсаренко Л.И., Абишева З. Золошлаковые отходы энергетики — сырье для производства редких металлов и глинозема. // Комплексное использование минерального сырья. - № 4. - 2008. - С. 39-51.

Борбат В.Ф., Михайлов Ю.Л., Адеева Л.Н., Голованова О.А. Гидрощелочное извлечение галлия из золы уноса экибастузских углей // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2000. - Т. 43. № 1. С. 102–105.

Диханбаев Б.И., Диханбаев А.Б. К вопросу минимизации выбросов диоксида углерода в атмосферу при переработке техногенных отходов // Комплексное Использование Минерального Сырья. №3 (314), 2020 ISSN-L 2616-6445, ISSN 2224-5243. Алматы, 2020. – С.40-49.

Кошумбаев М.Б. Переработка промышленных и бытовых отходов. Учебное пособие. – Астана. 2018. 270с.

Михайлов Юрий Леонидович. Физико-химические исследования процессов выщелачивания микрокомпонентов золы от сжигания углей Экибастузского бассейна// Автореферат диссертации на соискание степени кандидата химических наук. - 2008. – Омск. 29с.

Окунев А.И., Костяновский И.А., Донченко П.А. Фьюминговое шлаков. М.-Металлургия. 1966. – 259с.

Перегудов В.В. Методика поисков месторождений золота в корях выветривания и россыпей в осадочных отложениях по тонкому пылевидному золоту // Природные и техногенные россыпи и месторождения кор выветривания на рубеже тысячелетий. Москва, 2000. С. 281.

Хамзин В.С., Байдалинов А.Т. О расширении сфер использования минерального сырья. //Геология и охрана недр. Алматы. № 2. 2003. С. 63–65. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890414004415> - cor1.

Bryngelsson M. & Westermark M. (2009). CO2 capture pilot test at a pressurized coal fired CHP plant. Energy Procedia, 1(1), 1403–1410. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.184>.

Dikhanbaev B., Chandima G. Dikhanbaev A., Energy-saving method for technogenic waste processing// Journal PLoS ONE 12(12):e0187790. IF – 3.54. - San Francisco, California, USA. 2017. – December 27, – P.1-16.<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0187790>.

Dikhanbaev B., Chandima G. Dikhanbaev A., Energy Efficient System for Galena Concentrate Processing// IEEEAccess, Volume 7, 2019. New Jersey, USA. PP. 23388-23395 Digital Object Identifier 10.1109/ACCESS.2019.2895591.

Dikhanbaev B., Dikhanbaev A.B., Sultan I. & Rusowicz A.: Development of hydrogen-enriched water gas production technology by processing Ekibastuz coal with technogenic waste. Archive of Mechanical Engineering, LXV(2), 2018, 221–231. <http://doi.org/10.24425/12302>.

Dikhanbaev B., Chandima G. Dikhanbaev A. Design and implementation of an energy-saving melting reactor/ International journal Case Studies in Thermal Engineering.-London, August 2021, Vol.26, 101003. -journal homepage: www.elsevier.com/locate/csite.

Koizhanova A.K., Osipovskaya L.L., and Erdenova M.B.: Study of precious metals extraction recovery from technogenic wastes. 12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference - SGEM2012, vol. 1, pages 843–846, June 2012.

Liangyong Chen, Fang Liu, Nikolic Heather S, Zhen Fan, Kunlei Liu. Coal char-fueled

chemical looping combustion use different ironbased oxygen carriers * Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, 2540 Research Park Drive, Lexington, KY 40511-8410, United States – pp. 73-79.

Long K.R., DeYoung J.H. Jr., and S. Ludington. Significant deposits of gold, silver, copper, lead, and zinc in the United States/Economic Geology. Vol.95, issue 3, pp.629 - -644. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/70022329> (In English).

Handbook of fluidization and fluid-particle systems edited by wen-ching yang siemens westinghouse power corporation pittsburgh, pennsylvania, u.s.a. marcel dekker, inc. new york • basel 2003.

Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Version 5.1. October 31, 2002.

Phelps J.J.C., Blackford J.C., Holt J.T. & Polton J.A. (2015). Modelling large-scale CO₂ leakages in the North Sea. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 38, 210–220. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.10.013>.

Raquel Echeverría, José M. López-de-Luzuriaga, Miguel Monge, and M. Elena Olmos. The gold(i)–lead(ii) interaction: a relativistic connection† *Chem Sci*. 2015 Mar 1; 6(3): 2022–2026. doi: 10.1039/c4sc03680h (In English).

Rhodes J.S. & Keith D.W. (2008). Biomass with capture: negative emissions within social and environmental constraints: an editorial comment. *Climatic Change*, 87(3-4), 321–328. <https://doi.org/10.1007/s10584-007-9387-4>.

Sumida K., Rogow D.L., Mason J.A., McDonald T.M., Bloch E.D., Herm Z.R., Long J.R. (2011). Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 724–781. <https://doi.org/10.1021/cr2003272>.

Gyujin Song, Jun Young Cheong, Chanhoo Kim and J. Ryu, et al. Atomic-scale combination of germanium-zinc nanofibers for structural and electrochemical evolution/Nature Communications volume 10, no. 1. Article number: 2364 (2019). Doi:10.1038/s41467-019-10305-x.

Viladevall M., Pacheco J.A. and Cadena J. L. Sand and gravel plants as potential sources of gold production in the European Union /Applied Earth Science IMM Transactions section B. 2013. №115(3):pp.94-102. Published online. DOI:10.1179/174327506X138913.

Wang X., Wang N., Zhao J., Wang L., Thermodynamic analysis of propane dry and steam reforming for synthesis gas or hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 662 P.P. Silva, R.A. Ferreira, J.F. Nunes, J.A. Sousa, L.L. Romanielo, F.B. Noronha and C.E. Hori *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 12800-12807 (2010).

Werner C., Schmidt H.P., Gerten D., Lucht W. & Kammann C. (2018). Biogeochemical potential of biomass pyrolysis systems for limiting global warming to 1.5 °C. *Environmental Research Letters*, 13(4), 044036. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aabb0e>.

Zhu X., Wang H., Wei Y., Li K., Cheng X., Hydrogen and syngas production from two-step steam reforming of methane over CeO₂-Fe₂O₃ oxygen carrier. *Journal of Rare Earths*, 28, 907-924 (2010).

REFERENCES:

Alexandrova T.N., Kuskov V.B. Development of methods to improve the efficiency of gravitational extraction of fine and fine gold from placers of various genesis. National Mineral Resources University «Gorny». Saint Petersburg, 2014. pp. 69-76.

Blaida I.A., Slyusarenko L.I., Abisheva Z. Ash and slag waste of energy is a raw material for the production of rare metals and alumina. // Complex use of mineral raw materials. - No. 4. - 2008. - pp. 39-51.

Borbat V.F., Mikhailov Yu.L., Adeeva L.N., Golovanova O.A. Hydro-alkaline extraction of gallium from fly ash of Ekibastuz coals // *Izv. vuzov. Chemistry and chemical technology*. 2000. - Vol. 43. - No. 1. - pp. 102-105.

Dikhanbayev B.I., Dikhanbayev A.B. On the issue of minimizing carbon dioxide emissions into the atmosphere during the processing of man-made waste // *Complex Use Of Mineral Raw Materials*. No.3 (314), NUMBER ISSN-L 2020 2616-6445 And ISSN 2224-5243. Almaty, 2020. – pp.40-49.

Koshumbaev M.B. Processing of industrial and household waste. Study guide. – Astana. 2018. 270s.

Mikhailov Yuri Leonidovich. Physico-chemical studies of the processes of leaching of micro-components of ash from the burning of coals of the Ekibastuz basin// Abstract of the dissertation for the degree of Candidate of Chemical Sciences. - 2008. – Omsk. 29c.

Okunev A.I., Kostyanovsky I.A., Donchenko P.A. Slag fusing. M.-Metallurgy. 1966. – 259s.

Peregudov V.V. Method of searching for gold deposits in weathering crusts and placers in sedimentary deposits by fine pulverized gold // *Natural and technogenic placers and deposits of weathering crusts at the turn of the millennium*. Moscow, 2000. p. 281.

Khamzin V.S., Baidalinov A.T. On the expansion of the use of mineral raw materials. // *Geology and protection of mineral resources*. Almaty. No. 2. 2003. pp. 63-65.

Bringelsson M., and Westermarck M. (2009). Pilot test of CO₂ capture at a coal-fired thermal power plant operating under pressure. *Energy Procedure*, 1(1), 1403-1410. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.184> .

Dikhanbayev B., Chandima G. Dikhanbayeva., Energy-saving method of processing technogenic waste // *Journal PLoS ONE* 12(12): e0187790. IF - 3.54. - San Francisco, California, USA. 2017. – December 27, – pp.1-16.<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0187790>.

Dikhanbayev B., Chandima G. Dikhanbayeva., Energy-efficient system for processing galena concentrate // *IEEEAccess*, Volume 7, 2019. New Jersey, USA. Pages 23388-23395 digital object ID 10.1109/ACCESS.2019.2895591.

Dikhanbayev B., Dikhanbayev A.B., Sultan I. and Rusovich A.: Development of technology for obtaining hydrogen-enriched water gas by processing Ekibastuz coal with man-made waste. *Archive of Mechanical Engineering*, LXV(2), 2018, 221-231. <http://doi.org/10.24425/12302> .

Dikhanbayev B., Chandima G. Dikhanbayeva. Design and implementation of an energy-saving melting reactor/ *International Journal Case Studies in Thermal Engineering*.- London, August 2021, Volume 26, 101003. - Home page of the magazine: www.elsevier.com/locate/csite.

Koizhanova A.K., Osipovskaya L.L., Erdenova M.B.: Investigation of extraction of precious metals from technogenic waste. 12th International Interdisciplinary Scientific Geoconference - SGEM2012, Volume 1, pages 843-846, June 2012.

Liangen Chen, Fang Liu, Nikolic Heather S, Zhen Fan, Kunlei Liu. Various iron-based oxygen carriers are used in the chemical cyclic combustion of coal on coal fuel * Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, 2540 Research Park Drive, Lexington, KY 40511-8410, USA - pp. 73-79.

Long K.R., Deyong J.H. Jr. and S. Ludington. Significant deposits of gold, silver, copper, lead and zinc in the United States/Economic geology. Volume 95, issue 3, pp.629 - -644. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/70022329> (In English).

Handbook of Fluidization and Liquid Particle Systems edited by Wen-Ching Yang siemens Westinghouse Power Corporation Pittsburgh, Pennsylvania, USA. a. marcel dekker, inc. New York • Basel 2003.

Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Software for chemical reactions and equilibrium with an extensive thermochemical database. Version 5.1. October 31, 2002.

Phelps J.J.C., Blackford J.C., Holt J.T. and Polton J.A. (2015). Simulation of large-scale CO₂ leaks in the North Sea. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 38, 210-220. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.10.013> .

Raquel Echeverria, Jose M. Lopez de Lucuriaga, Miguel Monge and M. Elena Olmos. Interaction of gold(I)···Lead(II): Relativistic coupling† *Chem Sci*. 2015 Mar 1; 6(3):2022-2026. doi: 10.1039/c4sc03680h (In English).

Rhodes J.S. & Keith D.W. (2008). Biomass with capture: negative emissions within social and environmental constraints: editorial comment. *Climate Change*, 87(3-4), 321-328. <https://doi.org/10.1007/s10584-007-9387-4> .

Sumida K., Rogou D.L., Mason J.A., MacDonald T.M., Bloch E.D., Herm Z.R., ... Long J.R. (2011). Carbon dioxide capture in organometallic frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 724-781. <https://doi.org/10.1021/cr2003272> .

Gyujin Song, Jung Yong Chong, Changhun Kim and Jay Ryu, etc. Combination of germanium-zinc nanofibers on an atomic scale for structural and electrochemical evolution / *Nature Communications* Volume 10, No. 1. Article number: 2364 (2019). Doi:10.1038/s41467-019-10305- x.

Viladevall M., Pacheco J.A.I. Kadena J.L. Sand and gravel mills as potential sources of gold mining in the European Union /*Applied Earth Science IMM Transactions* section B. 2013. No.115(3): pp. 94-102. Published on the Internet. DOI:10.1179/174327506X138913.

Wang H., Wang N., Zhao J., Wang L., Thermodynamic analysis of dry and steam reforming of propane to produce synthesis gas or hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 662 P.P. Silva, R.A. Ferreira, J.F. Nunez, J.A. Souza, L.L. Romanielo, F.B. Noronha and K.E. Hori *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 12800-12807 (2010).

Werner S., Schmidt H.P., Gerten D., Lucht V. & Kammann S. (2018). Biogeochemical potential of biomass pyrolysis systems to limit global warming to 1.5°C. *Letters on Environmental Research*, 13 (4), 044036. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aabb0e> .

Zhu H., Wang H., Wei Yu., Li K., Cheng H., Production of hydrogen and synthesis gas as a result of two-stage steam reforming of methane on an oxygen carrier CeO₂-Fe₂O₃. *Journal of Rare Earths*, 28, 907- 924 (2010).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 451 (2022), 93-102

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.105>

УДК 661.532

**А.А. Досмақанбетова, З.А. Ибрагимова, Ж.К. Шуханова,
С.М. Конысбеков, Д.К. Жумадуллаев**

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті,
Шымкент, Қазақстан.

E-mail: daulet_ospl@mail.ru

**КРЕМНИЙ ДИОКСИДИНІҢ ҰСАҚДИСПЕРСТІ ҰНТАҒЫН
АЛУ ӘДІСІН ӘЗІРЛЕУ**

Аннотация. Ультрадисперсті ұнтақтарды өндірудің конденсациялық әдісі фазалық түрлендіру нәтижесінде жеке бөлшектер-атомдардан нано-бөлшектерді жобалаудың өлшемдік ерекшеліктерімен байланысты. Десублимация процесі фазааралық бетте бір мезгілде жылу- және масса алмасумен бірге жүреді. Үздіксіз ортада десублимация және бірінші типтегі басқа фазалық ауысулар кезінде жаңа дисперсті фазаның пайда болу процесі үш негізгі сатының болуымен сипатталады: фаза тығыздығының ауытқуы нәтижесінде бастапқы бөлшектер - нуклеаттардың бастапқы қалыптасу сатысы; ескі фазада шамадан тыс асақанығудың күрт төмендеу сатысы; агрегацияның диффузиялық бақыланатын кезеңі. Бірінші кезеңде бақылаушы процесс кластерлердің реттіліктерін ескере отырып анықталған потенциалдың салыстырмалы түрде аса қанығу мен ауытқуы болып табылатындығы анықталды. Соңғы кезеңде кластерлердің шоғырлануын бөлу функциясы қалыптасады. Процестің бұл бағыты процестің режимдік параметрлерін реттеу стратегиясын жүзеге асыруға мүмкіндік береді: соңғы өнімнің қажетті фракциялық құрамына қол жеткізу үшін қоспаның температурасы мен қысымы. Бұл жұмыс кремний диоксиді буларының десублимациясын эксперименттік зерттеуге арналған. Теориялық ережелерді тексеру және нақтылау үшін десублимация процесін зерттеудің осы объектісін таңдау осы процестің улы компоненттерінің болмауына және

режимдік параметрлері мен жағдайларын нақты анықтау мүмкіндігіне байланысты, себебі кремний диоксидінің физикалық сипаттамалары жақсы зерттелген. Эксперименттік қондырғының сипаттамасы және эксперимент жүргізу әдістемесі, сондай-ақ кремний диоксиді буларының десублимациясын эксперименттік зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Түйін сөздер: ұсақдисперсті ұнтақ, кластер, дисперсті фаза, десублимация, конденсация, нуклеация, агрегация, флуктуация, концентрация.

**А.А. Досмаканбетова*, З.А. Ибрагимова, Ж.К. Шуханова,
С.М. Қонысбеков, Д.К. Жумадуллаев**

Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан.
E-mail: daulet_ospl@mail.ru

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ДВУОКСИ КРЕМНИЯ

Аннотация. Конденсационный метод производства ультрадисперсий связан с размерными особенностями конструирования наночастиц из отдельных частиц-атомов в результате фазового превращения. Десублимационный процесс сопровождается на поверхности раздела фаз одновременным переносом тепла и переноса массы. Процесс образования новой дисперсной фазы при десублимации и других фазовых переходах первого рода в сплошной среде характеризуется наличием трех основных стадий: стадии начального образования первичных частиц- нуклеатов в результате флуктуаций плотности фазы; стадии резкого снижения пересыщения в старой фазе; диффузионно-контролируемой стадии агрегации. Установили, что на первом этапе контролирующим процесс параметром является относительное пересыщение и девиация потенциала, рассчитанная с учетом порядков кластеров. На заключительном этапе идет формирование функции распределения концентрации кластеров. Такой ход процесса позволяет осуществлять стратегию регулирования режимных параметров процесса: температуры и давления смеси для достижения необходимого фракционного состава конечного продукта. Данная работа посвящена экспериментальным исследованиям десублимации паров диоксида кремния. Выбор этого объекта исследований процесса десублимации для проверки и уточнения развитых теоретических положений обусловлен отсутствием токсичных составляющих данного процесса и возможностью четкой идентификации режимных параметров и состояний, т.к. физические характеристики диоксида кремния хорошо изучены.

Дано описание экспериментальной установки и методики проведения эксперимента, а так- же приведены результаты экспериментальных исследований десублимации паров диоксида кремния.

Ключевые слова: мелкодисперсный порошок, кластер, дисперсная фаза, десублимация, конденсация, пересыщение, нуклеация, агрегация, флуктуация, концентрация.

**A.A. Dosmakanbetova*, Z.A. Ibragimova, Zh.K. Shukhanova,
S.M. Konysbekov, D.K. Zhumadullayev**

M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: daulet_ospl@mail.ru

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR OBTAINING FINELY DISPERSED SILICON DIOXIDE POWDER

Abstract. The condensation method for the production of ultradispersions is associated with the dimensional features of the construction of nanoparticles from individual particles-atoms as a result of a phase transformation. The desublimation process is accompanied by a simultaneous transfer of heat and mass transfer at the interface. The process of formation of a new dispersed phase during desublimation and other first-order phase transitions in a continuous medium is characterized by the presence of three main stages: the stage of initial formation of primary particles-nucleates as a result of phase density fluctuations; stages of a sharp decrease in supersaturation in the old phase; diffusion-controlled stage of aggregation. It was established that, at the first stage, the process-controlling parameter is the relative supersaturation and potential deviation, calculated taking into account the cluster orders. At the final stage, the cluster concentration distribution function is formed. Such a course of the process makes it possible to carry out a strategy for regulating the regime parameters of the process: the temperature and pressure of the mixture to achieve the required fractional composition of the final product. This work is devoted to experimental studies of the desublimation of silicon dioxide vapor. The choice of this object of study of the desublimation process for testing and clarifying the developed theoretical provisions is due to the absence of toxic components of this process and the possibility of a clear identification of regime parameters and states, because the physical characteristics of silicon dioxide are well understood. A description of the experimental setup and methodology for conducting the experiment is given, as well as the results of experimental studies of the desublimation of silicon dioxide vapor.

Key words: fine-dispersed powder, cluster, dispersed phase, desublimation, condensation, supersaturation, nucleation, aggregation, fluctuation, concentration.

Кіріспе. Қазіргі уақытта нанобөлшектерді алудың екі негізгі тәсілі қалыптасты – конденсациялау және дисперциялау. Теориялық және эксперименттік бағыттағы қолданыстағы жұмыстар кластерлердің өсу қарқынын реттеуге мүмкіндік беретін технологиялық параметрлердің жеткілікті шектеулі жиынтығын ұсынады (Morohov, et al., 1984). Сонымен қатар, десублиматорлардың қол жетімді конструкциялары диффузия процестерін басқаруды және бастапқы нуклеаттардың пайда болуын сақтай отырып, жылуалмасудың қажетті қарқындылығын қамтамасыз етпейді.

Осы мақсатқа жету үшін теориялық және эксперименттік зерттеулер жүргізілді, олардың нәтижелері кремний диоксиді мен күкірт мысалында ұсақдисперсті ұнтақтарды алу кезінде десублимация процесін басқарудың алғышарттарын жасайды (Roko, et al., 2002).

Зерттеу әдістемесі. Жүргізілген сандық есептеулер мен нәтижелерді жүйелеу бастапқы нуклеация процесі туралы идеяны тереңдетуге мүмкіндік берді. Алынған нәтижелер тұрақты және тұрақсыз фазалық күйлерді, кластердің қалыптасу жұмысының кластердегі молекулалар санына тән тәуелділіктерін, десублимациялық кластерді қалыптастыру кезіндегі химиялық потенциалдардың ауытқуын, сондай-ақ кластердің қалыптасуы мен оның құрылымының салыстырмалы асақанығу тәуелділігін көрсететін заттардың диаграммасымен ұсынылған (Grishenkova, 2012).

Кластерлердің пайда болуын энергетикалық талдау негізінде үздіксіз ортадағы десублимация және бірінші типтегі басқа фазалық ауысулар кезінде жана фазаның пайда болу процесі нуклеация сатыларының болуымен, ескі фазадағы асақанығу сатысының күрт төмендеуімен және агрегацияның диффузиялық бақыланатын сатысымен сипатталатындығы анықталды. Бастапқы нуклеаттардың пайда болу теориясына сүйене отырып, белгілі бір уақыт аралығында ұсақ кластерлердің тез жиналуы және ұсақ түйіршікті ұнтақтың пайда болатындығы анықталды.

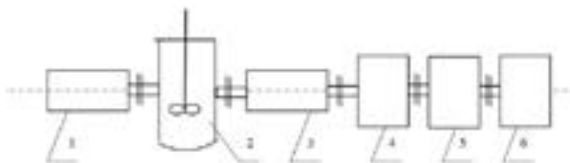
Өнеркәсіпте кремний диоксидін қолдану қажеттілігі айқын. Ол жоғары химиялық инерттілікті ескере отырып, газ үшін адсорбент ретінде қолданылады, сонымен бірге бояу мен резеңкеге арналған толтырғыштар, өте жұқа тазартқышы бар мембраналар жасау және т. б (Букаемский, 2002). Кремний диоксидін алудың бірнеше жолы бар. Біздің жағдайымызда кремний диоксидін алудың ең қолайлы әдісі - оны сары фосфор өндірісінде қолданылатын фосфориттерден оқшаулау. Оңтүстік аймақта фосфорит қорының болуы бұл өнімді жеткілікті ұзақ уақыт аралығында алуға мүмкіндік береді.

Кремний диоксидін алу процесі бірінен соң бірі қатар жүретін бірнеше кезеңнен тұрады (Belyakov, 2003; Lifshits, et al., 2002):

1. Фосфориттерді аммоний фторидімен өңдеу.
2. Термоөңдеу.
3. Сублимация.
4. Конденсация.

Ұсақдисперсті ұнтақ түріндегі соңғы өнім оны таблеткалау және газ үшін адсорбент ретінде пайдалану мақсатында пресстейді.

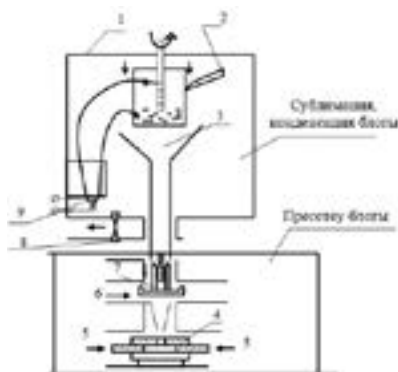
Кремний диоксидін алу процесін аппаратуралы жабдықтау келесідей (сурет 1).



Сурет 1 - Кремний диоксидін алу схемасы.

Фосфорит диірменде 1 ұсақдисперсті шаңға дейін ұсақталады, реакторда 2 аммоний фторидімен өңделеді, сол жерде белгілі бір температураға дейін қызады. Пайда болған кремний қостотығы құбырлы пеште 3 айдалады, конденсаторда 4 конденсацияланады, прессформада 5 таблеткаларға пресстеледі және камерада 6 жинақталады.

Талқылау. Ұсынылған аппаратуралы жабдықтау схемасы өте үлкен болғандықтан, кейбір жабдықтарды біріктірген жөн. Атап айтқанда, сублимация және конденсация процестері бір аппаратта жүзеге асырылады. Алынған өнім ұсақдисперсті ұнтақ түрінде таблеткалап, сақтау үшін арнайы камераға жіберіледі. Содан кейін процестің аппаратуралық жабдықталуы жеңілдетіледі. Сублимация және конденсация әдісімен ұсақдисперсті ұнтақты алу схемасы келесідей болады (сурет 2) (Generalov, 2004; Ryzhonkov, et al., 2003).



- 1 - айналмалы цилиндр; 2-қырғыш; 3-түтікше;
4-гильза; 5-поршень; 6-жылжымалы бөлшек;
7-пресс-қалып; 8-клапан; 9-буландырғыш

Сурет 2 - Сублимация, конденсация және көлемді нанокристалды материалдарды жинақтау әдісімен өндіруге арналған қондырғының принципиалды схемасы

Ұсақдисперсті ұнтақтарды қысыммен ықшамдау келесі әдістермен жүзеге асырылады (Lifshits, et al., 2002: Generalov, 2004: Ryzhonkov, et al., 2003):

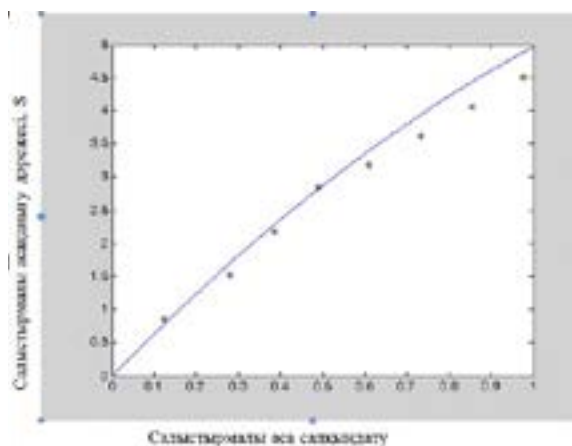
1) газ фазасынан конденсацияланғаннан кейін нанобөлшектерді тікелей алу кезінде;

2) керамика мен ұнтақты металлургияның әдеттегі технологиясын қолдану.

Бірінші әдіс кремний диоксидінің булануын, сұйық азотпен салқындатылған айналмалы цилиндрдің 1 сыртқы бетіндегі булардың конденсациясын және нанобөлшектердің пайда болуын қамтиды. Булану және конденсация процестері инертті газ ортасында жүзеге асырылады. Көбінесе гелий осы газ ретінде қолданылады. Тұндырылған конденсат цилиндрдің сыртқы бетінен арнайы құрылғымен 2 алынып тасталады және пресс-калыпта 7 жиналады. Инертті газды вакуумда айдағаннан кейін алдын ала, 1 ГПа қысыммен және түпкілікті, 10 ГПа дейінгі қысыммен нанокристалды ұнтақты престау жүзеге асырылады. Таблеткалар түрінде алынған дайын өнім вакуумдық буып-түюге және оны одан әрі пайдалану мақсатында сақтауға жіберуге жатады.

Нәтижелер. Тәжірибелік зерттеулер әзірленген теориялық ережелердің сәйкестігін тексеру мақсатында жүргізілді. Атап айтқанда, зерттеу ұсақдисперсті кремний диоксиді ұнтағын десублимациялық алу процесіне байланысты. Сонымен бірге олар асақанығу дәрежесінің әсерін, сондай-ақ алынған десублиматтың сипаттамаларын зерттеді (Anisimov, et al., 1981: Duffar, 2010: Brazhnikov, et al., 2004).

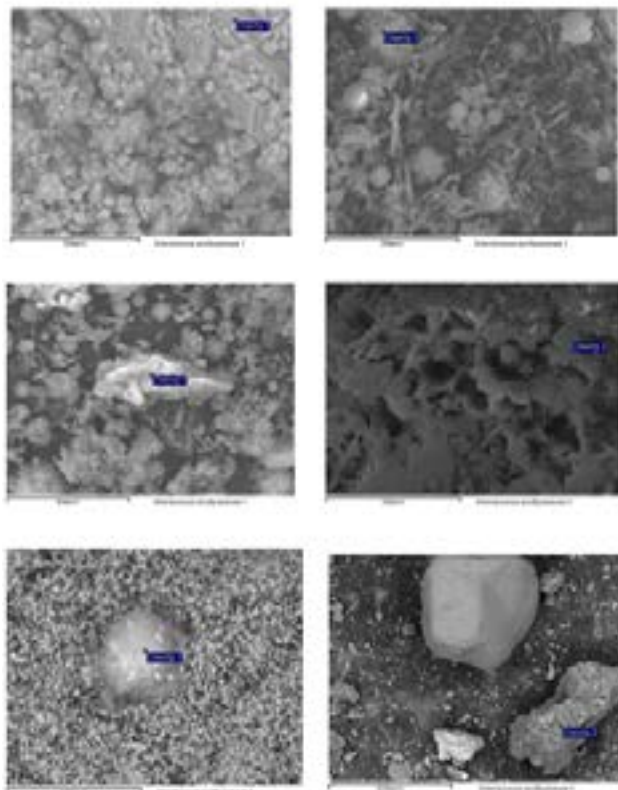
Қысымды өлшеу нәтижелері бойынша 3-суретте көрсетілген будың салыстырмалы асақанығу графигі салынды.



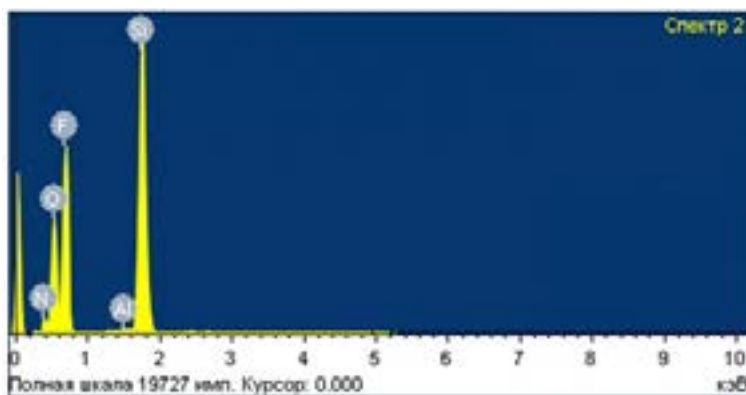
тұтас сызық - модель бойынша есептеу; нүктелер - айдаулар бойынша орташаланған эксперименттік деректер

Сурет 3 - Десублимация кезінде аса салқындатуға қатысты кремний диоксиді буларының салыстырмалы түрде шамадан тыс асақанығуы тәуелділігі

1-суретте нәтижелердің теориялық әдістемесі бойынша есептеулерді салыстыру нәтижелері 10% шамасында және жүргізілген эксперименттердің нәтижелері көрсетілген. Нәтижелердің сәйкестігі 10% шамасында екенін көруге болады.



Сурет 4 - Десублимация айдауларының үлгілерінің электрондық микрофотографиясы.



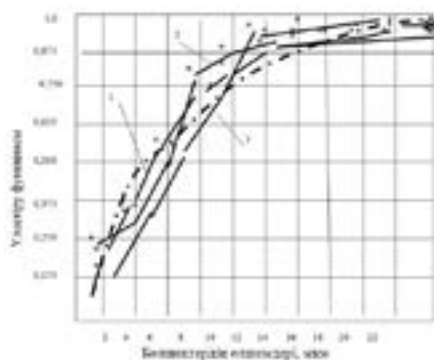
Сурет 5 - Десублимация айдаулары үлгілерінің рентгеноспектральды микроанализінің деректері

4 және 5 суреттерде электрондық растрлы микроскопия және рентген-оспектральды микроанализдің көмегімен эксперименталды алынған деректер көрсетілген.

Эксперименталды деректерді өңдеу нәтижелерін толық таңдау қосымшаларда берілген.

Барлығы дайындалған бес сынама негізінде 35 сынақ жасалды және талданды. Әрбір жағдайда микрофотография өрісіндегі бөлшектер санын 2 мкм қадаммен тор салумен есептей отырып, бөлшектер мөлшері бойынша бөлу функциясын анықтау жүргізілді.

Десублимация айдауларынан кейін металл бөлшектерінің үлестік функциялары бойынша орташаландыру мысалдары үлестіру функциялары түрінде 6 суретте дайындалған үш сынамалар үшін көрсетілген (Ryzhonkov, et al., 2003).



1- сынама 1; 2- сынама 3; 3- сынама 5; үзік сызық- теориялық мәлімет

Сурет 6 - Айдаудан ұсталынған кремний диоксидінің ұсақдисперсті ұнтақтарының өлшемдерінің үлестік функциясы

Өңдеуге 500-550⁰С диапазонындағы температура кезінде алынған сынамаларға айдаулар жүргізілді. Барлығы дайындалған бес сынама негізінде 33 айдаулар алынды және талданды. Әрбір жағдайда микрофотография өрісіндегі бөлшектер санын 2 мкм қадаммен тор салумен есептей отырып, бөлшектер мөлшері бойынша бөлу функциясын анықтау жүргізілді. 33 айдауға арналған барлық сынамалар бойынша өлшеу нәтижелері ені 0,225 жолаққа салынады.

Десублимация кезінде өлшем нәтижелерінің ең жоғарғы ауытқуы 6-дан 10 мкм-ге дейінгі өлшем диапазонында байқалды және осы диапазонда 25% құрады. Екі кезең нақты белгіленеді - 0 -ден 8-10 мкм-ге дейінгі бөлшектер өлшемдерінің диапазонында үлестіру функциясының жылдам өсуі және 19 -15 мкм-ден кейін оның практикалық тұрақтануы байқалады. Кварц бетіндегі нуклеаттарының орташа мөлшері шамамен 2-4 мкм құрады.

Құрамында темірі бар материалдар айдауларының десублимациясын тәжірибелік зерттеу нәтижелері бастапқы нуклеаттардың тез түзілу сатысының және агрегаттардың баяу, диффузиялық бақыланатын өсуінің кейінгі сатысының болуы туралы теориялық қорытындыны растады. Кварц төсенішіндегі түзілетін нуклеаттардың орташа өлшемдері шамамен 2,4 мкм құрады.

Тәжірибелер нәтижелері теориялық үлгілердің дұрыстығын және бу фаза-сындағы қанығуына байланысты өлшемі бойынша десублимацияланатын фаза бөлшектерінің бөлу функциясын есептеу әдістемесінің дұрыстығын растады.

Қорытынды. Кремний диоксидінің десублимациясын эксперименттік зерттеу нәтижелері бастапқы нуклеаттардың тез қалыптасу сатысының болуы туралы теориялық қорытынды расталды және агрегаттардың баяу, диффузиялық өсуінің келесі сатысы көрініс табады.

Сонымен қатар, эксперименттердің нәтижелері теориялық модельдердің дұрыстығын және бу фазасындағы асақанығуға байланысты десублимацияланатын фазаның бөлшектердің таралу функциясын есептеу әдісінің сәйкестігін растады.

Осылайша, алынған кремний диоксидінің ұсақдисперсті ұнтағы бөлшектердің мөлшері 100-20 нм болатын әзірленген әдіс арқасында өте таза.

Мұндай шағын нысандар шағын өлшемдерден басқа, күрделі ішкі ұйымдастырумен, өте тығыз қабат қабілетлігімен және басқа да құрылымдармен күшті өзара әрекеттесуімен сипатталады. Олардың негізінде жаңа химиялық және физикалық қасиеттері бар материалдар жасауға болады.

Жүргізілген теориялық зерттеулер мен тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақтар кешенінің нәтижесінде ұсақдисперсті ұнтақты материалдарды алу үшін десублимациялық аппараттарды есептеу мен жобалаудың ғылыми негізделген әдістері ретінде пайдалануға болатын нәтижелер алынды.

Information about authors:

Dosmakanbetova Aibarsha Abilkasymovna – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Technological Machines and Equipment, M. Auezov South Kazakhstan University, e-mail: kalmurat.2002@mail.ru. Orcid: 0000-0002-9385-6267;

Ibragimova Zaure Asilbekovna – PhD, Associate Professor of the Department of Mechanics and mechanical engineering, M. Auezov South Kazakhstan University, e-mail: Zaure_1983_as@mail.ru. Orcid: 0000-0002-1657-1604;

Shukhanova Zhulduz Kenzhebaevna – PhD, Associate Professor of the Department of Oil and Gas Business, M. Auezov South Kazakhstan University, e-mail: shuhanovaz@mail.ru. Orcid: 0000-0003-2271-0305;

Konysbekov Sagyndyk Mukhanovich – master, senior teacher of the Department of Technological Machines and Equipment, M. Auezov South Kazakhstan University, e-mail: kalmurat.2002@mail.ru. Orcid: 0000-0002-5397-3039;

Zhumadullayev Daulet Koshkarovich – PhD, senior teacher of the Department of Technological Machines and Equipment, M. Auezov South Kazakhstan University, e-mail: daulet_ospl@mail.ru. Orcid: 0000-0002-6552-2817.

REFERENCES

Anisimov M.A., Gorodetsky Zh.V., Zaprudeky V.P. (1981) Phase transitions with interacting order parameters. *Energoatomizdat*. Moscow. (in Russ.).

Belyakov A.V. (2003) Methods for obtaining inorganic non-metallic nanoparticles. RKhTU named after D.I. Mendeleev. Moscow. (in Russ.).

Brazhnikov S.M., Generalov M.B., Trutnev N.S. (2004) Vacuum is a sublimation method for obtaining ultrafine powders of inorganic salts. *Chemical and oil and gas engineering* 12, 12-15. (in Russ.).

Bukaemskii A.A. (2002) Physical Model of Explosive Synthesis of Ultrafine Aluminum Oxide. *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 38, 360–364. <https://doi.org/10.1023/A:1015670206990>.

Generalov M.B. (2004) The main processes and apparatuses of the technology of industrial explosives. ICC “Akademkniga”. Moscow. (in Russ.).

Lifshits I.M., Slezov V.V. (2002) On the kinetics of diffusion decomposition of supersaturated solid solutions. *Chemistry*. Moscow. (in Russ.).

Duffar T. (2010). *Crystal growth processes based on capillarity*. Hoboken, N.J: Wiley.

Morohov I.D., Trusov L.I., Lapovok V.N. (1984) Physical phenomena in ultrafine media. *Energoatomizdat*. Moscow. (in Russ.).

Roko M.K., Uiliams R.S., Alivisatos P. (2002) *Nanotechnology in the next decade*. Mir. Moscow. (in Russ.).

Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguri E.L. (2003) *Ultradisperse systems*. MISiS. Moscow. (in Russ.).

Grishenkova O. (2012) Kinetics of Formation and Initial Stages of Growth of a New Phase during Electrodeposition from Molten Salts. Dissertation for the degree of candidate of chemical sciences. Yekaterinburg. (in Russ.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 451 (2022), 103-111

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.106>

UDC 669.223.153

IRSTI 61.35.09

**A.M. Kozhakhmetova^{1*}, K.T. Zhantasov¹, O.B. Dormeshkin²,
B.K. Asilbekova¹, G.T. Zhamanbalaeva¹**

¹M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan;

²Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus.

E-mail: k_aidana_19@mail.ru

**PRODUCTION OF FUEL MIXTURE BASED ON BROKEN SILICON
- PHOSPHATE RAW MATERIAL AND CHPP WASTE**

Abstract. The article provides information on man-made wastes that are environmentally hazardous and used as raw materials in the production of fertilizers in the form of a fertilizer mixture based on solid waste from various enterprises on the environment. The objects of the study are off-balance phosphorite fertilizers of small-scale composition and low-quality chemical composition and waste from the heat-and-power center with long-acting phosphorus of the Aksai deposit.

Data on the mineralogical and chemical properties of industrial waste from coal mining, mining and industrial complex for the extraction of phosphate and siliceous raw materials in the Karatau phosphorite basin of the Republic of Kazakhstan are presented. The chemical and mineralogical compositions of ash and slag waste from thermal power plants, formed after the combustion of coal from the Karaganda and Ekibastuz basins, are given.

The chemical and mineralogical composition of the waste of low-grade phosphate raw materials and coal ash from the Bogatyr and Maikube sections was studied using the INCA Energy Energy microhardening system using an electron microscope with a Jeol JSM-6490LV solution and HKL-Basic (Oxford Instruments) structural analysis in the laboratory of M. Auezov University.

The aim of the study is to obtain a new nomenclature of environmentally safe

long-acting tukosmesi with trace elements based on waste from thermal power plants and dolomitized phosphate-siliceous raw materials.

In our opinion, the ash sludge (SWC) CHP contains components that possess unique technological properties that allow them to effectively use the quality of the fertilizer, so that the elements that grow properly do what they need.

Key words: mineral fertilizers, fertilizer mixture, dolomitized siliceous-phosphate raw materials, ash and slag waste from thermal power plants, macroelements, microelements.

**А.М. Қожахметова^{1*}, Қ.Т. Жантасов¹, О.Б.Дормешкин²,
Б.К. Әсілбекова¹, Г.Т. Жаманбалаева¹**

¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент,
Қазақстан;

²Беларусь мемлекеттік технологиялық университеті, Минск, Беларусь.
E-mail: k_aidana_19@mail.ru

ЖЭО ҚАЛДЫҚТАРЫ МЕН ДОЛОМИТТЕЛГЕН ФОСФАТТЫ-КРЕМНИЙЛІ ШИКІЗАТ НЕГІЗІНДЕ ТУКОҚОСПА АЛУ

Аннотация. Мақалада қоршаған ортаға экологиялық қауіп төндіретін әртүрлі кәсіпорындардан шығатын техногендік қалдықтарды тыңайтқыштар өндірісінде шикізат ретінде пайдалану туралы ақпарат берілген. Зерттеу объектілері Ақсай кенорнының баланстан тыс фосфоритті шикізаты мен шағын құрамды және сапасы төмен химиялық құрамды жылу энергетикалық орталықтан шыққан күл қоқыс қалдықтары болып табылады.

Қазақстан Республикасының Қаратау фосфорит бассейніндегі көмір өндіру, тау-кен және фосфатты және кремнийлі шикізатты өндіруге арналған өнеркәсіптік кешеннің өндірістік қалдықтарының минералогиялық және химиялық қасиеттері туралы мәліметтер келтірілген. Қарағанды және Екібастұз бассейндерінің көмірін жағудан кейін пайда болған жылу электр станцияларының күл және шлак қалдықтарының химиялық және минералогиялық құрамы келтірілген.

Төмен сұрыпты фосфат шикізаты мен Богатырь мен Майкубе тілімдерінің көмір күлінің химиялық және минералогиялық құрамы М. Әуезов университетінің зертханасында Jeol JSM-6490LV ерітіндісі бар электронды микроскопты және HKL-Basic (Oxford Instruments) құрылымдық талдауын және INCA Energy Energy микроаттану жүйесін қолдана отырып зерттелді.

Зерттеудің мақсаты жылу электр станцияларының қалдықтары мен доломиттелген фосфатты-кремнийлі шикізат негізінде экологиялық

қауіпсіз, ұзақ әсер ететін микроэлементтері бар тукоқоспаның жаңа түрін алу болып табылады.

Біздің ойымызша, ЖЭО-ның күл-шлак қалдықтарында тыңайтқыштар ретінде тиімді пайдалануға мүмкіндік беретін ерекше технологиялық қасиеттері бар компоненттер бар, өйткені өсімдіктердің қалыпты өсуі мен дамуына қажетті элементтер күлді шығаруда және доломит кендерінің стандартты емес экрандарында табылды.

Түйін сөздер: минералды тыңайтқыштар, тукоқоспа, доломиттелген кремний-фосфатты шикізат, жылу электр станцияларының күл қоқыс қалдықтары, макроэлементтер, микроэлементтер.

**А.М. Кожаметова^{1*}, К.Т. Жантасов¹, О.Б. Дормешкин²,
Б.К. Асилбекова¹, Г.Т. Жаманбалаева¹**

¹Южно- Казахстанский университет им. М Ауэзова, Шымкент, Казахстан;

²Белорусский государственный технологический университет,

Минск, Беларусь.

E-mail: k_aidana_19@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ТУКОСМЕСИ НА ОСНОВЕ ДОЛОМОТИЗИРОВАННОГО КРЕМНИСТО - ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ ТЭЦ

Аннотация. В статье приведены сведения о техногенных, твердых отходах различных предприятий, оказывающих экологической опасности на окружающую среду, которые применяются в качестве сырья при производстве удобрений в виде компонентов тукосмеси. Объектами исследований являются забалансовые фосфоритные мелкосерийные по составу и низкокачественные по химическому составу удобрения и отходы теплоэнергетического центра с фосфором длительного действия Аксайского месторождения.

Приведены данные о минералогических и химических свойствах техногенных отходов угледобычи и горно-промышленного комплекса по добыче фосфатного и кремнистого сырья в фосфоритном бассейне Каратау Республики Казахстан. Даны химический и минералогический составы золошлаковых отходов ТЭЦ, образующихся после сжигания углей Карагандинского и Экибастузского бассейнов.

Химический и минералогический состав отходов низкосортного фосфатного сырья и угольной золы разрезов Богатырь и Майкубе был изучен с использованием системы микротвердения INCA Energy Energy с

использованием электронного микроскопа с раствором Jeol JSM-6490LV и структурного анализа HKL-Basic (Oxford Instruments) в лаборатории университета М. Ауэзова.

Целью исследования является получение новой номенклатуры экологически безопасной тукосмеси пролонгированного действия с микроэлементами на основе отходов тепловых электростанций и доломитизированного фосфатно-кремнистого сырья.

По нашему мнению, золошлаковые отходы (ЗШО) ТЭЦ содержат компоненты, обладающие уникальными технологическими свойствами, позволяющими эффективно использовать их в качестве удобрений, так как элементы, которые необходимые для нормального роста и развития растений обнаружены в ЗШО и в некондиционных отсевах доломитовых руд.

Ключевые слова: минеральные удобрения, тукосмесь, доломитизированное кремнисто-фосфатное сырьё, золошлаковые отходы ТЭЦ, макроэлементы, микроэлементы.

Introduction. The main established situation today imposes a number of technological requirements for mineral fertilizers and fertilizer mixtures on the markets. Therefore, the production of high-quality safe and environmentally friendly products of the chemical sub-industry and the agro-industrial complex is relevant. This is the basis for research in the development and creation of an environmentally friendly fertilizer mixture from off-balance dolomitized siliceous-phosphate raw materials of the mining complex with the introduction of heat energy centers (CHP) operating on solid fuels into their waste.

High yields can be achieved by providing plants with complete and sufficient fertilizers for their nutrition. In this regard, it is necessary to expand the range of mineral fertilizers, including dry fertilizer mixtures enriched with macro- and microelements in the form of iron, magnesium, sulfur, etc., without which plants get sick, this leads to low productivity. The use of micronutrients provides a significant increase in yield and improves the quality of plant products, increasing their nutritional value (Tarchevsky, 1964; Tarchevsky, 1964).

When choosing fertilizers, take into account the properties of soil and climatic conditions, biological and varietal characteristics of the crops grown. When choosing forms of fertilizer - the ratio of plants to its ionic composition, the physiological reaction of fertilizer, the ability of the root system to assimilate nutrients from hardly soluble forms (Avramva et al, 1996).

For the correct definition of fertilizers, it is required to know the nature of the interaction of fertilizers in the system soil - plant - fertilizer - environment.

It should be noted that the elements contained in ash and slag and in off-balance carbonate-siliceous phosphorites can to some extent contribute to the

stabilization of the pH balance of the soil, which is intended for sowing. In addition, based on the analysis of its chemical composition, it is possible to determine the presence of macro- or microelements and which microelements are necessary for the soil environment.

The main macro components necessary for the mineral nutrition of plants are nitrogen, phosphorus, potassium. In addition to these elements, for the normal development of a plant, a number of elements are needed, called trace elements, which are part of a large number of natural and artificial compounds.

It is well known that phosphorus compounds with adelic acid are involved in vital metabolism in the plant cell and are rich in macro-energetic bonds, in which the energy released during plant respiration is accumulated, participating in various synthesis processes and is concentrated in the commercial part of the crop (Kononov, 1988; Aldashev et al, 2006).

Potassium is necessary for plants, animals and microorganisms to ensure photosynthesis, as well as to activate the activity of many enzymes. The significant amount of potassium is found in the cell sap and increases the resistance of plants against pathogens of fungal diseases and contributes to their resistance in winter.

Calcium is the protoplasmic structure of plants and its buffer connection with pectin substances forms the basis of the median plates that adhere the walls of individual cells. The main function of potassium is to neutralize organic acids formed in plant tissues. It promotes the elimination of excessive penetration of hydrogen, aluminum, iron and manganese ions into plants on acidic soils, as well as the absorption of ammonia nitrogen by plants.

Sulfur is a part of many components, performing an important function in the life of plants and determining the productivity of agricultural crops. The sulfur content in plants, depending on their culture, ranges from 0.02 to 0.50%. Microorganisms use a variety of sulfur compounds, and the roots of higher plants in the form of SO_2 .

Magnesium is a part of chlorophyll, participates in photosynthesis and plays the role of an enzyme activator, cleaving and transferring phosphoric acid. In plants, about 50% of magnesium is part of organic substances, and the rest is in the form of soluble salts.

Iron affects the formation of chlorophyll, being part of some enzymes. With a lack of iron, the plant chlorases occurs and the leaves lose their normal color. Iron starvation of plants in many cases manifests itself on calcareous and highly calcareous soils (Akhmedianov et al, 2008; Vlasov et al, 1972).

In addition to these elements, for the normal growth and vital activity of plants, boron, molybdenum, manganese, copper, zinc, cobalt and other trace elements are needed, which are part of a fertilizer mixture based on phosphogypsum and off-balance ores of the Karatau basin.

The effective use of trace elements in fertilizer-fertilizer mixtures on various types of soils depends on many factors, therefore, knowing the chemical composition of the soil, it is possible to select various compositions and nomenclatures in the fertilizer mixture production process in order to obtain good yields both in quality and quantity.

Materials and methods. One of the production wastes containing macro- and microelements and amounting to multimillion tons are off-balance dolomitized carbonate-siliceous phosphorites from the Aksai deposit, the Karatau basin and ash and slag waste from thermal power centers accumulated after coal processing. The ash dumps of the CHP create great environmental tension, posing a threat to the environment and human health. As a result of wind erosion, ash particles containing settled dust and chemically active toxic substances pollute the soil, water and atmosphere. The same can be said about dolomitized carbonate-siliceous phosphorites (Pasyukova, 1974). The main types of fuel and energy resources of the Republic of Kazakhstan are the coals of the Karaganda and Ekibastuz deposits, which after burning contain various trace elements in ash and slag, which are urgently needed by plants, since in various regions there is a low supply of micro- and macroelements in the soil (Zhantassov et al., 2020).

The research was carried out by the chemical method and on modern devices of physico-chemical analysis. The chemical and mineralogical composition of the waste of low-grade phosphate raw materials and coal ash from the Bogatyr and Maikube sections was studied using the INCA Energy Energy microhardening system using an electron microscope with a Jeol JSM-6490LV solution and HKL-Basic (Oxford Instruments) structural analysis in the laboratory of M. Auezov University. The density of small fractions is 0.7-0.8 g/cm³.

Results. To obtain a fertilizer mixture based on solid waste from enterprises, the mineralogical composition of ash and slag waste from the burning of coal from the Bogatyr and Maikube sections and the chemical composition of low-quality phosphorites from the Aksai deposit were investigated.

Table 1 - The content of chemical elements in the mineral part of the coal deposits of the Bogatyr and Maikube sections

Chemical composition	The content of metals (wt.%) In the ash of coal deposits	
	Bogatyr	Maikube
Fe	3,6	4,3
Ca	6,9	2,64
S	0,29	0,4
K	0,65	0,50
Ti	0,7	1,1
V	-	-
Ba	0,09	0,12

P	0,36	0,35
Mn	0,115	0,11
Zn	0,023	0,023

According to the result, the content of metals in the mineral part of the coals of the Bogatyr and Maikube deposits is shown in Table 1; it can be seen that the greatest amount of iron and manganese is contained in the ash of the Maikube deposit. The content of calcium, zirconium, especially in the ash coal Bogatyr.

The chemical composition of coal ash for the main components of the Bogatyr and Maikube open-pit mines, the deposits of the Ekibastuz and Karaganda basins (in wt.%): Aluminum oxide 24.3 and 24.6; iron oxide 5.2 and 5.9; magnesium oxide -1.03 and 0.83; sodium and potassium oxide 0.79 and 0.61; calcium oxide 4.9-3.7. The KCl pH of the medium is 7.2 to 8.2 for both deposits. The total content of exchangeable calcium and magnesium cations ranges from 5.5 to 42 mg-eq / 100 g of substrate. In indicates that brown coal ash contains more exchangeable cations than coal ash.

Phosphate-siliceous ores of the Aksai deposit with a grain size of 0.11 and below were used as a feedstock. The chemical composition of the starting materials is given in Table 2.

Table 2 - Chemical composition of off-balance phosphorites Aksai

Content of components in %%					
	F	Mn	K	Ca	
19,1	0,003	0,014	1,49	29,85	1,7

It can be seen from the table 2 that off-balance phosphorites have the content of magnesium and calcium oxides at a reduced P_2O_5 .

The chemical composition of off-balance dolomitized phosphorite of the Aksai deposit contains (in wt.%): Phosphorus oxide-19.1; potassium 1.49; magnesium-1.72; calcium-29.85; manganese-1.7.

Discussion. The possible range of fertilizers in general and complex fertilizers in particular can be very wide, both from the point of view of the content and ratio of nutrients in them, and from the point of view of the rate of dissolution in soil solutions. It should be remembered that an increase in the consumption of mineral fertilizers naturally requires an expansion of their range. For example, if 10-15 years ago in our country preference was given to water-soluble forms of nitrogen and phosphorus, nowadays the practice of combining water-soluble (fast-acting) forms with slow (long-acting) forms is becoming more widespread (Zhantassov et al, 2017; Zhantassov et al, 2020).

Our task is to obtain an ecologically safe fertilizer mixture of prolonged action

with microelements based on phosphate-siliceous raw materials and waste from thermal power plants. Since the wastes of TPPs are ash and slags, we studied the products of the coal industry and TPPs of Kazakhstan as raw materials for the production of fertilizer mixture.

The study of the mineral and chemical composition of off-balance dolomitized siliceous-phosphate raw materials of the Karatau basin and ash and slag waste from the TPP was carried out using modern instruments and methods of physicochemical analyzes.

For this, representative samples of carbonate-siliceous dolomitized phosphate raw materials from the Aksai deposit and ash and slag waste generated during the combustion of coal from the Ekibastuz and Karaganda coal basins were taken (Zhantassov et al, 2015).

Conclusion. The study of the composition of coal ash from the Bogatyr and Maikube sections and the chemical composition of dolomitized carbonate-siliceous phosphate raw materials from the Aksai deposit determines the possibility of their use in obtaining a new range of flour mixtures for the agro-industrial complex.

Based on the above analyzes, the chemical compositions of off-balance dolomitized siliceous-phosphate raw material containing (in wt%) phosphorus oxide-19.1, phosphorus-8.32, potassium-1.49, magnesium-1.72, calcium-29.85 were revealed. , manganese-1.7.

Ash and slag from the thermal power plant formed during the combustion of coal from the Bogatyr and Maikube deposits contain in their composition (in wt.%): Aluminum oxide 24.3 and 24.6; iron oxide 5.2 and 5.9; magnesium oxide -1.03 and 0.83; sodium and potassium oxide 0.79 and 0.61; calcium oxide 4.9-3.7.

The results of the mineralogical composition of ash-and-slag waste from thermal power plants formed after the combustion of coal from the Karaganda and Ekibastuz basins and off-balance dolomitized siliceous-phosphate raw materials from the Aksai deposit are presented.

It has been established that ash and slag waste from thermal power plants and off-balance ores contain components with unique technological properties that allow them to be effectively used as fertilizers, since these macro- and microelements are urgently needed for the normal growth and development of plants.

Information about authors:

Kozhakhmetova Aidana Maratkyzy – PhD doctoral student, M.Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan. E-mail: K_aidana_19@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8758-5969>;

Zhantassov Kurmanbek Tazhmakhanbetovich – Doctor of technical sciences, professor, laureate of the State Prize in the field of science,

technology and education of the Republic of Kazakhstan, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan, E-mail: k_zhantasov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6867-1204>;

Dormeshkin Oleg Borisovich – Doctor of technical sciences, professor, Department of Technology of Inorganic Substances and General Chemical Technology, Belarusian State Technological University, Republic of Belarus, Minsk, E-mail: dormeshkin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4580-9674>;

Asilbekova Botagoz Kairatkyzy – teacher of department Ecology, M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan. E-mail: botik-92@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8639-1713>;

Zhamanbalaeva Gulaina Torekhankyzy – teacher of department Ecology, M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan. E-mail: ggulaina.10@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3393-7249>.

REFERENCES

Avramva N.S., Yakovleva Z.I., Alexander A.S. (1996). Technology of mineral fertilizers Moscow: Izd. «Chemistry», 1996.

Akhmedyanov A.U., Kirgizbaeva K.Zh., Turekhanova G.I. (2008) Secondary processing of industrial waste (ash and slag). Technical sciences / 10. Mining, 2008.

Aldashov B.A., Lisitsa V.I. (2006). Innovative technological chemical processing of Karatau phosphorites and utilization of phosphorus-containing wastes - Almaty: Galym, 2006.

Kononov A.V. (1988). Fundamentals of technology of complex fertilizers / A.V. Kononov, V.N. Strelin, L.I. Evdokimova. - M.: Chemistry, 1988.

Pasynkova M.V. (1974). Plants and industrial environment. Coal ash as a substrate for growing plants, 1974.

Tarchevsky V.V. (1964) Biological methods of conservation of ash dumps of thermal power plants in the Urals. In Sat: «Plants and Industrial Environment»: Sverdlovsk: USU, 1964.

Tarchevsky V.V. (1964) Industrial dumps and their development. On Sat. "Vegetation and industrial pollution. Nature protection in the Urals", issue 4. Sverdlovsk, UFAN USSR, 1964.

Vlasov A.G. (1972). Florinskaya V.A. et al. "Infrared spectra of inorganic glasses and crystals", Publishing house "Chemistry", 1972.

Zhantasov K.T., Shalataev S.Sh., Kadirbayeva A.A. (2017) Glyphosate: Application and Production Ways // Oriental Journal of Chemistry.-Volume 33, Number 3-2017 (India)

Zhantasov K.T., Dormeshkin O., Moldabekov Sh. (2020) New types of phosphorus-containing complex fertilizers and flour mixtures. production technologies and agrochemical efficiency. Minsk-Shymkent, 2020.

Zhantasov K.T., Kozhakhmetova A.M., Sarypbekova N.K. (2020) VII International Conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE, Investigation of coal ash from the Ekibastuz and Karaganda basins and phosphorite raw materials for the production of fertilizer mixture, 2020.

Zhantasov K.T., Myrkalykov Zh.U., Moldabekov Sh., Yeskendirova M.M. (2015). Agronomical field testing of new kinds of multicomponent mineral fertilizers // Eurasian Chemico-Technological journal 17, No. 1, 2015.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 451 (2022), 112-120

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.107>

UDC 573.6.086.83:637.5:577.151.33(063)

**Z.M. Muldakhmetov¹, S.D. Fazylov^{1*}, A.M. Gazaliev¹, O.A. Nurkenov¹,
O.T. Seilkhanov²**

¹Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry, Karaganda, Kazakhstan;

²Kokshetau University of the name of Sh. Ualikhanov, Kokshetau, Kazakhstan.

E-mail: iosu8990@mail.ru

**THE SYNTHESIS OF NEW INCLUSION COMPOUNDS
COMPLEXES CYTISINE: β -CYCLODEXTRIN**

Abstract. The results of a physicochemical study of the encapsulation of the cytosine alkaloid with β -cyclodextrin are presented. Cytosine is a promising sinton for modification and creation of new biologically active substances. Obtaining supramolecular inclusion complexes of cytosine and its new derivatives will allow creating their new medicinal water-soluble form with prolonged action. The use of microwave treatment in an aqueous-alcohol medium made it possible to obtain cytosine inclusion complexes with β -cyclodextrin with high yield.

Microphotographs of cytosine: β -cyclodextrin clathrate complexes were obtained. Micrographs were taken using a Tescon Mira3LMN scanning electron microscope at an accelerating voltage of 3 and 7 kV (SEM MAG 537x-8.06 kx). The photos of the samples show the structure of β -cyclodextrin and the pattern of the cytosine: β -cyclodextrin clathrate at various magnifications. The spectral properties of the inclusion complexes were characterized by FT-IR, ¹H NMR spectroscopy data. Analysis of the ¹H and ¹³C NMR data showed that the formation of the inclusion complex cytosine: β -cyclodextrin leads to a shift of all ¹H β -cyclodextrin signals to the downfield region. The greatest difference in the values of chemical shifts of protons in β -cyclodextrin was observed in the atoms H-3 (0.15 ppm.) and H-5 (0.15 ppm.). The formation of inclusion complexes was also confirmed by analyzing the two-dimensional spectra COZY (¹H-¹H) and HMQC (¹H-¹³C). The determining role in the formation of the clathrate

complex belongs to nonspecific weak van der Waals, hydrophobic and dispersion interactions.

Key words: cytosine, inclusion complex, clathrate, β -cyclodextrin, substrate, clathrate complex.

**З.М. Молдахметов¹, С.Д. Фазылов^{1*}, А.М. Ғазалиев¹, О.А. Нүркенов¹,
О.Т. Сейлханов²**

¹Органикалық синтез және көмір химиясы институты,
Қарағанды, Қазақстан;

²Ш. Уалиханов атындағы Көкшетау университеті, Көкшетау, Қазақстан.
E-mail: iosu8990@mail.ru

ЦИТИЗИН- β -ЦИКЛОДЕКСТРИН КЕШЕНІНІҢ ЖАҢА ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ

Аннотация. Цитизин алкалоидын β -циклодекстринмен инкапсуляциялауды физика-химиялық зерттеу нәтижелері ұсынылған. Цитизин жаңа биологиялық белсенді заттарды синтездеу мен модификациялауда маңызды синтон болып есептеледі. Цитизинді және оның жаңа туындыларының супрамолекулалық кешендерін алу олардың ұзаққа созылатын әсері бар суда еритін жаңа дәрілік формасын жасауға мүмкіндік береді. Су-спирт ортасында микротолқынды өңдеуді қолдану цитизиннің β -циклодекстринмен қосылған кешендерін жоғары шығымдылықпен алуға мүмкіндік берді.

Цитизин: β -циклодекстринді клатраттық кешендерінің микрофотографиялары алынды. Микрофотографиялар Tescon Mira 3LMN электронды микроскопында 3 және 7 кВ үдеткіш кернеуде жасалынды (SEM MAG 537x-8.06 kx). Үлгілердің фотосуреттерінде β -циклодекстриннің құрылымы және цитизин: β -ЦД клатратының әртүрлі үлкейту кезіндегі суреттері келтірілген. Алынған клатрат кешендерінің беткі морфологиясы сканерлеуші электронды микроскоптың көмегімен сипатталған. Қосылу кешендерінің спектрлік қасиеттері FT-IR, ^1H NMR спектроскопиясының деректерімен сипатталды. NMR ^1H және ^{13}C спектрлерінің деректерін талдау цитизин- β -циклодекстринмен қосу кешенінің пайда болуы барлық ^1H β -CD сигналдарының әлсіз өріс аймағына ауысуына әкелгенін көрсетті. β -Циклодекстриннің протондарының химиялық ығысу мәндеріндегі ең үлкен айырмашылықтар H-3 (0.15 м.д.) және H-5 (0.15 м. д.) атомдарында байқалды. Қосылу кешендерінің түзілуі осы заттардың екі бірлікті COZY (^1H - ^1H) и НМҚС (^1H - ^{13}C) спектрлерін талдаумен де дәлелденді. Клатрат

кешенінің қалыптасуындағы шешуші рөл нақты емес әлсіз ван-дер-ваальсті, гидрофобты және дисперсиялық өзара әрекеттесулерге жатады.

Түйін сөздер: цитизин, қосылу кешені, клатрат, циклодекстрин, субстрат, клатрат кешені.

**З.М. Мулдахметов¹, *С.Д. Фазылов¹, А.М. Газалиев¹, О.А. Нуркенов¹,
О.Т. Сейлханов²**

¹Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Қазақстан;

²Кокшетауский университет имени Ш.Уалиханова, Кокшетау, Казахстан.

E-mail: iosu8990@mail.ru

СИНТЕЗ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЦИТИЗИН:β-ЦИКЛОДЕКСТРИН

Аннотация. Представлены результаты физико-химического исследования результатов инкапсулирования алкалоида цитизина с β-циклодекстрином. Цитизин является перспективным синтоном для модификации и создание новых биологически активных веществ. Получение супрамолекулярных комплексов включения цитизина и его новых производных позволит создать их новую лекарственную водорастворимую форму с пролонгированным действием. Применение микроволновой обработки в водно-спиртовой среде позволило получить комплексы включения цитизина с β-циклодекстрином с высоким выходом.

Морфология поверхности полученных клатратных комплексов была описана с помощью сканирующего электронного микроскопа. Получены микрофотографии клатратных комплексов цитизин: β-циклодекстрин. Микрофотографии были сделаны на сканирующем электронном микроскопе Tescon Mira3LMN при ускоряющем напряжении 3 и 7 кВ (SEM MAG 537x-8,06 kx). На фотографиях образцов видна структура β-циклодекстрина и картина клатрата цитизин: β-циклодекстрин при различных увеличениях. Спектральные свойства комплексов включения характеризовались данными FT-IR, ¹H ЯМР-спектроскопии. Анализ данных ЯМР ¹H и ¹³C-спектров показал, что образование комплекса включения цитизин: β-циклодекстрин привело к смещению всех сигналов ¹H β-циклодекстрина в область слабого поля. Наибольшая разница в значениях химических сдвигов протонов у β-циклодекстрина наблюдалась у атомов H-3 (0.15 м.д.) и H-5 (0.15 м.д.). Формирование комплексов включения подтверждено также при анализе двумерных спектров COSY (¹H-¹H) и НМҚС (¹H-¹³C). Определяющая роль в образовании клатратного

комплекса принадлежит неспецифическим слабым ван-дер-ваальсовым, гидрофобным и дисперсионным взаимодействиям.

Ключевые слова: цитизин, комплекс включения, клатрат, -циклодекстрин, субстрат, клатратный комплекс.

Introduction. One of the most promising and intensively developing areas of modern supramolecular chemistry is the preparation and study of inclusion complexes of bioactive compounds with cyclodextrins (CD) (Kurkov, 2013; Astray, 2009; Larsen, 2002; Loftsson et al, 2004). A promising synthon for modification and creation of new biologically active substances is the well-known alkaloid cytosine (Cyt) contained in the herb *Thermopsis lanceolata* (Orechov, 1950; Gazaliev et al, 1992). Cytosine refers to substances of «ganglionic» action and is used in medicine as a respiratory analeptic. A solution of cytosine (cytoton) can be used in shock and collaptoid conditions, with respiratory and circulatory depression in patients with infectious diseases, etc. The above features of the physiological action of Cyt suggest the prospect of searching for and the possibility of creating effective inhibitors of proteases of the COVID-19 virus and the ACE2 receptor based on cytosine and its derivatives (Adekenov, 2021 Ulomskiy et al, 2017). For this reason, there is a need to obtain its new encapsulated water-soluble forms with improved biofunctional properties. Currently, water-soluble cyclodextrins (CD) obtained from starch are widely used as encapsulating agents for vitamins and medicinal compounds (Crini, 2014; Martin, 2004; Duarte et al, 2015) (Figure 1). Cyclodextrins (CD) are cyclic oligosaccharides that have an inner hydrophobic cavity and a hydrophilic outer shell (Crini, 2014). They are products of the biochemical transformation of starch. The CD family includes three main products: α -, β -, and γ -CD, whose macrocircles consist of six, seven, and eight glucopyranose residues, respectively. These macro rings can be represented as a truncated conical structure with a hydrophobic cavity (Duarte et al, 2015).

The encapsulation of pharmaceuticals allows the preparation of drugs with prolonged action and increases the possibility of targeted transport of the drug in the body directly to its site of action. Thus, in countries such as North Korea and Japan, biologically active substances encapsulated with oligosaccharides account for almost 50% of all manufactured pharmacological and food products, in Europe, the USA and Russia - about 25-30% (Duarte et al, 2015). In Kazakhstan, CD are not produced and have not yet found application in the production of pharmaceutical products. In this regard, it is of interest to study new methods of Cyt encapsulation and the properties of its inclusion complexes with β -cyclodextrin. This is a new innovative direction in pharmacology, which is of extremely important practical importance and social efficiency. β -CD is

registered in the EU as a food additive E-459 (Commission Directive 2003/95/E, 2003) (Fenyvesi et al., 2016). Obtaining supramolecular inclusion complexes of Cyt and its new derivatives will make it possible to create their new medicinal water-soluble form with a prolonged action.

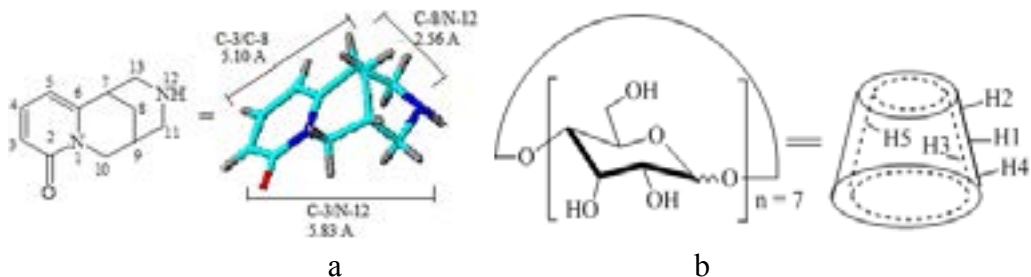


Figure 1. Structural formulas of the alkaloid cytosine (a) and β -cyclodextrin (b)

Research materials and methods. We used the alkaloid cytosine ($C_{11}H_{14}N_2O$, CAS code 485-35-8), which is a white crystalline substance (molar mass 190.24 g/mol, mp 152-153°C) («Shymkentbiopharm», Kazakhstan); β -cyclodextrin (99.5%) (molar mass 1135.0 g/mol, m.p. 299°C dec.), (compania «Fluka»), white crystalline substance. Inclusion complexes of Cyt: β -CD (1:1; 1:2; 1:3) were obtained in an aqueous-alcoholic medium. A mixture of Cyt and β -CD (mmol) was reacted for 600 sec in an Anton Paar Monowave 300 microwave oven at an irradiation power of 200W in 2-min increments at 80°C. After the procedure, the solvents were evaporated under vacuum. The yields of clathrate complexes Cyt: β -CD amounted to 73 (1:1), 82 (1:2), 80 (1:3)%.

Results. The combined use of various methods to characterize the objects under study, depending on the considered physical state, gives the best results in terms of model reliability. Figure 2 shows micrographs of the clathrate complex Cyt: β -CD (1:2) taken on a Tescon Mira3LMN scanning electron microscope. The pictures were taken at an accelerating voltage of 3 and 7 kV (SEM MAG 537x-8.06 kx). The photographs of the samples show micrographs of β -cyclodextrin (a,b,c) and inclusion complexes Cyt: β -CD (d,e,f) at various magnifications (Figure 2). As follows from the analysis of these images, there is a change in the morphology of the crystals of samples of inclusion complexes (IC) (1:2) (Bulani et al., 2016; Zou et al., 2017). Changes in the crystal surface morphology of the studied clathrate ICs are one of the important evidence for the formation of an inclusion complex (Bertacche et al., 2006; Miller et al., 2007; Aree et al., 2002).

The structure of the resulting IC was studied by FT-IR, 1H NMR, and ^{13}C spectroscopy. In the FT-IR spectra of the physical mixture of β -CD and cytosine, their spectra overlap without any changes (Figure 3). When IC (1:2) is formed, stretching vibrations of bonds of the “guest” molecule at 799.63, 1527.81,

1142.00 cm^{-1} do not appear. This may mean that these groups are masked by very broad and intense β -CD bands in the same wavelength range. The observed intensity of hydrogen bond stretching at 3300-3391 cm^{-1} in IC is much stronger compared to the β -CD spectrum (Figure 3). The shift of characteristic bonds to higher frequencies, together with the expansion and decrease in their intensity, can be attributed to the breaking of intermolecular hydrogen bonds associated with crystalline molecules (Aree et al, 2002). This evidence may be related to the formation of inclusion complexes Cyt: β -CD.

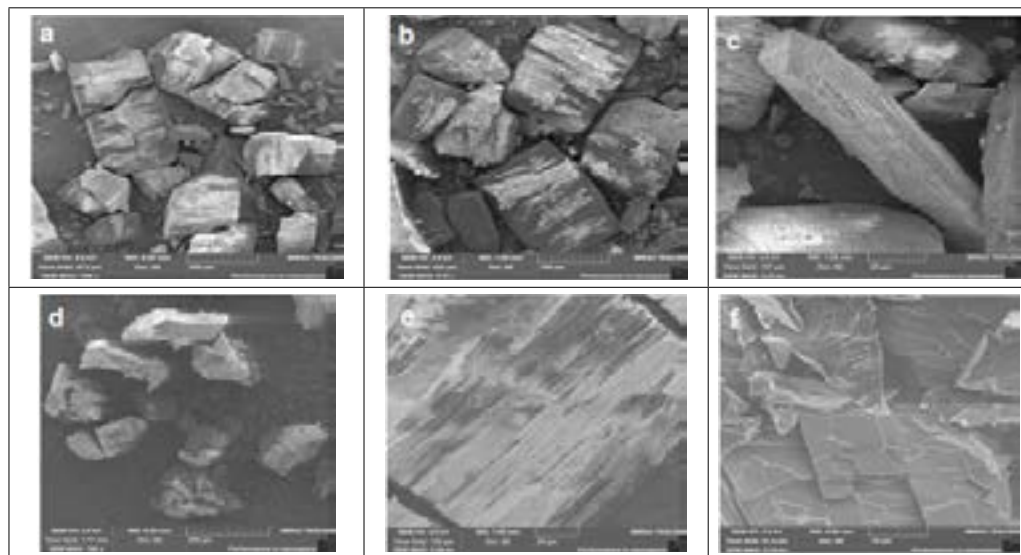


Figure 2. Scanned electron micrographs of β -CD (a,b,c) and Cyt: β -CD (1:2) inclusion complex (d,e,f) at various magnifications (Tescon Mira3 LMN)

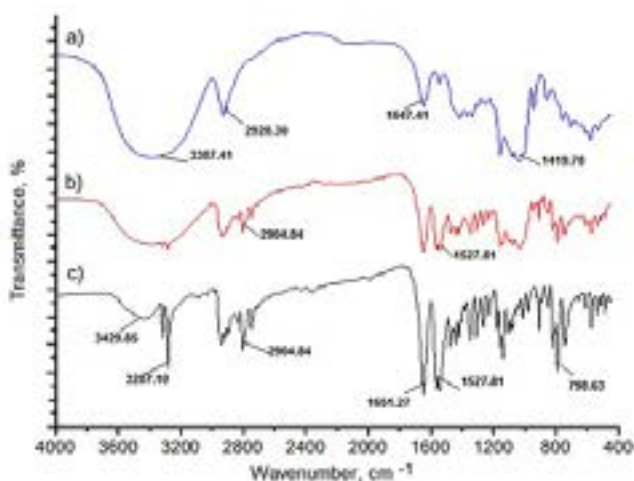


Figure 3. FT-IR Spectra of β -CD (a), Cyt: β -CD (1:2) (b) and cytosine (c)

It is known that the entry of a guest molecule into the cyclodextrin cavity is accompanied by a strong change in the chemical shifts of its hydroxyl atoms H-3 and H-5 (Duarte et al, 2015; Loftsson et al, 2004; El-Sonbati et al, 2021). Analysis of ^1H and ^{13}C NMR data showed that the formation of the IC inclusion complex led to a shift of all ^1H β -CD signals to the downfield region. The greatest difference in proton chemical shifts was observed for H-3 (0.15 ppm) and H-5 (0.15 ppm) atoms (Table 1) directed toward the inner part of the cyclodextrin cone.

The formation of inclusion complexes was also confirmed in the analysis of two-dimensional COZY (^1H - ^1H) and HMQC (^1H - ^{13}C) spectra (Figure 4). An analysis of the ^1H and ^{13}C NMR spectral data indicates the absence of covalent interactions between Cyt and internal functional groups of the β -CD torus (Wen et al, 2004; Kumar et al, 2009; Nurkenov et al, 2018; Seilkhanov et al, 2016). The decisive role in the formation of the clathrate complex belongs to nonspecific (dispersion, hydrophobic, and van der waals) interactions (Loftsson et al, 2004; Duarte et al, 2015).

Table 1. ^1H and ^{13}C NMR chemical shift values for β -CD in the absence and the presence of cytosine molar ratio

Proton	β -CD (δ_0)		β -CD-Cyt (δ)		$\Delta\delta$ ($\delta - \delta_0$)	
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
H-1	4.77	102.43	4.79	102.49	0.02	0.06
H-2	3.27	72.87	3.29	72.97	0.02	0.10
H-3	3.45	73.54	3.60	73.60	0.15	0.06
H-4	3.30	82.00	3.31	82.12	0.01	0.12
H-5	3.45	72.52	3.60	72.59	0.15	0.07
H-6	3.57	60.40	3.62	60.49	0.05	0.09

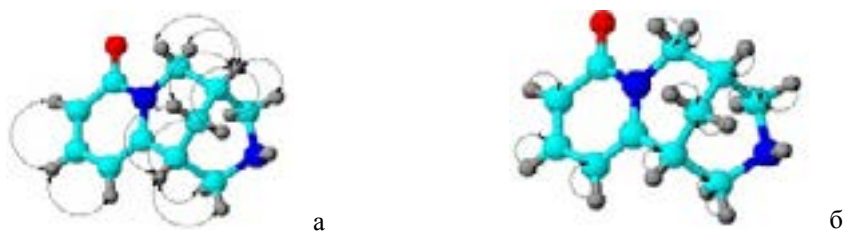


Figure 4. Correlations of COZY (a) and HMQC (b) in the Cyt molecule

Conclusion. Encapsulated inclusion complexes of cytosine alkaloid with β -cyclodextrin have been obtained. The use of microwave treatment in a water-alcohol medium made it possible to obtain inclusion complexes of cytosine with β -cyclodextrin in high yield. The synthesized cytosine: β -cyclodextrin complexes belong to inclusion compounds of the «guest: host» type. The decisive role in the

formation of the clathrate complex belongs to nonspecific weak van der Waals, hydrophobic, and dispersion interactions. The data of FT-IR, ¹H NMR, ¹³C spectroscopy, as well as SEM analyzes of cytosine clathrates with β-cyclodextrin indicate their formation.

Funding: *This work was supported by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (PTF № BR10965230, 2021-2023).*

Information about authors:

Muldakhmetov Zeinolla Muldakhmetovich – academician of the National Academy of the Republic of Kazakhstan, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Institute of Organic Synthesis and Coal chemistry, Karaganda, Kazakhstan, e-mail: iosu.rk@mail.ru, 0000-0001-9497-2545;

Fazylov Serik Drakhmetovich – academician of the National Academy of the Republic of Kazakhstan, Doctor of chemical sciences, Professor, Institute of Organic Synthesis and Coal chemistry, Karaganda Kazakhstan, e-mail: iosu8990@mail.ru, 0000-0002-4240-6450;

Gazaliev Arstan Maulenovich - academician of the National Academy of the Republic of Kazakhstan, Doctor of Chemical Sciences, Full Professor, Institute of Organic Synthesis and Coal chemistry, Karaganda, Kazakhstan, e-mail: zhts2004@mail.ru, 0000-0003-2161-0329;

Nurkenov Oralgazy Aktayevich – doctor of chemical sciences, Professor, Institute of Organic Synthesis and Coal chemistry, Karaganda, Kazakhstan, e-mail: nurkenov_oral@mail.ru, 0000-0002-2771-0411;

Seilkhanov Olzhas Tulegenovich – master of Science, Senior Research Fellow of the laboratory of engineering profile NMR, Kokshetau University of the name of Sh. Ualikhanov, e-mail: seilkhanov@mail.ru, 0000-0002-2322-8863.

REFERENCES

Adekenov S.M. (2021). Plant substances are a potential source of original antiviral agents, *Chemical Journal of Kazakhstan*, 3:83-95 (in Russian).

Aree T., Chaichit N. (2002). Crystal structure of β-cyclodextrin dimethyl-sulfoxide inclusion complex, *Carbohydrate Research*, 337:2487-2494 (in Eng.). DOI:10.1016/S0008-6215(02)00485-8.

Astray G., Gonzalez-Barreiro C., Mejuto J.C., Rial-Otero R., Simal-Gandara J. (2009). A review on the use of cyclodextrins in foods, *Food Hydrocolloids*, 3:931-1640. DOI. 10.1016/J.FOODHYD.2009.01001 (in Eng.).

Bertacche V., Lorenzi N., Nava D., Pini E., Sinico C. (2006). Host-Guest Interaction Study of Resveratrol With Natural and Modified Cyclodextrins, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 55:279-287 (in Eng.).

Bulani V.D., Kothavade P.S., Kundaikar H.S., Gawali N.B., Chowdhury A.A., Degani M.S., Juvekar A.R. (2016). Inclusion complex of ellagic acid with β-cyclodextrin: Characterization

and in vitro anti-inflammatory evaluation, *J. Mol. Struct.*, 1105:308-315, DOI:10.1016/j.molstruc.2015.08.054 (in Eng.).

Crini G. (2014). Review: A history of cyclodextrins, *Chemical Reviews*, 114(21):10940-10975 (in Eng.).

Duarte A., Martinho A., Luís A., Figueiras A., Oleastro M., Domingues F.C., Silva F. (2015). Resveratrol encapsulation with methyl- β -cyclodextrin for antibacterial and antioxidant delivery applications, *LWT Food Science and Technology*, 63: 1254-1260 (in Eng.).

El-Sonbati A.Z., Omar N.F., Abou-Dobara M.I., Diab M.A., El-Mogazy M.A., Morgan Sh., Hussien M.A., El-Ghettany A.A. (2021). Structural, molecular docking computational studies and in-vitro evidence for antibacterial activity of mixed ligand complexes, *Journal of Molecular Structure*, 1239:ID130481 (in Eng.).

Fenyvesi É., Vikmon M., Szente L. (2016). Cyclodextrins in Food Technology and Human Nutrition: Benefits and Limitations, *Critical Reviews, Food Science and Nutrition*, 56(12):1981-2004. DOI: 10.1080/10408398.2013.809513.

Gazaliev A.M., Zhurinov M.Zh., Fazylov S.D. (1992). New bioactive derivatives of alkaloids. *Alma-Ata, Gylim*: 208 (in Russian).

Kumar S.U., Kumar G. (2009). NMR and molecular modelling studies on the interaction of fluconazole with β -cyclodextrin, *Chemistry Central Journal*, 3:9-14. (in Eng.).

Kurkov S.V, Loftsson T. (2013). Cyclodextrins, *International Journal of Pharmaceutics*, 453:167-180. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2012.06.055 (in Eng.).

Larsen K.L. (2002). Large cyclodextrins, *J. Incl. Phenom. Mycrocycl. Chem.*, 43(1):1-13 (in Eng.).

Loftsson T., Masson M., Brewster M. (2004). Self-association of cyclodextrins and cyclodextrin complexes, *J. Pharmaceut. Sci.*, 93:1091-1099 (in Eng.).

Martin Del Valle E.M. (2004). Cyclodextrins and their uses: a review, *Process Biochemistry*, 39:1033-1046 (in Eng.).

Miller L.A., Carrier R.L., Ahmed I. (2007). Practical considerations in development of solid dosage forms that contain cyclodextrin, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 96:7.1691-1707.

Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Issayeva A., Seilkhanov T.M., Zhivotova T.S., Shulgau Z.T., Kozhina Zh.M. (2018). Complexes of inclusion of functionally-substituted hydrasons of isonicotic acid with cyclodextrines and their antiradical activity, *News of the NAS RK. Series of chemistry and technology*, 6:57-66 (in Eng.).

Orechov A.S. (1950). *Chemistry of alkaloids Anabasis Aphilla*, Thachkent, 160 (in Russian).

Seilkhanov T.M., Nurkenov O.A., Issayeva A.Zh, Nazarenko L.A., Seilkhanov O.M. (2016). Preparation and study of the supramolecular inclusion complex of anabazyn alkaloid with β -cyclodextrin by NMR spectroscopy, *Chemistry of Natural compounds*, 6:917- 919 (in Russian).

Ulomskiy E.N., Rusinov V.L., Chupachin O.N. (2017). *Antiviral organic compounds: a textbook*, Ekaterinburg, 92 (in Russian).

Wang J., Cao Y., Sun B., Wang Ch. (2011). Characterisation of inclusion complex of trans-ferulic acid and hydroxypropyl- β -cyclodextrin, *Food Chemistry*, 124:1069-1075 (in Eng.).

Wen X., Tan Fei, Jing Zh., Liu Z. (2004). Preparation and study the 1:2 inclusion complex of carvedilol with β -cyclodextrin, *J. Pharm. and Biomedical Analysis*, 34(3):517-523 (in Eng.).

Zou A., Zhao X., Handge U.A., Garamus V.M., Willumeit-Römer R., Yin P. (2017). Folate receptor targeted bufalin/ β -cyclodextrin supramolecular inclusion complex for enhanced solubility and anti-tumor efficiency of bufalin, *Mater. Sci. Eng.*, 78:609-618. DOI: 10.1016/j.msec.2017.04.094.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 451 (2022), 121-129

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.108>

УДК 622.691

МРНТИ 61.51.13

**Б.М. Насибуллин¹, Р.Б. Ахметкалиев², Р.О. Орынбасар¹,
Н.Б. Жаксылык¹**

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
Алматы, Казахстан;

²Алматинский институт энергетики и связи им. Г. Даукеева,
Алматы, Казахстан.

E-mail: raihan_06_79@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЭМУЛЬСАЦИИ ОБВОДНЕННОЙ НЕФТИ

Аннотация. Проведены исследования деэмульсации обводненной нефти при использовании гидродинамической обработки водонефтяной эмульсии после добавления пресной промывочной воды. Показано, что скорость отделения воды от нефти зависит от качества предварительной подготовки сырья к деэмульсации. К параметрам, характеризующим предварительную подготовленность водонефтяной эмульсии, относятся степень разрушенности адсорбционно-солеватного слоя капель воды, степень уменьшения мелкодисперсной части эмульсии, достижение оптимального размера капель воды для быстрой седиментации и их слияния на дне сборной емкости. Исследованием процессов взаимодействия капель воды показано, что коалесценция капель воды в водонефтяной эмульсии может происходить при гидродинамической обработке при предварительной подготовке к отстою, в процессе седиментации капель в отстойнике, после седиментации в донной части отстойника.

Первые два случая отличаются между собой частотой столкновений в единицу времени и значениями коэффициента коагуляционно – седиментационной активности. Причем, в первом варианте указанные показатели имеют значительно большие значения и должны практически применяться для деэмульсации тяжелых и вязких нефтей.

Ключевые слова: нефть, эмульсия, дисперсная система, деэмульгатор, разрушения эмульсии, адсорбционно-сольватной слой, каплеобразователь, отстойник.

**Б.М. Насибуллин¹, Р.Б. Ахметқалиев^{2*}, Р.О. Орынбасар¹,
Н.Б. Жақсылық¹**

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Г. Даукеев атындағы Алматы энергетика және байланыс институты,
Алматы, Қазақстан.

E-mail: raihan_06_79@mail.ru

СУЛАНДЫРЫЛҒАН МҰНАЙДЫҢ ДЕЭМУЛЬСАЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Тұщы жуу суын қосқаннан кейін су-мұнай эмульсиясын гидродинамикалық өңдеуді қолдану кезінде суланған мұнайдың деэмульсациясы бойынша зерттеулер жүргізілді. Судың мұнайдан бөліну жылдамдығы шикізатты демульсацияға алдын-ала дайындау сапасына байланысты екендігі көрсетілген. Су-мұнай эмульсиясының алдын-ала дайындығын сипаттайтын параметрлерге су тамшыларының адсорбциялық-сольват қабатының бұзылу дәрежесі, эмульсияның ұсақ дисперсті бөлігінің азаю дәрежесі, тез тұндыру үшін су тамшыларының оңтайлы мөлшеріне қол жеткізу және олардың өнімді жинау сыйымды ыдыстарының (тұндырғыштардың) түбінде бірігіп, шөгуі жатады. Су тамшыларының өзара әрекеттесу процестерін зерттеу көрсеткендей, су-мұнай эмульсиясындағы су тамшыларының коалесценциясы тұнбаға алдын-ала дайындық кезінде гидродинамикалық өңдеу кезінде, тұндырғышта тамшылардың тұну процесінде, тұндырғыштың түбінде тұнудан кейін пайда болуы мүмкін.

Алғашқыекіжағдайбіруақыттағысоқтығысужиілігіменжәнекоагуляция-тұндыру белсенділігі коэффициентінің мәндерімен ерекшеленеді. Сонымен қатар, бірінші нұсқада бұл көрсеткіштер айтарлықтай үлкен мәнге ие және ауыр және тұтқыр майларды демульсациялау үшін іс жүзінде қолданылуы керек.

Түйін сөздер: мұнай, эмульсия, дисперсті жүйе, деэмульгатор, эмульсияның бұзылуы, адсорбциялық-сольват қабаты, тамшытүзгіш, тұндырғыш.

**B.M. Nasibullin¹, R.B. Akhmetkaliev^{2*}, R.O. Orynbassar¹,
N.B. Zhaksylyk¹**

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

²Almaty Institute of Energy and Communications named after G. Daukeeva,
Almaty, Kazakhstan.

E-mail: raihan_06_79@mail.ru

STUDY OF DEMULSIFICATION OF WATERED OIL

Abstract. The research on demulsification of wetted oil in the application of hydrodynamic treatment of water-oil emulsion after the addition of fresh wash water has been carried out. It is shown that the rate of separation of water from oil depends on the quality of preliminary preparation of raw materials for demulsification. The parameters that characterize preconditioning of water-oil emulsion include the degree of destruction of the adsorption-solvation layer of water droplets, the degree of reduction of the fine part of the emulsion, achieving the optimal size of water droplets for rapid deposition and their joint deposition at the bottom of storage tanks (settling tanks) of product collection. Study of the interaction of water droplets showed that coalescence of water droplets in the water-oil emulsion can occur during hydrodynamic treatment in pre-sedimentation, during the deposition of droplets in the settling tank, after deposition at the bottom of the settling tank.

The first two cases differ in the frequency of simultaneous collision and values of coagulation-sedimentation coefficient. In addition, in the first variant, these values are of sufficiently high importance and should be practically used for demulsation of heavy and viscous fats.

Key words: oil, emulsion, disperse system, demulsifier, emulsion destruction, adsorption-solvate layer, pipette, settling tank.

Введение. Нефть – неоднородная жидкость, состоящая из углеводородных компонентов - бензин, дизельное топливо, масла, мазут, нефтяной остаток и рассматривается как нефтяная дисперсная система. Её свойства определяются дисперсным составом сложных структурных единиц, являющихся основой нефти, их устойчивостью, распределением в объеме системы, их связью с дисперсионной средой. Образование эмульсий связано с движением воды относительно нефти и их взаимным диспергированием. Указанные процессы происходят в пластовых условиях и при подъеме обводненной нефти по стволу скважины. (Тронов, 1978: 272). Стойкость полученной эмульсии определяется размерами капель воды в нефти,

прочностью адсорбционно-сольватного слоя (АСС) асфальто-смолистых веществ и других эмульгаторов, плотностью и вязкостью нефти. (Халиулин, 1990: 55), (Ахметкалиев, 2008: 63).

Причиной увеличения агрегатной, седиментационной и термодинамической устойчивости эмульсии является работа внешних сил, изменение термобарических условий нефти и связанные с ними физико-химические процессы перехода сложной системы в новое состояние (Ахметкалиев, 2010: 91), (Гурвич, 1994), (Панченко, 1990).

Материалы и методы. Приоритетной задачей при исследовании эмульсий является вопрос ее разрушения и отделения воды от нефти. Для этого необходимо изучение механизма образования эмульсии и регулирования ее устойчивости. Агрегатная устойчивость ВНЭ в значительной степени зависит от состояния «бронирующих» оболочек на поверхности капель пластовой воды. АСС препятствует слиянию и дальнейшей седиментации капель. Были проведены исследования влияния температуры, дозы деэмульгатора и времени обработки эмульсии на разрушение указанного АСС.

Результаты и обсуждения. Описание процесса было проведено с использованием коэффициента коагуляционно – седиментационной активности (Ахметкалиев, 2001: 4):

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{\varphi_{\text{вх}}}{\varphi_{\text{вх}}}, \quad (1)$$

где $\varphi_{\text{вх}}$, $\varphi_{\text{вх}}$ - начальная и конечная стадия обводненности нефти; t - время.

На основании полученных зависимостей коэффициент коагуляционно-седиментационной активности может быть представлен в следующем виде:

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{\varphi_{\text{вх}}}{\varphi_{\text{вх}}} = \Delta C^a \cdot \Delta T^b, \quad (2)$$

где ΔC , ΔT – превышение дозы деэмульгатора и температура от минимального необходимого значения, соответствующего началу деэмульсации нефти; a , b – показатели степени.

Из формулы (2) следует:

$$\frac{\varphi_{\text{вх}}}{\varphi_{\text{вх}}} = \exp(-\Delta C^a \cdot \Delta T^b \cdot t), \quad (3)$$

Последняя формула является математическим выражением связи между количеством отделившейся воды от нефти и расходом реагента, температу-

рой и временем обработки эмульсии. Кроме того, это выражение показывает, что названные параметры процесса являются в известных пределах взаимно компенсируемыми величинами. Влияние указанных параметров на процесс деэмульсации проявляется разным образом. Температура, доза реагента и время обработки эмульсии влияют на количество отделившейся воды, но влияние этой величины проявляется только на фоне действия первых двух параметров. Разрушение «бронирующих» оболочек капель влаги начинается только после превышения минимального необходимого значения дозы деэмульгатора и температуры, соответствующих началу деэмульсации нефти.

Особый интерес представляет рассмотрение дополнительных факторов разрушения эмульсий, действующих в трубчатом каплеобразователе в сравнении с термохимическим методом (Зедгинидзе, 1976). Преобразования ВНЭ, происходящие в трубчатых каплеобразователях, предназначены для разрушения «бронирующих» оболочек капель воды, их укрупнения и предварительного разделения эмульсии. Конструктивно трубчатые каплеобразователи выполнены из труб определенного диаметра и длины заданной конфигурации, на что разработчиками проекта получен патент (Ахметкалиев, 2008: 74). При гидродинамической обработке ВНЭ в трубчатых каплеобразователях в промысловых условиях, происходит уменьшение прочности защитной оболочки капелек воды и их разрушение за счет многократных соударений капелек между собой, действия сил вязкого трения на оболочку капли при движении в дисперсионной среде, турбулентных пульсациях скорости и соударениях со стенками трубопровода. Действие этих факторов усиливает термохимические процессы разрушения «бронирующей» оболочки и коэффициент коагуляционно-седиментационной активности может быть представлен в следующем виде:

$$K = \Delta C^a \cdot \Delta T^b \cdot R^c, R = A_i - A_0 \quad (4)$$

где A_i - работа внешних сил по турбулизации эмульсии; A_0 - работа внешних сил, соответствующая турбулентности потока, при которой начинается изменение параметров эмульсии; C – доза эмульгатора.

Увеличение коэффициент (K) может быть достигнуто за счет увеличения турбулентности потока и/или более продолжительной обработки эмульсии. Указанные величины (C , T , R) в определенных пределах являются взаимокompенсиремыми. Последнее положение может быть использовано при промысловой и заводской подготовке нефти.

Эффективность гидродинамической обработки ВНЭ и ее влияние на коэффициент (K) является неодинаковой для процессов обезвоживания и

обессоливания нефти. Это видно на примере обработки нефтяного месторождения Забуренье в каплеобразователе, проведенное в промышленных условиях, при дополнительном определении коэффициентов коагуляционно-седиментационной активности для обезвоживания K_1 и обессоливания K_2 , результаты приведены в таблице 1.

В опытах без каплеобразователя при дозе деэмульгатора 150 – 200 г/т достигается остаточное содержание воды 0,12-0,15 % и солей 630 – 680 г/т.

Таблица 1 – Результаты обезвоживания и обессоливания нефти

Доза деэмульгатора, г/т	50	100	150	200	250	300
Остаточное содержание воды, %	0,48	0,06	0,03	0,02	0,02	0,02
Коэффициент K_1 , 1/мин	0,022	0,031	0,034	0,036	0,036	0,036
Остаточное содержание солей, г/т	2465	518	252	211	168	119
Коэффициент K_2 , 1/мин	0,0074	0,014	0,017	0,018	0,019	0,020

Из результатов видно, что эффективное обессоливание нефти возможно, после определенной степени разрушенности защитной оболочки капель воды и ее интенсивном контакте и взаимодействии с нефтью.

Отделение воды от нефти реализуется в результате седиментации капель при отстое эмульсии. Скорость указанного процесса зависит от размера оседающих капель. Время разделения водонефтяной эмульсии (ВНЭ) значительно удлиняется за счет мелкодисперсной части. Возможны два варианта уменьшения числа мелких капель: коалесценции их между собой до некоторого необходимого размера или коалесценция, мелких капель с крупными (Ахметкалиев, 2010).

Изменение числа мелких капель n_k в результате этих процессов описывается формулами (5а, 5в) для этих случаев соответственно:

$$n_k = \frac{n_0}{1 + k_1 n_0 t \Theta} \quad (5a)$$

$$n_k = \frac{n_0 - k_2 t (n_0 + N) N}{1 + k_2 t (n_0 + N) \Theta} \quad (5b)$$

где n_0 – начальное количество мелких капель; N – число крупных капель; t – время; k_1 , k_2 коэффициенты коагуляционно-седиментационной активности для процесса коалесценции мелких капель между собой и мелких с крупными.

Сравнение формул 5а и 5в с учетом их коэффициентов показывает, что вероятность поглощения мелких капель крупными значительно больше первого варианта коалесценции капель.

Указанные процессы взаимодействия капель будут происходить при хаотическом движении капель в объеме ВНЭ при гидродинамической обработке (ГДО) системы.

Частота столкновений разноразмерных капель будет максимальной при равномерном распределении капель всех размеров в объеме ВНЭ.

Распределение капель в объеме ВНЭ определяется функцией распределения:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{E_t}\right) \quad (6)$$

где n , n_0 - концентрация капель с массой m на высоте h и $h = 0$; E_t - энергия турбулентных пульсаций; g - ускорение силы тяжести.

Равномерное распределение будет иметь место при ГДО эмульсии с высоким значением энергии турбулентных пульсаций. Слияния капель между собой будут происходить при их столкновениях, количество которых зависит от частоты Θ и коэффициента (k). Вероятность этого события определяется формулой:

$$\Theta' = \Theta \cdot k \quad (7)$$

Выводы. Таким образом, скорость отделения воды от нефти зависит от качества предварительной подготовки эмульсии, к которым относятся разрушенность адсорбционно-соляватного слоя капель воды, степень уменьшения мелкодисперсной части водонефтяной эмульсии, достижение оптимального размера капель воды для быстрой седиментации и их слияния на дне сборной емкости.

Коалесценция капель воды в водонефтяной эмульсии может происходить при гидродинамической обработке в процессе предварительной подготовки к отстою, в процессе седиментации капель в отстойнике, после седиментации в донной части указанного отстойника. Первые два случая отличаются между собой частотой столкновений в единицу времени и значениями коэффициента коагуляционно-седиментационной активности. Причем, в первом варианте указанные показатели имеют значительно большие значения и должны практически применяться для деэмульсации тяжелых и вязких нефтей.

Information about authors:

Nasibullin Baurzhan Muratovich – Senior Lecturer of the Department of Physical Chemistry, Catalysis and Oil Chemistry, Master, al-Farabi Kazakh National University, 050040, Almaty, al-Farabi ave 71, tel.: 87772049858, e-mail: baunur@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6216-2513>;

Akhmetkaliev Ryskhali Bakhtygereevich – Associate Professor of the Department of Technical Physics, Candidate of Technical Sciences, Almaty Institute of Energy and Communications named after G. Daukeeva, 050013, Almaty, st. Baitursynov, 126/1, arb-1977@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4787-937X>;

Orynbassar Raigul Orynbassarovna – Candidate of Chemical Sciences, Acting Associate Professor of the Department of Physical Chemistry, Catalysis and Oil Chemistry, al-Farabi Kazakh National University, 050040, Almaty, Kazakhstan, al-Farabi ave 71, tel.: 87011482879, e-mail: raihan_06_79@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6198-3018>;

Zhaksylyk Nazerke – Master student, al-Farabi Kazakh National University, 050040, Almaty, al-Farabi ave 71, tel.: 87074513431, e-mail: nazi_02@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0592-2763>.

ЛИТЕРАТУРА:

Ахметкалиев Р.Б. Коагуляция разнородных эмульсий //Известия НАН РК,серия химич. -2008.- №2.- С. 74 – 76.

Ахметкалиев Р.Б. Диагностика процесса разделения нефтяных дисперсных систем. // Известия НАН РК. -2010. - №12.- С.91-93. Импакт фактор РК 0,093.

Гурвич Л.М., Шерстнев Н.М. Многофункциональные композиции ПАВ в технологических операциях нефтедобычи. М., 1994. 250с.

Иродов И.Е. Электромагнетизм. Основные законы. М.: Бином, 2014.

Инновационный патент РК №24704, Способ обезвоживания и обессоливания нефти// Ахметкалиев Р.Б.Опубл.2012. Бюл.№4.

Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. -М.: Наука, 1976.- 390 с.

Котяхов Ф.И. Условия выноса воды и песка при эксплуатации нефтяных скважин. М.: Гостехиздат, 1966. 210с.

Надиров Н.К. Нефть и газ Казахстана. Алматы, 1995. 320 с.

Панченко Г.М., Цабек Л.К. Поведение эмульсий во внешнем электрическом поле -М.:Химия,- 1969.- С.190.

Савельев И.В. Курс общей физики. -М.: Наука, 1973.- т. 3. – 400с.

Селяков В.И., Кадет В.В. Перкаляционные модели процессов переноса в микронеоднородных средах. М. Недра, 1995 г.

Сьюмен Д., Эллис Р., Снайдер Р. Справочник по контролю и борьбе с пескопроявлением в скважинах. М.: Недра, 1986. 175с.

Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. -М.: Недра, 1978.- 272 с.

Халиулин Р.Ф., Дияров И.Н. «Исследование разрушения высоковязкой нефтяной эмульсии» // Нефтяное хозяйство. - 1990.- №5, С. 55-58.

Хисамутдинов Н.И., Телин А.Г., Тазиев М.З. Проблемы извлечения остаточной нефти физико-химическими методами. М., ВНИИОЭНГ, 2001,181с.

REFERENCES

- Akhmetkaliev R.B. "Diagnostics of the separation process of oil dispersed systems" // Industry of the Republic of Kazakhstan. - 2010. - No. 12. - P. 91-93.
- Akhmetkaliev R.B. Coagulation of dissimilar emulsions // Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, chemical series. -2008.- No. 2.- P. 74 - 76.
- Gurvich L.M., Sherstnev N.M. Multifunctional compositions of surfactants in technological operations of oil production. M., 1994. 250s.
- Irodov I.E. Electromagnetism. Basic laws. M.: Binom, 2014.
- Innovative patent of the Republic of Kazakhstan No. 24704, Method for dehydration and desalting of oil // Akhmetkaliev RB Publ. 2012. Bulletin No. 4
- Zedginidze I.G. Planning an experiment for the study of multicomponent systems. -M.: Nauka, 1976.- 390 p.
- Kotyakhov F.I. Conditions for the removal of water and sand during the operation of oil wells. M.: Gostekhizdat, 1966. 210s.
- Nadirov N.K. Oil and gas of Kazakhstan. Almaty, 1995. 320 p.
- Panchenko G.M., Tsabek L.K. Behavior of emulsions in an external electric field -M.:Chemistry, - 1969.- P.190.
- Saveliev I.V. Course of general physics. -M.: Nauka, 1973.- v. 3. - 400 p.
- Selyakov V.I., Cadet V.V. Percolation models of transport processes in microheterogeneous media. M. Nedra, 1995.
- Suman D., Ellis R., Snyder R. Handbook of well sand control and control. M.: Nedra, 1986. 175p.
- Khisamutdinov N.I., Telin A.G., Taziev M.Z. Problems of extraction of residual oil by physical and chemical methods. M., VNIIOENG, 2001, 181c.
- Khaliulin R.F., Diyarov I.N. "Investigation of the destruction of a high-viscosity oil emulsion" // Oil Industry. - 1990. - No. 5, pp. 55-58.
- V.P. Tronov Field preparation of oil. -M.: Nedra, 1978.- 272 p.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 451 (2022), 130-147

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.109>

УДК 541.13; 544.654.2

П.В. Панченко^{1*}, Д.С. Пузикова^{1,2}, Г.М. Хусурова¹, К.А. Леонтьева^{1,2}

¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»,
Алматы, Казахстан;

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан.
E-mail: p_p_97@mail.ru

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА
ТИТАНА**

Аннотация. В данной работе описывается способ электрохимического анодирования титана в водном растворе этиленгликоля/ NH_4F , который формирует активный слой массива TiO_2 , состоящий непосредственно из анатазной фазы с малым включением рутила. Была уменьшена коррозионная скорость ионов фтора, тем самым предотвращен процесс растворения TiO_2 , путем использования вязкого электролита (этиленгликоль) и повышения его кислотности до $\text{pH}=3,8$. Определены оптимальные параметры синтеза оксидного слоя TiO_2 : анодное окисление производилось при напряжении 30 В в течение 6 часов. По результатам сканирующей электронной микроскопии было выявлено покрытие поверхности титановой пластины нанотрубками TiO_2 диаметром до 100 нм и длиной около 2 мкм. Методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа определено, что образцы характеризуются стехиометрическим составом диоксида титана. Спектр комбинационного рассеяния света показал четко детектируемые пики, что указывает на кристаллическую природу синтезированного TiO_2 . Наблюдалось постепенное увеличение фототока при развертке потенциала из отрицательной области в положительную, достигнуты стабильные значения плотности фототока в пределах 150 мкА и величина квантовой эффективности в 5,014%. Значение фотопотенциала в рамках данного исследования было зарегистрировано в пределах 170 мВ, что обусловлено захватом фотодырок, приводящему к смещению потенциала

электрода $\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$ в катодную область, за счет наличия раствора 0,1 М Na_2SO_3 . Эти особенности делают данные анодные слои перспективными для применения в фотоэлектрохимических ячейках регенеративного типа.

Ключевые слова: тонкие полупроводниковые пленки, электрохимическое анодирование, диоксид титана, этиленгликоль, нанотрубки, фотоэлектрохимические ячейки, фотоэлектроды.

П.В. Панченко^{*}, Д.С. Пузикова^{1,2}, Г.М. Хусурова¹, К.А. Леонтьева^{1,2}

¹«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, Катализ және Электрохимия Институты» АҚ, Алматы, Қазақстан;

²Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан
E-mail: p_p_97@mail.ru

ТИТАН ДИОКСИДІН АЛУДЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСІ

Аннотация. Бұл жұмыста титанды этиленгликоль/ NH_4F сулы ерітіндісінде электрохимиялық анодизациялау әдісі сипатталған, ол анатаз және аз мөлшерде рутил фазалардан тұратын TiO_2 массивінің белсенді қабатын құрайды. Тұтқыр электролитті (этиленгликоль) қолдану және оның қышқылдығын $\text{pH}=3,8$ дейін жоғарылату арқылы фтор иондарының коррозия жылдамдығы төмендетілді, осылайша TiO_2 еруіне жол бермейді. TiO_2 оксиді қабатын синтездеудің оңтайлы параметрлері анықталды: анодты тотығу 30 В кернеуде 6 сағат бойы жүргізілді. Сканерлеу электронды микроскопияның нәтижелері бойынша титан пластинасының бетінің диаметрі 100 нм-ге дейінгі және ұзындығы шамамен 2 мкм-ге дейінгі TiO_2 нанотүтіктерімен жабыны анықталды. Энергетикалық дисперсиялық рентгендік флуоресценциялық талдау әдісін қолдана отырып, үлгілер титан диоксидінің стехиометриялық құрамымен сипатталатыны анықталды. Раман спектрі синтезделген TiO_2 қабықшалардың кристалдық табиғатын көрсететін анық көрінетін шыңдарды көрсетті. Потенциалды теріс аймақтан оң аймаққа жылжитқанда фототоктың біртіндеп артуы байқалды, фототок тығыздығының тұрақты мәндеріне 150 мкА шегінде қол жеткізілді және кванттық тиімділік 5,014% құрады. Осы зерттеу аясында фотопотенциалдың мәні 170 мВ шегінде тіркелді, бұл фототесіктердің түсірілуіне байланысты, 0,1 М Na_2SO_3 ерітіндісінде $\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$ электрод потенциалының катод аймағына ығысуына әкеліп соғады. Бұл мүмкіндіктер бұл анодтық қабаттарды регенеративті фотоэлектрохимиялық жасушаларда пайдалану үшін перспективалы етеді.

Түйін сөздер: жұқа жартылай өткізгіш қабықшалар, электрохимиялық

анодтау, титан диоксиді, этиленгликоль, нанотүтіктер, фотоэлектрохимиялық элементтер, фотоэлектродтар.

P.V. Panchenko^{1*}, D.S. Puzikova^{1,2}, G.M. Khusurova¹, X.A. Leontyeva^{1,2}

¹«D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC,
Almaty, Kazakhstan;

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: p_p_97@mail.ru

ELECTROCHEMICAL METHOD FOR OBTAINING TITANIUM DIOXIDE

Abstract. This paper describes a method for the electrochemical anodization of titanium in an aqueous solution of ethylene glycol/ NH_4F , which forms the active layer of a TiO_2 array, consisting directly of the anatase phase with a small inclusion of rutile. The corrosion rate of fluorine ions was reduced, thereby preventing the dissolution of TiO_2 , by using a viscous electrolyte (ethylene glycol) and increasing its acidity to $\text{pH}=3.8$. The optimal parameters for the synthesis of the TiO_2 oxide layer were determined: anodic oxidation was carried out at a voltage of 30 V for 6 hours. According to the results of scanning electron microscopy, a coating of the titanium plate surface with TiO_2 nanotubes up to 100 nm in diameter and about 2 μm in length was revealed. Using the method of energy dispersive X-ray fluorescence analysis, it was determined that the samples are characterized by the stoichiometric composition of titanium dioxide. The Raman spectrum showed clearly detectable peaks, indicating the crystalline nature of the synthesized TiO_2 . A gradual increase in the photocurrent was observed when the potential was swept from the negative to the positive region, stable values of the photocurrent density were achieved within 150 μA and the quantum efficiency was 5.014%. The value of the photopotential in the framework of this study was recorded within 170 mV, which is due to the capture of photoholes, leading to a shift in the potential of the TiO_2 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) electrode to the cathode region, due to the presence of a solution of 0.1 M Na_2SO_3 . These features make these anode layers promising for use in regenerative photoelectrochemical cells.

Key words. Thin semiconductor films, electrochemical anodizing, titanium dioxide, ethylene glycol, nanotubes, photoelectrochemical cells, photoelectrodes.

Введение. В настоящее время, в силу многочисленных применений диоксида титана TiO_2 , наблюдается рост количества всевозможных экспериментов и исследований, посвященных синтезу TiO_2 и изучению значи-

тельного числа параметров, обуславливающих его образование. Существует множество литературных данных по использованию диоксида титана, среди которых преобразование солнечного излучения, фотоэлектрохимическое расщепление воды, очистка воздуха и воды, медицинские приложения, а также изготовление конструктивных частей суперконденсаторов и датчиков газа (Park, 2011: 5; Wu, 2011: 5; Park, 2010: 5; Al-jawad, 2014: 5). Подобное широкое применение TiO_2 связано с его специфической полупроводниковой природой, так, например, анатаз является полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны порядка 3,2 эВ.

В последнее время большой интерес направлен на использование некоторых методов разработки наноструктур TiO_2 с характерными многообещающими свойствами. К наиболее часто применяемым методам синтеза наноструктур TiO_2 относятся золь-гель метод, гидротермальный синтез, напыление и электрохимическое анодирование титана (Abdennouri, 2013: 7; Gong, 2001: 3). Среди вышеуказанных методов синтеза высокоупорядоченных пористых пленок диоксида титана TiO_2 , на сегодняшний день, существенную эффективность показало анодирование титана (Gong, 2001: 3). На данный момент известно, что два морфологических типа TiO_2 возможно получить электрохимическим анодированием: плотные компактные пленки диоксида титана преимущественно синтезируют в безфтористых электролитах, в то время как во фторсодержащих электролитах происходит синтез пористых пленок (Zhang, 2014: 6). Можно выделить несколько параметров, таких как температура ванны анодирования, приложенный потенциал, время анодирования, состав электролита и содержание в нем воды, концентрация ионов фтора, влияющих на синтезированные анодированием пористые пленки TiO_2 (Gong, 2001: 3; Zhang, 2017: 11; Kulkarni, 2016: 5).

Из известных типов полупроводниковых нанообъектов наибольший интерес представляют нанотрубки TiO_2 , синтезированные электрохимическим анодированием титановой фольги, ввиду таких преимуществ, как высокая фотоэлектрохимическая стабильность, нетоксичность, химическая инертность, малая стоимость и большая площадь поверхности. Существенный ряд исследований, проведенных методом электрохимического анодирования, был направлен на изучение механизма формирования нанотрубчатых пленок TiO_2 . Таким образом, с целью выяснения некоторых аспектов в механизме формирования и роста нанотрубок TiO_2 , было представлено несколько теорий, базирующихся на растворении в электрическом поле (Paulose, 2006: 5) и локализованном подкислении на дне пор, увеличивающем химическое растворение (Jagoenworuluck, 2007: 5). Синтез нанотрубок TiO_2 в работе Раджа и др. (Raja, 2007: 7) производился при постоянном напряжении 20 В в течение 45 мин. в электролите, состоящем

из этиленгликоля с 0,2% NH_4F и разной концентрацией воды. Результаты данной работы показали, что необходимо 0,18 мас.% содержания воды для формирования массивов нанотрубок диоксида титана.

Ван и др (Tang, 2009: 6) сообщили, что для образования нанотрубок длиной 45 мкм (диаметр пор около 100 нм) были подобраны оптимальные параметры электрохимического анодирования и оценены влияния содержания воды, концентрации NH_4F , времени окисления и потенциала анодирования на длину нанотрубок. Как показала группа Ваенаса, на фазовые превращения и кристалличность анодированных нанотрубок TiO_2 оказывало воздействие время и температура прокаливания, а также скорость нагрева (Vaenas, 2013: 6). Табит и др выявили зависимость между присутствием в растворе нескольких электролитов и размерами массивов нанотрубок диоксида титана (Thabit, 2017: 6). Также Чернозем и др. (Chernozem, 2016: 116) изучили влияние потенциала анодирования и его длительности на данные структурные нанообъекты. Ими было показано, что с повышением длительности анодирования с 0,5 часов до 4 часов, наблюдается увеличение длины нанотрубок от 1410 нм до 6270 нм. В работе Sulka и др. (Sulka, 2013: 11) были изучены влияния напряжения анодирования и температуры электролита, составленного на базе этиленглицерина с 0,38 мас. % NH_4F и 1,79 мас. % воды. Результатом исследования группой Sun и др. было производство максимального количества водорода при протекании реакции фотоэлектрохимического расщепления воды в случае, когда электролит на основе этиленгликоля содержал 2 мас. % воды (Sun, 2017: 6). Сонг и др. исследовали зависимость между повышением содержания в растворе этиленгликоля и изменением геометрических параметров нанотрубок (Song, 2017: 3). Упомянутая группа добилась фотокаталитической эффективности в 95% при разложении родамина под воздействием излучения видимого спектра. Локман и др широко изучили процесс синтеза и свойства одномерных трубчатых массивов диоксида титана TiO_2 . В работе (Lockman, 2010: 5) показано, что в смеси 1 М Na_2SO_4 и 5 мас.% NH_4F с увеличением напряжения анодирования от 10 В до 25 В возрастает длина и диаметр нанотрубок; при этом для напряжений анодирования в 12 В, 15 В и 20 В отмечались показатели средних диаметров нанотрубок порядка 50 нм, 70 нм и 80 нм соответственно. Албу и др. сообщили, что геометрические характеристики нанотрубок TiO_2 существенно зависят от концентрации ионов фтора и приложенного потенциала анодирования (Albu, 2007: 2). В работе Кулкарни и др. (Kulkarni, 2016: 5) было исследовано влияние параметров анодирования на морфологию поверхности диоксида титана, а также изучен механизм преобразования нанопор в нанотрубки.

Следует отметить, что насчитывается небольшое число работ, посвя-

ценных электрохимическому анодированию титана в глицерине. Шриконтан и др. сообщили, что в глицерине, содержащем 6 мас.% этиленгликоля и 5 мас.% NH_4F , в диапазоне напряжений от 20 до 60 В, были получены однородные нанотрубки TiO_2 при напряжении менее 30 В. При увеличении напряжения свыше 50 В наблюдается тенденция к нерегулярности анодированного титана (Sreekantan, 2011). В работе (Zakir, 2020: 11) сообщалось о воздействии потенциала анодирования на морфологию нанотрубчатого диоксида титана, сформированного на поверхности чистого титана, а также исследовались его структурные, оптические, электрические и электрохимические свойства. Работа (Razzaboni, 2020: 4) была посвящена процедуре анодирования титана, заключающейся в использовании электролита на основе фосфорной кислоты и небольшого количества этиленгликоля. Были синтезированы иерархические слои TiO_2 с большой площадью поверхности, характеризующиеся высокой адгезией с титановой подложкой, за счет нахождения в среде с низкой температурой, порядка 100°C ; было показано, что полученные анодные слои являются частично кристаллическими уже в исходном состоянии, таким образом, не нуждаются в дополнительной термической обработке.

Рутил, анатаз и брукит три часто встречающихся аллотропа диоксида титана. Структурные особенности рутила и анатаза возможно описать посредством цепочек TiO_6 -октаэдров, в которых отдельно взятый ион Ti^{4+} окружен октаэдром из шести ионов кислорода. Для данных кристаллических структур характерны различные виды одномерных цепей и разная степень искажения октаэдров, так для рутиловой фазы характерно незначительное орторомбическое искажение октаэдра, а в анатазе наблюдается сильное искажение, вследствие чего его симметрия ниже орторомбической. Расстояния Ti-O в рутиле больше, чем в анатазе, тогда как расстояние Ti-Ti в рутиле меньше. Подобные отличия в кристаллических решетках обуславливают различия в структуре электронных зон полиморфных модификаций и наличие разных массовых плотностей. Помимо основных полиморфных модификаций TiO_2 , на основе рутила были получены две дополнительные разновидности высокого давления: $\text{TiO}_2(\text{II})$ со структурой PbO_2 и $\text{TiO}_2(\text{H})$ со структурой голландита (Chen, 2007: 68).

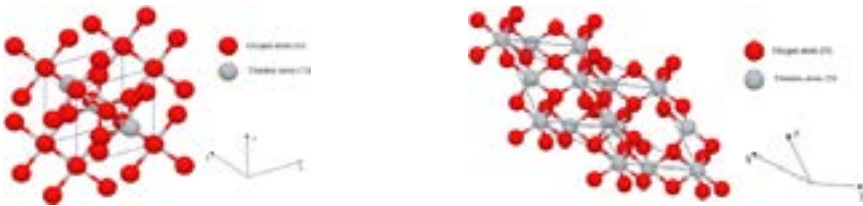


Рисунок 1 – Элементарные ячейки основных полиморфных модификаций TiO_2

Рутил представляет собой наиболее термодинамически стабильную фазу TiO_2 , при этом другие аллотропные модификации легко превращаются в рутиловую фазу при термическом отжиге (пороговая температура фазового превращения варьируется от 400°C до 1200°C в зависимости от внешних условий, примесных включений и размеров зерен). В беспримесном виде гидротермальным синтезом и сольвотермическим методом возможно синтезировать рутиловую фазу, принадлежащую к тетрагональной кристаллической системе (Basset, 2009: 49). Структура рутила состоит из шестикратно координированных атомов Ti со степенью окисления +4 и трехкратно координированных атомов O со степенью окисления -2, при этом каждый атом Ti образует связь с атомами кислорода, формируя искаженную октаэдрическую структуру.

Наличие низкого pH (<1,1) приводит к процессу зародышеобразования рутиловой фазы. В данных условиях в координационной сфере $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ происходит формирование из водного Ti^{IV} гексакоординированных октаэдрических мономеров с парой гидроксогрупп и 4 молекул воды. Для них возможен процесс олегомеризации в случае протекания реакций олирования: из координационной сферы атома Ti вытесняется одинарной гидроксосвязью Ti-OH лиганд воды, в результате данного удаления H_2O возникает мостик Ti-OH-Ti. Аналогичное воссоздание реакции олирования с сопредельными лигандами H_2O и OH^- приводит к образованию димеров с парой октаэдрических мономеров, имеющих общее ребро, где центр Ti связан двумя гидроксогруппами. Дополнительные мономеры образуют связи с прямыми цепями $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, что вызывает формирование в вершине Ti-октаэдров лигандов трехвалентного кислорода, расположенных между общим углом и парой общих ребер (Zhang, 2019) [27].

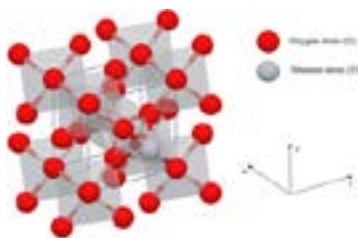


Рисунок 2 – Объемная структура рутила с выделенными октаэдрами TiO_6

Путем сольвотермического и гидротермального синтеза возможно получить наночастицы рутиловой фазы, представляющими собой игольчатые длинные кристаллы с гранями $\{110\}$ (Вае, 2009: 5).

В аспекте объемной энергии анатаз, относящийся к тетрагональной кристаллической системе, служит наименее стабильной термодинамической системой среди аллотропных форм TiO_2 . Тем не менее, анатазную форму

возможно синтезировать путем процесса зародышеобразования при более высоком рН, так в интервале рН 3,8-6,4 формируются частицы $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ и $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (Zhang, 2019). Отмечается возникновение кристаллической структуры анатаза, в случае последовательно протекающих реакций олекиции с указанными ранее соединениями, а также за счет наличия хелатирующих агентов, таких как ионы фторидов или сульфатов. Анатаз часто характеризуется октаэдрической формой с гранями $\{101\}$, в основном усеченными второстепенными гранями $\{001\}$.

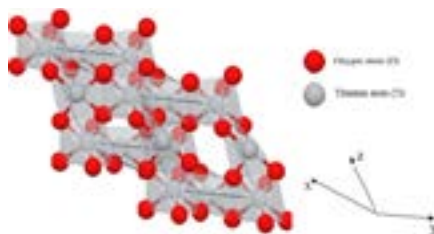


Рисунок 3 – Объемная структура анатаза с выделенными октаэдрами TiO_6

Материалы и основные методы. Методом анодирования были проведены эксперименты по получению пленок TiO_2 в водном растворе (90%-10% воды по объему), содержащем этиленгликоль +0,5, 1,0 и 1,5 мас% NH_4F , при приложенном напряжении в 30 В между титановой пластиной и платиновым катодом в течение 6 часов. Перед анодированием для устранения очевидных изъянов поверхности производилось механическое удаление загрязнений с титановых пластин абразивным материалом компании Mirrog 2000. Далее очищенные поверхности титановых пластин подвергали полированию в герметичном эксикаторе парами кислот 40% HF и 60% HNO_3 в течение 10 минут. Следующая стадия заключалась в промывке дистиллированной водой и сушке под струей воздуха. Подготовленные титановые подложки немедленно использовались с целью исключения загрязнения поверхности. Эксперименты по анодному окислению титана проводили в обычной двух-электродной ячейке, изготовленной из полистирола.

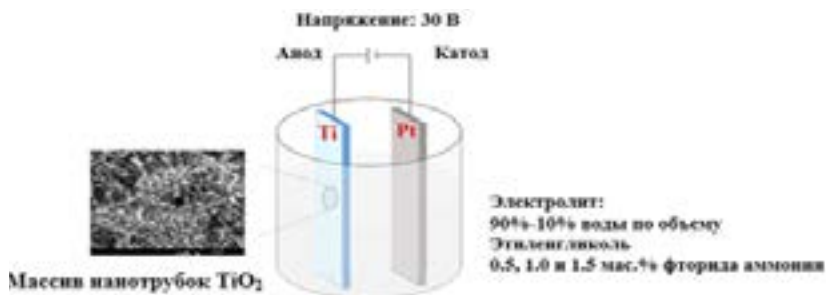
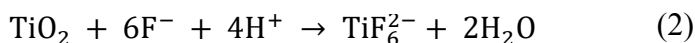
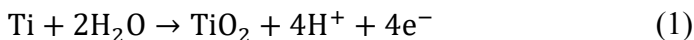


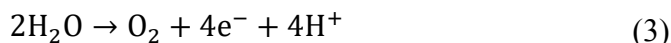
Рисунок 4 - Схематическое изображение электрохимической ячейки анодного окисления (Сао, 2021: 14)

После предварительной обработки в качестве анода использовали титановые пластины размеров 2-2,5 см² и платиновую ленту, с площадью поверхности большей чем у рабочего электрода. Использованы химические реактивы марки «чистые для анализа (ч.д.а)». Синтезированные пленки извлекались из раствора под напряжением, были промыты в приготовленном на момент эксперимента растворе 1М (NH₄)₂SO₄ с целью недопущения растворения массивов нанотрубок TiO₂ и удаления окклюзированных ионов. Последующим шагом был процесс сушки пленок в воздухе и дальнейший отжиг при 450 °С длительностью 1 час для увеличения адгезии между слоями TiO₂ с подложкой, удаления любых поверхностных примесей и превращения аморфного TiO₂ в нанокристаллический анатаз. Образцы, полученные в этиленгликоле, были обозначены как TiO₂(C₂H₆O₂).

В общем, основные реакции процесса анодирования возможно представить таким образом:



Реакции (3) и (4) описывает начальный процесс анодного окисления титановой пластины:



Формирование слоев TiO₂ происходит в силу отсутствия молекул H₂O за счет высокой вязкости этиленгликоля и дефицита H⁺. Таким образом, малый объем воды содействует образованию и развитию нанотрубчатых массивов. На начальной стадии анодирования, когда присутствует меньший объем H₂O, на поверхности титановой пластины образуется тонкий оксидный барьерный слой ввиду протекания анодного электрохимического окисления титана до TiO₂ благодаря взаимодействию ионов O²⁻ с катионами TiO²⁺ на поверхности металла (отмечается преобладание над химическим растворением растворения в электрическом поле вследствие большого влияния поля на слой TiO₂). Вся поверхность титановых пластин, полностью погруженных в водный раствор электролита, подвергается анодному окислению. Последующая стадия характеризуется появлением в оксидном слое мелких углублений и химическим растворением (локальным травлением) TiO₂ ионами фтора, обладающих высокой скоростью переноса в воде, с образованием устойчивого фторидного комплекса [TiF₆]²⁻. Данные углубления можно рассматривать как центры порообразования, которые

впоследствии модифицируются в глубокие крупные поры, однородно распределенные по поверхности слоя. Ввиду протекающих по (1) и (2) процессам, обусловленных перемещением барьерного оксидного слоя вглубь пор, наблюдается их рост.

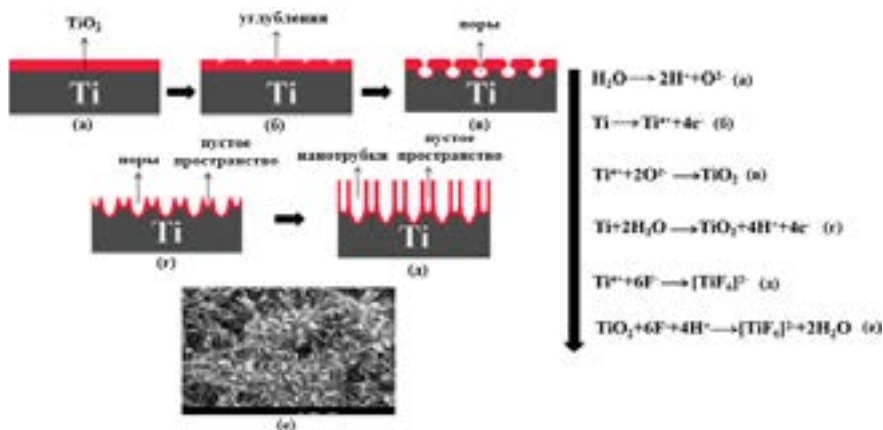


Рисунок 5 - Схематическая диаграмма модификации поверхности титановой пластины при постоянном потенциале анодного окисления: (а) образование оксидного барьерного слоя TiO_2 ; б – углубления, сформированные на слое TiO_2 ; (в) модификация углублений в поры; (г) рост пор и возникновение между ними пустого пространства; д) синтез массивов нанотрубок TiO_2 ; (е) СЭМ снимок полностью выращенных массивов нанотрубок TiO_2 . Формулы (а)–(е) характеризуют реакции, обуславливающие процесс анодного окисления. (Сао, 2021: 14)

Ионы Ti^{4+} растворяются в этиленгликоле и переходят к границе оксидный слой/этиленгликоль из объема титана. В дальнейшем наблюдается повышение длины пор за счет углубления вглубь титановой пластины оксидного слоя. В результате анодного окисления формируются углубления в пространстве между порами, в котором последующее растворение TiO_2 приводит к образованию впадин и модификации пор в нанотрубки. Увеличение количества воды имеет негативный характер в силу повышения коррозионной скорости ионов фтора, проникающих в массивы нанотрубок TiO_2 , тем самым вызывая их деградацию.

Основные результаты и анализ. Для морфологического анализа массивов нанотрубок TiO_2 , синтезированных на титановой подложке, использовали сканирующий электронный микроскоп марки JSM6610, JEOL, Япония.

СЭМ-изображение сверху и цифровой снимок образца, полученного в водном растворе этиленгликоля+фторида аммония в течение 6 часов при потенциале анодного окисления, представлены на рисунке 6.

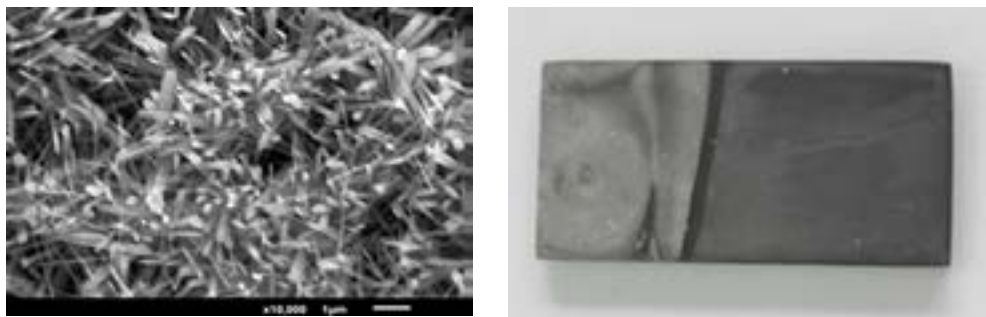


Рисунок 6 – СЭМ-изображение морфологии поверхности и цифровой снимок образца $\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$

По результатам СЭМ можно наблюдать хаотичное неравномерное покрытие поверхности титановой пластины нанотрубками TiO_2 диаметром до 100 нм и длиной около 2 мкм. Для полученных нанотрубок характерны закупоренные концы у основания подложки и полые на противоположном.

Для элементной характеристики синтезированных массивов нанотрубок был проведен энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ при ускоряющем напряжении 20 кВ, таблица 1.

Процентное содержание, полученное с помощью ЭДС спектра – Ti (32,99 ат. %) и O (67,01 ат. %) дают соотношение Ti/O около 0,5, что указывает на то, что структура образовавшегося оксида является стехиометрической.

Таблица 1 - Содержание титана и кислорода на поверхности оксидного слоя TiO_2 (результаты в ат.%)

Спектр	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Среднее
O	67,06	67,05	66,90	67,01
Ti	32,94	32,95	33,10	32,99

Массивы нанотрубок TiO_2 также были охарактеризованы методом рамановской спектроскопии (Solver Spectrum (NT-MDT, Россия) после термического отжига при 450°C .

Анализ результатов (рисунок 7) показывает четко детектируемые пики комбинационного рассеяния, что указывает на кристаллическую природу синтезированного TiO_2 . Полученный спектр показывает достаточно интенсивные полосы при 515 см^{-1} и 637 см^{-1} . Данные полосы соответствуют колебательным модам $A_{1g} + B_{1g}$ и E_g анатаза, соответственно. Колебательная мода $A_{1g} + B_{1g}$ соответствует симметричным и антисимметричным изгибным колебаниям связи Ti-O, а мода E_g характерна вибрации двойного растяжения Ti-O. Наблюдаемые полосы определяют анатаз как преобладающую фазу в структуре образцов $\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$. Однако пик около 426 см^{-1} указывает на присутствие рутиловой фазы. Эта мода сдвинута вправо

вследствие изменения размеров зерен и стехиометрических дефектов в структуре TiO_2 . Рефлекс при данном волновом числе соответствует колебательной моде E_g , соответствующей колебаниям двойного изгиба связи Ti-O.

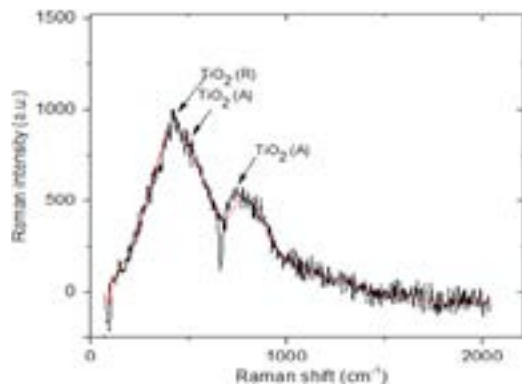


Рисунок 7 – Спектр комбинационного рассеяния анодированной титаной пластины в водном растворе этиленгликоля/ NH_4F

Измерения параметров фотоэлектрохимической ячейки (кварцевая кювета объемом 50 мл) проводили в растворе, содержащем 0,1 М Na_2SO_3 с помощью стандартной трехэлектродной системы, в которой электрохимическая поляризация производилась при использовании потенциостата Gill-AC. В качестве рабочего электрода использовали фотоанод TiO_2 , платина в качестве вспомогательного электрода и Ag/AgCl в качестве электрода сравнения. Все указанные электродные потенциалы указаны относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. В качестве источника света использовали синий светодиод с длиной волны 465 нм, работающего на расстоянии 10 см от кюветы-ячейки. Выявление временной зависимости потенциала рабочего электрода производилось в режиме темнота/освещение (off/on).

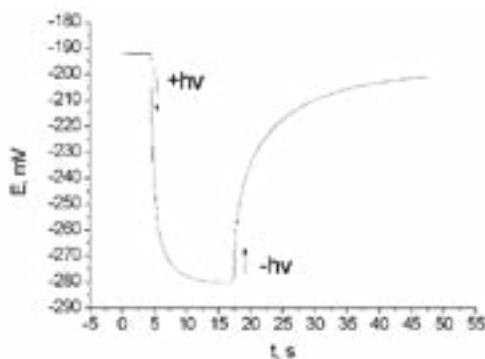


Рисунок 8 – Временная зависимость электродного потенциала

На рисунке 8 представлена временная зависимость потенциала рабочего электрода $\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$ при включении/выключении светодиодной подсветки с длиной волны 465 нм.

Когда падающий свет возбуждает свободные электроны и дырки вблизи поверхности TiO_2 -электрода, электроны и дырки отделяются от оксидного слоя как акцепторного слоя электронов. Электроны перемещаются через слой TiO_2 к катодному электроду на другой стороне (Pt-электрод) ячейки, где во время реакции восстановления воды генерировался газообразный водород. Дырки реагируют с агентом ($\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) в электролите, который может подавлять фотокоррозию сульфидных материалов. Таким образом, за счет наличия раствора 0,1 М Na_2SO_3 происходит захват фотодырок, приводящий к смещению потенциала электрода $\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$ в катодную область. Значение фотопотенциала в результате эксперимента достигло 170 мВ.

Фотополяризационные кривые рабочего электрода $\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$ изображены на рисунке 9. В результате построения фотополяризационных кривых регистрировался в режиме постоянного переключения ток как при освещении, так и в режиме «off» светодиодной подсветки. Можно наблюдать постепенное увеличение фототока при развертке потенциала из отрицательной области в положительную. Для электрода $\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$ величина плотности фототока составляла 150 мкА.

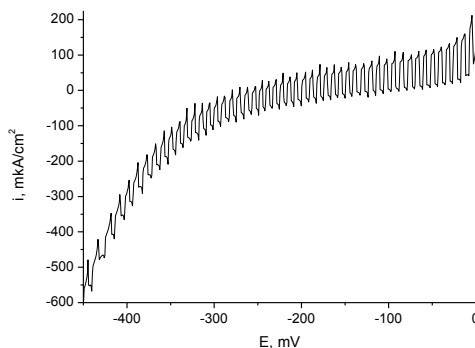


Рисунок 9 – Фотополяризационные кривые электрода $\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$ в режиме освещения «off/on»

Квантовая эффективность, на основании зафиксированной зависимости плотности фототока от потенциала электрода $\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$ при указанных выше условиях, достигла в рамках данной эксперимента величины 5,014%.

Заключение. В результате проведенного исследования разработан метод электрохимического анодирования титана в водном растворе этиленгликоля/фторид аммония, результатом которого является формирование активного слоя нанотрубчатого массива TiO_2 , состоящего по результатам рамановской спектроскопии непосредственно из анатазной фазы с малым включением

рутила. Была уменьшена коррозионная скорость ионов фтора, тем самым предотвращен процесс растворения TiO_2 , путем использования вязкого электролита (этиленгликоль) и повышения его кислотности до $\text{pH}=3,8$. Определены оптимальные параметры синтеза оксидного слоя TiO_2 .

По результатам сканирующей электронной микроскопии было обнаружено хаотичное неравномерное покрытие поверхности титановой пластины нанотрубками TiO_2 диаметром до 100 нм и длиной около 2 мкм. Методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа определено, что образцы характеризуются стехиометрическим составом диоксида титана. Достигнуты стабильные значения плотности фототока в пределах 150 мкА и величина квантовой эффективности в 5,014%.

Эти особенности делают эти анодные слои перспективными для применения в фотоэлектрохимических ячейках регенеративного типа.

Работа проведена в рамках программно-целевого финансирования НТП «Создание новых композиционных материалов с высокими эксплуатационными свойствами на основе редких и редкоземельных элементов» Комитета индустриального и инфраструктурного развития Республики Казахстан.

Information about authors:

Polina Vyacheslavovna Panchenko – Master of engineering, «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan; p_p_97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2002-1637>;

Darya Sergeevna Puzikova – PhD-student, «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Physics and Technology, Almaty, Kazakhstan, d.s.puzikova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5275-4769>;

Gulinur Marsovna Khusurova – Master of chemistry, «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan; gulinur_k@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8700-7472>;

Xeniya Aleksandrovna Leontyeva – PhD-student, «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Chemistry and Chemical Technology Almaty, Kazakhstan, leontyeva.xeniya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4740-1720>.

ЛИТЕРАТУРА

Abdennouri M., Elmoubarki R., Elmhammedi A., et al. Influence of tungsten on the anatase-rutile phase transition of solgel synthesized TiO_2 and on its activity in the photocatalytic degradation of pesticides // Journal of Materials and Environmental Science. - 2013. - V.4. - №6. - PP.953–960.

Albu S.P., Ghicov A., Macak J.M., Schmuki P. 250 μm long anodic TiO_2 nanotubes with

hexagonal self-ordering // *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. - 2007. - V.1. - №2. - PP.65–67.

Al-jawad S.M.H. Effect of doping on structural and electrical properties of titanium dioxide (TiO₂) thin films for gas sensor // *International Journal of Scientific & Engineering Research*. - 2014. - V.5. - №1. - PP.2171–2176.

Bae E., Ohno T. Exposed Crystal Surface-Controlled Rutile TiO₂ Nanorods Prepared by Hydrothermal Treatment in the Presence of Poly (Vinyl Pyrrolidone) // *Appl. Catal. B Environ*. - 2009. - V.91 - №3–4 - PP.634–639.

Basset J.-M., Baudouin A., Bayard F., Candy J.-P., Copret C., De Mallmann A., Godard G., Kuntz E., Lefebvre F., Lucas C., Norsic S., et al. Preparation of Single Site Catalysts on Oxides and Metals Prepared via Surface Organometallic Chemistry. In *Modern Surface Organometallic Chemistry*; Wiley. - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2009 - PP.23–72.

Cao W., Chen K., Xue D. Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays with Engineered Electrochemical Energy Storage Performances, *Materials*. - 2021. - V.14. - P.510.

Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications // *Chem Rev*. - 2007. - V.107 - №7. - PP.2891-959.

Chernozem R.V., Surmeneva M.A., Surmenev R.A. Influence of anodization time and voltage on the parameters of TiO₂ nanotubes // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng*. - 2016. - V.116. - PP.012025. DOI: 10.1088/1757- 899x/116/1/012025.

Gong D., Varghese O.K., Hu W., et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation // *Journal of Materials Research*. - 2001. - V.16. - №12. - PP.3331–3334.

Jaroenworoluck A., Regonini D., Bowen C.R., Stevens R., Allsopp D. Macro, micro and nanostructure of TiO₂ anodised films prepared in a fluorine-containing electrolyte // *Journal of Materials Science*. - 2007. - V.4. - №16. - PP.6729–6734.

Kulkarni M. Influence of anodization parameters on morphology of TiO₂ nanostructured surfaces // *Advanced Materials Letters*. - 2016. - V.7. - №1. - PP.23–28.

Lockman Z., Sreekantan S., Ismail S., Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J.L. Influence of anodisation voltage on the dimension of titania nanotubes // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2010. - V.503. - №2. - PP.359–364.

Park H.H., Kim K.S., Jeon W.Y., et al. Bioactive and electrochemical characterization of TiO₂ nanotubes on titanium via anodic oxidation // *Electrochimica Acta*. - 2010. - V.55. - №20. - PP.6109–6114.

Park H., Kim W.-R., Jeong H.-T., Lee J.-J., Kim H.-G., Choi W.-Y. Fabrication of dye-sensitized solar cells by transplanting highly ordered TiO₂ nanotube arrays // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. - 2011. - V. 95. - № 1. - PP.184–189.

Paulose M., Yoriya S., Prakasam H.E., et al. Anodic growth of highly ordered TiO₂ Nanotube arrays to 134 μm in length // *The Journal of Physical Chemistry*. - 2006. - V.110. - №33. - PP.16179–16184.

Raja K., Gandhi T., Misra M. Effect of water content of ethylene glycol as electrolyte for synthesis of ordered titania nanotubes // *Electrochem. Commun*. - 2007. - V.9. - PP.1069-1076. DOI: 10.1016/ j.elecom.2006.12.024.

Razzaboni L., Altomare M., Pedferri M., Diamanti M., Schmuki P. Hierarchical Anodic TiO₂ Nanostructures Formed in Ethylene Glycol/o-H₃PO₄ Electrolytes for Direct Photocatalysis // *ChemElectroChem*. - 2020. - V.7. - №13. - PP.2859–2863.

Song H., Cheng K., Guo H., Wang F., Wang J., Zhu N., et al. Effect of ethylene glycol concentration on the morphology and catalytic properties of TiO₂ nanotubes // *Catal. Commun*. - 2017. - V.97. - PP.23-26. DOI: 10.1016/j.catcom.2017.04.005.

Sulka G.D., Kapusta-Kołodziej J., Brzózka A., Jaskuła M. Anodic growth of TiO₂ nanopore arrays at various temperatures // *Electrochim. Acta.* - 2013. - V.104. - PP.526-535. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.121.

Sun Y., Zhao Q., Wang G., Yan, K. Influence of water content on the formation of TiO₂ nanotubes and photoelectrochemical hydrogen generation // *J. Alloys Compd.* - 2017. - V.711. - PP.514-520. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.03.007.

Sreekantan S., Saharudin K.A., Wei L.C. Formation of TiO₂ nanotubes via anodization and potential applications for photocatalysts, biomedical materials, and photoelectrochemical cell // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* - 2011. - V.21. - №1.

Thabit M., Liu H., Zhang J., Wang B. Fabrication of titanium dioxide nanotube photoelectrodes in different electrolyte mixtures and the impacts on their characteristics and photocatalytic abilities under visible light // *Pol. J. Chem. Technol.* - 2017. - V.19. - PP.34-40. DOI: 10.1515/pjct-2017-0005.

Vaenas N., Bidikoudi M., Stergiopoulos T., Likodimos V., Kontos A.G., Falaras P. Annealing effects on self-assembled TiO₂ nanotubes and their behavior as photoelectrodes in dye-sensitized solar cells // *Chem. Eng. J.* - 2013. - V.224. - PP.121-127. DOI: 10.1016/j.cej.2013.02.017.

Wan J., Yan X., Ding J., Wang M., Hu K. Selforganized highly ordered TiO₂ nanotubes in organic aqueous system // *Mater. Charact.* - 2009. - V.60. - PP.1534-1540. DOI: 10.1016/j.matchar.2009.09.002.

Wu H., Zhang Z. Photoelectrochemical water splitting and simultaneous photoelectrocatalytic degradation of organic pollutant on highly smooth and ordered TiO₂ nanotube arrays // *Journal of Solid State Chemistry.* - 2011. - V. 184. - № 12. - PP.3202–3207.

Zakir O., Idouhli R., Elyaagoubi M., Khadiri M., Aityoub A., Koumya Y., Rafqah S., Abouelfida A., Outzourhit A. Fabrication of TiO₂ Nanotube by Electrochemical Anodization: Toward Photocatalytic Application // *Journal of Nanomaterials.* - 2020. - V.2020. - P.11. <https://doi.org/10.1155/2020/4745726>.

Zhang S.-y., Yu D.L., Li D.D., et al. Forming process of anodic TiO₂ Nanotubes under a preformed compact surface layer // *Journal of The Electrochemical Society.* - 2014. - V.161. - №10. - PPE135–E141.

Zhang S., Zhang S., Xu P., Liang K. Effect of anodization parameters on the surface morphology and photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes // *International Journal of Electrochemical Science.* - 2017. - V.12. - №11. - PP.10714–10725.

Zhang J., Sun P., Jiang P., Guo Z., Liu W., Lu Q., Cao W. The Formation Mechanism of TiO₂ Polymorphs under Hydrothermal Conditions Based on the Structural Evolution of [Ti(OH)_h(H₂O)_{6-h}]_{4-h} Monomers // *J. Mater. Chem. C.* - 2019.

REFERENCES

Abdennouri M., Elmoubarki R., Elhammedi A., et al. (2013) Influence of tungsten on the anatase-rutile phase transition of solgel synthesized TiO₂ and on its activity in the photocatalytic degradation of pesticides, *Journal of Materials and Environmental Science*, 4(6):953–960 (in Eng).

Albu S.P., Ghicov A., Macak J.M, Schmuki P. (2007) 250 μm long anodic TiO₂ nanotubes with hexagonal self-ordering, *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 1(2):65–67 (in Eng).

Al-jawad S.M.H. (2014) Effect of doping on structural and electrical properties of titanium dioxide (TiO₂) thin films for gas sensor, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 5(1):2171–2176 (in Eng).

Bae E., Ohno T. (2009) Exposed Crystal Surface-Controlled Rutile TiO₂ Nanorods Prepared by Hydrothermal Treatment in the Presence of Poly(Vinyl Pyrrolidone), *Appl. Catal. B Environ.*, 91(3–4):634–639 (in Eng).

Basset J.-M., Baudouin A., Bayard F., Candy J.-P., Copret C., De Mallmann A., Godard G., Kuntz E., Lefebvre F., Lucas C., Norsic S., et al. (2009) Preparation of Single Site Catalysts on Oxides and Metals Prepared via Surface Organometallic Chemistry. In *Modern Surface Organometallic Chemistry*; Wiley. - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, P.23–72 (in Eng).

Cao W., Chen K., Xue D. (2021) Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays with Engineered Electrochemical Energy Storage Performances, *Materials*, 14:510.

Chen X., Mao S.S. (2007) Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chem Rev.*, 107(7):2891-959 (in Eng).

Chernozem R.V., Surmeneva M.A., Surmenev R.A. (2016) Influence of anodization time and voltage on the parameters of TiO₂ nanotubes, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 116:012025. DOI: 10.1088/1757- 899x/116/1/012025 (in Eng).

Gong D., Varghese O.K., Hu W., et al. (2001) Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *Journal of Materials Research*, 16(12):3331–3334 (in Eng).

Jaroenworarluck A., Regonini D., Bowen C.R., Stevens R., Allsopp D. (2007) Macro, micro and nanostructure of TiO₂ anodised films prepared in a fluorine-containing electrolyte, *Journal of Materials Science*, 4(16):6729–6734 (in Eng).

Kulkarni M. (2016) Influence of anodization parameters on morphology of TiO₂ nanostructured surfaces, *Advanced Materials Letters*, 7(1):23–28 (in Eng).

Lockman Z., Sreekantan S., Ismail S., Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J.L. (2010) Influence of anodisation voltage on the dimension of titania nanotubes, *Journal of Alloys and Compounds*, 503(2):359–364 (in Eng).

Park H.H., Kim K.S., Jeon W.Y., et al. (2010) Bioactive and electrochemical characterization of TiO₂ nanotubes on titanium via anodic oxidation, *Electrochimica Acta*, 55(20):6109–6114 (in Eng).

Park H., Kim W.-R., Jeong H.-T., Lee J.-J., Kim H.-G., Choi W.-Y. (2011) Fabrication of dye-sensitized solar cells by transplanting highly ordered TiO₂ nanotube arrays, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95(1):184–189 (in Eng).

Paulose M., Yoriya S., Prakasham H.E., et al. (2006) Anodic growth of highly ordered TiO₂ Nanotube arrays to 134 μm in length, *The Journal of Physical Chemistry*, 110(33):16179–16184 (in Eng).

Raja K., Gandhi T., Misra M. (2007) Effect of water content of ethylene glycol as electrolyte for synthesis of ordered titania nanotubes, *Electrochem. Commun.*, 9:1069-1076. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.12.024 (in Eng).

Razzaboni L., Altomare M., Pedferri M., Diamanti M., Schmuki P. (2020) Hierarchical Anodic TiO₂ Nanostructures Formed in Ethylene Glycol/o-H₃PO₄ Electrolytes for Direct Photocatalysis, *ChemElectroChem*, 7(13):2859–2863 (in Eng).

Song H., Cheng K., Guo H., Wang F., Wang J., Zhu N., et al. (2017) Effect of ethylene glycol concentration on the morphology and catalytic properties of TiO₂ nanotubes, *Catal. Commun.*, 97:23-26. DOI: 10.1016/j.catcom.2017.04.005 (in Eng).

Sulka G.D., Kapusta-Kołodziej J., Brzózka A., Jaskuła M. (2013) Anodic growth of TiO₂ nanopore arrays at various temperatures, *Electrochim. Acta*, 104:526-535. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.121 (in Eng).

Sun Y., Zhao Q., Wang G., Yan, K. (2017) Influence of water content on the formation of TiO₂

nanotubes and photoelectrochemical hydrogen generation, *J. Alloys Compd.*, 711:514-520. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.03.007 (in Eng).

Sreekantan S., Saharudin K.A., Wei L.C. (2011) Formation of TiO₂ nanotubes via anodization and potential applications for photocatalysts, biomedical materials, and photoelectrochemical cell, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 21(1) (in Eng).

Tang Y.X., Tao J., Zhang Y.Y., Wu T., Tao H.J., Zhu Y.R. (2009) Preparation of TiO₂ nanotube on glass by anodization of Ti films at room temperature, *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, 19(1):192–198 (in Eng).

Thabit M., Liu H., Zhang J., Wang B. (2017) Fabrication of titanium dioxide nanotube photoelectrodes in different electrolyte mixtures and the impacts on their characteristics and photocatalytic abilities under visible light, *Pol. J. Chem. Technol.*, 19:34-40. DOI: 10.1515/pjct-2017-0005 (in Eng).

Vaenas N., Bidikoudi M., Stergiopoulos T., Likodimos V., Kontos A.G., Falaras P. (2013) Annealing effects on self-assembled TiO₂ nanotubes and their behavior as photoelectrodes in dye-sensitized solar cells, *Chem. Eng. J.*, 224:121-127. DOI: 10.1016/j.cej.2013.02.017 (in Eng).

Wu H., Zhang Z. (2011) Photoelectrochemical water splitting and simultaneous photoelectrocatalytic degradation of organic pollutant on highly smooth and ordered TiO₂ nanotube arrays, *Journal of Solid State Chemistry*, 184(12):3202–3207 (in Eng).

Zakir O., Idouhli R., Elyaaagoubi M., Khadiri M., Aityoub A., Koumya Y., Rafqah S., Abouelfida A., Outzourhit A. (2020) Fabrication of TiO₂ Nanotube by Electrochemical Anodization: Toward Photocatalytic Application, *Journal of Nanomaterials*, 2020:11. DOI: 10.1155/2020/4745726 (in Eng).

Zhang S.-y., Yu D.L., Li D.D., et al. (2014) Forming process of anodic TiO₂ Nanotubes under a preformed compact surface layer, *Journal of The Electrochemical Society*, 161(10): E135–E141 (in Eng).

Zhang S., Zhang S., Xu P., Liang K. (2017) Effect of anodization parameters on the surface morphology and photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes, *International Journal of Electrochemical Science*, 12(11):10714–10725 (in Eng).

Zhang J., Sun P., Jiang P., Guo Z., Liu W., Lu Q., Cao W. (2019) The Formation Mechanism of TiO₂ Polymorphs under Hydrothermal Conditions Based on the Structural Evolution of [Ti(OH)_h(H₂O)_{6-h}]_{4-h} Monomers, *J. Mater. Chem. C.*, 7:5764-5771.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 451 (2022), 148-158

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.110>

УДК 544.478

N.Zh. Totenova¹, B.K. Massalimova^{1*}, V.A. Sadykov², G.K Matniyazova¹

¹Taraz Regional University named after M.Kh. Dulaty, Taraz, Kazakhstan;

²Federal Research Center Institute of Catalysis named after G.K. Boreskov,
Novosibirsk, Russia.

E-mail: massalimova15@mail.ru

**SYNTHESIS AND STUDY OF STRUCTURAL, TEXTURAL AND
MORPHOLOGICAL FEATURES OF CATALYSTS FOR STEAM
REFORMING OF ETHANOLBASED ON PEROVSKITE -LIKE
FERRITES**

Abstract. Oxides of the perovskite structure have been known for a long time and are widely used in catalysis due to a unique set of physicochemical properties. Nowadays, there are a large number of perovskite-type oxide compounds, which have a wide range of applications including catalysis in many reactions due to their nanostructure, hypersensitivity and stability in real operation conditions

In this study, influence of the preparation methods on the structural, textural and morphological properties of the catalyst's precursors have been investigated. Perovskites $\text{LnFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (Ln= Pr, La) were synthesized by the methods of Pechini (polymerized precursors method) and sol-gel method using mesoporous silica KIT-6 as a template. The prepared catalysts precursors were characterized by N_2 adsorption/desorption isotherms (BET), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) techniques. The N_2 adsorption/desorption isotherms results showed that perovskites prepared by the sol-gel method have a maximum specific surface areas compared with catalysts synthesized by the Pechini method. XRD patterns of catalysts confirmed that $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ catalysts have a perovskite structure with a small admixture of PrO_2 phase, while diffraction patterns of two $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ samples correspond to the perovskite orthorhombic structure. HR TEM results for samples prepared

by Pechini method showed spatially uniform cations distribution in the particles which is typical for perovskites prepared via this route. In samples obtained by sol-gel method, a high concentration of silica was detected, which may affect their catalytic properties.

Key words: perovskite, bulk catalyst, biomass, Pechini method, sol-gel method.

Н.Ж. Төтенова¹, Б.К. Масалимова^{1*}, В.А. Садыков², Г.К. Матниязова¹

¹М.Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз, Қазақстан;

²Боресков атындағы Катализ институтының федералдық зерттеу орталығы, Новосибирск Ресей.

E-mail: massalimova15@mail.ru

ЭТАНОЛДЫҢ БУ АЙНАЛЫМЫНА ҚАЖЕТТІ ПЕРОВСКИТ ҚҰРЫЛЫМДЫ ФЕРРИТТЕР НЕГІЗІНДЕГІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ, ТЕКСТУРАЛЫҚ, МОРФОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Перовскит құрылымды оксидтер бұрыннан белгілі және физика-химиялық қасиеттерінің ерекше жиынтығына байланысты катализде кеңінен қолданылады. Қазіргі таңда, перовскит типті оксидтер қосылыстарының саны көп болғандықтан, олардың қолданылу аясы кең, физико-химиялық қасиеттеріне және нанокұрылымды, сезімталдығының жоғарылығына, тұрақтылығының ұзақтығы сияқты қабілеттеріне байланысты көптеген реакцияларда катализатор ретінде кеңінен қолданылады.

Бұл жұмыста перовскит тәрізді ферриттерге негізделген катализаторлардың құрылымдық, текстуралық және морфологиялық қасиеттеріне синтездеу әдістерінің әсері зерттелді. Жалпы формуласы $\text{LnFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{La}$) болатын Пекини (полимерленген прекурсорлар әдісі) және темплат ретінде КІТ-6 мезопорлы кремнеземді қолдана отырып золь-гель әдістерімен синтезделді. Катализаторлар N_2 изотермиялық адсорбция/десорбция изотермалары (БЭТ), рентген фазалық РФА және трансмиссиялық электронды микроскоп (ТЭМ) әдістерімен зерттелді. Зерттеу нәтижелері золь-гель әдісімен алынған перовскиттердің Пекини әдісімен синтезделген катализаторлармен салыстырғанда меншіктік бетінің жоғары болатынын көрсетті. $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ катализатор үлгілерінің диффрактограммасында PrO_2 фазасының аз қоспасы бар, перовскит құрылымды екенін растады, ал $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ құрамды екі үлгінің дифракциялық үлгісі перовскиттің орторомбиялық құрылымына сәйкес келеді. ПЭМ нәтижелері Пекини әдісімен алынған үлгілерде перовскиттердің катиондық құрамы кеңіс-

тіктік біртекті таралғаның көрсетті, бұл Пекини әдісімен алған перовскиттерге тән. золь-гел әдісімен алынған үлгілерде кремнеземнің жоғары концентрациясы анықталды, бұл Pr құрамындағы перовскиттердің каталикалық қасиеттеріне әсер етуі мүмкін.

Түйін сөздер: Перовскит, массивті катализатор, биомасса, Пекини әдісі, Золь-гел әдісі.

Н.Ж. Тотенова¹, Б.К. Масалимова^{1*}, В.А. Садыков², Г.К. Матниязова¹

¹Таразский региональный университет им. М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан;

²Федеральный исследовательский центр Институт катализа

им. А.А. Борескова, Новосибирск, Россия.

E-mail: massalimova15@mail.ru

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ТЕКСТУРНЫХ, МОРФОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФЕРРИТОВ ДЛЯ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА ЭТАНОЛА

Аннотация. Оксиды перовскитовой структуры известны давно и широко используются в катализе благодаря уникальному набору физико-химических свойств. В настоящее время, поскольку существует большое количество соединений оксидов перовскитового типа, они имеют широкий спектр применения, широко используются в качестве катализаторов во многих реакциях из-за их физико-химических свойств и наноструктурированных, повышенной чувствительности, таких способностей, как длительность стабильности.

В данной работе исследовано влияние способов приготовления наноструктурно-текстурные и морфологические свойства предшественников катализатора. Перовскиты с общей формулой $\text{LnFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{La}$) были синтезированы методами Пекини (метод полимеризованных прекурсоров) и золь-гель методом с использованием мезопористого кремнезема KIT-6 в качестве темплата. Приготовленные предшественники катализаторов были охарактеризованы методами изотерм адсорбции/десорбции N_2 (БЭТ), рентгеновской дифракцией (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Результаты изотерм адсорбции/десорбции N_2 показали, что перовскиты, полученные золь-гель методом, имеют максимальную удельную поверхность по сравнению с катализаторами, синтезированными методом Пекини. Дифрактограммы катализаторов подтвердили, что катализаторы $\text{PrFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ имеют перовскитную структуру с небольшой примесью фазы PrO_2 для Pr содержащих образцов, а дифрактограмма двух

образцов состава $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ соответствует орторомбической структуре перовскита. Результаты ПЭМ ВР с элементным анализом для образцов, приготовленных методом Пекини, показали, что их катионный состав пространственно однороден, что типично для перовскитов, синтезированных данным методом. В образцах, полученных золь-гель методом, обнаружена высокая концентрация кремнезема, что может влиять на каталитические свойства перовскитов.

Ключевые слова: Перовскит, массивный катализатор, биомасса, метод Пекини, золь-гель метод.

Introduction. Nowadays, energy crisis and environmental problems are two difficult problems in current world. Hydrogen energy attracts much attention because it is a clean, abundantly available and high energy content source. (S. Ogo, 2020 a: 199) Hydrogen can be produced from different resources, such as natural gas, coal, methane, and so on. Among the sources, ethanol is a good candidate for several reasons (Atta, 2016 a: 108): easily stored, safely handled, non-toxic, renewable and easily steam reformed into hydrogen-rich mixture. The active catalysts for ethanol steam reforming (ESR) are usually based on supported noble (Pt, Ru, Rh, Pd) [(González, 2013: 38.; Huang, 2018).] and transition metals (Ni, Co) (Phung L., 2015: 77.; Menegazzo, 2017). The main problem of ESR, especially in the case of Ni-containing catalysts, is their coking leading to deactivation (Alejandra, 2019: 8). The use of perovskite-like oxides ABO_3 as catalysts is an attractive approach to minimize the coke deposition on catalysts. Oxides, such as perovskite, include many mixed oxides in which metal cations satisfying the conditions of electron neutralization (total charge +6) and certain stereo ratios can be used as A and B cations.

“A” cations usually have ionic radii close to that of oxygen and can be rare (La, Pr, Sm, Ce), alkaline earth (Ca, Mg, Ba, Sr) or alkaline (Na, K) metals. Cations in the “B” position should have a much smaller ionic radius, and in this case many transition metals (Naurzkulova, 2021: 19) (Fe, Ni, Co, Cu, Ti, Cr, Ru, Mn, etc.) can be used. Bulk catalysts based on Ni-doped ferrites of rare-earth metals of the perovskite structure provide a high activity and coking stability in reactions of biomass conversion into synthesis gas (Sadykov, 2013: 2; Royer, 2014).

Thus, in our work we have synthesized catalysts based on perovskite-like ferrites for ESR and studied influence of the preparation methods and the chemical composition on the structural, textural and morphology features (Taran, 2013: 26).

Research materials and methods. Catalysts preparation. Perovskites with the general formula $\text{LnFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (Ln = Pr, La) were synthesized by the polymerized precursors method (Pechini) and sol-gel method using mesoporous silica KIT-6 as a template.

The Pechinimethod (Patent 3 330 697, 1967) was performed using metal (Me) nitrates, citric acid (CA), ethylene glycol (EG) and ethylenediamine (ED) as reagents. The actual molar masses of nitrates were determined by thermal analysis. Ethylene glycol and citric acid were used as complexing agents. The reagents were used in molar ratios CA:EG:Σv (metals) = 3,75:11,25:1. Citric acid was dissolved in ethylene glycol with intensive stirring and weak heating (60-80°C). With intensive stirring, the required amount of metal nitrate crystal hydrates was added to the solution cooled to room temperature. They were kept stirring for the required time (~ 2 hours) until they entered a state of complete homogenization. The resulting mixture was evaporated under stirring until a thick polymer was obtained, heated in a muffle furnace to a temperature of 700 or 900 ° C for 5 hours.

In the procedures of perovskites preparation by the sol-gel method (Livage, 1998: 41) 6 g of mesoporous silicon oxide KIT-6 (Tuysuz, 2009: 109) was dispersed in 60 ml of distilled water during 1 hour. In a separate bowl, 23.5 g of citric acid with 40 ml of ethanol at a temperature of 60°C was stirred until dissolved. Then necessary amount of crystalline metal salts were added and stirred until dissolved. Then two liquids were mixed and continuously stirred at 75°C until a thick gel was formed. The ready gel was dried at a temperature of 90°C for 12 hours and the solid substance was crushed. After grinding, the resulting powder was heated to 500°C for 2 hours, and then heated at 700°C for 4 hours. Then, the main amount of KIT-6 silica was removed from the sample by dissolving it in 500 ml of 7% NaOH solution at 75°C for 15 min. Then the sample was filtered, washed on a paper filter with 8 L of distilled water at a temperature of 80°C, and dried at 90°C for 30 minutes under an infrared lamp.

Characterization of the catalysts. The specific pore volume of all samples was determined by the Brunauer-Emmet-Teller (BET) method using an automated volumetric Sorbi-M adsorption unit.

Diffraction patterns were obtained using a Bruker Advance D8 diffractometer with CuK α radiation (1.5418 Å). Scanning was performed in the range of angles 10⁰-85⁰ (2 θ) with a scanning step of 0.05⁰ (2 θ). The diffractograms were processed using the EVA program included in the diffractometer software package identification of the obtained phases and quantitative calculations were received using the ICDD radiographic data file.

High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of as-prepared samples were obtained with a JEM-2200FS transmission electron microscope (JEOL Ltd., Japan, acceleration voltage 200 kV, lattice resolution 1 Å) equipped with a Cs-corrector and an EDX spectrometer (JEOL Ltd., Japan). The minimum spot diameter for the step-by-

step line or mapping elemental EDX analysis was ~1 nm with a step of about 1.5 nm. Identification of the obtained phases and quantitative calculations were done using the ICDD database

Results. Textural and structural features. To analyze the composition and structure of synthesized perovskite catalysts and prepare samples for physico-chemical researches, samples were placed in a mold on a CARVER laboratory press and brought into the pellet form.

The true and bulk density of the received pellets was measured. The true density was calculated according to the formulas $\rho = \frac{m}{V}$ and the bulk density according to the formulas:

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{water}}$$

where ρ - bulk density of samples; m - mass of; m_{water} - mass of water.

All samples in the form of pellets were measured at a catalyst fraction of 0.25-0.5 mm.

Table 1. Specific surface area and bulk, true density of samples

Name	Synthesis method	S_{sp} , m ² /g	ρ_{bul} , g/cm ³	ρ_{tru} , g/cm ³
PrFe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	Pechini	11	1.482	6.31
LaFe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	Pechini	18	1.631	6.208
PrFe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	Sol-gel	109	1.304	4.720
LaFe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	Sol-gel	114.5	1.316	5.677

From the results presented in the Table 1, it can be seen that the perovskite-containing catalyst LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃ prepared by the sol-gel method showed a maximum specific surface area of 114.5 m²/g. The catalysts of the perovskite structure synthesized by the Pechini method have much lower specific surface areas 11 m²/g and 18 m²/g, which is typical for bulk perovskites of a variety of compositions [10].

The XRD patterns of samples are shown in Figure 1.

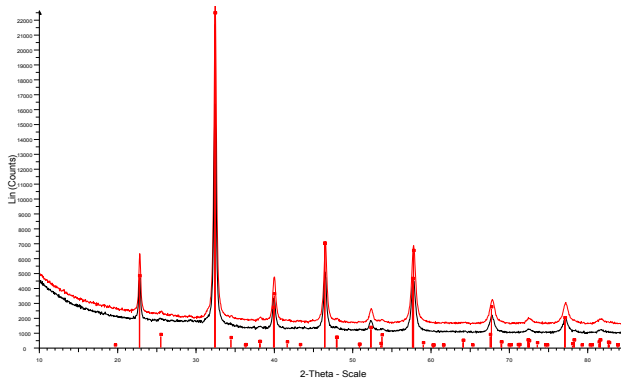


Figure 1. Diffraction patterns of LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃ samples. Black line-sol sol-gel method, red line -Pechini method

The diffraction pattern of both $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ samples corresponds to the perovskite orthorhombic Pnma structure [PDF 01-088-0639]. In Figure 1, the phase is marked with a bar diagram. The sample is single-phase, no extraneous phases have been identified.

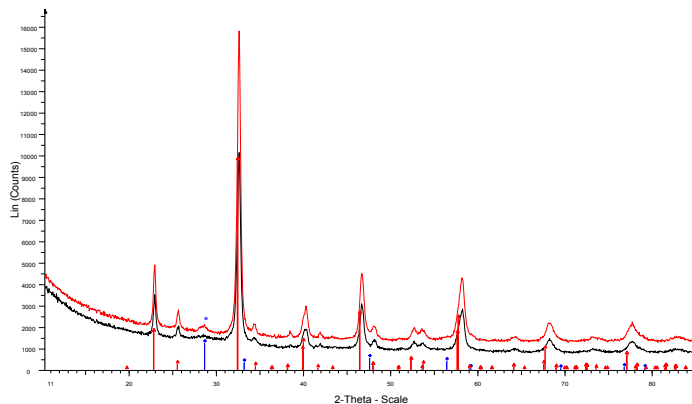


Figure 2. Diffraction patterns of $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ samples. Black line-sol-gel method, red line - Pechini method., blue stroke - PrO_2

In the patterns of $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ samples, in addition to the main orthorhombic (Pnma) perovskite phase of $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, a blurred reflex of 28.4° 2θ is observed, corresponding to the strongest reflex of the cubic phase $\text{PrO}_{2-\delta}$ (F_{m-3m}) [PDF 03-065-0325]. The parameters of crystal lattices of perovskite phases and praseodymium oxide were refined for the studied samples. The sizes of coherent scattering regions (D) are calculated (Table 2).

Table 2. Parameters of crystal lattices of perovskite phases (a, b, c, Å), praseodymium oxide (a, Å) and coherent scattering regions dimensions (nm).

Samples	Synthesis method	a, Å	b, Å	c, Å	D, nm	a, Å $\text{PrO}_{2-\delta}$	D, nm $\text{PrO}_{2-\delta}$
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	sol-gel	5.511(1)	7.810(3)	5.541(4)	48.3	-	-
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	Pechini	5.510(0)	7.805(8)	5.541(4)	48.9	-	-
$\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	sol-gel	5.539(2)	7.759(1)	5.473(8)	49.7	5.39	11.5
$\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	Pechini	5.538(7)	7.758(3)	5.475(3)	47.4	5.42	8.5

HR TEM for samples prepared by Pechini route. As follows from Fig. 3 for both samples primary particles with sizes ~ 50 nm are rather well crystallized and stacked into aggregates which agrees with XRD data. Contrast variation observed in nanoparticles is due to strains or some local variation of the oxygen content in the lattice. According to the EDX data in Table 3 the cationic composition of perovskites is spatially uniform which is typical for perovskites prepared by Pechini route.

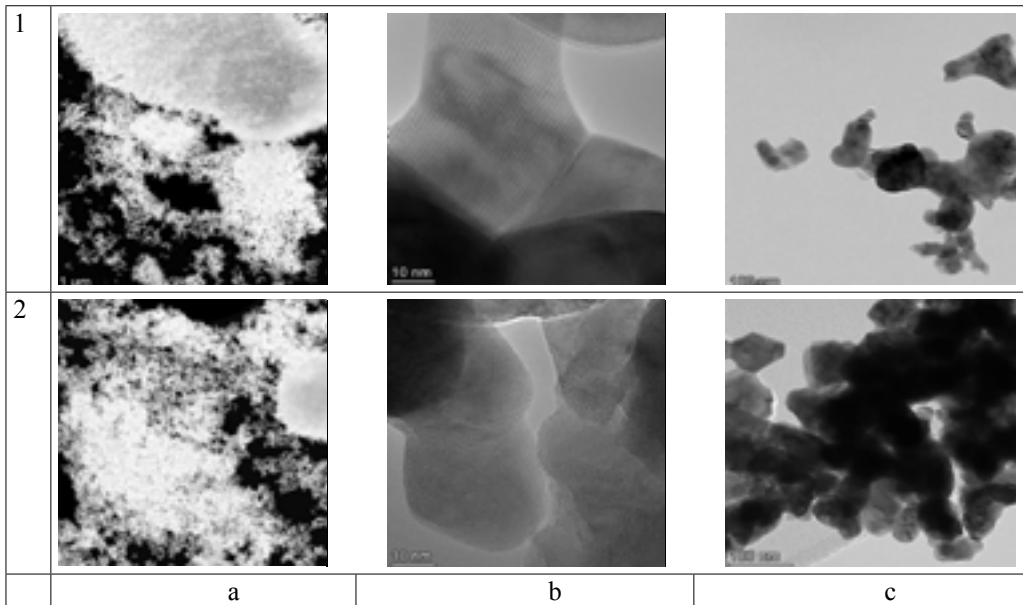


Figure 3. HRTEM (a, b) and STEM (b) images of $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (a,b,c) and $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (a,b,c) sample prepared by Pechini route.

Table 3. EDX analysis of the spatial variation of the elemental compositions of $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ and $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ samples prepared by Pechini route. 1-5 – numbers of analysis zones.

Element	Atomic%				
	$\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$				
	1	2	3	4	5
Fe	38.61	39.43	38.57	40.02	40.46
Ni	17.88	17.93	18.51	17.55	17.27
La	43.5	42.64	42.92	42.42	42.27
$\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$					
Fe	36.5	36.29	36.46	36.6	35.82
Ni	15.79	16.12	16.26	16.29	17.15
Pr	47.46	47.59	47.28	47.11	47.03

HR TEM for samples prepared by sol-gel route with template. For these samples the structure of the primary particles is apparently much more disordered (Figs. 4(1b) and 4(2b)). They are stacked into aggregates of different size and porosity (Figs. 4 (1,2) (a,b)). As follows from EDX data (Table 4) spatial variation of elements concentrations is very strong, including remaining Si cations not removed by alkaline etching. Silica concentration is the highest for Pr-containing perovskite. Apparently, these features could affect catalytic properties of perovskites, so alkaline etching procedure is to be further optimized.

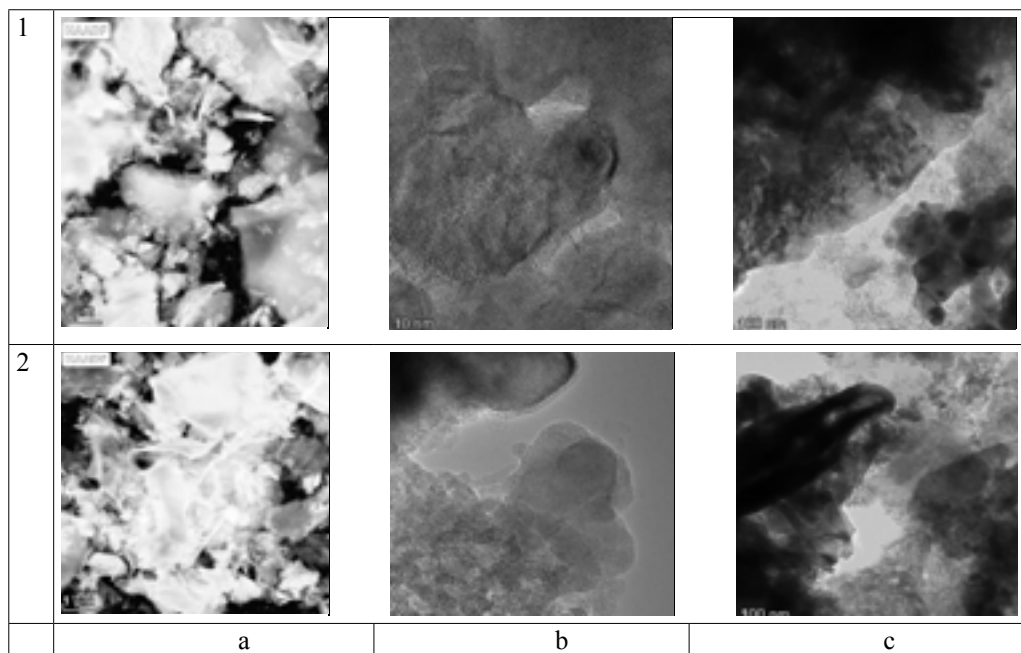


Figure 4. STEM (a) and HRTEM (b, c) images of $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1(a.b.c) and $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 2(a.b.c) samples prepared by sol-gel route with KIT-6 template.

Table 4. EDX analysis of the spatial variation of the elemental compositions of $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ and $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ samples prepared by sol-gel route with KIT-6 template. 1-4 –numbers of analysis zones.

Element	Atomic%			
	$\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$			
	1	2	3	4
Si	6.47	15.75	3.24	15.75
Fe	37.37	32.66	37.81	32.66
Ni	15.92	14.27	16.07	14.27
La	40.24	37.32	42.88	37.32
$\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$				
Si	12.59	10.39	29.54	25.77
Fe	31.42	32.7	29.45	27.7
Ni	12.41	12.6	9.17	11.16
Pr	43.58	44.32	31.84	35.38

Conclusion. Perovskite catalysts precursors were synthesized by the method of Pechini and sol-gel method using mesoporous silica KIT-6 as a template. The influence of the chemical composition and synthesis methods on the structural, textural and morphological properties of catalysts were studied by X-ray diffraction, Brunauer-Emmett-Teller (BET), HR TEM methods.

Perovskites $\text{LnFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (Ln= Pr, La) obtained by sol-gel method presented a higherspecific surface areathan Pechinimethod. In heterogeneous catalysis, the value of the specific surface of the catalyst is important. However, HR TEM imagesand EDX analysis of samples prepared bysol-gelusing mesoporous silica KIT-6 as a templateshowed a high concentration of silica, which may have a negative affect on the catalytic properties of perovskites. Therefore, the method of obtaining perovskites by the sol-gel using mesoporous silica KIT-6 as a template method should be optimized.

Information about authors:

Totenova Nurzada Zhanatovna – PhD student of 6D05311-Chemistry of the Department of «Chemistry and Chemical technology» of Taraz Region University named after M.Kh. Dulati, e-mail: ms.nurzada.93kz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9761-8744>;

Massalimova Bakytgul Kabykenovna – Candidate of Chemical Sciences, Associated Professor, manager of the Department of “Chemistry and Chemical technology” of Taraz Region University named after M.Kh. Dulati, e-mail: massalimova15@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-0135-9712>;

Sadykov Vladislav Aleksandrovich – Doctor of Chemical Sciences, Professor- Institute of Catalysis named after G.K. Boreskov, 5 Lavrentieva Avenue, Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: vasadykov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2404-0325>;

Matniyazova Gulsim Kadyrzhanovna – PhD, associate professor of the Department of “Chemistry and Chemical technology” of M.Kh. Dulaty Taraz Region University, e-mail: gulsim.matniyazova@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-6820-5219>.

REFERENCES

Alejandra C. Villagran-Olivares, Manuel F. Gomez, Carlos López, Mariana N. Barroso, Maria C. Abello*Effect of EDTA in preparation of Ni catalysts toward a carbon-resistant ethanol reformingReceived 6 September 2019; Received in revised form 28 November 2019; Accepted 3 December 2019<https://doi.org/10.1007/s40090-018-0135-6>.

Atta N.F., Galal Ahmed, El-Ads, Ekram H., 2016. Perovskite nanomaterials –synthesis, characterization, and applications. Tech. Chapter 4, 108–151.<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

de Rezende S.M., Franchini C.A., Dieuzeide M.L., de Farias A.M.D., Amadeo N., Fraga M.A. Glycerol steam reforming over layered double hydroxide-supported Pt catalysts // Chemical Engineering Journal. – 2015. – V. 272. – P. 108–118. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.03.033>.

F. Menegazzo, C. Pizzolitto, D. Zanardo, M. Signoretto, C. Buyschaert, G. Be'ny, A. Di Michele. Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming on Ni□Based Catalysts: Effect of the Support and of CaO and Au Doping//Chemistry Select.-2017.- P. 9523–9531<https://doi.org/10.1002/SLCT.201702053>.

González V.O.A., Reyes H.J.A., Wang J.A., Chen L.F. Hydrogen production over Rh/Ce-MCM-41 catalysts via ethanol steam reforming // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – P. 13914–25. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.119>.

S. Ogo, Y. Sekine. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metalcatalysts: A review//*Fuel Processing Technology*–2020. Vol.199 <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106238>.

P. Huang, J. Kuo, S. Tsai, Y. Tsai. Evaporation analysis of different fuels in evaporator coil of steam reformer for stationary PEM fuel cell systems//*Appl. ThermalEng.* 128 (2018) 564 – 577.

Phung L. Proietti Hernández, A. Lagazzo, G. Busca. Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects//*Appl. Catal., A*. 493.-2015.-P.77–89<http://dx.doi.org/10.1080/00102202.2019.1613384>.

Livage J. Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions // *Catalysis Today*. – 1998. – V. 41. – P. 3-19.<https://doi.org/10.1016/S0920-5861%2898%2900034-0>.

Patent 3 330 697 U.S. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor / Pechini, M.P., – 08.1963, patented 11.07.1967. <https://patents.google.com/patent/US3330697A/en>.

Royer S., Duprez D., Can F., Courtois X., Batiot-Dupeyrat C., Laassiri S., Alamdari H. Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality // *ChemicalReviews*.–2014.–V.114.–P.10292–10368.<https://doi.org/10.1201/9780429187469-71>.

Sadykov V.A., Pavlova S.N., Alikina G.M., Sazonova N.N., Mezentseva N.V., Arapova M.V., Rogov V.A., Krieger T.A., Ishchenko A.V, Gulyaev R.V., Zadesenets A.V., Roger A.-C., Chan–Thaw C.E., Smorygo O.L. Perovskite-based catalysts for transformation of natural gas and oxygenates into syngas, Chapter in: J. Zhang and H. Li (Eds.), *Perovskite: Crystallography // Chemistry and Catalytic Performance*, Nova Science Publishers, Inc, New York. – 2013. – P. 1-58.<https://doi.org/10.1134/S0023158419050082>.

S. Naurzkulova, M. Arapova, A. Ishhenko, T. Krieger, A.A.Saraev, V. Kajchev, V. Rogov, A.V. Krasnov, B. Massalimova, V. Sady`kov Ni–Ru-containing mixed oxide-based composites as precursors for ethanol steam reforming catalysts: Effect of the synthesis methods on the structural and catalytic properties *Open Chemistry* 2021; 19;696-708<https://doi.org/10.1515/chem-2021-0062>.

Taran O.P., Ayusheeva A.B., Ogorodnikova O.L., Prosvirin I.P., Isupova L.A. (2013) Perovskitopodobnyie katalizatory tipa dlya glubokogo jidkofaznogo okislenija fenola peroksidom vodoroda. *Jurnal sibirskogo federalnogo universiteta. Himiya* 3. P.26-285. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.31>.

Tuysuz H., Lehmann C.W., Bongard H., Tesche B., Schmidt R., Schu F. (2009) Direct Imaging of Surface Topology and Pore System of Ordered Mesoporous Silica (MCM-41, SBA-15, and KIT-6) and Nanocast Metal Oxides by High Resolution Scanning Electron Microscopy. *J. AM. CHEM. SOC.* Vol.130 (34). P. 11510-11517. <https://doi.org/10.1021/ja803362s>.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 451 (2022), 159-168

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.111>

УДК 541.13; 541.64

К.А. Уразов, А.К. Рахимова, С. Айт

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»,

Алматы, Казахстан.

E-mail: u_kazhm@mail.ru

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК CZTS НА СЛОЙ
ПРОВОДЯЩЕГО
ПОЛИМЕРА**

Аннотация. Проведено электроосаждение тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ на FTO/стеклоподложках, покрытых тонким слоем полимера PEDOT:PSS. Изучено влияние проводящего полимера PEDOT:PSS на химический состав и микрорельеф поверхности пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Определены параметры шероховатости и морфология поверхности исследуемых материалов методом атомно-силовой микроскопии. Подтвержден фазовый состав полученных материалов методом рентгеновской дифракции. Исследованы фотоэлектрические свойства изготовленных материалов методом фотоэлектрохимического анализа. Определено, что исследуемые образцы обладают фотоактивностью.

Ключевые слова: электроосаждение, кестерит, проводящий полимер, тонкая пленка, центрифугирование.

К.А. Уразов*, А.К. Рахимова, С. Айт

Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан.
E-mail: u_kazhm@mail.ru

ӨТКІЗГІШ ПОЛИМЕР ҚАБАТЫНА CZTS ҚАБЫҒЫН ЭЛЕКТРОТҮНДЫРУ

Аннотация. PEDOT: PSS полимер қабатымен қапталған FTO/шыны төсенішке $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ жұқа қабықтарын электротүндыру жүргізілді. PEDOT:PSS өткізгіш полимерінің $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ қабықшаларының химиялық құрамы мен беткі микрорельефіне әсері сканерлейтін электронды микроскопия көмегімен зерттелді. Зерттелетін материалдардың кедір-бұдырлық параметрлері мен беткі морфологиясы атомдық-күш микроскопия әдісімен анықталды. Алынған материалдардың фазалық құрамы рентгендік дифракция арқылы дәлелденді. Фотоэлектрохимиялық талдау әдісімен дайындалған материалдардың фотоэлектрлік қасиеттері зерттелді. Зерттелетін үлгілердің фотобелсенділігі бар екені анықталды.

Түйін сөздер: электротүндыру, кестерит, өткізгіш полимер, жұқа қабықша, центрифугалау.

К.А. Urazov*, А.К. Rahimova, S. Ait

“D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” JSC,
Almaty, Kazakhstan.
E-mail: u_kazhm@mail.ru

ELECTRODEPOSITION OF CZTS FILMS ON A CONDUCTIVE POLYMER LAYER

Abstract. Electrodeposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films on FTO/glass substrates coated with a thin layer of PEDOT:PSS polymer was carried out. The influence of the conducting polymer PEDOT:PSS on the chemical composition and microrelief of the surface of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films was studied using scanning electron microscopy. Atomic-force microscopy was used to determine the roughness characteristics and surface morphology of the materials investigated. The phase composition of the obtained materials was confirmed by X-ray diffraction. The photoelectric properties of the fabricated materials were studied by photoelectrochemical analysis. The photoactivity of the investigated samples was determined.

Key words: electrodeposition, kesterite, conductive polymer, thin film, spin-coating.

Введение. Тонкопленочные фотовольтаические технологии стремительно развиваются благодаря своим характеристикам, таким как легкий вес и совместимость как с гибкими, так и жесткими подложками. Солнечные элементы на основе тонких пленок CdTe and Cu(In,Ga)(S,Se)₂ продемонстрировали эффективность выше 20% и уже коммерциализируются. Следовательно, устойчивое развитие фотовольтаики потребует разработки материалов, не требующих использования редких элементов и безопасных для окружающей среды. Одним из перспективных материалов для недорогих, экологически безопасных и высокоэффективных тонкопленочных фотоэлектрических элементов являются полупроводники Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) на основе кестерита (Chandran, 2015:2; Dipmala, 2021:13; Ye, 2011:16; Delbos, 2021:13; Gong, 2021:8, Wang, 2014:5; Yuan, 2015:3; Dergacheva, 2017:8; Pawar, 2010:4; Khalil, 2014:4; Chen, 2011:5; He, 2012:3; Boutebakh, 2017:10; Márquez, 2016:6).

Новым направлением в использовании пленочных полупроводников CZTS является создание с их участием гибридных фотоэлементов. Предлагаемая структура гибридного фотоэлемента представляет собой композицию из проводящего полимера PEDOT:PSS (поли-(3,4-этилендиокситиофен): поли-(стирол сульфонат)) в комбинации с тонкопленочным неорганическим полупроводником CZTS. В данной гибридной структуре пленка PEDOT:PSS действует как слой для переноса дырок.

Среди проводящих полимеров PEDOT:PSS привлек наибольшее внимание из-за его относительно высокой проводимости и стабильности по сравнению с другими полимерами. PEDOT представляет собой органический полупроводник с проводимостью p-типа и может использоваться отдельно или с полистиролсульфонатом (PSS). Он обладает хорошими электрическими и оптическими свойствами (Kumar, 2020:6; Dimitriev, 2011:5; Kumar, 2014:12; Alemu, 2012:9; Kim, 2011:5; Gueye, 2020:102).

Цель работы заключается в использовании проводящего полимера PEDOT:PSS как слой для улучшения качества сбора заряда, генерируемых тонкой пленкой CZTS.

Материалы и методы. Пленки PEDOT:PSS получали методом центрифугирования с использованием прибора «Модуль EM-04» (Вольта) с возможностью контролировать скорость вращения до 2500 об/мин. Использовался водный раствор полимера PEDOT:PSS фирмы Sigma-Aldrich. Нанесение пленок производилось на предварительно очищенные оптически прозрачные электроды, представляющие собой стекло, покрытое

слоем фторированным оксидом олова (FTO/стекло), размером 10x25 мм. При вращении FTO/стекло подложки были зафиксированы в горизонтальной плоскости специальным держателем, что позволило избежать смещения подложки и исключить влияние положения на равномерность нанесения пленки. Процесс нанесения выполняется в течение 60 секунд при скоростях вращения 2000 об/мин. Приготовленные образцы высушивали в муфельной печи в течение 10 минут при температуре 100°C.

На поверхность FTO/стекло подложки, покрытой слоем PEDOT:PSS, электрохимически осаждали тонкие пленки CZTS при постоянном потенциале, который поддерживали с помощью потенциостата-гальваностата Gill AC (ACM Instruments) в трех электродной ячейке. Вспомогательным электродом служила платиновая сетка, а электродом сравнения – Ag/AgCl(нас.KCl). Пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) электрохимически осаждали из электролита на основе 0,2M цитрата натрия с добавлением 0,1M винной кислоты и содержанием 0,005M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,01M SnSO_4 , 0,02M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 0,05M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при pH 4,6. Электролиз проводили при постоянном потенциале $E=-1\text{В}$ с перемешиванием электролита магнитной мешалкой при комнатной температуре. Полученные образцы промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Все исследуемые образцы подвергались термической обработке при 450°C в течение 30 минут в атмосфере аргона.

Химический состав приготовленных пленок исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии JSM-6600 (JEOL). Морфологию поверхностных тонких пленок исследовали с помощью атомно-силового микроскопа JSPM 5200 (JEOL). Рентгеновский дифракционный анализ проводили на дифрактометре ДРОН 4-05 при постоянном напряжении 25 кВт с использованием Co анода. Фотоэлектрические свойства полученных пленок были исследованы методом фотоэлектрохимического (PEC) анализа с использованием потенциостата-гальваностата Gill AC в трех электродной кварцевой ячейке, где рабочим электродом служили изготовленные образцы с тонкой пленкой, противозлектродом – платиновая спираль, в качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод. Фототоки регистрировали в режиме темнота/освещение из раствора 0,1M сульфата натрия. В качестве источника света была использована галогеновая лампа мощностью 75 Вт.

Результаты и их обсуждение. На рисунке 1 представлен график распределения химических элементов в составе пленок CZTS, электроосажденных на чистом FTO/стекло подложке, а также FTO/стекло подложках, покрытые полимерным слоем PEDOT:PSS. Как видно из графика, химический состав пленок CZTS различаются. Пленка CZTS, осажденная

на FTO/стекло подложку без полимерного слоя имеет химический состав очень близкий к стехиометрическому. Согласно полученным результатам пленки CZTS, осажденные на PEDOT:PSS можно охарактеризовать как «богатые медью» кестериты.

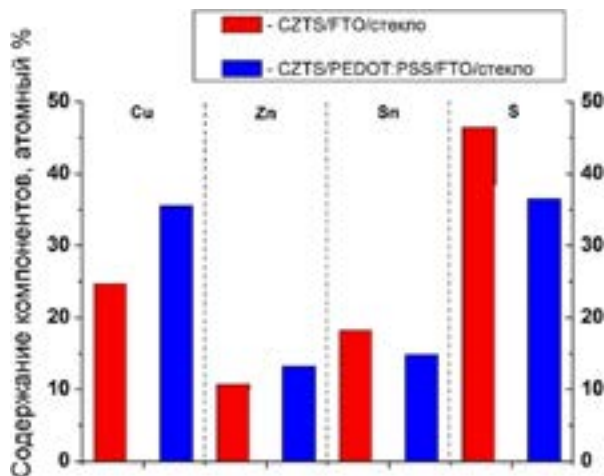
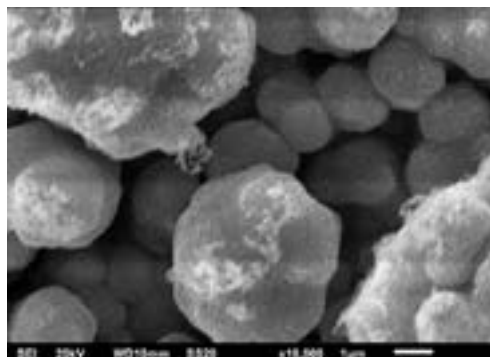
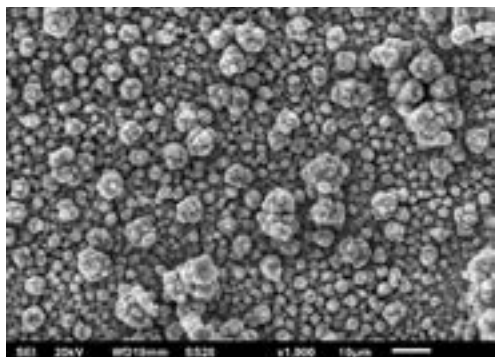
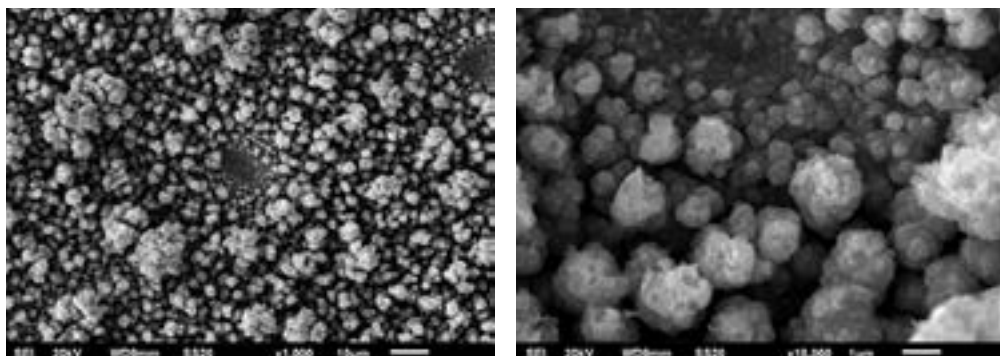


Рисунок 1 – График химического состава пленок CZTS, осажденных на FTO/стекло подложки с и без полимерного слоя

Морфологию поверхности и химический состав изготовленных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа. Как показано на микрофотографиях из рисунка 2, пленка CZTS имеет зернистую структуру и состоит из плотно упакованных кристаллов различного размера. На поверхности пленки CZTS, осажденной без полимерного слоя, образуются крупные и мелкие кристаллы в форме зерен (рисунок 2а). Осаждение на полимерном слое приводит к образованию менее плотно расположенных кристаллов сферической формы (рисунок 2б).



а) CZTS/FTO/стекло



в) CZTS/PEDOT:PSS/FTO/стекло

Рисунок 7 – Микрофотографии поверхности пленки CZTS, осажденной на FTO/стекло подложки с и без полимерного слоя

Параметры шероховатости и морфологию поверхности изготовленных образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии. На рисунке 3 представлены АСМ изображения поверхности пленок CZTS, осажденных на PEDOT:PSS.

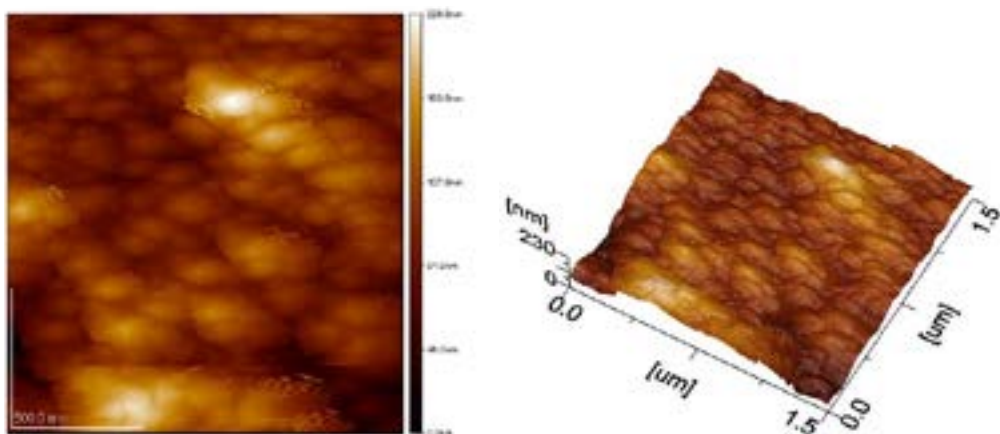


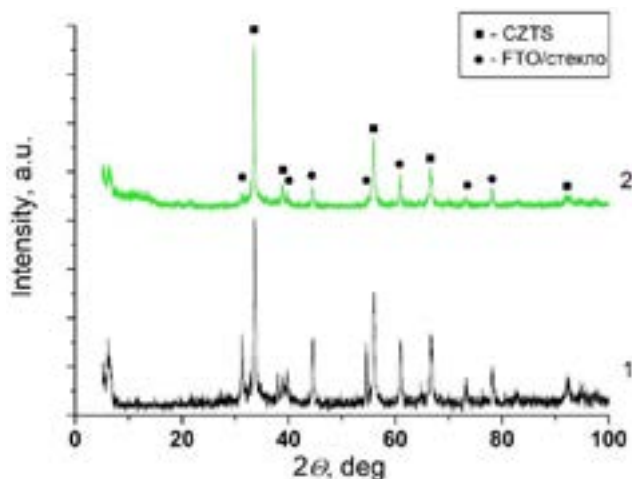
Рисунок 3 – АСМ изображения поверхности пленок CZTS, осажденных на PEDOT:PSS/FTO/стекло подложки

Шероховатость пленки CZTS, осажденной на полимерный слой PEDOT: PSS оценивали из данных гистограммы распределения частиц по поверхности на выбранном участке. Результаты представлены в таблице 1. Поверхность пленки CZTS, осажденной на полимерный слой PEDOT:PSS, сформирована из нитей шириной 250 нм и высотой 50-150 нм, которые состоят из мелких объектов величиной 100-200 нм и имеют более однородную и мелкозернистую структуру (средняя шероховатость \square 25 нм).

Таблица 1 – Параметры шероховатости поверхности пленок CZTS

R_a , нм средняя шероховатость	R_{zjis} , нм средняя шероховатость по 10 точкам	R_q , нм корень квадратный из квадрата шероховатости	R_z , нм разность между максимумом и минимумом высоты анализируемого изображения
25,8	201,2	33,4	229,8

Фазовый состав тонких пленок CZTS, электроосажденных на чистом FTO/стекло- подложке, а также FTO/стеклоподложке, покрытой полимерным слоем PEDOT:PSS исследован методом рентгеновского дифракционного анализа. На рисунке 4 представлены рентгенограммы пленок CZTS, полученных на FTO/стекло подложках с и без полимерного слоя. На представленных рентгенограммах присутствует идентичные дифракционные пики при $32,9^\circ$, 56° , 66° , 92° , которые соответствуют фазе CZTS (JCPDS 34-1246). Фазы металлов, интерметаллидов, оксидов не обнаружены. Дифракционные рефлексы на углах 31° , $44,3^\circ$, $60,8^\circ$ и $78,1^\circ$ относятся к подложке $SnO_2:F/стекло$ (FTO/стекло) и определяется как фаза оксида олова.

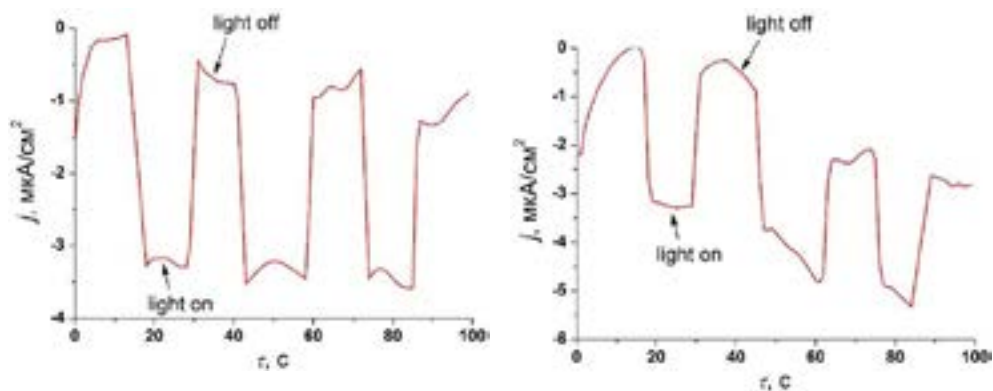


1 – CZTS/FTO/стекло, 2 - CZTS/PEDOT:PSS/FTO/стекло

Рисунок 4 – Рентгенограммы пленки CZTS, осажденной на FTO/стекло подложки с и без полимерного слоя

Изучение фотоэлектрических свойств изготовленных материалов проводилось с помощью фотоэлектрохимического метода анализа. Результаты исследования фотоэлектрических свойств полученных материалов представлены на рисунке 5. Зависимость фототока от времени была получена при прерывистом освещении в режиме «темнота/освещение» (light off/

light on) при постоянном потенциале, который устанавливается на границе электрода и электролита. Зависимость “плотность фототока - время” показала, что фототок для пленки CZTS, осажденной на FTO/стекло, составляет около 3 мкА/см². Введение полимера PEDOT:PSS в структуру тонкопленочного фотоэлемента в качестве слоя для переноса дырок оказало небольшое влияние на фотоотклик и продемонстрировало незначительное увеличение фототока исследуемого образца (рисунок 5б).



а) CZTS/FTO/стекло

б) CZTS/PEDOT:PSS/FTO/стекло

Рисунок 5 – Хроноамперометрическая зависимость полученных материалов при прерывистом освещении

По результатам фотоэлектрохимического анализа было установлено, что все исследуемые образцы обладают фотоактивностью.

Заключение. Выполнено электрохимическое осаждение тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ с на стеклянных проводящих подложках, покрытых тонким слоем полимера PEDOT:PSS. Исследованы свойства изготовленных материалов. Согласно полученным результатам пленки CZTS, осажденные на PEDOT:PSS, можно охарактеризовать как «богатые медью» кестериты. Определены параметры шероховатости и морфология поверхности изготовленных образцов. Методом рентгеновской дифракции подтвержден фазовый состав исследуемых материалов. Методом фотоэлектрохимического анализа определено, что все исследуемые образцы обладают фотоактивностью. Установлено, что использование полимера PEDOT:PSS в качестве слоя для переноса дырок оказывает небольшое влияние на фотоотклик композиции.

Финансирование работы: Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант №AP08051961).

Information about authors:

Urazov Kazhmukhan Amankeldievich – PhD, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, u_kazhm@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6460-5653>;

Rahimova Ainur Kairatovna – PhD, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, ainura_302015@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3681-9232>;

Ait Sauyk – PhD, Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, ait-sauik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6166-2604>.

REFERENCES

- Alemu D., Wei H-Y., Ho K-C., Chu C-W. (2012). Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells, *Energy Environ Sci*, 5:9662-9671. DOI: 10.1039/C2EE22595F (in Eng.).
- Boutebakh F.Z., Zeggar M.L., Attaf N., Aida M.S. (2017). Electrical properties and back contact study of CZTS/ZnS heterojunction, *Optik*, 144:180-190. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.06.080> (in Eng.).
- Chandran R., Pandey R., Mallik A. (2015). One step electrodeposition of CuInSe₂ from an acidic bath: A reduction co-deposition study, *Mater Lett*, 160:275-277, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.132> (in Eng.).
- Chen S., Walsh A., Yang J-H., Gong X., Sun L., Yang P-X., Chu J-H., Wei S-H. (2011). Compositional dependence of structural and electronic properties of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ alloys for thin film solar cells, *Phys Rev B*, 83:125201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.125201> (in Eng.).
- Delbos S. (2012) Kesterite thin films for photovoltaics: a review, *EPJ Photovolt*, 3: 35004. <https://doi.org/10.1051/epjpv/2012008> (in Eng.).
- Dergacheva M.B., Urazov K.A., Nurtazina A.E. (2017). Electrodeposition of thin Cu₂ZnSnS₄ films, *Russ J Electrochem*, 53:366-374. <https://doi.org/10.1134/S102319351703003X> (in Eng.).
- Dimitriev O.P., Piryatinski, Y.P., Pud, A.A. (2011). Evidence of the controlled interaction between PEDOT and PSS in the PEDOT:PSS complex via concentration changes of the complex solution, *J Phys Chem B*, 115(6):1357–1362. DOI:/10.1021/jp110545t (in Eng.).
- Dipmala P.S., Nandu B.C. (2021). Electrodeposition and Characterization of CdTe thin films for photovoltaic applications, *Mater Today-Proc*, 42:1647-1650, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.475> (in Eng.).
- Gong Y., Zhang Y., Jedlicka E., et al. (2021). Sn⁴⁺ precursor enables 12.4% efficient kesterite solar cell from DMSO solution with open circuit voltage deficit below 0.30 V, *Sci China Mater*, 64:52–60. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1408-x> (in Eng.).
- Gueye M.N., Carella A., Faure-Vincent J., Demadrille R., Simonato J-P. (2020). Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review, *Prog Mater Sci*, Volume 108:100616. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100616> (in Eng.).
- He J., Sun L., Chen S.Y., Chen Y., Yang P.X., Chu J.H. (2012). Composition dependence of structure and optical properties of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solid solutions: an experimental study, *J Alloy Compd*, 511:129-132. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.099> (in Eng.).
- Khalil M.I., Bernasconi R., Magagnin L. (2014). CZTS layers for solar cells by an electrodeposition-annealing route, *Electrochim Acta*, 145:154-158. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.001> (in Eng.).

Kim Y.H., Sachse C., MacHala M.L., May C., Müller-Meskamp L., Leo K. (2011). Highly conductive PEDOT:PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells, *Adv Funct Mater*, 21(6):1076-1081. doi:10.1002/adfm.201002290 (in Eng.).

Kumar P., Kumar A., Shin P.K., Ochiai S. (2014). Influence of solvent treatment with fluoro compounds on the properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) polymer as a hole transport layer in polymer solar cells, *J Photon Energy*, 4(1):043097. <https://doi.org/10.1117/1.JPE.4.043097> (in Eng.).

Kumar S., Kim H., Kim D., Sundar Kumar Iyer S. (2020). Spin and doctor-blade coated PEDOT:PSS back electrodes in inverted organic solar cells, *Solar Energy*, 204:64-70 DOI: 10.1016/j.solener.2020.04.071 (in Eng.).

Márquez J., Neuschitzer M., Dimitrievska M., Gunder R., Haass S., Werner M., Romanyuk Y.E, Schorr S., Pearsall N.M., Forbes I. (2016). Systematic compositional changes and their influence on lattice and optoelectronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ kesterite solar cells, *Sol Energ Mat Sol C*, 144:579-585. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.10.004> (in Eng.).

Pawar S.M., Pawar B.S., Moholkar A.V., Choi D.S., Yun J.H., Moon J.H., Kolekar S.S., Kim J.H. (2010). Single step electrosynthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films for solar cell application, *Electrochim Acta*, 55:4057-4061. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.051> (in Eng.).

Wang W., Winklern M.T., Gunawan O., Gokmen T., Todorov T.K., Zhu Y., Mitzi D.B. (2014). Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, *Adv Energy Mater*, 4:1301465. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301465> (in Eng.).

Ye H.C., Park H.S., Akhavan V.A., Goodfellow B.W., Panthani M.G., Korgel B.A., Bard, A.J. (2011). Photoelectrochemical characterization of CuInSe_2 and $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ thin films for solar cells, *J Phys Chem C*, 115:234-240. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp108170g> (in Eng.).

Yuan T., Li Y., Jia M., Lai Y., Li J., Liu F., Liu Y. (2015). Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells by sulfurization of electrodeposited stacked binary Cu–Zn and Cu–Sn alloy layers, *Mater Lett*, 155:44-47. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.101> (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 451 (2022), 169-179

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.112>

UDC: 615.322

IRSTI: 65.09.03

**A.U. Shingisov¹, R.S. Alibekov^{1*}, S.U. Yerkebayeva¹, E.U. Mailybayeva¹,
M.S. Kadeyeva²**

¹M. Auezov' South-Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan;

²South-Kazakhstan Medical Academy, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: ralibekov@hotmail.com

**STUDY OF THE POLYPHENOLS CONTENT IN THE VARIOUS
APPLES SORTS OF THE KAZAKHSTAN SELECTION**

Abstract. All polyphenolic compounds, including phenolic and flavonoid varieties, are divided into groups according to the structure and type of fragment. About 10000 types of various structures of polyphenolic compounds are known that are found in plants and food products. However, a lot of plants species are not properly studied so far. The range of orchards in Kazakhstan is quite diverse and it is represented by well-known ancient and new domestic selection with excellent quality that are very adaptable for the growing conditions. For the study content of physico-chemical indicators and biologically active substances, in particularly the amount of total phenolic content and total flavonoids content, following winter apples sorts were selected: «Talgarskoe», «Voskhod», «Sarkyt», «Saya», «Baiterek». It was found that in comparison among them, «Sarkyt», «Saya» and «Baiterek» have the best physico-chemical indicators in the solids content, total sugars and titratable acidity, sugar-acid index, ascorbic acid (vitamin C) content, total phenolic content and total flavonoids content. The polyphenols content in all apple sorts have highest indicators, in average ± 12 $\mu\text{g/mL}$. Among them, “Baiterek” excels by highest values and it was found as promising apple sort. As well in the considering of the total flavonoids content, values of “Sarkyt”, “Saya” and “Baiterek” are higher than “Talgarskoe” and “Voskhod” in average 2-3 times more. The comparison of all obtained results

with the known data shows that values of the total phenolic and flavonoids contents are in the acceptable variations. Specifically, these data for the total phenolic content are in the range of 781- 805 $\mu\text{g/mL}$, also for the total flavonoids content are in the range of 80-220 $\mu\text{g/mL}$. The extracts of these mentioned apples have high rates in biologically active substances, could be recommended for the enrichment of the composition of food products.

Key words: apple, antioxidants, biologically active substances, free radicals, phenols, flavonoids

**А.У. Шингисов¹, Р.С. Алибеков^{1*}, С.У. Еркебаева¹, Э.У. Майлыбаева¹,
М.С. Кадеева²**

¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті,
Шымкент, Қазақстан;

²Оңтүстік Қазақстан Медицина Академиясы, Шымкент, Қазақстан.
E-mail: ralibekov@hotmail.com

ҚАЗАҚСТАНДЫҚ СЕЛЕКЦИЯСЫ АЛМАЛАРЫНЫҢ ӘР ТҮРЛІ СОРТТАРЫНДАҒЫ ПОЛИФЕНОЛДАРДЫҢ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Барлық полифенолды қосылыстар, соның ішінде фенолдық және флавоноидтық түрлері фрагменттің құрылымы мен түріне қарай топтарға бөлінеді. Өсімдіктер мен тамақ өнімдерінде кездесетін полифенолды қосылыстардың әртүрлі құрылымдарының 10000-ға жуық түрі белгілі. Дегенмен, көптеген өсімдіктер түрлері жеткілікті түрде зерттелмеген. Қазақстандағы жеміс бауларының ассортименті айтарлықтай алуан түрлі және өсіру жағдайларына өте жақсы бейімделетін, сондай-ақ тамаша сапаға ие қазақстандық селекцияның танымал ежелгі және жаңа сорттарымен ұсынылған. Физико-химиялық көрсеткіштер мен биологиялық белсенді заттардың құрамын, атап айтқанда жалпы фенолдар мен жалпы флавоноидтардың мөлшерін зерттеу үшін алманың қыста пісетін келесі сорттары таңдалды: «Талғар», «Восход», «Сарқыт», «Сая», «Бәйтерек». Олардың ішінде келесілері «Сарқыт», «Сая» және «Бәйтерек» физикалық-химиялық көрсеткіштері бойынша құрамындағы құрғақ заттардың, жалпы қанттардың және титрленетін қышқылдықтың, қантты-қышқылды индексінің, аскорбин қышқылының (С дәрумені), фенолдар мен флавоноидтардың жалпы құрамымен ең жақсы екендігі анықталды. Алманың барлық сорттарында полифенолдардың мөлшері ең жоғары, орта есеппен $\pm 12 \mu\text{g/mL}$. Олардың ішінде ең жоғары өнімділігімен «Бәйтерек» анықталды, болашағы зор сорт ретінде танылды. Сол сияқты жалпы

флавоноидтардың құрамы бойынша «Сарқыт», «Сая» және «Бәйтерек» көрсеткіштері «Талғар» мен «Восходка» қарағанда орта есеппен 2-3 есе жоғары. Жалпы алғанда, барлық алынған нәтижелерді белгілі деректермен салыстыру фенолдар мен флавоноидтардың жалпы мазмұнының мәндерінің рұқсат етілген шектерде екенін көрсетеді. Атап айтқанда, жалпы фенолдар үшін бұл деректер 781-805 $\mu\text{g}/\text{мл}$ аралығында, сонымен қатар жалпы флавоноидтар үшін 80-220 $\mu\text{g}/\text{мл}$ аралығында. Аталған алма сығындылары биологиялық белсенді заттардың жоғары көрсеткіштеріне ие және оларды тамақ өнімдерінің құрамын байыту кезінде ұсынуға болады.

Түйін сөздер: алма, антиоксиданттар, биологиялық белсенді заттар, бос радикалдар, фенолдар, флавоноидтар.

**А.У. Шингисов¹, Р.С. Алибеков^{1*}, С.У. Еркебаева¹, Э.У. Майлыбаева¹,
М.С. Кадеева²**

¹Южно-Казахстанский Университет имени М. Ауэзова,
Шымкент, Казахстан;

²Южно-Казахстанская Медицинская Академия, Шымкент, Казахстан.
E-mail: ralibekov@hotmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИФЕНОЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ СОРТАХ ЯБЛОК КАЗАХСТАНСКОЙ СЕЛЕКЦИИ

Аннотация. Все полифенольные соединения, включая фенольные и флавоноидные разновидности, делятся на группы по структуре и типу фрагмента. Известно около 10000 видов различных структур полифенольных соединений, которые обнаружены в растениях и пищевых продуктах. Однако многие виды растений не изучены должным образом. Ассортимент фруктовых садов в Казахстане довольно разнообразен и представлен известными древними и новыми сортами казахстанской селекции, которые очень приспособляются к растущим условиям, а также обладают превосходным качеством. Для изучения содержания физико-химических показателей и биологически активных веществ, в частности суммы общих фенолов и общих флавоноидов, были отобраны следующие сорта яблок, созревающие в зимний период: «Талгарское», «Восход», «Сарқыт», «Сая», «Байтерек». Установлено, что среди них, следующие «Сарқыт», «Сая» и «Байтерек» имеют лучшие физико-химические показатели по содержанию сухих веществ, общих сахаров и титруемой кислотности, сахарно-кислотному индексу, аскорбиновой кислоте (витамин С), общее содержание фенолов и общее содержание флавоноидов. Содержание

полифенолов во всех сортах яблок имеет самые высокие показатели, в среднем $\pm 12 \mu\text{g}/\text{мл}$. Среди них с наивысшими показателями выделяется «Байтерек», признанный перспективным сортом. Так же и по содержанию общих флавоноидов показатели «Саркыт», «Сая» и «Байтерек» выше, чем «Талгарское» и «Восход» в среднем в 2-3 раза. В целом сравнение всех полученных результатов с известными данными показывает, что значения общего содержания фенолов и флавоноидов находятся в допустимых пределах. В частности, эти данные для общего содержания фенолов находятся в диапазоне 781-805 $\mu\text{g}/\text{мл}$, а также для общего содержания флавоноидов находятся в диапазоне 80-220 $\mu\text{g}/\text{мл}$. Экстракты указанных яблок имеют высокие показатели биологически активных веществ и могут быть рекомендованы для обогащения состава пищевых продуктов.

Ключевые слова: яблоко, антиоксиданты, биологически активные вещества, свободные радикалы, фенолы, флавоноиды.

Introduction. Important value in the agricultural production is not only the quantity of products, however as well its quality that significantly affects the population health (Rahman et al., 2022: 233). For the preventive nutrition from the chronic diseases, it is essential constantly to use for food the biologically active substances that take active part in the human metabolism (Bourgaud et al., 2001:12). Since free radicals are unstable, atoms or molecules are generated in the course of normal metabolism that can strip electrons from other molecules, causing chain reactions of oxidative damage (Alibekov et al., 2018: 3).

The most well-known biologically active substances are natural antioxidants that consist of: polyphenols, flavonoids, various aromatic hydroxy acids, anthocyanins, vitamins C and E, carotenoids and other compounds (Alibekov et al., 2018: 3, Smailova et al., 2021: 5). In recent decades, world studies show that natural antioxidants have anti-carcinogenic, active anti-sclerotic, anti-inflammatory, anti-allergic (Rahman et al., 2022: 233) and hepatoprotective effects (Takibayeva et al., 2019: 5).

Specifically, phenolic compounds are aromatic compositions, where a benzene ring is associated with one or more hydroxide groups. All phenolic compounds are divided into groups by structure and fragment's type. There are about 10 000 types of different phenolic compounds structures that are found in plants raw materials and food products (Alibekov et al., 2018: 3, Chandra et al., 2014: 9).

For instance, anthocyanins act as antioxidants, protecting the plant's body from free radicals produced by UV radiation that destroys DNA and causes cell death. They are also considered important aspects of pollination and plant propagation, as pollinators are attracted to their bright red and blue colors (Shingisov et al., 2021: 5).

Anthocyanins constituent with flavonoids are powerful antioxidants and neutralize free radicals; assist in the prevention of violations of cardiac and vascular activity; inhibit inflammatory processes; activate the body's resistance to carcinogens, viruses; protect blood vessels, reduce capillary fragility; detoxify chemicals and pollutants; and also increase a human life span (Alibekov et al., 2019: 11).

The concentrations of phenolic and other secondary metabolites in fruits and vegetables are influenced by many factors, including soil, irrigation, and climatic conditions. Soil cultivation of crops may also result in year-to-year variability in the composition of phytochemicals and in total yield (Bourgaud et al., 2001: 12).

The main sources of antioxidants for humans are raw fruits, berries and vegetables (Alibekov et al., 2018: 3, Kassymbekova et al., 2021: 8). In average, apple contains following compounds: water - 80-90%; fiber - 0.6%; sugar - 5-15%; carotene; pectin - 0.27%; starch - 0.9%; folic and organic acids; vitamins - A, B₁, B₂, fraction B₃, C, E, P, PP, K; microelements - sodium, phosphorus, potassium, sulfur, copper, zinc, calcium, aluminum, fluorine, chromium, iron, magnesium, molybdenum, nickel, boron, vanadium, manganese and other compounds (Abduraimova et al., 2022: 6).

Currently, there are a large number of apples sorts in the world, the number of which continues to increase constantly. They differ from each other not only in terms of ripening, but also in shape, color, size, state of the pulp and, accordingly, in chemical composition (Bykova and Makarova, 2016: 2, Makarova et al., 2018: 7).

In recent years, as a result of the support of small and medium-sized businesses in the agro-industrial sector by the government of the Republic of Kazakhstan, the areas of fruit and berry crops are increasing annually. In the general structure of pome and stone fruit plantations in Kazakhstan, apple trees prevail. The range of orchards in Kazakhstan is quite diverse, it is represented by ancient varieties, introduced and new varieties of the Kazakhstan selection that are highly adaptable to growing conditions and excellent fruit quality.

Materials and methods. Currently, the State Register of the Republic of Kazakhstan includes new competitive varieties of the Kazakhstan apple tree selection, such as: "Ainur", "Maksat", "Makpal", "Damira", "Talgarskoe", "Voskhod", as well as new promising high-yielding, winter-hardy, winter ripening apple sorts such as: "Medet", "Saya", "Sarkyt", "Baiterek" and others created by scientists at the "Kazakh Research Institute of Fruit Growing and Viticulture" LLP.

For the research of biologically active substances, in particular the amount of phenolic compounds, polyphenols and flavonoids, the following apples sorts of winter ripening period were selected: "Talgarskoe", "Voskhod", "Sarkyt", "Saya", "Baiterek" (Figure 1). These apples were collected in October-month 2021 in the "Tenge" farm of the Saryagash district of the Turkistan region.

In the presented work, the known and available methods were used. The physico-chemical and chemical studies of the samples were provided by qualified specialists in the “Testing regional laboratory of engineering profile “Structural and biochemical materials” of the M. Auezov’ South-Kazakhstan University, Shymkent.

Solids content. The method is based on determining the amount of soluble solids by using a refractometer. The found value is expressed in units of the mass fraction of sucrose in an aqueous solution of sucrose, which under given conditions has the same refractive index as the analyzed solution, in percent (Brix) (GOST 51433, 1999).

Titrateable acidity. Determination of the mass concentration of titrateable acids in terms of malic, tartaric or citric acids ($\mu\text{g/mL}$) was carried out using potentiometric titration with sodium hydroxide solution to $\text{pH}=8.1$. Measure the volume of solution used for titration (GOST 34127: 2017).

Determining the Total sugars. The permanganate method is based on the ability of sugar carbonyl groups to reduce copper (II) oxide to copper (I) oxide in an alkaline medium. When dissolved with iron ammonium alum, the resulting copper (I) oxide, oxidized to copper (II) oxide, reduces iron (III) to iron (II), the amount of which is determined by titration with a solution of potassium permanganate (GOST 8756.13: 1987).

Sugar-acid index. Fruits and vegetables contain mainly three types of sugars: glucose and fructose (monosaccharides) and sucrose (disaccharides). Glucose-dextrose or grape sugar is a component of sucrose, polysaccharides - starch, cellulose, hemicellulose, and many glucosides. Fructose-levulose, or fruit sugar, is part of sucrose and inulin polysaccharide. The sugar-acid index is used to assess the palatability of the test product, i.e. the ratio of the percentage of the sum of sugars (fructose, glucose and sucrose) and acid. Fruits are especially rich in sugars, in average of 8-12% (Machulkina et al., 2020: 5).



“Talgarskoe” apple sort



“Voskhod” apple sort



“Sarkyt” apple sort



«Saya» apple sort



"Baiterek" apple sort

Figure 1. The Kazakhstan selection apples sorts

Determination of Ascorbic acid (vitamin C) content. The method is based on the extraction of vitamin C with an acid solution (hydrochloric, metaphosphoric or a mixture of acetic and metaphosphoric) followed by visual or potentiometric titration with a solution of sodium 2,6-dichlorophenolindophenolate until a light pink color is established. Vitamin C content was expressed as $\mu\text{g/mL}$ (GOST 24556: 1989).

Determination of the Total phenolic content of compounds. The total phenolics content in the extract is determined by the colorimetric method using the Folin-Ciocalteu reagent. The Folin-Ciocalteu reagent contains phosphotungstic acids, which are reduced upon interaction with easily oxidized OH groups of phenol. In this case, tungsten blue is formed, which has a characteristic absorption band with a maximum at a wavelength 765 nm and imparts a blue color to the test solution. Phenolic content was expressed as $\mu\text{g/mL}$ (Chandra et al., 2014), GOST 14502-1: 2010).

Total flavonoids content. The total flavonoids content in water-ethanol extracts was measured using an extract or a standard solution of catechin, with the addition of solutions of sodium nitrite and aluminum chloride. The absorbance was measured at 510 nm. Flavonoid content was expressed as μg catechin equivalent per 100 g dry weight or $\mu\text{g}/\text{mL}$ (Eremeeva and Makarova, 2017: 8).

Apple extracts were preliminarily prepared for research. The extracts were obtained by maceration, and steeping raw apples in a ratio of 1:10 with 70% ethanol.

Results and discussion. In the presented work, the following physicochemical parameters were studied: solids content, total sugars and titratable acidity. The results obtained are shown in Table 1.

Table 1. Physico-chemical indicators of the apples sorts

Indicators	Name of the apple sort				
	Talgarskoe	Voskhod	Sarkyt	Saya	Baiterek
Solids content, %	17,1	17,5	19,4	19,1	19,9
Total sugars, %	17,5	17,0	18,1	17,9	18,5
Titratable acidity, $\mu\text{g}/\text{mL}$	7,2	7,0	9,0	8,7	9,3

As a result, it was found that among the considered apples sorts, the highest values are related for: “Sarkyt”, “Saya” and “Baiterek”.

The sugar-acid index, content of ascorbic acid (vitamin C), total phenolic content and total flavonoids content of compounds in the extracts of apples were determined by the spectrophotometric method. The results are shown in Table 2.

Table 2. Chemical indicators of the apples sorts

Indicators	Name of the apple sort				
	Talgarskoe	Voskhod	Sarkyt	Saya	Baiterek
Sugar-acid index	17	17	19	19	20
Vitamin C, $\mu\text{g}/\text{mL}$	13,7	12,5	18	15	21
Total phenolic content, $\mu\text{g}/\text{mL}$	786	781	803	796	805
Total flavonoids content, $\mu\text{g}/\text{mL}$	80	110	190	160	220

The analysis of Table 2 shows that, in terms of the content of polyphenols in extracts, all apple sorts have highest indicators, in average $\pm 12 \mu\text{g}/\text{mL}$. Among them, “Baiterek” excels by highest values and it was found as promising apple sort. As well in the considering of the total flavonoids content, indicators of “Sarkyt”, “Saya” and “Baiterek” are higher than “Talgarskoe” and “Voskhod” in average 2-3 times more. In general, the comparison of all obtained results with the known data shows that values of the total phenolic and flavonoids contents

are in the acceptable variations (Bykova and Makarova, 2016: 2, Makarova et al., 2018: 7). Specifically, these data for the total phenolic content are in the range of 781- 805 $\mu\text{g/mL}$, also for the total flavonoids content are in the range of 80-220 $\mu\text{g/mL}$.

Conclusion. Thus, in the presented work following apples sorts that ripening in the winter period were selected: “Talgarskoe”, “Voskhod”, “Sarkyt”, “Saya”, “Baiterek”. Among them the next domestic apples “Sarkyt”, “Saya” and “Baiterek” have the highest experimental data. Particularly, physico-chemical indicators: Solids content, Total sugars and Titratable acidity. As well the best indicators for them are shown in the Sugar-acid index, Ascorbic acid (vitamin C) content, Total phenolic content and Total flavonoids content of biological active compounds. The polyphenols content in all apple sorts have highest indicators, in average $\pm 12 \mu\text{g/mL}$. Among them, “Baiterek” excels by highest values and it was found as promising apple sort. As well in the considering of the Total flavonoids content, values of “Sarkyt”, “Saya” and “Baiterek” are higher than “Talgarskoe” and “Voskhod” in average 2-3 times more. In general, the comparison of all obtained results with the known data shows that values of the total phenolic and flavonoids contents are in the acceptable variations. Specifically, these data for the total phenolic content are in the range of 781-805 $\mu\text{g/mL}$, also for the total flavonoids content are in the range of 80-220 $\mu\text{g/mL}$. Extracts of “Sarkyt”, “Saya” and “Baiterek” apples have most values in biologically active substances, and might be recommended for the development of technology in order to obtain concentrates and to enrich the compositions of the food products.

Acknowledgment. *The authors would like to thank gratefully to the “Ministry of Agriculture of the Republic Kazakhstan” for the financial support of the research project “Development of technology for processing promising varieties of fruit, berry crops and grapes of domestic selection in order to obtain biologically active substances and fruit and berry powders for use in the food industry” within the framework of Programme Targeted Funding No. BR10764977.*

Information about the authors:

A.U. Shingisov – Doctor of Technical Science, Professor, “Technology and Safety of Food products” Department, M. Auezov’ South-Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan, e-mail: azret_utebai@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0726-8232>;

R.S. Alibekov – PhD in Chemistry, As. Professor, “Food Engineering” Department, M. Auezov’ South-Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan, e-mail: ralibekov@hotmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0723-3101>;

S.U. Yerkebayeva – PhD in Biology, As. Professor, “Food Engineering” Department, M. Auezov’ South-Kazakhstan University, Kazakhstan, e-mail: erkesapash@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0868-127X>;

E.U. Mailybayeva – PhD student, “Technology and Safety of Food products” Department, M. Auezov’ South-Kazakhstan University, Kazakhstan, e-mail: emu1204@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6322-4496>;

M.S. Kadeyeva – PhD in Pharmacy, As. Professor, “Pharmaceutical and Toxicological Chemistry”, South-Kazakhstan Medical Academy, Shymkent, Kazakhstan, e-mail: bc_kadeyeva@mail.ru ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5391-1276>.

REFERENCES:

Abduraimova M.E., Alibekov R.S., Orymbetova G.E., Nurseitova Z.T., Gabrilyants E.A. (2020). Food safety and HACCP system in the apple jam production. *Industrial Technology and Engineering*, 3 (36): 38-44 (in Eng.).

Alibekov R.S., Dabadé D.S., Urazbayeva K.A., Orymbetova G.E., Alibekova Z.I. (2019). Food safety and HACCP system in the PHYSALIS confiture production. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series Chemistry and Technology*, 4(436): 6-11 DOI: <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1491.35> (in Eng.).

Alibekov R.S., Gabrilyants Z., Alibekova Z., Norov Z. (2018). Antioxidants of natural origin. *Proceedings of International Conference Industrial Technologies and Engineering (ICITE-2018)*, Shymkent, Kazakhstan, 144-147 (in Eng.).

Alibekov R.S., Kaiypova A.B., Urazbayeva K.A., Ortayev A.E., Azimov A.M. (2019). Effect of substitution of sugar by high fructose corn syrup of the confiture on the base of Physalis. *Periodico Tche Quimica*, 16(32): 688-697. DOI: http://dx.doi.org/10.52571/PTQ.v16.n32.2019.706_Periodico32_pgs_688_697.pdf (in Eng.).

Bourgaud F., Gravot A., Milesi S., Gontier E. (2001). Production of plant secondary metabolites: a historical perspective. *Plant Science*, 5(161): 839–851. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9452\(01\)00490-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9452(01)00490-3) (in Eng.).

Bykova T.O., Makarova N.V. (2016). Winter apple varieties of the 2015 harvest: chemical composition and antioxidant activity [Zimnie sorta jablok urozhaja 2015 goda: himicheskiy sostav i antioksidantnaja aktivnost] *Agrarian Science to Agriculture [Agrarnaja Nauka-Selskomu Hozjajstvu]*, 53-55 (in Russ.).

Chandra S., Khan S., Avula B., Lata H., Yang M.H., ElSohly M.A., Khan I.A. (2014). Assessment of total phenolic and flavonoid content, antioxidant properties, and yield of aeroponically and conventionally grown leafy vegetables and fruit crops: a comparative study. *Hindawi Publishing Corporation, Evidence-based complementary and alternative medicine*, Article ID 253875, 9p. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/253875> (in Eng.).

Eremeeva N.B., Makarova N.V. (2017). Effect of extraction technology on the antioxidant activity of chokeberry fruit extracts [Vlijanie tehnologii jekstrakcii na antioksidantnuju aktivnost' jekstraktov plodov chernoplodnoj rjabiny]. *Bulletin of the Murmansk State Technical University [Vestnik Murmanskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta]*, 20(3): 600-608 (in Russ.).

GOST 8756.13. Federal Agency for Technical Regulation and Metrology (1987). Fruit and vegetable products. Methods for determination of sugars. Specifications. Retrieved from: <https://docs.cntd.ru/document/1200022639> (in Russ.).

GOST 24556. Federal Agency for Technical Regulation and Metrology (1989). Products of fruits and vegetables processing. Methods for determination of vitamin C. Specifications. Retrieved from: <https://docs.cntd.ru/document/1200022765> (in Russ.).

GOST 51433. Federal Agency for Technical Regulation and Metrology (1999). Fruit and vegetable juices. Method for determination of soluble solids content with refractometer. Specifications. Retrieved from: <https://docs.cntd.ru/document/1200028305> (in Russ.).

GOST 14502-1. Federal Agency for Technical Regulation and Metrology (2010). Tea. Method for determination of total polyphenols content. Specifications. Retrieved from: <https://docs.cntd.ru/document/1200084833> (in Russ.).

GOST 34127. Federal Agency for Technical Regulation and Metrology (2017). Juice products. Determination of titratable acidity by method of potentiometric titration. Specifications. Retrieved from: <https://docs.cntd.ru/document/1200157009> (in Russ.).

Kassymbekova L., Alibekov R., Orymbetova G., Gabrilyants E., Piliugina I., Murlykina N. (2021). Food safety and HACCP system in the multi-berry blended juice production. *Industrial Technology and Engineering*, 1(38): 5-13 (in Eng.).

Machulkin V.A., Sannikova T.A., Gulina A.V., Antipenko N.I. (2020). Using the sugar acid index for assessing the quality of tomato fruit [Ispol'zovanie saharno-kislotnogo indeksa dlja ocenki kachestva plodov tomato. *Bulletin of the Krasnoyarsk State Agrarian University [Vestnik Krasnojarskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta]* 5(158): 168-172. (in Russ.).

Makarova N.V., Valiulina D.F., Azarov O.I., Kuznecov A.A. (2018). Comparative studies of the content of phenolic compounds, flavonoids and antioxidant activity of apples of different varieties [Srnivitel'nye issledovanija soderzhanija fenolnyh soedinenij, flavonoidov i antioksidantnoj aktivnosti jablok raznyh sortov]. *Chemistry of plant raw materials [Himija rastitel'nogo syrja]*, 2: 115-122. (in Russ.).

Pełal A., Pyrzynska K. (2014). Evaluation of aluminium complexation reaction for flavonoid content assay. *Food Analytical Methods*, 7(9): 1776-1782. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s12161-014-9814-x> (in Eng.).

Rahman M., Rahaman M., Islam M., Rahman F., Mithi F.M., Alqahtani T., ... and Uddin M. (2022). Role of Phenolic Compounds in Human Disease: Current Knowledge and Future Prospects. *Molecules*, 27(1): 233. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/molecules27010233> (in Eng.).

Smailova K.S., Azimbaeva G.E., Bakibaev A.A., Abdikerim M.S. (2021). Obtaining flavonoid from *Taraxacum Kok-Saghyz* Rodin plant growing in Kazakhstan. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series Chemistry and Technology*, 2(446): 155 – 160. DOI: <https://doi.org/10.32014/2021.2518-1491.41> (in Eng.).

Shingisov A.U., Alibekov R.S., Tastemirova U.U. (2021). Anthocyanins and Anthocyanidins are multifunctional natural additives. Abstracts of the IX International Conference “Problems and Tasks of Modern Science and Practice”, Bordeaux, France, 97-102. Retrieved from: <https://eu-conf.com/> (in Eng.).

Takibayeva A.T., Kulakov I.V., Sydykova D.M., Kapbassova A.S., Rakhimberlinova Zh.B. (2019). Selecting optimal modes of knotweed raw materials pressing out and developing technology for obtaining dry extract. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series Chemistry and Technology*, 5(437): 82 – 87. DOI: <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1491.57> (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 451 (2022), 180-192

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.113>

UDC 664.76

М.А. Якияева^{1*}, А.Ф. Сағынова¹, М.Е. Ержанова²

¹Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан;

²М.Х.Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз, Қазақстан.

E-mail: yamadina88@mail.ru

**ТАҒАМДЫҚ ҚҰНДЫЛЫҒЫ ЖОҒАРЫ ҰЛТТЫҚ ДӘНДІ
ДАҚЫЛДЫҢ (ТАЛҚАН) ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЖАСАУ ЖӘНЕ
ҚАУІПСІЗДІГІН ЗЕРТТЕУ**

Аннотация. Ұлттық жарма өнімдері, оның ішінде талқан адам ағзасына өте пайдалы, тағамдық және биологиялық құндылығы жоғары, ертеден келе жатқан азықтардың бірі болып табылады. Ұлттық дәнді дақыл өнімі талқан термиялық өндеуден және ұнтақтаудан өткен әртүрлі дақылдардың дәнінен өндіріледі, витаминдердің, минералдардың, тағамдық талшықтардың көзі болып табылады, тамақтану мен денсаулықты жақсартады. Бірақ тікелей ұнтақталған, өңделмеген дәнді-дақылдар қолданылғандықтан, олардың сақталу мерзімі қысқаболыады, тез көгереді және қауіптілігі артады, сондықтан осы жұмыста қауіпсіздігін төмендету және құндылығын жоғарылату мақсатында экструзиялау әдісін қолдану тиімді болып табылады. Дәнді және бұршақты дақылдардың барлық әлеуетін пайдалану халықтың теңгерімді тамақтануы мәселелерін шешуде маңызды міндет болып табылады, өйткені осы дақылдарға негізделген тамақ өнімдері адамның биологиялық белсенді заттардағы ақуыздарға, майларға және көмірсуларға, микро- және макроэлементтерге деген күнделікті қажеттілігінің 70% дейін қанағаттандырады және тұтынушылардың барлық санаттары үшін ең қол жетімді болып қалады. Сонымен бірге бастапқы дәннің барлық макро-, микроэлементтердің, биологиялық белсенді заттардың сақталуы күрделі проблема болып қалады, өйткені астықты өндеуге дәстүрлі тәсілмен бұл компоненттердің мазмұны сөзсіз азаяды. Болашақта бұл үрдіс өнімді

өндіру мен сақтаудың барлық кезеңдерінде технологиялық параметрлердің әсерінен жалғасады. Талқан ұлттық дәнді өнімінің технологиясын зерттеу және әзірлеу, әртүрлі дәнді дақылдардың дәнін өңдеудің технологиялық жабдықтары мен бірыңғай технологиялық желісін құру өзекті мәселе болып табылады. Мақалада ноқат пен жасымықты экструдирлеу арқылы ұлттық талқан өнімдері алынып, олардың физико-химиялық және микро-биологиялық көрсеткіштері зерттелген. Зерттеу нәтижесінде экструдирленген дақылдардан жасалған талқан өнімдері салыстырмалы түрде адам ағзасына қауіпсіз екендігі анықталды.

Түйін сөздер: экструдирлеу, ұлттық жарма өнімдері, экструдирленген ноқат пен жасымық жармасы, физико-химиялық және микробиологиялық көрсеткіштер.

М.А. Якияева^{1*}, А.Г. Сагынова¹, М.Е. Ержанова²

¹Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан;

²Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати,
Тараз, Казахстан.

E-mail: yamadina88@mail.ru

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАЦИОНАЛЬНОГО КРУПЯНОГО ПРОДУКТА (ТАЛКАН) ВЫСОКОЙ ПИЩЕВОЙ ЦЕННОСТИ И ИССЛЕДОВАНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Аннотация. Национальные крупяные продукты, в том числе талкан, являются одним из древнейших продуктов питания, обладающих высокой пищевой и биологической ценностью, очень полезных для организма человека. Национальный крупяной продукт талкан вырабатывается из зерна различных культур, прошедших термическую обработку и измельчение, является источником витаминов, минеральных веществ, пищевых волокон, улучшает качество питания и состояние здоровья. Однако из-за использования непосредственно перемолотых, необработанных зерен срок их хранения невелик, они быстро плесневеют и повышают риск, поэтому в данной работе выгодно использован метод экструзии с целью снижения безопасности и повышения ценности. Использование всего потенциала зерновых и бобовых культур является важной задачей в решении вопросов сбалансированного питания, так как продукты на их основе обеспечивают до 70% суточной потребности человека в биологически активных белках, жирах и углеводах, микро- и макроэлементах и являются наиболее подходящими для всех категорий потребителей, остаются доступными. В

то же время сохранение всех макро-, микроэлементов, биологически активных веществ в исходном зерне остается серьезной проблемой, так как содержание этих компонентов неизбежно будет снижаться при традиционном способе обработки зерна. В дальнейшем этот процесс будет продолжаться под влиянием технологических параметров на всех стадиях производства и хранения. Исследование и разработка технологии национального крупяного продукта талкан, создание технологического оборудования и единой технологической линии для переработки зерна различных крупяных культур является актуальной задачей. В статье рассмотрены способы получения национальной крупы с использованием экструдированного зерна нута и чечевицы и исследованы физико-химические и микробиологические показатели. Исследование показало, что талкан, изготовленный из экструдированных культур, является относительно безопасным для организма человека.

Ключевые слова: экструдирование, национальные крупяные продукты, экструдированные нут и чечевица, физико-химические и микробиологические показатели.

М.А. Yakiyaeva^{1*}, А.Г. Sagynova¹, М.Е. Yerzhanova²

¹Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan;

²Taraz Regional University named after M.Kh. Dulaty, Taraz, Kazakhstan;
E-mail: yamadina88@mail.ru

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF NATIONAL CEREALS PRODUCT (TALKAN) OF HIGH NUTRITIONAL VALUE AND SAFETY STUDY

Abstract. National cereal products, including talkan, are one of the oldest food products with high nutritional and biological value, very useful for the human body. The national cereal product talkan is produced from grains of various crops that have undergone heat treatment and grinding, is a source of vitamins, minerals, dietary fiber, improves the quality of nutrition and health. However, due to the use of directly ground, untreated grains, their shelf life is short, they become moldy quickly and increase the risk, therefore, in this work, the extrusion method was used to advantage in order to reduce safety and increase value. Using the full potential of grains and legumes is an important task in addressing the issues of a balanced diet, since products based on them provide up to 70% of a person's daily need for biologically active proteins, fats and carbohydrates, micro and macro elements and are the most suitable for all

categories. consumers remains available. At the same time, the preservation of all macro-, microelements, biologically active substances in the original grain remains a serious problem, since the content of these components will inevitably decrease with the traditional method of grain processing. In the future, this process will continue under the influence of technological parameters at all stages of production and storage. Research and development of the technology of the national cereal product talkan, the creation of technological equipment and a single technological line for processing grain of various cereal crops is an urgent task. The article discusses methods for obtaining national cereals using extruded chickpeas and lentils and investigated physico-chemical and microbiological indicators. The study showed that talkan made from extruded cultures is relatively safe for the human body.

Key words: extrusion, national cereal products, extruded chickpeas and lentils, physico-chemical and microbiological parameters.

Кіріспе. Дәнді-дақылдар – дәні үшін өсірілетін аса маңызды өсімдіктер тобы. Дәнді дақылдар адам үшін негізгі азық, малға жем. Дәнді дақылдарда ақуыз бен көмірсулар көп, сондай-ақ ферменттер, В тобындағы дәрумендер, А провитамины бар. Ұн тартатын жарма, құрама жем өнеркәсіптері үшін шикізат болып табылады. Өңделген өнім нан пісіруде, макарон, кондитер өнімдерін, тағамдық концентраттар, консервілер әзірлеуге, сыра қайнатуға, спирт, крахмал алуға пайдаланылады. Далалық дақылдар төрт топтың біріне жататындығына қарай жіктеледі: дәнді, бұршақты, өндірістік және майлы дақылдар. Дала дақылдарының ең маңыздысы – астық. Бұл әр адамның ең маңызды тамақ өнімі, ал жануарларға арналған жем, кәсіпорындар мен фабрикаларға, әр түрлі салаларға арналған шикізат. Бұршақты дақылдар жеке топқа бөлінбейді, бірақ дәнді дақылдардың кіші түрі болып саналады (өйткені, өсіру процесінде ол дән де шығарады). Дәнді дақылдар шартты түрде екі бөлікке бөлінеді - бұршақты және дәнді. Дәнді дақылдар мәдениеті әлемнің барлық ауылшаруашылық континенттерінде кең таралған. Әр ел өзінің мәдениеттерімен ерекшеленеді, дегенмен, жаһандану дәуірінде бұл шекара климаттық белдеулер шекаралары бойынша онша қатал сызылған жоқ. Техникалық дақылдарға шикізат алу үшін өсірілетін өсімдіктер жатады. Мысалы, жүгеріні тек астық ретінде ғана емес, сонымен қатар «крахмал өсімдіктері» деп аталатын өндірістік жүгері ретінде де өсіруге болады. Қант алу үшін қант қызылшасы қолданылады, оны жем-шөп үшін де өсіруге болады. Дәнді дақылдар сияқты, майлы топ кейде техникалық дақылдардың кіші тобы болып саналады. Ең көп таралған майлы дақылдар - зығыр, күнбағыс, қыша және рапс. Бастапқыда зығыр зығыр майын өндіру үшін емес, «айналдыратын» дақыл ретінде өсірілді. Рапс майы

эртүрлі ыдыс-аяқтарды дайындау үшін ғана емес, сонымен қатар, мысалы, биоотын үшін негіз ретінде қолданылады (Григорук, 2001; Изтаев, 2014; Кузембаев, 2012).

Астық негіздерін өндіру және оларды одан әрі тамақ өнімдерінде қолдану жөніндегі зерттеулер халықтың теңгерімді тамақтануы мәселелерін шешу үшін өзекті болып табылады. Сонымен қатар астық негіздерін алудың техникасы мен технологиясын талдау астық ресурстарын неғұрлым толық пайдалану тұрғысынан экструзия, микронизация және өнгіштік перспективалы болып табылатындығын көрсетті. Алайда ақпараттың жетіспеуі және дайын астық базаларын өндіру режимдерінің болмауы қосымша эксперименттік зерттеулерді қажет етеді (Бородуллин, 2017; Зотиков, 2016).

Өнім жоғары қысыммен өңделетін экструзия технологиясы өңделген шикізаттың тағамдық құндылығын сақтауға және өзіне тән дәмі мен хош иісі бар «қытырлақ» өнімдер түрін алуға мүмкіндік береді. Мұндай өнімдердегі ылғалдың массалық үлесі 10% -дан аспайды. Яғни жоғары қысым арқасында алынған өнімнің тағамдық қауіпсіздігі де жоғарылайды, микроағзалар, оның ішінде зea саңырауқұлақтары мен ашытқы бактериялардың өсі тоқтайды (Кулажанов, 2008; Загорулько, 2015; Фёдорова, 2014).

Сондықтан жұмыста экструдерленген дақылдарды ұлттық жарма өнімдерін, яғни пайдалы, әрі қауіпсіз талқан түрлерін алу көзделген. Жылдам дайындалатын өнімдерді шығару үшін экструзионды технологияны пайдаланады. Экструзионды технология мақсатты қасиеттері, жаңа құрылымы бар жаңа өнімдер мен компоненттер түрін алуға мүмкіндік береді және шикізатты гидротермиялық және механикалық өңдеуді біріктіреді. Экструдирлеу үрдісінің негізінде екі процесс бар: үрдістің барлық деңгейлерінде байқалатын механохимиялық деструкция және экструдердің матрица тарапынан шығатын өнімде жарылыс немесе декомпрессионды шок.

Зерттеу нысандары. Зерттеу нысаны ретінде Қазақстандық ноқат және жасымықтың сұрыбы алынды.

Зерттеу әдістері. Тәжірибе жүргізу үшін келесі стандарттар қолданылды: МемСТ 29143-91 (ИСО 712-85) Дәнді және бұршақ өнімдері. Ылғалдылықты анықтау әдісі (Жұмыс бақылау әдісі), МемСТ 29144-91 Астық және астық өнімдері. Ылғалдылығын анықтау (Жұмыс бақылау әдісі), МемСТ 29033-91 Дән және оны өңдеу өнімдері. Майлылықты анықтау әдісі, МемСТ 10846-91 Дәннің ақуыз мөлшерін UDK-129 приборында анықтау, МемСТ 10844-74 Дән бойынша қышқылдылықты анықтау әдісі және т.б.

Нәтижелерді талқылау. Өнім жоғары қысыммен өңделетін экструзия технологиясы өңделген шикізаттың тағамдық құндылығын сақтауға және өзіне тән дәмі мен хош иісі бар «қытырлақ» өнімдер түрін алуға мүмкіндік береді. Мұндай өнімдердегі ылғалдың массалық үлесі 10 % -дан аспайды.

Яғни жоғары қысым арқасында алынған өнімнің тағамдық қауіпсіздігі де жоғарылайды, микроағзалар, оның ішінде зең саңырауқұлақтары мен ашытқы бактериялардың өсі тоқтайды.

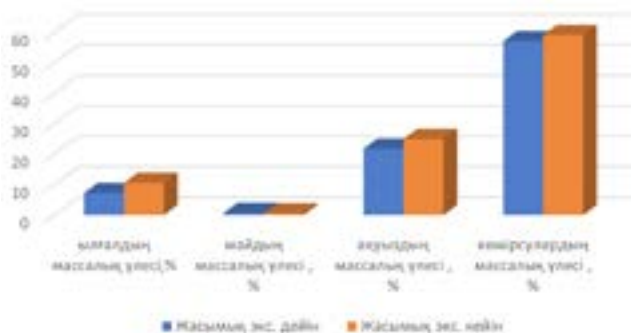
Сондықтан жұмыста экструдерленген дақылдарды ұлттық жарма өнімдерін, яғни пайдалы, әрі қауіпсіз талқан түрлерін алу көзделген. Экструдерленген ноқат пен жүгерінің жармалары қолданылады.

Ноқат ақуыз, май, азотсыз экстрактты заттар мен В дәруменіне бай болады. Ал, жүгеріде В2, В1 және РР дәрумендері, 75% көмірсулар, сондай-ақ провитамин А және каротин өте көп мөлшерде болады.

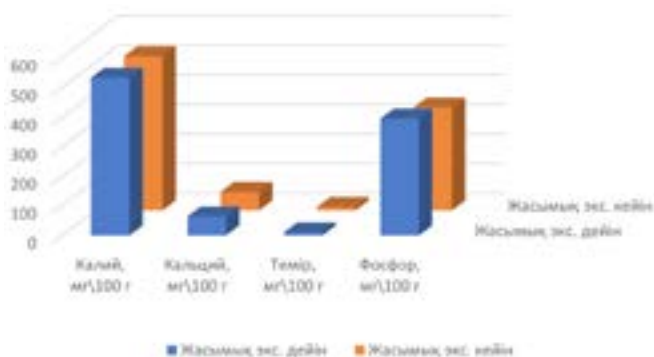
Жұмыста ноқат және жасымықтың экструзияға дейінгі және экструзиядан кейінгі көрсеткіштерінің өзгерісі зерттелді. Бұршақ дақылдарының осы екі түрінен әртүрлі құрамды талқан өнімдері жасалды және олардың оңтайлы құрамы анықталды. Жасымықтың экструзияға дейінгі және кейінгі физика-химиялық және микробиологиялық көрсеткіштері 1-кестеде және 1, 2, 3 – суреттерде көрсетілген.

Кесте 1 – Жасымықтың зерттеу қорытындысы

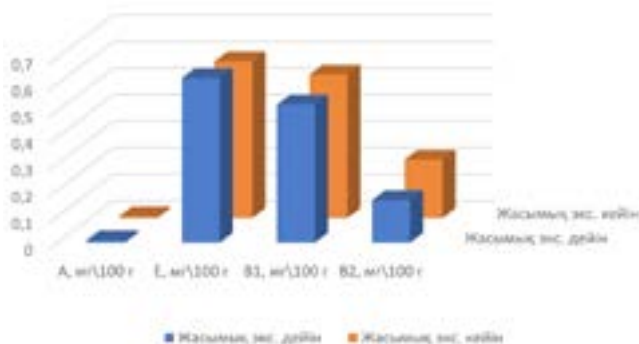
Көрсеткіш атауы, өлшем бірлігі	Жасымық экс. дейін	Жасымық экс. кейін
Физико-химиялық көрсеткіштер:		
ылғалдың массалық үлесі, %	7,25±0,02	10,60±0,05
майдың массалық үлесі, %	0,74±0,01	0,59±0,02
ақуыздың массалық үлесі, %	21,80±0,02	25,0±0,10
көмірсулардың массалық үлесі, %	57,12±0,18	59,13±0,10
Минералды элементтер, мг\100 г:		
Калий	533,74±4,21	521,82±4,91
Кальций	64,11±0,33	62,05±0,42
Темір	10,15±0,10	11,53±0,02
Фосфор	395,12±3,01	347,81±2,15
Дәрумендер:		
А	0,009±0,001	0,0063±0,001
Е	0,62±0,008	0,59±0,005
В1	0,52±0,104	0,54±0,108
В2	0,16±0,067	0,22±0,092
РР	3,48±0,696	4,84
Микробиологиялық көрсеткіштері:		
МАФАнМС, КТБ/г	11*10 ⁴	6*10 ⁴
ІТТБ (колиформалар) 1,0 г өнімде, КТБ/г	Табылған жоқ	Табылған жоқ
Ашытқы, КТБ/г	3	Табылған жоқ
Зең, КТБ/г	Табылған жоқ	Табылған жоқ



Сурет 1. Жасымықтың экструзияға дейінгі және кейінгі физика-химиялық көрсеткіштері



Сурет 2. Жасымық құрамындағы минералды элементтердің мөлшері



Сурет 3. Жасымық құрамындағы дәрумендердің мөлшері

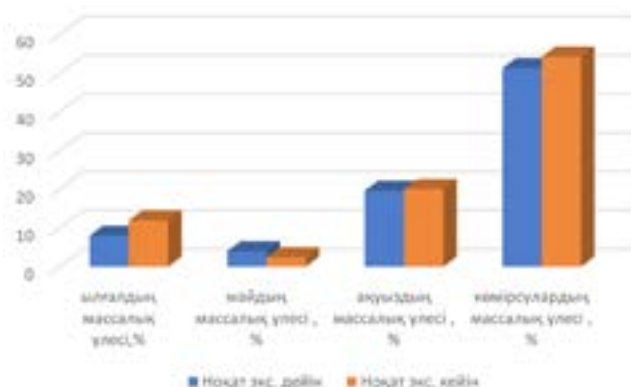
1-кесте және 1, 2, 3 – суреттердің нәтижелері көрсеткендей экструзиядан кейін жасымық құрамындағы майдың үлесі 0,15%-ға төмендейді, бұл оның жақсы сақталуына әсерін тигізеді. Сондай-ақ, ақуыздың мөлшері шамамен 3%-ға, көмірсулардың мөлшері 2%-ға артты. Минералды элементтер мен дәрумендердің мөлшері де біршама жоғары болатындығы белгілі болды. Ал, микробиологиялық көрсеткіштері бойынша мезофильді аэробты және факультативті анаэробты микроорганизмдердің саны (МАФАНМС) $11 \cdot 10^4$

КТБ/г-нан $6 \cdot 10^4$ КТБ/г дейін төмендеді және ашытқылардың жоятындығы дәлелденді.

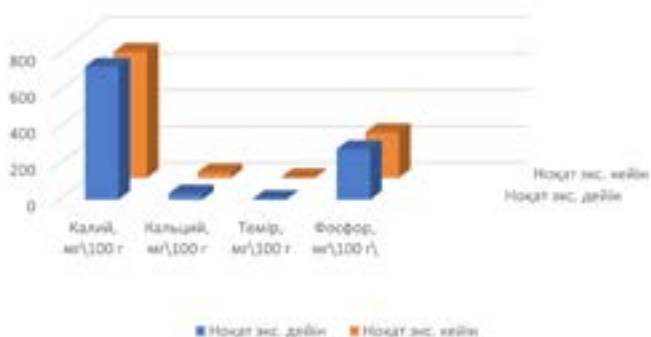
Сонымен бірге ноқаттың да экструзияға дейінгі және кейінгі физико-химиялық және микробиологиялық көрсеткіштері зерттелді. Алынған нәтижелер 2-кестеде және 4, 5, 6 – суреттерде көрсетілген.

Кесте 2 – Ноқаттың зерттеу қорытындысы

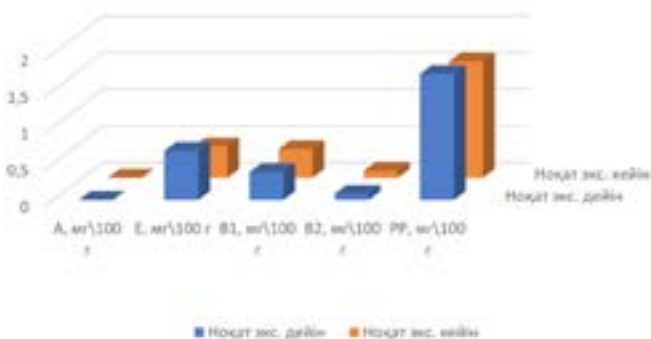
Көрсеткіш атауы, өлшем бірлігі	Ноқат экс. дейін	Ноқат экс. кейін
Физико-химиялық көрсеткіштер:		
ылғалдың массалық үлесі, %	$7,99 \pm 0,02$	$11,93 \pm 0,05$
майдың массалық үлесі, %	$3,98 \pm 0,01$	$2,37 \pm 0,02$
ақуыздың массалық үлесі, %	$19,60 \pm 0,03$	$20,0 \pm 0,05$
көмірсулардың массалық үлесі, %	$51,24 \pm 0,02$	$54,18 \pm 0,05$
Минералды элементтер, мг\100 г:		
Калий	$732,14 \pm 10,98$	$692,97 \pm 8,19$
Кальций	$34,22 \pm 0,38$	$30,13 \pm 0,24$
Темір	$3,61 \pm 0,10$	$3,94 \pm 0,04$
Фосфор	$278,12 \pm 3,06$	$251,24 \pm 2,98$
Дәрумендер:		
А	$0,0014 \pm 0,0002$	$0,0008 \pm 0,0002$
Е	$0,67 \pm 0,005$	$0,43 \pm 0,005$
В1	$0,38 \pm 0,076$	$0,39 \pm 0,078$
В2	$0,083 \pm 0,035$	$0,095 \pm 0,039$
РР	$1,72 \pm 0,344$	$1,59 \pm 0,318$
Микробиологиялық көрсеткіштері:		
МАФАНМС, КТБ/г	18*	11*
ІТТБ (колиформалар) 1,0г өнім, КТБ/г	Табылған жоқ	Табылған жоқ
Ашытқы, КТБ/г	Табылған жоқ	Табылған жоқ
Зең, КТБ/г	Табылған жоқ	Табылған жоқ



Сурет 4. Ноқаттың экструзияға дейінгі және кейінгі физико-химиялық көрсеткіштері



Сурет 5. Ноқат құрамындағы минералды элементтердің мөлшері



Сурет 6. Ноқат құрамындағы дәрумендердің мөлшері

2-кесте және 4, 5, 6 – суреттер нәтижелері көрсеткендей экструзиядан кейін ноқат құрамындағы майдың үлесі 1,6%-ға төмендейді, бұл оның жақсы сақталуына әсерін тигізеді. Сондай-ақ, ақуыздың мөлшері шамамен 0,4%-ға, көмірсулардың мөлшері 3%-ға артты. Минералды элементтер мен дәрумендердің мөлшері де біршама жоғары болатындығы белгілі болды. Ал, микробиологиялық көрсеткіштері бойынша Мезофильді аэробты және факультативті анаэробты микроорганизмдердің саны (МАФАНМС) $18 \cdot 10^4$ КТБ/г-нан $11 \cdot 10^4$ КТБ/г дейін төмендеді.

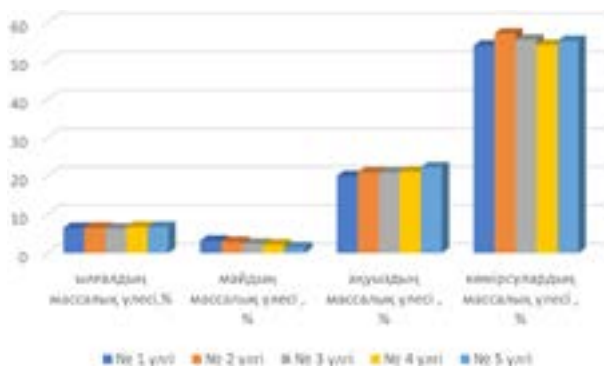
Алынған нәтижелерге сүйене отырып, экструдирленген ноқат пен жасымықтан мынадай қатынастағы талқан өнімдері жасалды:

1. Ноқат 90% : Жасымық 10%
2. Ноқат 80% : Жасымық 20%
3. Ноқат 70% : Жасымық 30%
4. Ноқат 60% : Жасымық 40%
5. Ноқат 50% : Жасымық 50%

Бұл өнімдердің физика-химиялық және микробиологиялық көрсеткіштері зерттелді. Зерттеу нәтижелері 3 және 4 кестелерде көрсетілген.

Кесте 3 – Әртүрлі қатынастағы экструдирленген ноқат пен жасымық дақылдарынан алынған талқан өнімдерінің физика-химиялық көрсеткіштері

Көрсеткіш атауы, өлшем бірлігі	1 үлгі	2 үлгі	3 үлгі	4 үлгі	5 үлгі
ылғалдың массалық үлесі, %	6,54 ± 0,02	6,61 ± 0,05	6,43 ± 0,03	6,82 ± 0,02	6,80 ± 0,05
майдың массалық үлесі, %	3,22 ± 0,10	2,93 ± 0,05	2,44 ± 0,05	2,18 ± 0,08	1,51 ± 0,02
ақуыздың массалық үлесі, %	20,04 ± 0,08	21,03 ± 0,03	21,0 ± 0,05	21,18 ± 0,04	22,3 ± 0,06
көмірсулардың массалық үлесі, %	53,97 ± 0,22	57,12 ± 0,55	55,47 ± 0,41	54,12 ± 0,32	55,17 ± 0,24

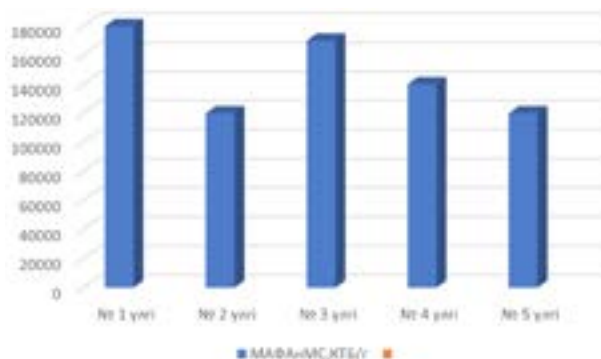


Сурет 7. Әртүрлі қатынастағы талқан өнімдерінің физика-химиялық көрсеткіштері

3 кесте және 7 суреттегі нәтижелері көрсеткендей ылғалдың мөлшері біршама тұрақты болды, ал майдың үлесі салыстырмалы түрде №5 үлгіде 2 есеге дейін азайды. Ақуыздың мөлшері бойынша да №5-ші үлгі ең жоғары пайызды көрсетті.

Кесте 4 – Әртүрлі қатынастағы экструдирленген ноқат пен жасымық дақылдарынан алынған талқан өнімдерінің микробиологиялық көрсеткіштері

Көрсеткіш атауы, өлшем бірлігі	№ 1 үлгі	№ 2 үлгі	3 үлгі	4 үлгі	5 үлгі
МАФАНМС, КТБ/г	18*	12*	17*	14*	12*
ІТБ (колиформалар) 1,0 г өнімде, КТБ/г	Табылған жоқ	Табылған жоқ	Табылған жоқ	Табылған жоқ	Табылған жоқ
Ашытқы, КТБ/г	2	Табылған жоқ	1	Табылған жоқ	Табылған жоқ
Зең, КТБ/г	Табылған жоқ	Табылған жоқ	Табылған жоқ	Табылған жоқ	Табылған жоқ



Сурет 8. Әртүрлі қатынастағы талқан өнімдерінің МАФАНМ саны

6-кестеден және 8 суреттен көріп отырғанымыздай, микробиологиялық көрсеткіштер бойынша №2 және №5 үлгілердің МАФАНМ саны салыстырмалы түрде басқа өнімдерге қарағанда ең төменгі көрсеткіштерге ие болды, яғни оның мөлшері $12 \cdot 10^4$ КТБ/г тең. Сонымен қатар №2, №4 және №5 үлгілерден ішек таяқшалары бактериялары табылған жоқ.

Алынған нәтижелер қорытындысы бойынша №5 үлгі ең қауіпсіз және пайдалы өнім деп танылды және ары қарай зерттеу жүргізуге жіберілді. Оның құрамындағы минералды элементтер мен дәрумендердің мөлшері анықталды. Зерттеу нәтижелері 5 және 6 кестелерді көрсетілген.

Кесте 5 - №5 үлгі құрамындағы минералды элементтердің мөлшері

Көрсеткіш атауы, өлшем бірлігі	№5 үлгі
Калий, мг\100 г	574,91 ± 8,62
Кальций, мг\100 г	48,57 ± 0,51
Темір, мг\100 г	8,12 ± 0,04
Фосфор, мг\100 г	287,49 ± 3,21

5 кесте нәтижері бойынша құрамы 50% ноқат пен 50% жасымықтан тұратын дайын талқан өнімінің құрамында 574,91 (± 8,62) мг\100 г калий, 48,57 (± 0,51) мг/100 г кальций, 8,12 (± 0,04) мг/100 г темір және 287,49 (± 3,21) мг/100 г фосфор болатындығы белгілі болды.

Кесте 6 – №5 үлгі құрамындағы дәрумендердің мөлшері

Көрсеткіш атауы, өлшем бірлігі	№5 үлгі
А, мг\100 г	0,0037 ± 0,0005
Е, мг\100 г	0,48 ± 0,003
В1, мг\100 г	0,42 ± 0,84
В2, мг\100 г	0,17 ± 0,071
РР, мг\100 г	2,23 ± 0,446

6 кесте нәтижері бойынша құрамы 50% ноқат пен 50% жасымықтан тұратын дайын талқан өнімінің құрамында 0,0037 (\pm 0,0005) мг/100 г А дәрумені, 0,48 (\pm 0,003) мг/100 г Е дәрумені, 0,42 (\pm 0,84) мг/100 г В1 дәрумені, 0,17 (\pm 0,071) мг/100 г В2 дәрумені және 2,23 (\pm 0,446) мг/100 г РР дәрумені болатындығы белгілі болды.

Қорытынды. Жұмысты орындау мақсаты бойынша бұршақ дақылдарының ішінен ағзаға өте пайдалы ноқат пен жасымықты пайдалана отырып ұлттық өнім ретінде қолданылатын талқан жасалды. Олар адам ағзасына қауіпсіз болу үшін және диеталық мақсатта қолдануға тиімді болу үшін экструдирленді. Зерттеу нәтижелері бойынша экструзиядан кейін нысанға алынған ноқат пен жасымықтың экструзиядан кейін майдың үлесі төмендеп, ақуыз, көмірсу, минералды элементтер мен дәрумендердің мөлшері артатындығы белгілі болды. Экструзияның МАФАНМ санын 2 есеге дейін төмендетіп, ашытқыларды жоятындығына көз жеткіздік. Одан соң экстрдирленген ноқат пен жасымықтың 5 нұсқадағы әртүрлі қатынастағы үлгілері дайындалып, олардың да физика-химиялық және микробиологиялық көрсеткіштері зертханада зерттелді. Зерттеу қортындысы бойынша №5 үлгі ең оңтайлы құрамда алынған үлгі деп танылды, себебі оның құрамындағы ақуыз бен көмірсудың мөлшері жоғары және МАФАНМ саны салыстырмалы түрде басқа өнімдерге қарағанда ең төменгі көрсеткіштерге ие болды, яғни оның мөлшері $12 \cdot 10^4$ КТБ/г тең. Осы таңдап алынған №5, яғни 50% ноқат пен 50% жасымықтан тұратын дайын талқан өнімінің құрамында 574,91 (\pm 8,62) мг/100 г калий, 48,57 (\pm 0,51) мг/100 г кальций, 8,12 (\pm 0,04) мг/100 г темір және 287,49 (\pm 3,21) мг/100 г фосфор, 0,0037 (\pm 0,0005) мг/100 г А дәрумені, 0,48 (\pm 0,003) мг/100 г Е дәрумені, 0,42 (\pm 0,84) мг/100 г В1 дәрумені, 0,17 (\pm 0,071) мг/100 г В2 дәрумені және 2,23 (\pm 0,446) мг/100 г РР дәрумені болатындығы белгілі болды. Алынған өнімнің тағамдық құндылығы жоғары және қауіпсіз болғандықтан, оны диеталық мақсатта, балалар тамақтануында және басқа да арнайы мақсаттарға қолдануға ұсынылады.

Information about authors:

Yakiyayeva Madina – PhD, associate Professor, Department of Technology of bread products and processing industries, Almaty Technological University, e-mail: yamadina88@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8564-2912>;

Sagynova Arailym – master's degree student, Almaty Technological University, e-mail: araisagynova@gmail.com.

ЛИТЕРАТУРА:

Бородуллин Д.М., Шулбаева М.Т., Мусина О.Н., Шепиева Б.М. Инновационная

технология получения талгана как компонента функциональных пищевых продуктов, учитывающих национальные традиции питания. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2017. – №46 (3). – С. 28-33.

Григорук В.В. Послеурожайный сектор Казахстана: возможности. *Вестник с.-х. науки Казахстана*, 2001. - № 6. – Б. 3-9.

Загорулько А.В., Бровкина Т.Я., Фоменко Т.В. и др. Зерновые бобовые культуры: значение и морфологические признаки определения видов. / Учебное пособие. Краснодар: Кубанский государственный аграрный университет, 2015. – 206 с.

Зотиков В.И., Павловская Н.Е. и др. Семеноведение зернобобовых культур. / Учебное пособие. Орел: ВНИИЗБК, 2016. – 184 с.

Кузембаев К., Кузембаева Г. Инновационный патент KZ 26347 A23 L 1/10, 2012, Способ производства национального пищевого продукта «жент».– 2б.

Кулажанов К.С., Изтаев А.И., Исакова Г.К. Совершенствование технологии хлеба на основе муки зернобобовых культур и озонированной воды. / Монография. Алматы: АТУ, 2008. – 176 с.

Изтаев Ә.І., Ермекбаев С.Б. Өсімдік шаруашылығы негізінде астықтану: Оқулық / Ә.І. Изтаев, С.Б. Ермекбаев. Алматы, 2014. – Б. 3-4.

Фёдорова В.М., Яркова Н.Н., Елисеев С.Л. Растениеводство. Часть 1. Зерновые и зерновые бобовые культуры. / Учебное пособие. – Пермская государственная сельскохозяйственная академия им. Д.Н. Прянишникова. — Пермь: Прокрость, 2014. – 112 с.

REFERENCES:

Borodullin D.M., Shulbaeva M.T., Musina O.N., Shepieva B.M. Innovative technology for obtaining talgan as a component of functional food products, taking into account national food traditions. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2017. - No. 46 (3). - S. 28-33. (in Russ.).

Fedorova V.M., Yarkova N.N., Eliseev S.L. Plant growing. Part 1. Cereals and grain legumes. / Tutorial. — Perm State Agricultural Academy named after V.I. D.N. Pryanishnikov. - Perm: Prokrost, 2014. - 112 p. (in Russ.).

Grigoruk V.V. Post-harvest sector of Kazakhstan: opportunities. *Vestnik s.-x. Sciences of Kazakhstan*, 2001. - No. 6. - B. 3-9. (in Russ.).

Iztaev A.I., Ermekbaev S.B. Cereals on the basis of crop production: Textbook / A.I. Iztaev, S.B. Ermekbaev. Almaty, 2014. - B. 3-4. (in Kaz.).

Kulazhanov K.S., Iztaev A.I., Iskakova G.K. Improving the technology of bread based on flour of leguminous crops and ozonized water. / Monograph. Almaty: ATU, 2008. - 176 p. (in Russ.).

Kuzembaev K., Kuzembaeva G. Innovative patent KZ 26347 A23 L 1/10, 2012, Method for the production of the national food product “zhent”. - 2b. (in Russ.).

Zagorulko A.V., Brovkina T.Ya., Fomenko T.V. Cereal legumes: meaning and morphological signs of species identification. / Tutorial. Krasnodar: Kuban State Agrarian University, 2015. - 206 p. (in Russ.).

Zotikov V.I., Pavlovskaya N.E. etc. Seed science of leguminous crops. / Tutorial. Eagle: VNIIZBK, 2016. - 184 p. (in Russ.).

ПАМЯТИ УЧЕНЫХ



ПАМЯТИ ЛЕПЕСОВА КАМБАРА КАЗЫМОВИЧА

Безвременно ушел из жизни известный ученый-электрохимик, кандидат химических наук, профессор Лепесов Камбар Казымович. Большая часть его научной деятельности прошла в стенах Института органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского.

Камбар Казымович родился в 1947 г. в Актюбинской области. В 1971 г., после окончания инженерно-физико-химического факультета Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева, поступил в аспирантуру Института органического катализа и электрохимии АН КазССР по специальности «теоретическая электрохимия». В 1975 г. защитил кандидатскую диссертацию по теме «Исследование кинетики и механизма ионизации висмута, меди и индия на вращающемся дисковом электроде с кольцом». С 1974 по 1987 г.г. работал в ИОКЭ АН КазССР в должности младшего, затем старшего научного сотрудника. С 1987 по 2007 г.г. – заведующий лабораторией защиты металлов от коррозии ИОКЭ им. Д.В. Сокольского (в 2001 г. переименована в лабораторию прикладной электрохимии и коррозии).

Результаты исследований К.К. Лепесова в области электрохимии металлов, полученные методом дискового электрода с кольцом, классической и

нестационарной вольтамперметрии, позволили выявить основные закономерности образования промежуточных продуктов – ионов металлов низшей валентности в процессах разряда-ионизации поливалентных металлов и установить протекание стадийных электродных реакций с участием ионов металлов промежуточной и необычной валентности в химических реакциях диспропорционирования и репропорционирования, комплексообразования в зависимости от природы металла и анионов раствора, активности воды в электролите.

Им впервые было показано и обосновано применение метода дискового электрода с кольцом для исследования комплексообразования ионов металлов промежуточной и высшей валентности в растворах.

К.К. Лепесов являлся высококвалифицированным специалистом в области исследования кинетики и механизма электрохимических и коррозионных процессов металлов и разработки методов защиты от коррозии. Он был ответственным исполнителем программы «Разработать композиционные ферритные антикоррозионные материалы на основе продукции и вторичных ресурсов предприятий Казахстана» 2003-2005 г.г., инновационной программы «Организация опытного производства импорт-замещающих средств электрохимической защиты стальных конструкций от коррозии» 2003-2005 г.г., ряда хоздоговорных работ по коррозии.

По результатам исследований разработаны антикоррозионные составы лакокрасочных материалов с различными добавками, повышающие коррозионную стойкость покрытий в водно-солевых и кислых средах, которые нашли применение при защите водоводов в различных регионах.

Лепесов К.К. – автор более 300 научных публикаций, 1 монографии и 28 патентов на изобретения. Среди его учеников 8 кандидатов наук и 1 PhD.

Прирожденный талант исследователя в сочетании с неисчерпаемой творческой энергией и глубокой эрудицией определили его большой вклад в развитие химической науки.

Он всегда останется для нас талантливым ученым, мудрым учителем и хорошим другом.

Коллектив АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» выражает глубокое соболезнование родным и близким.

СОДЕРЖАНИЕ

Г.С. Айдарханова, К.С. Избастина, Ж.М. Кожина, Д.Т. Садырбеков ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ В ХВОЕ <i>PINUS SYLVESTRIS</i> L. НА ТЕРРИТОРИИ ГНПП «БУРАБАЙ» И г. НУР-СУЛТАН.....	6
Б.А, Аскапова, Ш. Барани, Б.М. Жакып, К.Б, Мусабеков УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРОСУСПЕНЗИИ КОМПОЗИТОВ МАГНИТНЫХ ГЛИН В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ.....	22
Т.С. Байжуманова, М. Жұмабек, Н.С. Таласбаева, М.К. Еркибаева, А.О. Айдарова КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ БИОГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ.....	32
Г.Т. Балыкбаева, Г.У. Ильясова, К.Х. Дармаганбет, Г.М. Абызбекова, Ш.О. Еспенбетова СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН.....	43
Р.Р. Бейсенова, Р.М. Тазитдинова, А.О. Жупышева, Р. Курбаналиев, А.Н. Оркеева ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ИСТОЧНИКОВ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ СЕЛЬСКИХ МЕСТНОСТЕЙ ПАВЛОДАРСКОЙ ОБЛАСТИ.....	53
Н.И. Бердикул, К. Акмалайулы, И.И. Пундиене ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ БЕТОНА К СУЛЬФАТНОЙ КОРРОЗИИ.....	63
А.Б. Диханбаев, Б.И. Диханбаев, С.Б. Ыбрай, Ж.Т. Бекишева РАЗРАБОТКА БЕЗОТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТВАЛОВ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ С ПОЛНОЙ ДЕКАРБОНИЗАЦИЕЙ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ.....	74
А.А. Досмаканбетова, З.А. Ибрагимова, Ж.К. Шуханова, С.М. Конысбеков, Д.К. Жумадуллаев РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ДВУОКСИ КРЕМНИЯ.....	93
А.М. Кожяхметова, К.Т. Жантасов, О. Б. Дормешкин, Б.К. Асилбекова, Г.Т. Жаманбалаева ПОЛУЧЕНИЕ ТУКОСМЕСИ НА ОСНОВЕ ДОЛОМОТИЗИРОВАННОГО КРЕМНИСТО - ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ ТЭЦ.....	103

З.М. Мулдахметов, С.Д. Фазылов, А.М. Газалиев, О.А. Нуркенов, О.Т. Сейлханов СИНТЕЗ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЦИТИЗИН:β-ЦИКЛОДЕКСТРИН.....	112
Б.М. Насибуллин, Р.Б. Ахметкалиев, Р.О. Орынбасар, Н.Б. Жаксылык ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЭМУЛЬСАЦИИ ОБВОДНЕННОЙ НЕФТИ.....	121
П.В. Панченко, Д.С. Пузикова, Г.М. Хусурова, К.А. Леонтьева ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА.....	130
Н.Ж. Тотенова, Б.К. Масалимова, В.А. Садыков, Г.К. Матниязова СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ТЕКСТУРНЫХ, МОРФОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФЕРРИТОВ ДЛЯ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА ЭТАНОЛА.....	148
К.А. Уразов, А.К. Рахимова, С. Айт ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК CZTS НА СЛОЙ ПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА.....	159
А.У.Шингисов, Р.С. Алибеков, С.У. Еркебаева, Э.У. Майлыбаева, М.С. Кадеева ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИФЕНОЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ СОРТАХ ЯБЛОК КАЗАХСТАНСКОЙ СЕЛЕКЦИИ.....	169
М.А. Якияева, А.Г. Сагынова, М.Е. Ержанова РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАЦИОНАЛЬНОГО КРУПЯНОГО ПРОДУКТА (ТАЛКАН) ВЫСОКОЙ ПИЩЕВОЙ ЦЕННОСТИ И ИССЛЕДОВАНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ.....	180

ПАМЯТИ УЧЕНЫХ

ЛЕПЕСОВА КАМБАР КАЗЫМОВИЧ.....	193
---------------------------------------	-----

МАЗМҰНЫ

Г.С. Айдарханова, К.С. Избастина, Ж.М. Кожина, Д.Т. Садырбеков «БУРАБАЙ» МҰТП ЖӘНЕ НҰР-СҰЛТАН ҚАЛАСЫ АЙМАҚТАРЫНДАҒЫ PINUS SYLVESTRIS L. ҚЫЛҚАНДАРЫ ЭФИР МАЙЫ ҚҰРАМЫНЫҢ ӨЗГЕРМЕЛІЛІГІ.....	6
Б.А. Аскапова, Ш. Барани, Б.М. Жакып, К.Б. Мусабеков СУДА ЕРИТІН ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ҚАТЫСУЫМЕН МАГНИТТІК САЗ КОМПОЗИТТЕРІНІҢ ГИДРОСУСПЕНЗИЯСЫНЫҢ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫ.....	22
Т.С. Байжуманова, М. Жұмабек, Н.С. Таласбаева, М.К. Еркибаева, А.О. Айдарова БИОГАЗДЫ СИНТЕЗ-ГАЗҒА КАТАЛИТИКАЛЫҚ КОНВЕРСИЯЛАУ.....	32
Г.Т. Балықбаева, Г.У. Ильясова, К.Х. Дармаганбет, Г.М. Абызбекова, Ш.О. Еспенбетова СУДЫ АУЫР МЕТАЛЛ ИОНДАРЫНАН СОРБЦИЯЛЫҚ ТАЗАЛАУДА БЕНТОНИТ САЗЫН ПАЙДАЛАНУ.....	43
Р.Р. Бейсенова, Р.М. Тазитдинова, А.О. Жұпышева, Р. Курбаналиев, А.Н. Оркеева ПАВЛОДАР ОБЛЫСЫНЫҢ АУЫЛДЫҚ АУЫЗ СУ КӨЗДЕРІНІҢ САПАСЫН ЭКОЛОГИЯЛЫҚ БАҒАЛАУ.....	53
Н.И. Бердікүл, К. Ақмалайұлы, И.И. Пундиене БЕТОННЫҢ СУЛЬФАТТЫ КОРРОЗИЯҒА ТӨЗІМДІЛІГІН АРТТЫРУ.....	63
А.Б. Диханбаев, Б.И. Диханбаев, С.Б. Ыбрай, Ж.Т. Бекишева ШЫҒАТЫН ГАЗДАРДЫ ТОЛЫҚ ДЕКАРБОНИЗАЦИЯЛАУ АРҚЫЛЫ ЭЛЕКТР СТАНЦИЯЛАРЫНЫҢ КҮЛ ҮЙІНДІЛЕРІН ҚАЙТА ӨНДЕУДІҢ ҚАЛДЫҚСЫЗ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ӨЗІРЛЕУ.....	74
А.А. Досмақанбетова, З.А. Ибрагимова, Ж.К. Шуханова, С.М. Конысбеков, Д.К. Жумадуллаев КРЕМНИЙ ДИОКСИДІНІҢ ҰСАҚДИСПЕРСТІ ҰНТАҒЫН АЛУ ӨДІСІН ӨЗІРЛЕУ.....	93
А.М. Қожахметова, Қ.Т. Жантасов, О.Б.Дормешкин, Б.К. Әсілбекова, Г.Т. Жаманбалаева ЖЭО ҚАЛДЫҚТАРЫ МЕН ДОЛОМИТТЕЛГЕН ФОСФАТТЫ-КРЕМНИЙЛІ ШИКІЗАТ НЕГІЗІНДЕ ТУҚОҚСПА АЛУ.....	103

З.М. Молдахметов, С.Д. Фазылов, А.М. Ғазалиев, О.А. Нүркенов, О.Т. Сейлханов ЦИТИЗИН-β-ЦИКЛОДЕКСТРИН КЕШЕҢІНІҢ ЖАҢА ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ.....	112
Б.М. Насибуллин, Р.Б. Ахметқалиев, Р.О. Орынбасар, Н.Б. Жақсылық СУЛАНДЫРЫЛҒАН МҰНАЙДЫҢ ДЕЭМУЛЬСАЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ.....	121
П.В. Панченко, Д.С. Пузикова, Г.М. Хусурова, К.А. Леонтьева ТИТАН ДИОКСИДІН АЛУДЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСІ.....	130
Н.Ж. Төтеннова, Б.К. Масалимова, В.А. Садықов, Г.К. Матниязова ЭТАНОЛДЫҢ БУ АЙНАЛЫМЫНА ҚАЖЕТТІ ПЕРОВСКИТ ҚҰРЫЛЫМДЫ ФЕРРИТТЕР НЕГІЗІНДЕГІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ, ТЕКСТУРАЛЫҚ, МОРФОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ.....	148
К.А. Уразов, А.К. Рахимова, С. Айт ӨТКІЗГІШ ПОЛИМЕР ҚАБАТЫНА CZTS ҚАБЫҒЫН ЭЛЕКТРОТҰНДЫРУ.....	159
А.У. Шингисов, Р.С. Алибеков, С.У. Еркебаева, Э.У. Майлыбаева, М.С. Кадеева ҚАЗАҚСТАНДЫҚ СЕЛЕКЦИЯСЫ АЛМАЛАРЫНЫҢ ӘР ТҮРЛІ СОҢТАРЫНДАҒЫ ПОЛИФЕНОЛДАРДЫҢ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ.....	169
М.А. Якияева, А.Ғ. Сағынова, М.Е. Ержанова ТАҒАМДЫҚ ҚҰНДЫЛЫҒЫ ЖОҒАРЫ ҰЛТТЫҚ ДӘНДІ ДАҚЫЛДЫҢ (ТАЛҚАН) ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЖАСАУ ЖӘНЕ ҚАУІПСІЗДІГІН ЗЕРТТЕУ.....	180

ҒАЛЫМДЫ ЕСКЕ АЛУ

ЛЕПЕСОВ ҚАМБАР ҚАСЫМҰЛЫ.....	193
-------------------------------------	-----

CONTENTS

G.S. Aidarkhanova, K.S. Izbastina, Z.M. Kozhina, D.T. Sadyrbekov VARIABILITY OF ESSENTIAL OILS COMPOSITION IN PINUS SYLVESTRIS L. NEEDLES IN THE TERRITORIES OF SNNP "BURABAY" AND NUR-SULTAN CITY.....	6
B.A. Askapova, S. Barany, B.M. Zhakyp, K.B. Musabekov STABILITY OF MAGNETIC CLAY COMPOSITE HYDRO-SUSPENSION IN PRESENCE OF WATER-SOLUBLE POLYMERS.....	22
T.S. Baizhumanova, M. Zhumabek, N.S. Talasbayeva, M.K. Erkibaeva, A.O. Aidarova CATALYTIC CONVERSION OF BIOGAS TO SYNTHESIS GAS.....	32
G.T. Balykbayeva, G.U. Iliasova, K.X. Darmaganbet, G.M. Abyzbekova, Sh.O. Yespenbetova SORPTION WATER PURIFICATION FROM HEAVY METAL IONS USING BENTONITE CLAY.....	43
R.R. Beisenova, R.M. Tazitdinova, A.O. Zhupysheva, R. Kurbanaliev, A.N. Orkeeva ECOLOGICAL ASSESSMENT OF THE QUALITY OF FRESH WATER SOURCES OF RURAL AREAS OF PAVLODAR REGION.....	53
N.I. Berdikul, K. Akmalaiuly, I.I. Pundiene INCREASING THE RESISTANCE OF CONCRETE AGAINST SULFATE CORROSION.....	63
A.B. Dikhanbayev, B.I. Dikhanbayev, S.B. Ybray, Zh.T. Bekisheva DEVELOPMENT OF WASTE-FREE TECHNOLOGY FOR PROCESSING ASH DUMPS OF POWER PLANTS WITH COMPLETE DECARBONIZATION OF EXHAUST GASES.....	74
A.A. Dosmakanbetova, Z.A. Ibragimova, Zh.K. Shukhanova, S.M. Konysbekov, D.K. Zhumadullayev DEVELOPMENT OF A METHOD FOR OBTAINING FINELY DISPERSED SILICON DIOXIDE POWDER.....	93
A.M. Kozhakhmetova, K.T. Zhantasov, O.B. Dormeshkin, B.K. Asilbekova, G.T. Zhamanbalaeva PRODUCTION OF FUEL MIXTURE BASED ON BROKEN SILICON - PHOSPHATE RAW MATERIAL AND CHPP WASTE.....	103

Z.M. Muldakhmetov, S.D. Fazylov, A.M. Gazaliev, O.A. Nurkenov, O.T. Seilkhanov THE SYNTHESIS OF NEW INCLUSION COMPOUNDS COMPLEXES CYTISINE: β -CYCLODEXTRIN.....	112
B.M. Nasibullin, R.B. Akhmetkaliev, R.O. Orynassar, N.B. Zhaksylyk STUDY OF DEMULSIFICATION OF WATERED OIL.....	121
P.V. Panchenko, D.S. Puzikova, G.M. Khusurova, X.A. Leontyeva ELECTROCHEMICAL METHOD FOR OBTAINING TITANIUM DIOXIDE.....	130
N.Zh. Totenova, B.K. Massalimova, V.A. Sadykov, G.K. Matniyazova SYNTHESIS AND STUDY OF STRUCTURAL, TEXTURAL AND MORPHOLOGICAL FEATURES OF CATALYSTS FOR STEAM REFORMING OF ETHANOLBASED ON PEROVSKITE -LIKE FERRITES.....	148
K.A. Urazov, A.K. Rahimova, S. Ait ELECTRODEPOSITION OF CZTS FILMS ON A CONDUCTIVE POLYMER LAYER.....	159
A.U. Shingisov, R.S. Alibekov, S.U. Yerkebayeva, E.U. Mailybayeva, M.S. Kadeyeva STUDY OF THE POLYPHENOLS CONTENT IN THE VARIOUS APPLES SORTS OF THE KAZAKHSTAN SELECTION.....	169
M.A. Yakiyaeva, A.G. Sagynova, M.E. Yerzhanova DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF NATIONAL CEREALS PRODUCT (TALKAN) OF HIGH NUTRITIONAL VALUE AND SAFETY STUDY.....	180

MEMORY OF SCIENTISTS

LEPESOV KAMBAR KAZYMOVICH.....	193
---------------------------------------	-----

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)

Редакторы: *М.С. Ахметова, А. Ботанқызы, Д.С. Аленов, Р.Ж. Мрзабаева*

Верстка на компьютере *Г.Д.Жадыранова*

Подписано в печать 24.06.2022.

Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

12,5 п.л. Тираж 300. Заказ 2.