

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
4 (453)

OCTOBER – DECEMBER 2022

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 4 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK

Бас редактор:

ЖҰРЫНОВ 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 Мынжасарұлы (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), Реддинг университетінің профессоры (Реддинг, 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-Маджида Шығыс медицина колледжінің профессоры, Хамдард 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/arithv>

© 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

ТЕЛЬГАЕВ 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/archiv>

© 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

<https://doi.org/10.32014/2518-1491.129>

Volume 4, Number 453 (2022) 5-13

UDC 622.276.4

**K. Bissembayeva^{1*}, A. Khadiyeva¹, E. Mamalov², G. Sabyrbayeva¹,
B. Nuranbayeva³**

¹Caspian State University of Technologies and Engineering named after Sh. Esenova,
Aktau, Kazakhstan;

²Oil and Gas Institute of Azerbaijan National Academy of Sciences, Azerbaijan;

³Petroleum Engineering Caspian University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: karlygasha_bissemb74@mail.ru

**RESEARCH OF THE PROCESS OF OIL DISPLACEMENT BY POLYMER
SOLUTION IN COMPLICATED GEOLOGICAL CONDITIONS**

Abstract. The development of oil fields in the world is carried out using various methods of stimulating the layer. In newly discovered fields, development work is performed on behalf of the natural regime of the layer. The oil recovery factor (ORF) is small. To increase the oil recovery factor, in most cases, they switch to the process of oil displacement by water. Water injection leads to depletion of the field, early water cut of production wells and a decrease in oil production in them. To further increase of the recovery factor, it is necessary to switch to secondary and tertiary methods or their combinations. These technologies should be energy efficient and inexpensive. This article examines the displacement of oil from a depleted formation by a polymer rim (polyacrylamide), which is pushed by a water-air mixture. The experiments were carried out on a homogeneous formation model. Quartz sand was used as a porous medium. The viscosity of oil at 20°C is 205 mPa.C, the density is 922 kg / m³. For comparison, pure experiments were carried out, i.e. oil displacement only by polymer rim of different concentration. Then experiments with the advancement of the polymer rim with a water-air mixture.

Key words: Polymer, polyacrylamide, viscosity, mixture, water-gas, water-air ratio, permeability, oil recovery, saturation, rim, lithological heterogeneity, geological structure.

**К.Т. Бисембаева^{1*}, А.С. Хадиева¹, Е.Н. Маммалов², Г.С. Сабырбаева¹,
Б.М. Нуранбаева³**

¹Ш.Есенов атындағы Каспий мемлекеттік технологиялар және инжиниринг университеті, Ақтау, Қазақстан;

²Әзірбайжан Ұлттық Ғылыми Академиясының «Мұнай және газ» институтының қабат жүйелерінің гидрогаздинамикасы» зертханасы, Баку, Әзірбайжан;

³Каспий университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: karlygasha_bissemb74@mail.ru

КҮРДЕЛІ ГЕОЛОГИЯЛЫҚ ЖАҒДАЙДА ПОЛИМЕРЛІК ЕРІТІНДІМЕН МҰНАЙДЫ ЫҒЫСТЫРУ ҮДЕРІСІНІҢ ЗЕРТТЕЛУІ

Аннотация: Әлемдегі мұнай кен орындарын игеру, резервуарға әсер етудің бірнеше әдістерін қолдану арқылы жүзеге асырылады. Жаңадан ашылған кен орындарының қабаттарын игеру табиғи режимге байланысты. Мұнайды алу коэффициенті (КИН) осы процеске қатысты аз болады. Себебі, мұнайды алу коэффициентін арттыру үшін, көп жағдайда мұнайды сумен ығыстыру процесіне көшеді. Суды айдау технологиясының әсерінен, кен орнының сарқылу, өндіруші ұңғымалардың мерзімінен бұрын сулануына және мұнай өндірісінің жұмысының төмендеуіне әкеледі. Мұнайды алу коэффициентін одан әрі арттыру үшін екінші және үшінші әдістерге немесе олардың комбинацияларына көшу қажет. Бұл технологиялар энергияны үнемдейтін және арзан болуы керек. Бұл жұмысымызда мұнайдың таусылған қабатынан полимерді (полиакриламид) су-ауа қоспасымен айдау арқылы жиегімен ығысуы қарастырылады. Тәжірибелер біртекті қабат моделінде жүргізілді. Кеуекті орта ретінде кварц құмы пайдаланылды. Мұнайдың тұтқырлығы 20°C-та 205 мПа-ға тең. Ал, тығыздығы 922 кг/м³. Салыстыру мақсатында біртекті тәжірибе жүргізілді, яғни мұнайды әртүрлі концентрациядағы полимер жиегімен ғана ығыстыру. Содан кейін ғана полимердің жиегін су-ауа қоспасымен жылжыту тәжірибелері жүргізілді.

Түйін сөздер: Полимер, полиакриламид, тұтқырлығы, қоспасы, су-газ, су-ауа қатынасы, өткізгіштігі, мұнай беруі көрсеткіші, қанықтылығы, жиегі, литологиялық гетерогенділік, геологиялық құрылым.

К.Т. Бисембаева^{1*}, А.С. Хадиева¹, Е.Н. Маммалов², Г.С. Сабырбаева¹,
Б.М. Нуранбаева³

¹Каспийский университет технологий и инжиниринга им. Ш. Есенова,
Актау, Казахстан;

²Институт «Нефть и Газ» Национальной Академии Наук Азербайджана;

³Каспийский Университет, Алматы, Казахстан.

E-mail: karlygasha_bissemb74@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫТЕСНЕНИЯ НЕФТИ ПОЛИМЕРНЫМИ РАСТВОРАМИ В СЛОЖНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Аннотация: Разработка нефтяных месторождений в мире осуществляется с применением различных методов воздействия на пласт. На вновь открытых месторождениях разработка осуществляется за счет естественного режима пласта. Коэффициент извлечения нефти (КИН) при этом небольшой. Для повышения КИН в большинстве случаев переходят на процесс вытеснения нефти водой. Закачка воды приводит к истощению месторождения, преждевременной обводненности добывающих скважин и снижению добычи нефти в них. Для дальнейшего повышения КИН необходимо переходит на вторичные и третичные методы или их комбинации. Эти технологии должны быть энергосберегающими и недорогими. В данной статье рассматривается вытеснение нефти из истощенного пласта оторочкой полимера (полиакриламид), которая проталкивается водовоздушной смесью. Опыты проводились на однородной модели пласта. В качестве пористой среды использовался кварцевый песок. Вязкость нефти при 20°C равна 205 мПа·с, плотность 922 кг/м³. Для сравнения были проведены чистые эксперименты, т.е. вытеснение нефти только оторочкой полимера разной концентрацией. Затем опыты с продвижением оторочки полимера водовоздушной смесью.

Ключевые слова: полимер, полиакриламид, вязкость, смесь, водогазовый, водовоздушное отношение, проницаемость, нефтеотдача, насыщенность, оторочка, литологическая неоднородность, геологическая структура.

Introduction. The practice of developing oil fields shows that the efficiency of the development process is particularly affected by the complex geological structure of the reservoirs and their lithological heterogeneity. Currently, the development of oil fields with a complex geological structure and physic - chemical properties of fluids saturated in productive reservoirs is carried out using active stimulation methods.

Timely identified causes of complications, which manifest themselves in various geological and field operating conditions in a field with high-viscosity oil, are topical problems. This is due to the fact that each working oil deposit of different fields differs significantly from each other both in terms of the volumetric nature of the change in the structural space of reservoirs, and technological and technological parameters. One

of the most effective and promising methods for assessing the high viscosity of oil is physical and chemical technologies based on the injection of polymer compositions.

The large-scale application of innovative technologies to enhance oil recovery, based on the effective reduction of residual oil saturation while displacing oil with viscous fluids, will provide long-term support for stable production from most oil fields at a later stage of development. It is well known that the control of the viscosity of liquids is achieved by using polymers. For these purposes, various grades of polymers are used. Polymers are able to affect the rheological properties of water systems and form gels of various densities (Kukin et al., 1982, Shevtsov et al., 2001, Polymers for oil extraction et al.). The analysis of numerous works showed that the injection of polymers was carried out both to increase production due to flow diverting actions, and as a water-insulating material in production wells (Babaev et al., 2016, Manzhai et al., 2017, Toma et al., 2017, Fedorova et al., 2012, Veliev et al., 2020).

Research Materials and methods. The use of polymer solutions allows the use of various mechanisms for blocking or reducing the permeability of a water-saturated porous medium. The limitation of water inflows in an oil well is explained by the property of polyacrylamide (PAA) to adsorb on the surface of the pores or to form crosslinked polymers that can clog the pores. A decrease in the mobility of the solution was found with an increase in the concentration of the polymer (Sparlin et al., 1976, Smith et al., 1970). Among the numerous works showing the effectiveness of polymer flooding, there are works that deal with the low efficiency of polymer flooding at a later stage of development (Aleazar-Vara et al., 2016). In the literature, there are a large number of works devoted to the use of a water-gas mixture to increase oil production from depleted formations (Drozdov et al., 2007, Mullaev et al., 2016). This article discusses a technology based on the use of the above two technologies for stimulating oil formations.

Research results. The studies were carried out on a model of a formation 0.84 m long and 0.025 m diameter. Quartz sand with a fraction of less than 0.2 mm was used as a porous medium. The initial data and the results of the experiments are shown in Table 1. It can be seen from the table that the permeability of the porous medium in all experiments was approximately the same. The initial oil saturation varied from 79.9% to 85%. Initially, two experiments were carried out to displace oil from a depleted formation with a polyacrylamide (PAA) rim. The experiments were carried out in the following sequence. First, a depleted formation was created (stage I). For this purpose, the displacement of oil from the formation was carried out by injection of distilled water. Distilled water was used to eliminate the influence of salts in other waters on the displacement process. After pumping 3-4 pore volumes of water and almost stopping the presence of oil in the product coming out of the formation model, the displacement process was completed. At the same time, there was still a sufficient amount of oil in the formation. Table I shows the values of the oil recovery factor from the formation and the residual oil saturation after experiments No. 1 and 2.

Table 1 - Initial data and experimental results

	PARAMETERS	EXPERIMENTS				
		1	2	3	4	5
1	Permeability:					
	by air, μm^2	2,6	2,67	2,65	2,62	2,57
	by water, μm^2	1,8	1,88	1,79	1,8	1,82
2	Oil viscosity at 20oC, mPa.C	205	205	205	205	205
3	Oil saturation,%	85	81,8	81,5	79,9	81,8
4	Water saturation,%	15	18,2	18,5	20,1	18,2
5	The volume of the rim of the PAA solution,% of the pore volume	43,8	42,4	41,2	41,4	42,4
6	Concentration of PAA solution in the rim,%	0,5	0,25	0,5	0,25	0,1
7	Viscosity of PAA slug solution at 22oC, mPa.s	188	38	188	38	12
8	Oil recovery factor (ORF) for stage I,%	53	43,7	42	42	47
9	Final recovery factor,%	78	50	74,5	67	60,7
10	Oil recovery factor,%	23	6,3	32,5	25	13,7
11	Residual oil saturation after stage I,%	41,2	51,5	47,7	46,7	44,8
12	The amount of water released during stage I (V1), porous volume	4	3,08	4,35	5,65	3,55
13	The amount of water released during stage II (V2), porous volume	1,9	2,39	1,86	2,96	2,92
14	Water-air ratio, 10-3m3 / nm3	-	-	7,9	8,5	13,5
15	Decrease in water cut, V1 / V2	1,89	1,29	2,34	1,91	1,22
16	Residual resistance factor, R	2,6	1,3	6,7	3,8	2,4

The volume of water taken for the stage was, respectively, in experiment No. 1 - 4 pore volumes, and in experiment No. 2 - 3.1 pores. volume. After that, we pump a slug of polyacrylamide solution into the formation with a concentration of 0.5% (experiment No. 1) and 0.25% (experiment No. 2). The fringe is pushed along the layer with distilled water. The fringe of the polyacrylamide solution, depending on the concentration, has a high viscosity (table 1, item 8), which is higher than the viscosity of water. This contributes to a decrease in the mobility of the injected water, partial adsorption of the polymer on the grains of quartz sand. All this leads to an increase in the residual resistance factor and a decrease in water inflow at the exit from the formation model. The residual resistance factor is determined by the formula:

$$R = n_p \cdot n_q \quad (1)$$

$$n_p = \Delta P_{II} / \Delta P_o, \quad n_q = q_o / q_{II} \quad (2)$$

where ΔP_{II} and q_{II} - are the pressure drop and liquid flow rate after injection of polyacrylamide; ΔP_o and q_o - pressure drop and fluid flow rate before polyacrylamide injection. The residual resistance factor was 2.6 in experiment No. 1, and 1.3 in experiment No. 2. As can be seen from Table 1 and Fig. 1 (graphs 1 and 2), the amount of water discharged from the formation model decreased by 1.89 times in experiment No. 1 and 1.29 times in experiment No. 2. It should be noted that as the polyacrylamide ridge advances, the polymer is adsorbed in the porous medium and diluted, which

leads to a decrease in the viscosity of the solution. Partial water breakthrough occurs towards the outlet end. This leads to an increase in the amount of withdrawn water and a decrease in the volume of withdrawn oil. The final oil displacement ratio in tests No. 1 and 2 was 51 and 37%, respectively (Fig. 1, graphs 1 and 2). We see that the higher the concentration of polyacrylamide, i.e. the more thickened the water on which the rim is prepared, the higher the process indicators.

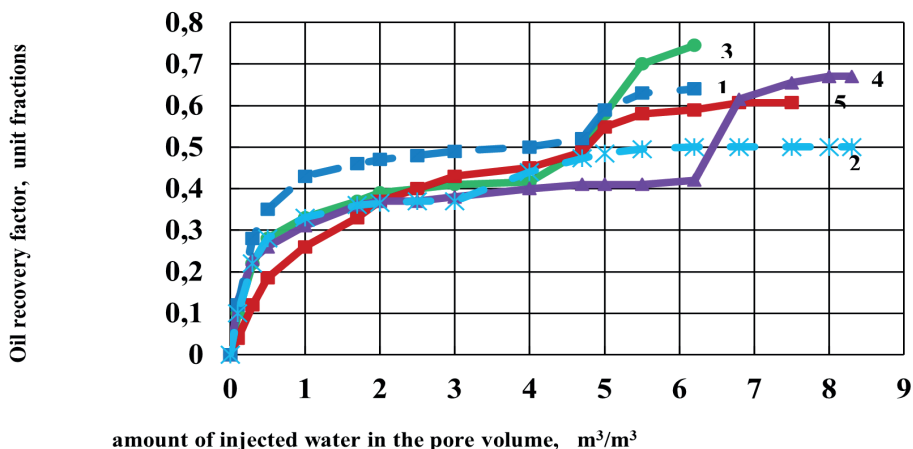


Figure.1. The dependence of the oil recovery factor from the volume of pumped water
 1- experiment №1 slug injection in water volume interval 4,4-4,8 m³/m³
 2- experiment №2 slug injection in water volume interval 3,4-3,8 m³/M³,
 3- experiment №3 slug injection in water volume interval 4,3-4,5 m³/m³,
 4- experiment №4 slug injection in water volume interval 6,5-6,9 m³/M³,
 5- experiment №5 slug injection in water volume interval 3,9-4,4 m³/m³ .

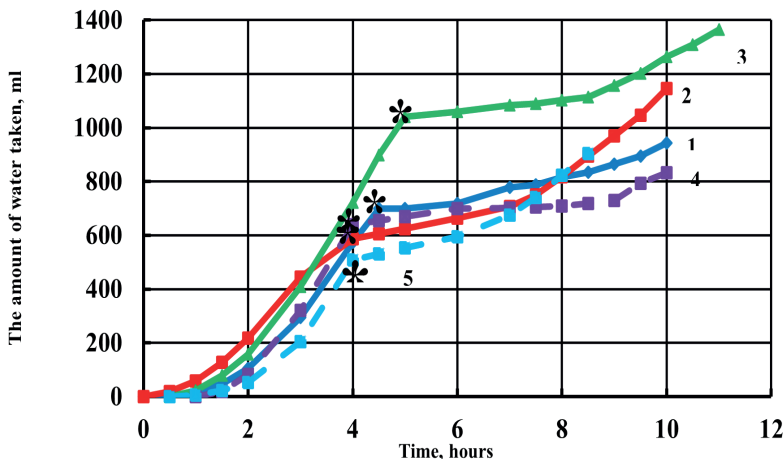


Figure 2. The dynamics of the sampled water in the experiments
 1-experiment No. 1, 2-experiment No. 2, 3-experiment No. 3,
 4-experiment No. 4, 5-experiment No. 5

Despite this, there is still a fairly decent amount of oil in the formations: the residual oil saturation was 30.6% in test No. 1 and 41.2% in test No. 2.

The results of these experiments show that for additional oil recovery from the formation it is necessary to use new technology. One of these possible technologies is discussed in this article.

The purpose of the experiments is to determine the efficiency of oil displacement from a homogeneous formation by injection of a polymer rim and a water-air mixture.

Experimental studies were carried out in two stages. At the first stage, oil was displaced with distilled water. The end of the first stage was determined by pumping 4-6 pore volumes of water through the formation or in the absence of oil in the product taken at the outlet of the formation model, as in experiments 1 and 2.

Discussion. Thus, we get a depleted formation. Residual oil saturation in all experiments was high, and oil recovery factor was not high (Table 1, items 8 and 11 and Fig. 1). Therefore, to ensure additional growth of oil from the depleted formation, it was decided to switch to the injection into the formation of a rim of the polyacrylamide solution, the movement of which is carried out by the injection of a water-air mixture. The transition to the second stage was carried out by injecting a rim of a polyacrylamide solution with a concentration of 0.1 into the formation; 0.25 and 0.5% and in the amount of 41.2-43.8% of the pore volume (Table 1). Pushing the polymer through the formation is carried out with a water-air mixture. The use of a water-air mixture as a propelling agent is caused by the ability of air (gas) and water to form an emulsion in the formation. The viscosity of this emulsion differs from the viscosity of the injected water and, in particular, from the viscosity of air (gas). The viscosity of the mixture in formation conditions can be determined using the modified Einstein formula (Mullaev et al., 2016, Voyutsky et al., 1976, Moldabayeva et al., 2021):

$$\mu_{cm} = \mu_o (1 + 2,4R_c) \quad \text{mPa.s} \quad (3)$$

where μ_o - is the viscosity of water, mPa.s; R_c - volume fraction of air (gas) in the water-gas mixture in formation conditions.

$$R_c = \frac{V_{гпл}}{V_{гпл} + V_{зак.в.}} \quad (4)$$

where $V_{гпл}$ - is the volume of injected gas (air) in formation conditions, m³; $V_{зак.в.}$ - volume of injected water, m³.

The increased viscosity of the water-air mixture should better push the polyacrylamide solution into the formation and, therefore, more fully displace oil from the formation. At the same time, the amount of withdrawn water decreases. Figure 2 shows this well, and Table 1 (column 15) shows the degree of this decrease. Figure 3 shows the change in the viscosity of the water-air mixture from the water-air ratio. We see that up to a certain value of the water-air ratio, the viscosity of the mixture increases. Then they stabilize. As we see, the beginning of the stabilization of viscosity values depends on

the concentration of the polyacrylamide solution. The lower the concentration of the solution, the faster the maximum value is reached, and in the future, with an increase in the water-air ratio, it remains practically constant. This is most likely due to the different values of the residual resistance factor in the experiments (table 1).

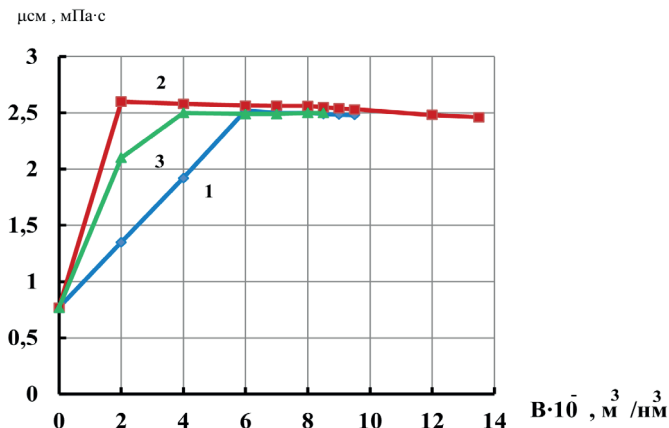


Fig. 3. The dependence of the viscosity of the mixture on the water-air ratio
1-experiment No. 3, 2-experiment No. 5, 3-experiment No. 4

The lower the concentration and, accordingly, the residual resistance factor, the faster the high-viscosity emulsion is formed in the formation. The high-viscosity emulsion is less prone to thinning the rim, retaining its properties for a long time and therefore better displaces oil at a low water inflow. There is an increase in the oil displacement coefficient and a decrease in the amount of withdrawn water (Table 1 and Fig. 1.2).

Conclusion: Thus, we see that the use of a polymer solution slug and a water-air mixture is an effective technology. It improves both the efficiency of oil displacement from the formation and the reduction in water flow. This technology should show itself well in layered heterogeneous formations.

Information about the authors:

Bissembayeva Karlygash – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Caspian University of Technology and Engineering named after Sh. Yessenova (Aktau, Kazakhstan), karlygasha_bissemb74@mail.ru; ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-8213-7128>;

Khadiyeva Albina – Phd Doctoral Student of the Department of Petrochemical Engineering of the Caspian University of Technology and Engineering named after Sh. Yessenova (Aktau, Kazakhstan), hadieva_albina@mail.ru; ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-1123-0445>;

Mamalov Evgeniy – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, Oil and Gas Institute of National Academy of Sciences of Azerbaijan, evgeniy_mamalov@rambler.ru; ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-4038-2782>;

Sabyrbayeva Gulzhan – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Caspian University of Technology and Engineering named after Sh. Yessenova (Aktau, Kazakhstan), gulzhan.sabyrbayeva@yu.edu.kz; ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7998-6711>;

Nuranbayeva Bulbul – Professor, Program Leader Petroleum Engineering of Caspian University (Almaty, Kazakhstan), bulbulmold@mail.ru; ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-3426-1914>.

REFERENCES

Kukin V.V., Solyakov Yu.V. The use of water-soluble polymers for enhanced oil recovery. M., VNIIOENG (1982) 44 p. (in Russ).

Shevtsov I.A., Kabo V.Ya., Rummyantseva E.L., Dosov A.N. New technologies for the use of polymer reagents in oil production. / Oil industry (2001) No. 7, p.28-30. (in Russ).

Polymers for oil extraction.URL: <http://www.ecohim.spb.ru/neftedobycha/reagenty-dlja-dobychnefti> (in Russ).

Babaev E.R., Mamedova P.Sh., Soltanova Z.G. Compositions based on water-soluble polymers for use as oil displacement. // Oil and Gas Chemistry (2016) No. 3, p.17-19. (in Russ).

Manzhai V.N., Polikarpov A.V., Rozhdestvensky E.A. The use of insoluble polymers for enhanced oil recovery. // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Engineering of georesources (2017) v. 328, no. 12, pp. 29-35. (in Russ).

Toma A., Sayuk B., Abirov Zh., Mazbaev E. Polymer flooding to increase oil recovery in light and heavy oil fields. // Kazakhstan, Territory “Neftegaz” (2017) No. 7-8 Aug., p.58 -66. (in Russ).

Fedorova A.F., Portnyagin A.S., Shits E.Yu. Oil-displacing properties of polymer solutions in formation conditions of fields in South-West Yakutia. // M., Oil and Gas Business (2012) No. 2, p. 189-193. (in Russ).

Veliev E.F. Review of modern methods of enhanced oil recovery using flow diverting technologies. // Baku, Scientific works of NIPI Neftegaz SOCAR (2020) No. 2, p.50-66. (in Russ).

Sparlin D.D. A evaluation of poliacylamides for reducing water production. //J.Petrol. Technol. (1976) 28, Aug. pp. 906-914. (in Russ).

Smith F.W. The behavior of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions in porous media. // J. Petrol. Technol., (1970) 22, No. 2, p. 148-156. (in Eng.).

Aleazar-Vara L.A., Zamudio-Rivera L.S., Buenostro-Gonzalez E. Application on multifunctional Agents During Enhanced Oil Recovery // Chemical Enhanced Oil Recovery (EOR) a Practical Overview / Ed. By Dr. Laura Romero-Zeron. (2016) DOI: 10.5772 / 64792. (in Eng.).

Drozдов A.N., Egorov Yu.A., Telkov V.P. Water-gas impact: study of the process of displacement of oils of various viscosities in relation to the Shumovskoye field. // Territory NEFTEGAZ (2007) No. 4, p. 56-61. (in Russ).

Mullaev B.T., Abitova A.Zh., Saenko O.B., Turkpenbaeva B.Zh. The Uzen deposit. Problems and solutions. Almaty, (2016) vol. 2, 513p. (in Russ).

Voyutsky S.S. Colloidal chemistry course. M., “Chemistry” (1976) 512p. (in Russ).

Moldabayeva G.Zh., Suleimenova R.T., Bimagambetov K.B., Logvinenko A., Tuzelbayeva S.R. Experimental studies of chemical technological characteristics of cross-linked polymers systems applied in flow-diversion technologies. News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan series of geology and technical sciences ISSN 2224-5278 Volume 4, Number 448(2021), 50-58 <http://doi.org/10.32014/2021.2518-170X.81>. (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

<https://doi.org/10.32014/2518-1491.130>

Volume 4, Number 453 (2022) 14-25

УДК 541.64:547.458

Б. Жақып*, Б. Аскапова, А. Бақыт, К. Мусабеков

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан.

E-mail: zhakyp.botagoz@mail.ru

**РАЗРАБОТКА ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
БИОНАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КАЗАХСТАНСКОГО
МОНТМОРИЛЛОНИТА**

Аннотация. В статье были рассмотрены метод иммобилизации ионов серебра, а именно колларгола в бионанкомполит на основе отечественного монтмориллонита и природных полимеров, а также высвобождение иммобилизованного активного вещества в раствор.

Ионы серебра имеют бактерицидную природу, тем более, что использование серебра в виде наночастиц позволяет улучшить бактерицидный эффект и снизить концентрацию серебра, так как оно имеет большую удельную поверхность. В ходе исследования были получены композиты, содержащие 3%, 6%, 8% и 10% смеси колларгол: монтмориллонит (AgММТ). Однако получение прочных бионаноккомпозитных пленок сопряжено с трудностями, поскольку используемые в данном исследовании природные полимеры легко растворимы в водных растворах. Решение этой проблемы заключается в замене ионов Na^+ ионами Ca^{2+} в альгинате, поскольку альгинат кальция является водонерастворимым соединением.

Исследования, описанные в данной статье, позволяют получать как биоразлагаемые, так и биодоступные композиты из отечественного монтмориллонита и недорогих, доступных природных полимеров. При взаимодействии с водой бионаноккомпозиты набухают, связанная полимерная цепь начинает постепенно расширяться, что позволяет высвободить ионы серебра. Скорость высвобождения активных веществ регулируется концентрацией ионов серебра в композитах и рН среды. Степень высвобождения ионов серебра, иммобилизованных в разных концентрациях, анализировали при разном рН раствора, в том числе при рН 1,2; 5,0 и 7,4. Установлено влияние рН и концентрации активного вещества на степень высвобождения серебра, т.е. чем выше уровень рН, тем больше ионов серебра переходит в раствор. Результаты этих исследований позволили установить оптимальный режим формирования бионаноккомпозитов и определить кинетику

набухания гидрогелей и степень прочности бионанокompозитов. Полученные в статье результаты дают основание рассуждать о возможности внедрения производства бионанокompозитов в реальное промышленное производство.

Ключевые слова: ионы серебра, бионанокompозиты, монтмориллонит, альгинат кальция, колларгол.

Б. Жақып*, Б. Аскапова, А. Бақыт, К. Мусабеков

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: zhakup.botagoz@mail.ru

ҚАЗАҚСТАН МОНТМОРИЛЛОНИТІ НЕГІЗІНДЕ ФИЗИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ БИОНАНОКОМПОЗИТТЕРДІ АЛУ

Аннотация. Мақалада күміс иондарын, атап айтқанда колларголды отандық монтмориллонит пен табиғи полимерлер негізіндегі бионанокompозитке иммобилизациялау әдісі, сондай-ақ иммобилизацияланған белсенді заттың ерітіндіге шығуы қарастырылды.

Күміс иондары бактерицидтік сипатқа ие, әсіресе күмісті нанобөлшек түрінде қолдану бактерицидтік әсерді жақсартуға және күмістің концентрациясын төмендетуге мүмкіндік береді, өйткені оның үлкен меншікті беті бар. Зерттеу барысында құрамында 3%, 6%, 8% және 10% колларгол: монтмориллонит (AgММТ) қоспалары бар композиттер алынды. Дегенмен, берік бионанокompозитті пленкалар алу қиындықтарға толы, өйткені бұл зерттеуде қолданылатын табиғи полимерлер сулы ерітінділерде оңай ериді. Бұл мәселені шешу үшін альгинаттағы Na^+ иондарын Ca^{2+} иондарымен ауыстыруға тура келді, өйткені кальций альгинаты суда ерімейтін қосылыс болып табылады.

Осы мақалада сипатталған зерттеулер отандық монтмориллониттен және арзан, қолжетімді табиғи полимерлерден биологиялық ыдырайтын және биожетімді композиттерді алуға мүмкіндік береді. Сумен әрекеттесу кезінде бионанокompозиттерісінеді, байланысты полимертізбегі біртіндеп кеңейе бастайды, бұл күміс иондарын шығаруға мүмкіндік береді. Белсенді заттардың бөліну жылдамдығы композиттердегі күміс иондарының концентрациясы және ортаның рН деңгейімен реттеледі. Әртүрлі концентрацияларда иммобилизацияланған күміс иондарының шығу дәрежесі ерітіндінің әртүрлі рН, оның ішінде рН 1,2; 5,0 және 7,4 кезінде талданған. Күмістің бөлініп шығу дәрежесіне рН және белсенді зат концентрациясының әсері анықталды, яғни рН неғұрлым жоғары болса, ерітіндіге күміс иондары көбірек өтеді. Бұл зерттеулердің нәтижелері бионанокompозиттер түзілудің оңтайлы режимін орнатуға және гидрогельдердің ісіну кинетикасын және бионанокompозиттердің беріктік дәрежесін анықтауға мүмкіндік берді. Мақалада алынған нәтижелер бионанокompозиттер өндірісін нақты өнеркәсіптік өндіріске енгізу мүмкіндігі туралы айтуға негіз болады.

Түйін сөздер: күміс иондары, бионанокөмпазиттер, монтмориллонит, кальций альгинаты, колларгол.

B. Zhakyp*, B. Askapova, A. Bakyt, K. Musabekov

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: zhakyp.botagoz@mail.ru

**DEVELOPMENT OF PHYSIOLOGICALLY ACTIVE
BIONANOCOMPOSITES BASED ON KAZAKHSTAN
MONTMORILLONITE**

Abstract. The article considered the method of immobilization of silver ions, namely collargol, into a bionanocomposite based on domestic montmorillonite and natural polymers, as well as the release of the immobilized active substance into the solution.

Silver ions have a bactericidal nature, especially since the use of silver in the form of nanoparticles can improve the bactericidal effect and reduce the concentration of silver, since it has a large specific surface. During the study, composites were obtained containing 3%, 6%, 8% and 10% mixtures of collargol: montmorillonite (AgMMT). However, obtaining strong bionanocomposite films is fraught with difficulties, since the natural polymers used in this study are readily soluble in aqueous solutions. The solution to this problem is to replace the Na⁺ ions with Ca²⁺ ions in the alginate, since calcium alginate is a water insoluble compound.

The studies described in this article make it possible to obtain both biodegradable and bioavailable composites from domestic montmorillonite and inexpensive, available natural polymers. When interacting with water, bionanocomposites swell, the associated polymer chain begins to gradually expand, which allows the release of silver ions. The rate of release of active substances is regulated by the concentration of silver ions in the composites and the pH of the medium. The degree of release of silver ions immobilized in different concentrations was analyzed at different pH of the solution, including at pH 1.2; 5.0 and 7.4. The influence of pH and the concentration of the active substance on the degree of silver release was established, i.e. the higher the pH, the more silver ions pass through the solution. The results of these studies made it possible to establish the optimal regime for the formation of bionanocomposites and to determine the kinetics of swelling of hydrogels and the degree of strength of bionanocomposites. The results obtained in the article give reason to talk about the possibility of introducing the production of bionanocomposites into real industrial production.

Key words: silver ions, bionanocomposites, montmorillonite, calcium alginate, collargol.

Введение. В настоящее время создание бионанокөмпазитов, т.е. гидрогелевых носителей нового поколения для пролонгированного высвобождения введенных

в них биологически активных веществ остается актуальной задачей для исследований в области химии, медицины и фармакологии во всем мире.

Бионаноккомпозиты – это материалы, состоящие из различных биополимеров и наноразмерных соединений (Alcantara, 2018). В последние два десятилетия исследователи проявили большой интерес к использованию наноглинных материалов, в частности, монтмориллонита (Bekaroglu et al., 2018). Этот интерес в значительной степени вызван из-за его биосовместимости, биостабильности, разлагаемости, нетоксичности и повышения эффективности лекарств в системах доставки лекарств (Zhang et al., 2017). Известно, что присутствие наноразмерных дисперсных частиц, таких как монтмориллонит, в полимерной матрице улучшает термостойкость, механическую прочность и функциональные свойства на основе полимера, сохраняя при этом их биоразлагаемость (Lamba et al., 2018). В связи с низкой стоимостью материалов, проявленной функциональностью, технологической рентабельностью, бионаноккомпозиты становятся очень важными в наше время (Yun et al., 2015). Такие бионаноккомпозиты широко используются в большинстве областей, таких как фармацевтика (Devan et al., 2009), биомедицина (Reddy et al., 2017), биопластики (Alcantara et al., 2018), покрытия (Bratskaya, 2009) и электроника (Dewulf et al., 2009).

В последние годы было проведено много исследований монтмориллонита. Монтмориллонит обладает превосходными характеристиками, такими как набухание, катионообменная способность, диспергируемость и т.д. (Uddin, 2008), благодаря своей большой удельной поверхности, которая очень благоприятствует адсорбции (Liu et al., 2007).

Бентонит обладает хорошей совместимостью с альгинатом благодаря водородной связи и электростатическому притяжению между ними. Альгинат натрия представляет собой анионный биоразлагаемый природный полимер с остатками 1,4-β-D-маннуроновой кислоты (блок M) и α-L-гулууроновой кислоты (блок G) (Reddy et al., 2008). Полимер образует трехмерный гидрогель за счет взаимодействия между группой карбоновой кислоты (блок G) и двухвалентным противоионным (например, Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺), формируя структуру яичной коробки, в результате получают сшитые гидрогели, позволяющие контролировать высвобождение биоактивных молекул (Wu et al., 2017). Сшитые бионаноккомпозиты с кальцием позволяют защитить чувствительные к кислоте активные вещества от желудочного сока и, следовательно, высвободиться в самом кишечнике (Reddy et al., 2016).

При разработке материалов с антибактериальным, бактерицидным эффектом большое внимание уделяется тому факту, что микроорганизмы адаптируются к различным условиям и быстро мутируют, что приводит к некоторым трудностям, таким как создание новых сортов материалов с улучшенными свойствами (Dumitrescu et al., 2010). В связи с этим, композиты на основе серебра находят широкое применение, поскольку они обладают очень хорошими бактерицидными свойствами, а также материалы, используемые при получении данных композитов легко доступны.

Согласно ранее доказанным исследованиям, ионы серебра обладали олигодинамической способностью бактерицидного характера, но после ряда исследований было замечено, что бактерицидное (уничтожение микроорганизмов) или бактериостатическое (подавление распространения микроорганизмов) действие может быть усилено с использованием коллоидных наночастицы серебра. Использование серебра в форме наночастиц может улучшить бактерицидный эффект и снизить концентрацию серебра, поскольку оно имеет большую удельную поверхность. В зависимости от способа получения наночастиц серебра размер частиц варьируется от 3 до 100 нм.

Существуют лекарственные средства, изготовленные на основе серебра (колларгол, протаргол, ляпис и др.) – они применяются в медицине не одну сотню лет, тем не менее, до настоящего времени, препараты серебра и его соединений не получили достаточно широкого распространения ни в медицине, ни в ветеринарии. Отчасти это связано с существующим предубеждением, что препараты серебра, рекомендуемые для специфической этиотропной терапии, достаточно дорогостоящие. В действительности это не так, поскольку цена одной лечебной или профилактической дозы серебросодержащего препарата не превышает или даже меньше стоимости аналогичной дозы современных антибиотиков (Bukhanov et al., 2014).

Помимо приведенных аргументов решающим является механизм комплексного бактерицидного, вирулицидного, фунгицидного и противовоспалительного действия ионов серебра. При этом терапевтическая эффективность на стоимость затрат возрастает в пользу серебросодержащих препаратов (Rodionov et al., 2005).

Поэтому на фоне переоценки места антибиотиков возродился интерес к антисептикам. Последние представляют химические вещества (независимо от источника получения и состава), обладающие противомикробным действием и используемые для нанесения на поврежденную и неповрежденную кожу, слизистые оболочки, полости и раны в целях лечения и предупреждения развития местных инфекционных поражений и сепсиса.

Установлено, что монтмориллонитсодержащие глины, модифицированные азотнокислым серебром, обладают выраженным бактериостатическим действием, подавляют рост и образование колоний *Salmonella dublin*, *Salmonella enteritidis*, *Staphylococcus hyicus* на поверхности МПА и *Proteus vulgaris* на кровяном агаре. Полученная модифицированная монтмориллонитсодержащая глина с содержанием серебра (от 0.1 до 4.35 масс. %) обладает эффективными антимикробными свойствами, является менее затратным способом по использованию реактивов, оборудования и продолжительности процесса (Bukhanov et al., 2014).

Экспериментальная часть и материалы. В качестве объектов исследования были использованы предварительно очищенный путем декантации Таганский бентонит, колларгол, натриевая форма карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ), альгинат натрия, глицерин, хлорид кальция.

Бентонитовая глина была очищена перед использованием. Очистка необходима для удаления природных органических веществ, гидроксидов и

карбонатов, присутствие которых может ухудшить характеристики монтмориллонита. Промывка удаляет из глины избыток солей, а также мелкую грязь. Этот метод является методом декантации.

Использование отечественных и возобновляемых материалов имеет большое значение как с экологической, так и с экономической точки зрения.

В таблице 1 приведен состав бентонитовых глин Таганского месторождения, Восточно-Казахстанской области %. В данной работе был использован бентонит 14 горизонта.

Таблица 1 – Средний химический состав бентонитовых глин Таганского месторождения, Восточно-Казахстанской области

№ гор.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	ППП	SO ₃ общ.
10	59,69	0,38	14,16	3,78	2,81	2,84	0,70	0,11	8,24	12,91	0,28
11	31,98- 93,43	0,1- 0,75	0,96	1,27-2,05	0,22- 36,63	0,13- 0,53	0,10	0,10	-	-	-
12	52,45	0,20	21,11	2,60	2,06	2,82	0,13	0,58	11,34	12,37	0,32
13	56,06	0,63	16,11	8,00	1,96	2,63	0,06	0,45	7,15	10,97	0,17
14	55,48	0,30	19,38	4,40	1,98	2,18	0,14	0,51	8,49	11,31	0,18
15	59,56	0,78	14,92	4,27	2,12	2,26	0,17	0,27	-	-	0,11

Получение бионанокompозитных пленок на основе коллоидного серебра. Пленки бионанокompозитов на основе NaKMЦ, альганата натрия и коллоидного серебра получены по методике (Zhakup et al., 2020). Для этого водные растворы NaKMЦ (3%), альгината натрия (2%) и хлорида кальция (1%) были приготовлены отдельно. Затем они были смешаны при соотношении 1:2:0,1. Глину смешивали с коллоидным серебром в соотношении 1:0,037 (de Azeredo et al., 2013). Далее вводили смесь глины с коллоидным серебром в приготовленный раствор в концентрации 3%, 6%, 8%, 10% при перемешивании в магнитной мешалке в течение 20 минут. После этого 10 мл полученной суспензии были внесены в чашку Петри с диаметром 85 мм, смазанную глицерином, и высушена до постоянного веса при 20°C.

Изучение кинетики набухания пленок. Кинетика набухания пленок определена по скорости нарастания их веса во времени (W_t). Для этого 0,2 г (W_0) сухого образца пленок была залито 30 мл бидистиллированной воды со значениями pH 1.2, 5.0 и 7.4. По истечении определенного времени (t) при 20°C был определен его вес (W_t) на аналитических весах Kern (KERN & Sohn GmbH, Германия) с точностью 0,0001г. Для расчета константы набухания K_{swell} использована формула

$$K_{swell} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \quad (1)$$

Каждое значение K_{swell} является средней из трех его значений.

Изучение кинетики высвобождения ионов серебра. Кинетику высвобождения ионов серебра определена по скорости изменения его концентрации в растворе

($F=C_t/C_\infty$, где C_t – концентрация высвобожденных в момент времени t ионов Ag^+ ; C_∞ – максимально возможная концентрация ионов Ag^+ при условии выделения всех ионов). Для этого 0,1 г воздушно-сухого образца было залито 30 мл физиологического раствора и перемешано с помощью магнитной мешалки при температуре 20 °С. Концентрация ионов Ag^+ определена с помощью УФ-спектрофотометра Agilent 8453E (“Agilent Technologies Deutschland GmbH”, Германия) при длине волны 405 нм с использованием предварительно построенной калибровочной кривой. Повторность эксперимента – трехкратная.

Определение прочности пленок при ударе. Прочность пленок определена на приборе Константа У1-А при ударе методом, основанным на деформации пленки при свободном падении груза на пластинку в соответствии с ГОСТ 4765-73.

Испытание проводилось при температуре 20 ± 20 С и относительной влажности воздуха $65 \pm 5\%$.

Пленку помещали на наковальню под боек. Груз поднимали и с помощью стопорного винта устанавливали на определенной высоте, а затем нажатием на кнопку освобождали груз, который свободно падает на боек. Боек передает удар пленке, лежащей на наковальне. После удара груз поднимали, вынимали пленку и рассматривали на наличие трещин и повреждений.

Если дефекты отсутствовали, то испытание повторяли, увеличивая высоту сбрасывания груза на 20-100 мм до тех пор, пока не обнаружилось разрушение пленки при ударе. Повторные испытания производили каждый раз на новом участке пленки. При этом на каждой установленной высоте определение проводилось не менее трех раз.

Прочность пленки при ударе выражают величиной в Н х мм, обозначающей максимальную высоту в миллиметрах, с которой на пластинку падает груз массой 1 кг при нормальном ускорении свободного падения, не вызывая при этом механических разрушений (трещин, смятия, отслаивания).

Результаты. Образцы бентонитовой глины Таганского месторождения были проанализированы с помощью оптического микроскопа Leica DM 6000 m. (рисунок. 1) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) системы Quanta 3D 200i Dual, сканирующего электронного микроскопа FEI (рисунок. 2).

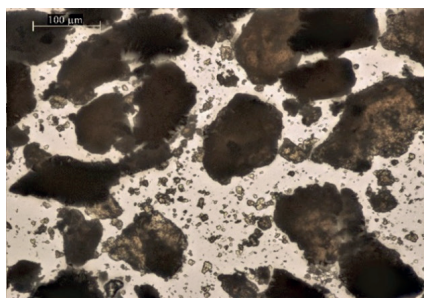


Рисунок 1.1.

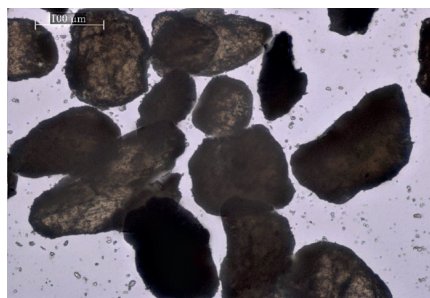


Рисунок 1.2.

Рисунок 1 – Микрофотография бентонитовой глины на оптической микроскопии

Как видно из полученных микрофотографии на рисунке 1 и рисунке 2, бентонит имеет чешуйчатое, пористое строение, которое позволяет вводить активные добавки в межпакетное пространство глины.

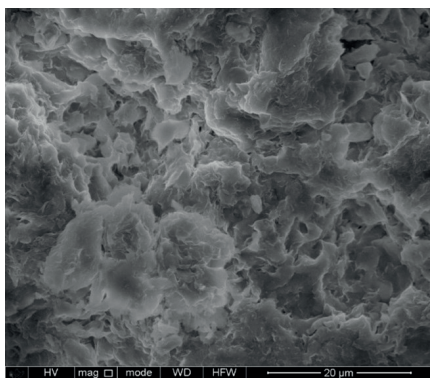


Рисунок 2.1.

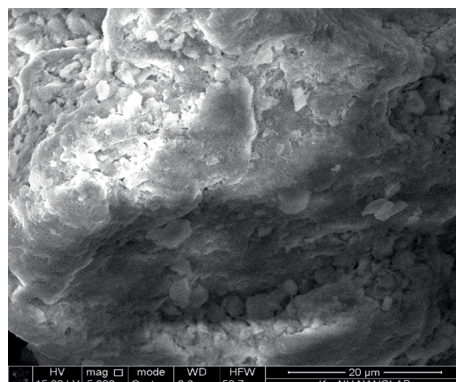


Рисунок 2.2.

Рисунок 2 – Микрофотография природной бентонитовой глины на СЭМ

Набухание пленок. На рисунке 3 показаны кривые кинетики набухания гидрогеля в зависимости от времени с различными концентрациями Ag-ММТ. Добавление ММТ значительно снижает водопоглощающую способность набухать гидрогелей, при увеличении содержания ММТ в геле степень набухания геля постепенно снижается. Возможная причина состоит в том, что структура чистого гидрогеля является сложной, но слоистая структура ММТ делает внутреннюю структуру геля определенной пластинчатой структурой (Bortolin et al., 2016), что уменьшает поры композиционного геля. Кроме того, ММТ входит в сетчатую структуру геля для взаимодействия с высокомолекулярными цепями, таким образом ограничивая эффект набухания и растяжения сетчатой структуры высокомолекулярных цепей в геле и, в конечном итоге, очевидно снижая свойство набухания гидрогеля.

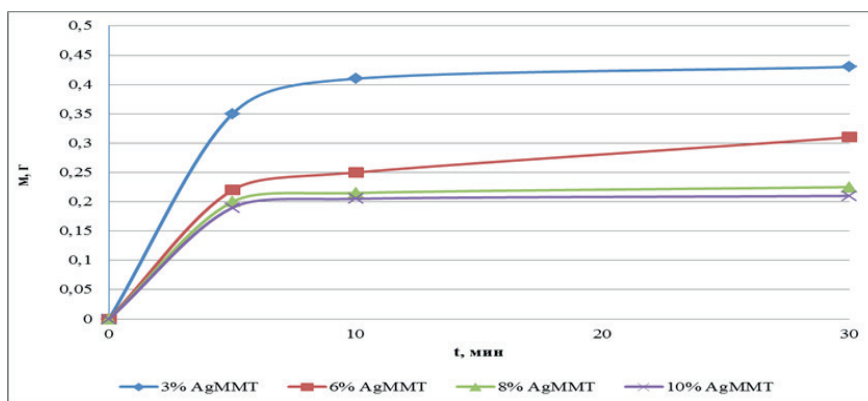


Рисунок 3 – Кинетика набухания пленок, содержащих 3, 6, 8 и 10% Ag/MMT

Кинетику высвобождения серебра, помимо количественных показателей, можно наблюдать по изменению цвета раствора, в который были помещены пленки. Цвет раствора менялся с прозрачного на светло коричневый, что доказывает высвобождение ионов коллоидного серебра из пленок (рисунок 4).

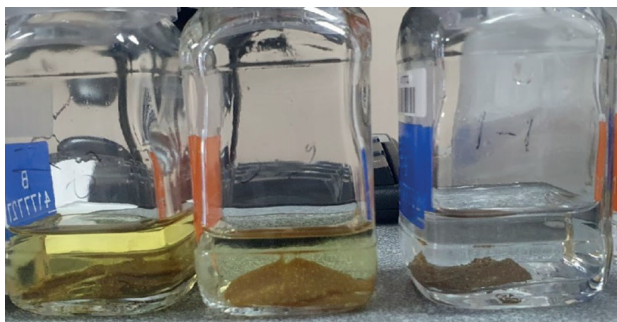


Рисунок 4 – Высвобождение ионов колларгола в физраствор

С увеличением концентрации Ag-ММТ и значений рН увеличивается и степень высвобождения ионов серебра (рисунок 5 а-в), что подтверждает вышеупомянутое утверждение.

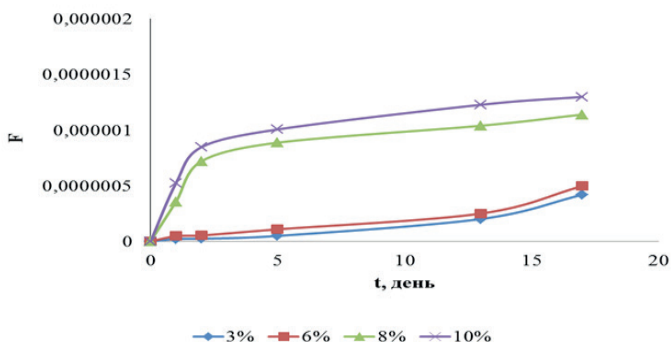


Рисунок 5а – Кинетика высвобождения ионов серебра при рН 1,2

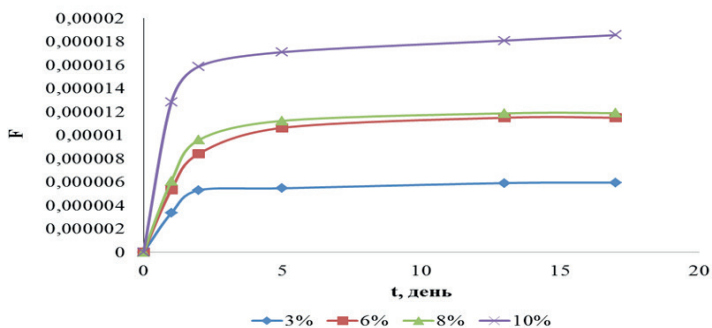


Рисунок 5б – Кинетика высвобождения ионов серебра при рН 5,0

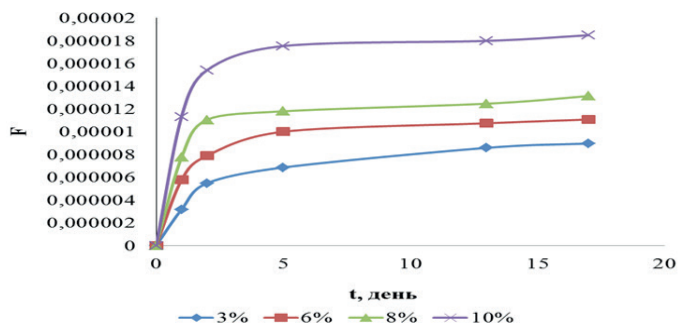


Рисунок 5а – Кинетика высвобождения ионов серебра при pH 7,4

Рисунок. 5 – Кинетика высвобождения ионов коллоидного серебра (а – при pH 1,2, б – при pH 5,0, в – при pH 7,4)

При определении прочности при ударе были получены следующие результаты (таблица 2):

Таблица 2 – Предел прочности бионаноккомпозитов

Концентрация Ag-ММТ, %	Высота падения груза весом 1 кг, мм	Прочность пленки при ударе, Н*мм
3%	200	1960
6%	250	2450
8%	250	2450
10%	300	2940

В таблице 2 можно увидеть, что с увеличением концентрации бентонитовой глины механическая прочность соответственно увеличивается. Исходя из второго закона Ньютона, вычисляется прочность пленок при ударе по формуле $F = m \cdot g$. Максимальная механическая прочность при концентрации глины 10% составляет 2940 Н*мм. Это показывает, что глиняные материалы обладают такими уникальными способностями, как высокая механическая прочность, и эти качества хорошо используются вместе с другими полимерами для улучшения их качества.

Обсуждение результатов. В данной работе были изучены кинетики набухания гидрогелей и степень высвобождения ионов серебра из них, предел прочности бионаноккомпозитов. Поведение гидрогелей при набухании является сложным процессом. Согласно литературным данным (Enscore et al., 1977), процесс набухания гидрогелей в основном делится на три непрерывные части. На начальной стадии гель находится в сухом состоянии с богатой пустотной структурой. Молекулы воды попадают в гель через капиллярные поры геля и набухают в результате ассоциации с гидрофильными группами геля. После того, как поры геля поглощают достаточно воды, молекулы воды и гидрофильные группы геля осуществляют ассоциацию и затем входят в сетчатую структуру геля, чтобы заставить полимерные цепи геля расслабляться и набухать. Наконец, после

полного набухания геля связанная полимерная цепь постепенно расширяется в воде, и сетчатая структура полностью набухает до тех пор, пока гель не достигнет равновесия набухания. Последний процесс позволяет высвободиться ионом серебра из композита. На рисунке 5 были представлены результаты изучения кинетики высвобождения ионов серебра. Как видно на данных рисунках, процесс длится до 20 дней, что дает возможность использовать бионанокompозиты для препаратов с пролонгированным высвобождением активного вещества. Наличие наноразмерных дисперсных частиц типа монтмориллонита в полимерной матрице улучшает термостойкость, механическую прочность и функциональные свойства полимеров на основе, сохраняя при этом их биоразлагаемость. Благодаря дешевизне материалов, продемонстрированной функциональности, технологической экономичности бионанокompозиты приобретают большое значение в наше время. Данные биокompозиты к тому же обладают термостойкостью, поскольку глинистые силикаты являются термическим барьером.

Заключение. Научная новизна исследования заключается в том, что с целью расширения ассортимента антимикробных, биоцидных препаратов и продуктов на основе коллоидного серебра наночастицы колларгола были иммобилизованы в структуру слоистого силиката – монтмориллонита. Полученные бионанокompозиты на основе казахстанского бентонита могут найти применение в различных областях, таких как доставка лекарств, производство антисептиков, упаковочных материалов, в медицине, биотехнологии, косметологии и пищевой промышленности, что доказывает их многофункциональность.

Information about authors:

Zhakyp Botagoz – PhD Student, Department of Analytical, Colloid Chemistry and Technology of Rare Elements, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: zhakyp.botagoz@mail.ru, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-7540-0872>;

Askapova Bakytgul – PhD Student, Department of Analytical, Colloid Chemistry and Technology of Rare Elements, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: bahonya_askapova@mail.ru, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2070-2539>;

Bakhyt Aknur – Master’s Student, Department of Analytical, Colloid Chemistry and Technology of Rare Elements, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: bakytaknur@gmail.com;

Musabekov Kuanyshbek – Doctor of chemical Sciences, Professor, Department of Analytical, Colloid Chemistry and Technology of Rare Elements, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: kuanyshbek.musabekov@kaznu.kz, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1114-1901>.

REFERENCES

- A.C.S. Alcântara, M. Darder (2018). Building Up Functional Bionanocomposites from the Assembly of Clays and Biopolymers, *Chem. Rec.*, vol. 18, no. 7–8, 696–712.
- A. Babul Reddy et al. (2017). Biocomposites from renewable resources: Preparation and applications of chitosan-clay nanocomposites, 1–8.
- A. Lamba, V. Garg (2018). Nanotechnology approach in food science: A review. *Int. J. Food Sci. Nutr.*, 183–186.
- A.C.S. Alcântara, M. Darder, P. Aranda, A. Ayral, E. Ruiz-Hitzky (2016) Bionanocomposites based on polysaccharides and fibrous clays for packaging applications. *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 2.
- Bortolin A., Serafim A.R., Aouada F.A., Mattoso L.H., Ribeiro C., (2016). Macro-and micronutrient simultaneous slow release from highly swellable nanocomposite hydrogels. *J. Agric. Food Chem.* 64, 3133–3140.
- Bratskaya S. (2009). Polisloinnye I kovalentno privitye funkcionalnye pokrytia na osnove polisaharidov dlia predotvrashenia bakterialnoi adgezii. *Vestnik DVO RAN*, 84-92 (in Russ).
- Bukhanov V.D., Vezencev A.I., Sokolovskii P.V., Savickaya T.A (2014). Antibakterialnie svoystva serebryanoi formi montmorillonit sodershashei glini. *Nauchnie vedomosti // Seriya Estestvennye nauki* 3 (174), 98-102 (in Russ).
- D. Depan, A. Kumar, R. Singh (2009). Cell proliferation and controlled drug release studies of nanohybrids based on chitosan-g-lactic acid and montmorillonite. *Acta Biomater.*, vol. 5, no. 1, 93–100.
- de Azeredo H.M.C. (2013). Antimicrobial nanostructures in food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 30, 56–69.
- Enscore D., Hopfenberg H., Stannett V., (1977). Effect of particle size on the mechanism controlling n-hexane sorption in glassy polystyrene microspheres. *Polymer* 18, 793–800.
- J. Dewulf, H. Van Langenhove, T. Bechtold, R. Mussak (2009). *Bio-Based Plastics Handbook of Natural Colorants*.
- K.V. Ramana Reddy, M.V. Nagabhushanam (2016). Process and parameters affecting drug release performance of prepared cross-linked alginate hydrogel beads for ezetimibe. *Int J Pharm Pharm Sci*, 9, 254-262.
- Liu P., Zhang L., (2007). Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. *Sep. Purif. Technol.* 58, 32–39.
- Maide Gokce Bekaroglu, Fuad Nurili, Sevimİsci (2018). Montmorillonite as imaging and drug delivery agent for cancer therapy. *Appl Clay Sci*, vol. 162, 469-477.
- Mallikarjuna Reddy K, Ramesh Babu V, Krishna Rao KSV, Subha MCS, Chowdoji Rao K, Sairam M, et al (2008). Temperature sensitive semi-IPN microspheres from sodium alginate and n-isopropylacrylamide for controlled release of 5-fluorouracil. *J Appl Polymer Sci*, 107. 2820–2829.
- O. Dumitrescu, O. Dauwalder, S. Boisset, M.E. Reverdy, A. Tristan, F. Vandenesch (2010). Résistance aux antibiotiques chez *Staphylococcus aureus*: les points-clés en 2010. *Medecine/Sciences*, vol. 26, no. 11. 943–949.
- Rodionov P., Odegova V., Burmistrov V., et al. (2005). Lekarstvennye preparaty serebra na organicheskikh I neorganicheskikh nositeliah. *Serebro i vismut v medicine*, 87-104 (in Russ).
- Uddin, F., (2008). Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. *Metall. Mater. Trans. A* 39, 2804–2814.
- Wu T., Huang J., Jiang Y., Hu Y., Ye X., Liu D., et al (2017). Formation of hydrogels based on chitosan/alginate for the delivery of lysozyme and their antibacterial activity. *Food Chem*, 240, 361-369.
- Y.H. Yun, B.K. Lee, K. Park (2015). Controlled Drug Delivery: Historical perspective for the next generation. *J. Control. Release*, vol. 219, 2–7.
- Yi Zhang, Mei Long, Peng Huang, Huaming Yang, Shi Chang, Yuehua Hu, et al (2017). Intercalated 2D nanoclay for emerging drug delivery in cancer therapy. *Nano Res*, vol. 10, 2633-2643.
- Zhakyp B., Yergaliyeva A., Bakhyt A., Tazhibayeva S., Musabekov K., Musabekov N. (2020). Immobilizatsia ionov serebra v bionanokompozity montmorillonita I alginata kalcia. *Vestnik KBTU*, №3, 63-68 (in Russ.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

<https://doi.org/10.32014/2518-1491.131>

Volume 4, Number 453 (2022) 26-36

UDC 542.973.7; 661.961.6

**M. Zhumabek^{1,2}, S.A. Tungatarova^{1,3}, G.N. Kaumenova^{1*}, A. Manabayeva^{1,4},
S.O. Kotov⁵**

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

²Satbayev University, Almaty, Kazakhstan;

³Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

⁴Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan;

⁵M.Kh. DulatyTaraz Regional University, Taraz, Kazakhstan.

E-mail: kaumenova.gulnar@mail.ru

**Ni-Co-Zr COMPOSITE CATALYSTS FOR PARTIAL OXIDATION OF
NATURAL GAS**

Abstract. Reducing greenhouse gas emissions is one of the most important problems facing humanity at the present stage. New active and selective Ni – Co - Zr catalysts without precious metals were tested in the processes of oxidative conversion of light alkanes into modern synthetic fuel - synthesis gas or hydrogen. Emissions after their use are minimal. Ni – Co - Zr composite catalysts have been prepared by fast, environmentally friendly high temperature synthesis. The morphology of the samples was studied using X-ray phase analysis and electron microscopy. Tests of the oxidative conversion of methane were carried out on an automated flow catalytic unit in a tubular reactor with a fixed catalyst bed at 700 - 900°C. An Agilent 6890 N gas chromatograph with software was used for on-line analysis of raw materials and reaction products. The highest values for target products were obtained on the 47% Ni - 2% Co - 1% Zr - 50% glycine - 36.15% Al - 13.85% Mg catalyst at 900°C. The yield of H₂ was 57.3%, the yield of CO was 19.4% with a selectivity up to 84.2% for H₂ and 57% for CO, the H₂/CO ratio = 2.8 - 2.9. It has been established that Ni-Co-Zr catalysts under experimental conditions contain aluminates and metal alloys.

Key words: methane, catalytic oxidation, synthesis-gas, nickel, cobalt, zirconium.

М. Жумабек^{1,2}, С.А. Тунгатарова^{1,3}, Г.Н. Кауменова^{1*}, А. Манабаева^{1,4},
С.О. Котов⁵

¹Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай, катализ және электрохимия институты»
АҚ, Алматы, Қазақстан;

²Сәтбаев Университеті, Алматы, Қазақстан;

³Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

⁴Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан;

⁵М.Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз, Қазақстан.

E-mail: kaumenova.gulnar@mail.ru

ТАБИҒИ ГАЗДЫ КОМПОЗИТТИ Ni-Co-Zr КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА ПАРЦИАЛДЫ ТОТЫҚТЫРУ

Аннотация. Қазіргі таңда адамзат алдында тұрған маңызды мәселелердің бірі – парниктік газдар шығарындыларын азайту. Жеңіл алкандарды заманауи синтетикалық отын синтез-газға немесе сутекке тотыға айналу үрдісінде жаңа белсенді және селективті бағалы металдарсыз Ni – Co - Zr катализаторлары сыналды. Оларды қолданғаннан кейінгі шығарындылар азайды. Жоғары температуралы синтез арқылы жылдам экологиялық таза Ni – Co - Zr композиттік катализаторлары дайындалды. Үлгілердің морфологиясы рентгендік фазалық талдау және электронды микроскопия арқылы зерттелді. 700-900°C температурада катализатордың қозғалмайтын қабаты бар құбырлы реактордан тұратын автоматтандырылған ағынды катализдік қондырғыда метанның тотығу айналу үрдісі жүргізілді. Бастапқы және реакция өнімдерін on-line талдау үшін n Agilent 6890 N газ бағдарламасымен жабдықталға хроматографында жүргізілді. Максатты өнімдердің ең жоғарғы көрсеткіштерін алу үшін 900°C температурада 47% Ni - 2%Co - 1% Zr - 50% глицин - 36,15% Al - 13,85% Mg катализаторында алынды. $H_2/CO = 2,8 - 2,9$ өзара арақатынасында H_2 шығымы 57,3%, ал CO - 19,4% болса сәйкесінше селективтіліктері H_2 - 84,2% дейін, CO 57%-ды құрады. Алюминий және металл қоспалары Ni – Co - Zr катализаторының құрамында бар екендігі тәжірибе жағдайында анықталды.

Түйін сөздер: метан, катализдік тотығу, синтез-газ, никель, кобальт, цирконий.

**М. Жумабек^{1,2}, С.А. Тунгатарова^{1,3}, Г.Н. Кауменова^{1*}, А. Манабаева^{1,4},
С.О. Котов⁵**

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

²Satbayev University, Алматы, Казахстан;

³Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

⁴Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан;

⁵Таразский региональный университет им. М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан.

E-mail: kaumenova.gulnar@mail.ru

Ni-Co-Zr КОМПОЗИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Аннотация. Снижение выбросов парниковых газов является одной из важнейших проблем, стоящих на современном этапе перед человечеством. Новые активные и селективные Ni – Co - Zr катализаторы без драгоценных металлов были испытаны в процессах окислительного превращения легких алканов в современное синтетическое топливо – синтез-газ либо водород. Выбросы после их использования минимальны. Ni – Co – Zr композитные катализаторы были приготовлены быстрым, экологически чистым высокотемпературным синтезом. Морфология образцов исследована с помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Испытания окислительного превращения метана проводились на автоматизированной проточной каталитической установке в трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора при 700 - 900°С. Газовый хроматограф Agilent 6890 N с программным обеспечением был использован для on-line анализов сырья и продуктов реакции. Наиболее высокие показатели по целевым продуктам получены на катализаторе 47% Ni - 2% Co - 1% Zr - 50% глицин - 36,15% Al - 13,85% Mg при 900°С. Выход H₂ составил 57,3%, выход CO - 19,4% при селективности до 84,2% по H₂ и 57% по CO, соотношение H₂/CO = 2,8-2,9. Установлено, что Ni – Co - Zr катализаторы в условиях эксперимента содержат алюминаты и сплавы металлов.

Ключевые слова: метан, каталитическое окисление, синтез-газ, никель, кобальт, цирконий.

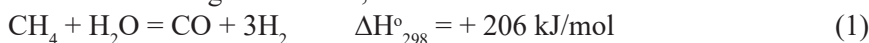
Introduction. In the course of its development, the world economy experienced several energy surges, moving from charcoal and then hard coal to oil. At present, the consumption of natural gas is growing rapidly. Previously, such energy transitions were guided by cost competitiveness, but now the environmental aspects of the choice of energy carriers are becoming important. In the face of the climate crisis, the global oil and gas industry is turning towards a low-carbon future. Now the world community is promoting the idea of decarbonization - the restructuring of economy and energy systems in order to drastically reduce CO₂ emissions, which will reduce the burden

on environment. The current level of technology does not allow abandoning the use of traditional energy sources. However, even now it is possible to improve their efficiency in order to reduce emissions. Natural gas is a promising alternative to oil due to its huge reserves and the rapid development of exploration technologies. Currently, processes for utilizing methane into various products are being actively developed. Obtaining synthesis-gas for its subsequent use in production is an important step in the transformation of natural gas into products.

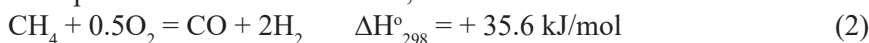
There are three technological directions for processing natural gas into products with increased added value: production of synthesis-gas (Siang, 2017: 6; Jalali, 2020: 15), direct catalytic conversion of methane to ethylene - oxidative condensation of methane (Kassymkan, 2020: 6, Aungaliev, 2021:7), direct catalytic oxidation of methane to oxygen-containing products - alcohols and formaldehyde (Loricera, 2017:11). The catalytic conversion of methane to synthesis gas, a key intermediate for the production of liquid fuels and chemicals, is one of the most important ways to utilize methane. Compared to other sources, natural gas may be one of the cheapest options for hydrogen production.

There are three main methods for producing synthesis gas from methane:

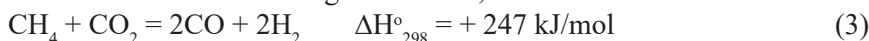
- steam reforming of methane,



- partial oxidation of methane,



- carbon dioxide reforming of methane,



Each of the above methods has its own disadvantages and advantages. However, they all have a common drawback: catalyst deactivation caused by carbon deposition during the reaction. The most active noble metal catalysts for these processes are very expensive. Nickel catalysts, on which high selectivities and yields with respect to target products were also obtained, have been extensively studied in recent years. Regardless of the high catalytic activity, nickel-based samples tend to deactivate due to sintering and coking. Deactivation and sintering of the active metal requires refinement of Ni-based catalysts with improved activity and stability. Despite the high performance in this reaction, catalyst deactivation caused by coke deposition and sintering is still a major problem because carbon formation in nickel catalysts is structure sensitive. Therefore, modifying additives are usually used to reduce the size of the crystallites or increase the interaction with the support. For example, oxides of alkali, rare earth metals, belong to them.

Nickel catalysts have been extensively studied in the past decades (Ali, 2020: 12; Adans, 2017: 10; Estifae, 2014:10), but insufficient research has been done on Co (Horváth, 2017: 8; Özkara-Aydinoğlu 2010: 6; Zhumabek, 2021 a: 16), Ni-Co (Turap, 2020: 11; Wu, 2016: 16; Movasati, 2019: 9; Baizhumanova, 2020: 7) and Mn catalysts (Kim, 2019: 6; Deorsola, 2016: 10; Zhumabek, 2021 b: 8; Kaumenova, 2020: 9). The catalysts described above showed good characteristics in terms of activity and stability. The carbon deposition of the catalysts was negligible even in the unreduced sample. The

structure of fluorite is inherent in MnO_x , which exists in several valence states. (Kim, 2019: 6). The addition of zirconium improves the stability of the catalysts (Bespalko, 2020: 24). It can be assumed that Ni-Co-Zr/Al-Mg catalyst can provide good catalytic performance in reforming of methane to hydrogen and carbon monoxide, as previously reported (Tungatarova, 2021: 6).

Catalyst preparation. Ni-Co-Zr/Al-Mg catalysts were synthesized by SCS method. A series of samples was prepared with varying content of Ni, Co, and Zr in the composition of the catalysts. Certain amounts of nitrate salts: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and glycine ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) are weighed for the preparation of catalysts. These salts are first ground in an agate mortar and then mixed in a porcelain cup. Then 10 ml of distilled water is gradually added to this mixture of salts. The resulting mixture is stirred in air for several minutes until complete dissolution. The muffle furnace is preliminarily switched on up to 500°C . The prepared mixture is transferred from a porcelain cup into a heat-resistant glass beaker and placed in a heated muffle furnace. After 2-3 minutes, when the door of the muffle furnace is not fully opened, combustion in the solution can be visually observed, in which this mixture rises along the walls of the glass during rapid boiling. Glycine is added to SCS catalysts to improve the combustion process. The presence of glycine in the composition of the catalyst contributes to a change in the color of the solution to brown during combustion. Then the glass is cooled in air and the finished catalyst is placed in a glass bottle. Structures with a high concentration of defects in intermediate and nonstoichiometric compounds are formed, which are one of the reasons for the high activity of SCS catalysts. General view of the catalyst prepared by the SCS method is shown in Figure 1.

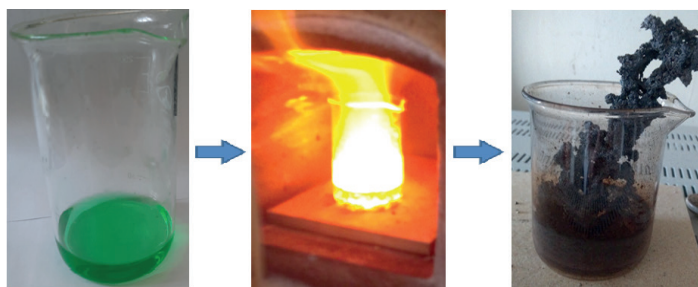


Figure 1. General view of the catalyst prepared by the SCS method

Ni-Co-Zr/Al-Mg catalysts were also prepared by the impregnation method. Titrated solutions of nitrates $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were preliminarily prepared. Certain amounts of prepared solutions are mixed in a porcelain cup. A pre-calculated amount of alumina carrier is added there. The prepared mixture is thoroughly mixed in air, placed in a water bath and kept under constant stirring for 5-6 h. The air-dry mixture is then transferred to a clean porcelain cup and placed in an oven for 2 h at 250°C and then calcined for 2 h at 500°C . The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) using $\text{CuK}\alpha_1$ radiation on a Siemens Spellman DF3 spectrometer, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

Catalytic activity studies. The tests of the synthesized catalysts were carried out in an automated flow catalytic unit in a tubular quartz reactor with a fixed catalyst bed with on-line analysis. The studies were conducted using the reaction mixture containing CH_4 , O_2 , and Ar to study the oxidative conversion of methane into synthesis gas at 700 - 900°C and atmospheric pressure. The composition of the initial reaction mixture ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{Ar} = 34\% : 17\% : 49\%$) and the products were studied by the chromatographic method. The initial mixture and reaction products were analyzed using a Chromos GC-1000 chromatograph with the Chromos software. Chromatographic peaks were calculated using calibration curves constructed for the corresponding products using the Chromos software for pure substances.

Results and Discussion. Investigation of the activity of catalysts based on the initial mixture 47% Ni - 2% Co - 1% Zr - 50% glycine - 36.15% Al - 13.85% Mg, obtained in the process of solution combustion synthesis (SCS), was carried out in the reaction of oxidative conversion of methane. A mixture of gases 34% CH_4 , 17% O_2 , and 50% ($\text{Ar} \pm \text{H}_2\text{O}$), $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$, in the temperature range 750 - 900°C was used to study the oxidation of methane to synthesis gas. The results on the yield of hydrogen and CO, as well as the selectivity for target products for these catalysts depending on the space velocity (500 - 8500 h^{-1}) at different temperatures (850 - 900°C) are shown in Figures 2a and 2b.

The yields of hydrogen and CO, their selectivity, as well as the H_2/CO ratio, which plays an important role in the further synthesis of alcohols and hydrocarbons, were determined on this catalyst by varying the temperature and space velocities from 500 to 8500 h^{-1} . It was shown that it is possible to obtain the highest rates of yield and selectivity for target products at space velocities from 1000 to 2500 h^{-1} . For example, up to 55 - 57.3% H_2 , 19 - 19.4% CO were obtained with a selectivity of up to 84.2% for hydrogen and 57% for CO, the ratio $\text{H}_2/\text{CO} = 2.8 - 2.9$ at GHSV = 2500 h^{-1} . Similar results were also obtained at a space velocity of 1000 h^{-1} . It should be noted that the H_2/CO ratio is more optimal and corresponds to a value of 2.3 - 2.4. A further increase of the space velocity or decrease leads to a decrease in process performance.

As a result of temperature variation, it was found that carrying out the process at 900°C allows achieving the highest values of both the yield and selectivity for H_2 and CO. However, the H_2/CO ratio slightly increases from 2.3 - 2.5 ($T = 700 - 800^\circ\text{C}$) up to 2.8 - 2.9 ($T = 900^\circ\text{C}$) at GHSV = 2500 h^{-1} , Figure 3.

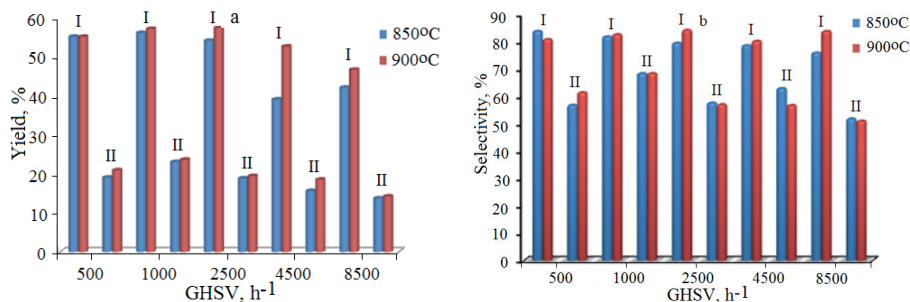


Figure 2. Effect of varying the space velocity on the yield and selectivity by H_2 and CO at different temperatures on the 47% Ni - 2% Co - 1% Zr - 50% glycine - 36.15% Al - 13.85% Mg catalyst: a - yield of I - H_2 , II - CO; b - selectivity for I - H_2 , II - CO

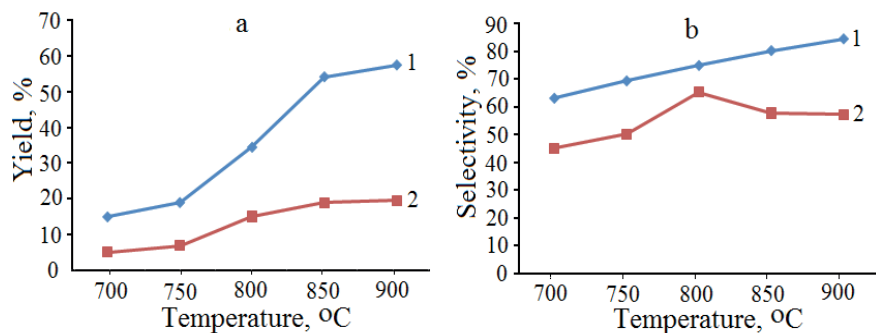


Figure 3. Influence of the temperature of the process of oxidative conversion of methane on the yield and selectivity by H₂ and CO: a - H₂ and CO yield, b - H₂ and CO selectivity. 1 - H₂, 2 - CO

It is known that the addition of water vapor to the reaction mixture in the processes of oxidative conversion of methane often plays a positive role, softening the conditions of the process, increasing the selectivity, and reducing the carbonization of the samples. The addition of water vapor to the initial reaction mixture and variation of the CH₄ : H₂O ratio (1 : 0, 1 : 1, 1 : 0.5, 1 : 0.3) were studied on the indicated catalyst compositions. It was found that the addition of water vapor is insignificant, but reduces the production of synthesis gas, while increasing the yield of carbon dioxide from 0.1% to 1.1%, Figure 4. The H₂/CO ratio also increases from 2.8 to 3.3.

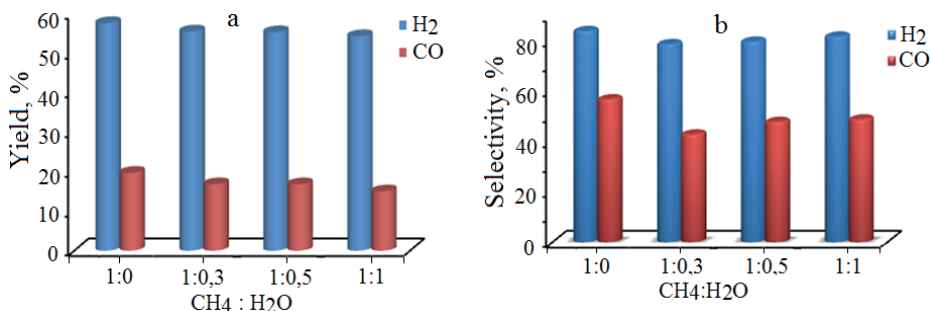


Figure 4. Influence of water vapor content in the reaction mixture on the yield and selectivity of the process by H₂ and CO: a - H₂ and CO yield, b - H₂ and CO selectivity; GHSV = 2500 h⁻¹

In the next series of experiments, the composition of the catalyst was studied. The following catalysts were tested, Figure 5:

- 1 - 47% Ni - 2% Co - 1% Zr - 50% глицин - 36.15% Al - 13.85% Mg,
- 2 - 35% Ni - 10% Co - 5% Zr - 50% глицин - 36.15% Al - 13.85% Mg,
- 3 - 20% Ni - 20% Co - 10% Zr - 50% глицин - 36.15% Al - 13.85% Mg,
- 4 - 16.7% Ni - 16.7% Co - 16.7% Zr - 50% глицин - 36.15% Al - 13.85% Mg.

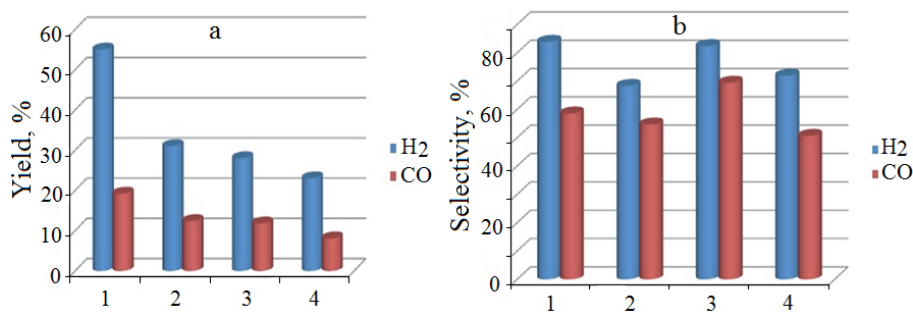


Figure 5. Influence of the composition of catalysts on the yield and selectivity for H₂ and CO: a - H₂ and CO yield, b - H₂ and CO selectivity. 1 - 47% Ni - 2% Co - 1% Zr - 50% glycine - 36.15% Al - 13.85% Mg, 2 - 35% Ni - 10% Co - 5% Zr - 50% glycine - 36.15% Al - 13.85% Mg, 3 - 20% Ni - 20% Co - 10% Zr - 50% glycine - 36.15% Al - 13.85% Mg, 4 - 16.7% Ni - 16.7% Co - 16.7% Zr - 50% glycine - 36.15% Al - 13.85% Mg; GHSV = 2500 h⁻¹

It is shown that the compositions with the highest nickel contents give the highest results in terms of synthesis gas. Nevertheless, the selectivities for the target products are quite high and the H₂/CO ratio is the most optimal in comparison with the other sample compositions (2.3 instead of 2.8 - 2.9) at 20% Ni content in the catalyst composition.

A decrease in the dilution of the reaction mixture (as a result of a decrease in the argon content) reduces the yields for H₂ and CO, but significantly increases the selectivity for products (for H₂ - up to 97-98%, for CO - 58-60%). The most optimal composition of the catalyst, tested for 120 h, did not reduce its activity in terms of the main indicators, Figure 6.

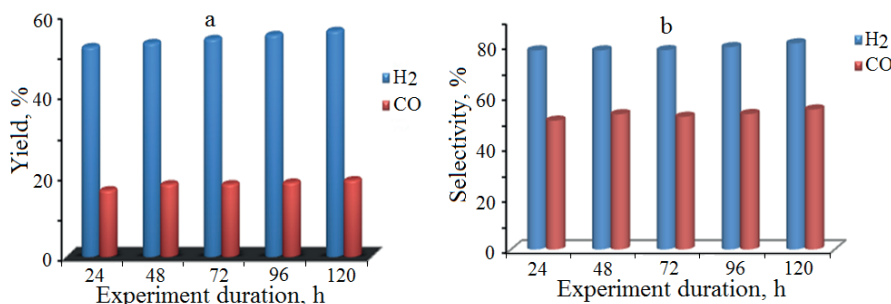


Figure 6. Effect of the duration of experiment on the yield and selectivity by H₂ and CO: a - H₂ and CO yield, b - H₂ and CO selectivity; GHSV = 2500 h⁻¹

Comparison of data on the oxidative conversion of CH₄ on catalysts with the composition 47% Ni - 2% Co - 1% Zr - 50% glycine - 36.15% Al - 13.85% Mg prepared by SCS and impregnation methods shows that the values of the process parameters are close. However, in terms of commercial use, the catalyst prepared by the SCS method has a greater advantage due to lower energy costs. The process of impregnation, drying and calcination requires many hours of thermal procedures, which leads to an increase in the cost of the catalyst.

X-ray diffraction studies have shown that all diffraction patterns are almost identical. Reflexes 2.03; 1.76; 1.24 refer to Ni (ASTM 4-850), and the X-ray amorphous component of the structural elements related to Co, Mg, Zr, Al was not detected. Figure

7a shows films contaminated with particles ranging in size from 8 - 10 to 15 nm. The microdiffraction pattern is represented by rings and reflections and can be attributed to a mixture of phases: $ZrO_{0.35}$ (JCPDS, 17-385), ZrH_2 (JCPDS, 17-1424), $CoAl_2O_4$ (JCPDS, 10-459), possibly Zr (JCPDS, 5- 665). Figure 7b shows a dense aggregate, along the edge of which there are particles 5–8 nm in size. The microdiffraction pattern is represented by diffuse rings and can be attributed to Ni_3Zr (JCPDS, 4-835), $MgNiO_2$ (JCPDS, 24-712), and to a lesser extent MgO_2 (JCPDS, 19-771). Images of highly dispersed samples are presented in Figure 7c.

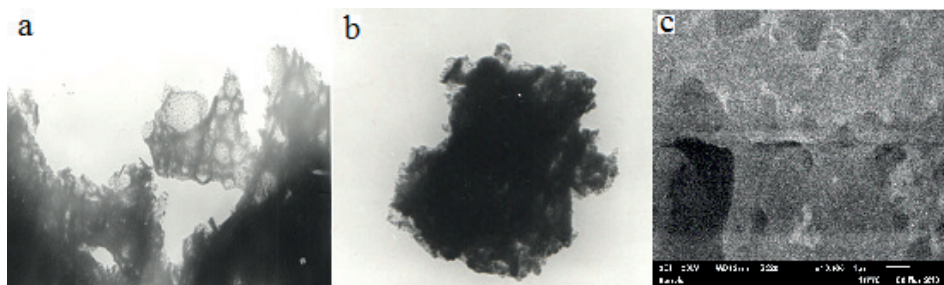


Figure 7. TEM (a, b) and SEM (c) images of Ni - Co - Zr - glycine - Al - Mg catalysts

Conclusion. In the present work, Ni - Co - Zr - glycine - Al - Mg catalysts prepared by solution combustion synthesis and impregnation methods were active in the reaction of partial conversion of methane into synthesis-gas. The optimal conditions for the maximum operation of this catalyst are: 34% CH_4 , 17% O_2 , 49% ($Ar \pm H_2O$), space velocity – $2500 h^{-1}$ at the temperature of $900^\circ C$. 57.3% of H_2 , 19.4% of CO with selectivity up to 84.2% for H_2 and 57% for CO, H_2/CO ratio = 2.8 - 2.9 were obtained as a result of the research. Reducing the dilution of the reaction mixture led to an increase in the selectivity for hydrogen up to 97 - 98%, and for CO - up to 58 - 60%.

Acknowledgments. The authors are especially grateful to the staff of the laboratory of physical and chemical research methods (D.V. Sokolsky IFCE).

Funding: The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan, grant number AP08855562 “Development of fundamental aspects of catalytic reforming of renewable natural raw materials - biogas for the development of environmentally friendly high-performance fuels”.

Information about authors:

Zhumabek Manapkhan – PhD Doctoral student, Satbayev University; Researcher of the Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan. manapkhan_86@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2026-0577>;

Tungatarova Svetlana Alexandrovna – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”; Professor of Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan. tungatarova58@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6005-747X>;

Kaumenova Gulnar Nurbolatovna – PhD, Junior Researcher of the Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan. Tel: +7 7079091925. kaumenova.gulnar@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6448-6607>;

Manabayeva Alua – PhD Doctoral student, Kazakh-British Technical University, Engineer of the Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan. manabaeva_2018@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4831-1241>;

Kotov Stanislav – PhD student, M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan. kotov_s@trz.nis.edu.kz; <https://orcid.org/0000-0001-5946-465X>.

REFERENCES

Adans Y.F., Ballarini A.D., Martins A.R., Coelho R.E., Carvalho L.S. (2017). Performance of nickel supported on γ -alumina obtained by aluminum recycling for methane dry reforming, *Catalysis Letters*, 147:2057-2066. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2088-3> (in Eng.).

Ali S., Khader M.M., Almarri M.J., Abdelmoneim A.G. (2020). Ni-based nano-catalysts for the dry reforming of methane, *Catalysis Today*, 343:26-37. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.066> (in Eng.).

Augaliev D.B., Erkiabaeva M.K., Aidarova A.O., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S. (2021). Oxidative dimerization of methane to C2 hydrocarbons, *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*, 3:18-24. <https://doi.org/10.32014/2021.2518-1491.44> (in Eng.).

Baizhumanova T.S., Zhang X., Murzin D.Y., Tungatarova S.A. (2020). Catalytic conversion of biogas into synthesis gas on Ni, Co and Ni-Co catalysts, *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*, 5:14-20. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.75> (in Eng.).

Bespalko Yu., Smal E., Simonov M., Valeev K., Fedorova V., Krieger T., Cherepanova S., Ishchenko A., Rogov V., Sadykov V. (2020). Novel Ni/Ce(Ti)ZrO₂ catalysts for methane dry reforming prepared in supercritical alcohol media, *Energies*, 13: 3365-3389. DOI: 10.3390/en13133365 (in Eng.).

Deorsola F.A., Andreoli S., Armandi M., Bonelli B., Pirone R. (2016). Unsupported nanostructured Mn oxides obtained by Solution Combustion Synthesis: Textural and surface properties, and catalytic performance in NO_x SCR at low temperature, *Applied Catalysis A: General*, 522:120-129. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.002> (in Eng.).

Estifae P., Haghighi M., Babaluo A.A., Rahemi N., Jafari M.F. (2014). The beneficial use of non-thermal plasma in synthesis of Ni/Al₂O₃-MgO nano-catalyst used in hydrogen production from reforming of CH₄/CO₂ greenhouse gases, *Journal of Power Sources*, 257:364-373. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.128> (in Eng.).

Horváth É., Baán K., Varga E., Oszkó A., Vágó Á., Törő M., Erdőhelyi A. (2017). Dry reforming of CH₄ on Co/Al₂O₃ catalysts reduced at different temperatures, *Catalysis Today*, 281:233-240. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.04.007> (in Eng.).

Jalali R., Rezaei M., Nematollahi B., Baghalha M. (2020). Preparation of Ni/MeAl₂O₄-MgAl₂O₄ (Me=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg) nanocatalysts for the syngas production via combined dry reforming and partial oxidation of methane, *Renewable Energy*, 149:1053-1067. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.111> (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. DOI: 10.3303/CET2081177 (in Eng.).

Kaumenova G.N., Xanthopoulou G., Sovetbek Y.K., Baizhumanova T.S., Tungatarova S.A., Kotov S.O. (2020). Co-Mg-Mn composite catalysts for partial oxidation of natural gas, *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*, 4:64-72. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.66> (in Eng.).

Kim W.Y., Jang J.S., Ra E.C., Kim K.Y., Kim E.H., Lee J.S. (2019). Reduced perovskite LaNiO_3 catalysts modified with Co and Mn for low coke formation in dry reforming of methane, *Applied Catalysis, A: General*, 575:198-203. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.02.029> (in Eng.).

Loricera C.V., Alvarez-Galvan M.C., Guil-Lopez R., Ismail A.A., Al-Sayari S.A., Fierro J.L.G. (2017). Structure and reactivity of sol-gel V/SiO_2 catalysts for the direct conversion of methane to formaldehyde, *Topics in Catalysis*, 60:1129-1139. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0809-x> (in Eng.).

Movasati A., Alavi S.M., Mazloom G. (2019). Dry reforming of methane over CeO_2 - ZnAl_2O_4 supported Ni and Ni-Co nano-catalysts, *Fuel*, 236:1254-1262. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.069> (in Eng.).

Özkara-Aydinoğlu S., Aksoylu A.E. (2010). Carbon dioxide reforming of methane over Co-X/ ZrO_2 catalysts (X=La, Ce, Mn, Mg, K), *Catalysis Communications*, 11:1165-1170. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.07.001> (in Eng.).

Siang T.J., Danh H.T., Singh S., Truong Q.D., Setiabudi H.D., Vo D.V.N. (2017). Syngas production from combined steam and carbon dioxide reforming of methane over Ce-modified silica-supported nickel catalysts, *Chemical Engineering Transactions*, 56:1129-1134. DOI: 10.3303/CET1756189 (in Eng.).

Tungatarova S.A., Xanthopoulou G., Vekinis G., Baizhumanova T.S., Zhumabek M., Kotov S.O., Manabayeva A. (2021). Production of hydrogen-containing clean fuel from biogas, *Chemical Engineering Transactions*, 88:1093-1098. DOI: 10.3303/CET2188182.k (in Eng.).

Turap Y., Wang I., Fu T., Wu Y., Wang Y., Wang W. (2020). Co-Ni alloy supported on CeO_2 as a bimetallic catalyst for dry reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45:6538-6548. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.223> (in Eng.).

Wu H., Liu H., Yang W., He D. (2016). Synergetic effect of Ni and Co in Ni-Co/SBA-15-CD catalysts and their catalytic performance in carbon dioxide reforming of methane to syngas, *Catalysis Science and Technology*, 6:5631-5646. <https://doi.org/10.1039/C6CY00202A> (in Eng.).

Zhumabek M., Xanthopoulou G., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S., Vekinis G., Murzin D. (2021). Biogas reforming over Al-Co catalyst prepared by solution combustion synthesis method, *Catalysts*, 11:274-289. <https://doi.org/10.3390/catal11020274>. (in Eng.).

Zhumabek M., Kaumenova G.N., Manabayeva A., Sarsenova R.O., Kotov S.O. (2021). Ni-Al-Mg-Mn composite catalysts for partial oxidation of natural gas, *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*, 4:19-26. <https://doi.org/10.32014/2021.2518-1491.62> (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

<https://doi.org/10.32014/2518-1491.132>

Volume 4, Number 453 (2022) 37-45

УДК 669.717

**Sh.S. Islam^{1*}, Kh.S. Rafikova¹, S.B. Ryspaeva¹, A.Zh. Kerimkulova¹,
M.A. Kozhaisakova²**

¹Satbayev University, Almaty, Kazakhstan;

²Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: sh.islam@satbayev.university

**EXTRACTION OF SULFUR COMPOUNDS FROM MOTOR
FUEL WITH DEEP EUTECTIC SOLVENTS**

Abstract. When burned in vehicles, organic sulfur compounds in motor fuels form SO_x, leading to severe environmental pollution and widespread health problems. The desulfurization technology needed to produce very low sulfur petroleum fuels for road transport is unavailable. World environmental organizations are setting increasingly stringent sulfur standards, which means there is still some research on deep fuel oil desulfurization.

Deep eutectic solvents (DESs), which appeared at the beginning of this century, have become excellent extractants for the deep extractive desulfurization process due to their low cost, ease of synthesis, environmental friendliness, and good biodegradability. Studies have shown that deep eutectic solvents (DESs) are more efficient than traditional ionic liquids (ILs). Therefore, it is better to use deep eutectic solvents for desulfurization. Deep eutectic solvents (DESs) are two-component mixtures consisting mainly of a hydrogen bond donor (HBD) and a hydrogen bond acceptor (HBA). By simply mixing a HBA component (usually a quaternary ammonium salt or a metal salt) and a component HBD (various alcohols, amides, amines, or acids), a homogeneous solvent is formed with a lower melting point.

The parent components of deep eutectic solvents engage in a complex hydrogen bonding network which results in significant freezing point depression as compared to the parent compounds. The extent of freezing point depression observed in DESs is well illustrated by a mixture of choline chloride and urea in a 1:2 mole ratio.

Key words: deep eutectic solvents, extraction, sulphur compounds, motor fuel.

**Ш.С. Ислам^{1*}, Х.С. Рафикова¹, С.Б. Рыспаева¹, А.Ж. Керимкулова¹,
М.А. Кожайсакова²**

¹Satbayev University, Алматы, Казахстан;

²Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан.

E-mail: sh.islam@satbayev.university

МОТОР ОТЫНЫНАН КҮКІРТ ҚОСЫЛЫСТАРЫН ТЕРЕҢ ЭВТЕКТИКАЛЫҚ ЕРІТКІШТЕРМЕН БӨЛІП АЛУ

Аннотация. Мұнай отындарының құрамындағы органикалық күкірт қосылыстары көліктерде жану кезінде SO_x түзеді, бұл қоршаған ортаның қатты ластануына және денсаулыққа қатысты ауқымды мәселелерге алып келеді. Қазіргі таңда тас жол көліктеріне арналған өте төмен күкіртті мұнай отындарын алу үшін қажетті күкіртсіздендірудің технологиясы қолжетімсіз болып отыр. Әлемдік қоршаған ортаны қорғау ұйымдары күкірт құрамының барған сайын катал стандарттарын белгілеу үстінде, бұл дегеніміз мұнай отынын терең күкіртсіздендіру бағытында әлі де біраз зеттеулер талап етілетіндігін көрсетеді.

XXI ғасыр басында пайда болған терең эвтектикалық еріткіштер (ТЭЕ) құны төмен, синтезі қарапайым, экологиялық таза және жақсы биологиялық ыдырағыштығының арқасында терең экстрактивтік күкіртсіздендіру процесі үшін тамаша экстракциялық агенттерге айналды. Зерттеулер көрсеткендей, терең эвтектикалық еріткіштер (ТЭЕ) дәстүрлі иондық сұйықтықтарға (ИС) қарағанда тиімдірек. Сондықтан күкіртсіздендіруде терең эвтектикалық еріткіштер жақсырақ.

Терең эвтектикалық еріткіштер (ТЭЕ) негізінен сутегі байланысының доноры (СБД) және сутегі байланысының акцепторынан (СБА) тұратын екі компонентті қоспалар. СБА компонентін жай араластыру арқылы (көбінесе төрттік аммоний тұзы немесе металл тұзы) және СБД бар құрамдас (әртүрлі спирттер, амидтер, аминдер немесе қышқылдар), әдетте балқу температурасы таза заттардың балқу нүктелерінен төменірек біртекті еріткіш түзіледі.

Терең эвтектикалық еріткіштердің негізгі компоненттері күрделі сутегі байланысы желісіне қатысады, бұл бастапқы қосылыстармен салыстырғанда қату нүктесінің айтарлықтай төмендеуіне әкеледі. DES-де байқалатын қату температурасының төмендеуінің дәрежесі холин хлориді мен несепнәр қоспасының 1:2 моль қатынасында жақсы суреттелген.

Түйін сөздер: терең эвтектикалық еріткіштер, экстракция, күкірт қосылыстары, мотор отыны.

Ш.С. Ислам^{1*}, Х.С. Рафикова¹, С.Б. Рыспаева¹, А.Ж. Керимкулова¹,
М.А. Кожайсакова²

¹Satbayev University, Алматы, Казахстан;

²Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан.

E-mail: sh.islam@satbayev.university

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ ИЗ МОТОРНОГО ТОПЛИВА ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Аннотация. При сжигании в транспортных средствах органические соединения серы в моторном топливе образуют SO_x, что приводит к серьезному загрязнению окружающей среды и широко распространенным проблемам со здоровьем. Технология десульфуризации, необходимая для производства нефтяного топлива с очень низким содержанием серы для автомобильного транспорта, недоступна. Мировые экологические организации устанавливают все более строгие стандарты содержания серы, что означает, что все еще проводятся некоторые исследования по глубокой десульфурации мазута.

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР), появившиеся в начале этого столетия, стали отличными экстрагентами для процесса глубокой экстрактивной десульфуризации благодаря их низкой стоимости, простоте синтеза, экологичности и хорошей биоразлагаемости. Исследования показали, что глубокие эвтектические растворители (ГЭР) более эффективны, чем традиционные ионные жидкости (ИЖ). Поэтому для десульфуризации лучше использовать глубокие эвтектические растворители.

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) представляют собой двухкомпонентные смеси, состоящие в основном из донора водородной связи (ДВС) и акцептора водородной связи (АВС). Простым смешиванием компонента АВС (обычно четвертичной аммониевой соли или соли металла) и компонента ДВС (различных спиртов, амидов, аминов или кислот) образуется гомогенный растворитель с более низкой температурой плавления.

Исходные компоненты глубоких эвтектических растворителей образуют сложную сеть водородных связей, что приводит к значительному снижению температуры замерзания по сравнению с исходными соединениями. Степень понижения точки замерзания, наблюдаемая в DES, хорошо иллюстрируется смесью хлорида холина и мочевины в молярном соотношении 1:2.

Ключевые слова: глубокие эвтектические растворители, экстракция, соединения серы, моторное топливо.

Introduction. Sulfur contained in fuel leads to the release of sulfur oxide (SO_x) when burning motor fuel. It is the most crucial contribution leading to acid rain, air pollution, and human diseases because the SO₂ interferes with the catalysts applied in vehicle exhaust treatment systems, resulting in the increased emissions of nitrogen

oxides (NO_x) and total suspended solids (TSP). Hence, more and more countries have established rigid rules to lower the sulfur content. Sulfur content in diesel and gasoline has been slowly decreasing and is close to zero level for varieties of applications.

The combustion products of petrol fuels are water, nitrogen and carbon dioxide. However, sulfur is one of the main pollutants in diesel fuel. Incomplete combustion of fuel engines results in the emission of sulfur oxides (SO_x), nitrogen oxides (NO_x), carbon monoxide, and hydrocarbons, which are the source of soot and fine particles in air pollution. These air pollutants are the main components causing cancer, heart damage, lung damage, and mental functioning problems (Al-Zahrani et al., 2015).

There is no doubt that sulfur compounds are amongst the most problematic components present in crude oil which has a direct influence on the performance of the distillation processes. Many methods were used to remove sulfur compounds in crude oil but none of them are able to eliminate them completely (Babich et al., 2003). In fact, sulfur content and the specific gravity of crude oil are the most important characteristics which effect the oil price market.

Aromatic organosulfur compounds mainly include thiophene and its derivatives which are more intractable than mercaptans and sulfides (aliphatic) compounds to desulfurize in crude oils (Zhang et al., 2004).

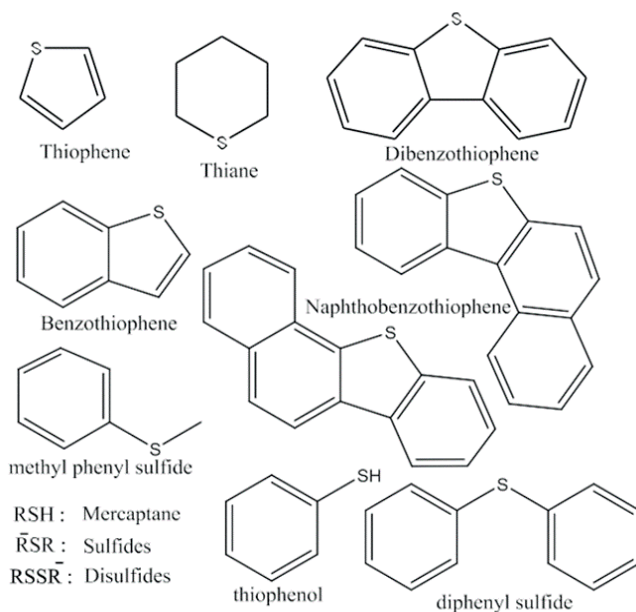
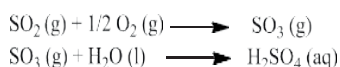


Figure 1: Chemical structure of some sulfur containing compounds found in crude oil [Otsuki et al., 2000].

Sulfur removal is essential during refining, because the liquid-phase is very corrosive at high temperature which is a significant issue in combustion engines (Hugheya et al., 2010). In addition, sulfur compounds are an issue during the refinery processes as well as during storage, transportation and separation (El-Nady et al., 2012).

Formation of sulfur species are clearly a major issue in air pollution, airborne particulate emissions and endangering public health. Therefore, the removal of sulfur compounds from diesel down to ultra-low ppm levels is of major importance [Srivastava et al., 2012]. The most important purpose for eliminating sulfur content from oil is to reduce SO₂ emissions producing upon combustion, which cause acid rain (Li et al., 2009).

DESSs, as ILs analogues, have emerged at the beginning of this century. In general,



Various toxic and irritating fumes result from the decomposition of aromatic S-compounds on heating (Duissenov et al., 2013). In addition, thiophenic compounds are notorious as a poison for catalysts which are used to make oil-based products (Doctor et al., 2006).

Owing to the lower reactivity of sulfur compounds in diesel oil with the removable active catalyst, they are difficult to desulfurize. Moreover, sulfur compounds tend to deactivate the performance of some catalysts used in refinery processes by blocking catalyst active sites decreasing adsorption and slowing reaction [De-Souzaa et al., 2009]. The allowable concentration of sulfur in diesel and gasoline fuel in vehicle exhaust emission was lowered to 10 ppm in 2014 (Table 1) (McKinley et al., 2009).

Table 1: Sulfur content in diesel and gasoline fuel according to the European standard requirements.

Standard	The time of standard beginning to work	Sulfur content (ppm)	
		Diesel fuel	Gasoline fuel
Euro 1	1994 (October)	2000	1000
Euro 2	1999 (October)	500	500
Euro 3	2000 (January)	350	150
Euro 4	2005 (January)	50	50
Euro 5	2009 (January)	10	10
Euro 6	2014 (September)	10	10

Separation of a solute from a liquid phase can occur through;

- evaporation (for a volatile solute)
- precipitation for solutes with low solubility
- adsorption on a solid substrate
- or liquid-liquid extraction with an immiscible solvent.

The first two options are not suitable for the extraction of sulfur-containing compounds from oil and this project will focus on liquid-liquid extraction. For the extraction of solutes from oil, a polar solvent is required but water is an unsuitable choice because it impedes combustion in fuels and causes corrosion in lubricants. Ionic liquids have the advantage that they can be made immiscible with hydrocarbons but they can also show significant solubility for heterocyclic compounds (Eßer et al., 2009).

The aim of this chapter is to extract thiophene compounds (Th, BT, and DBT)

from diesel and determine their partition coefficient (K_p) using different types DESs. Initially, n-decane will be used as a model hydrocarbon to simplify the chemistry. While a few studies have used DESs to extract thiophene compounds, nothing is known about the thermodynamics of extraction and therefore it is impossible to predict which DESs are optimal for the extraction process. This study will use classical equilibrium thermodynamics to determine the effect of the hydrogen bond donor on extraction efficiency (Li et al., 2009).

The first task for the extraction was to develop an analytical method that was capable of accurately determining the number of thiophene species in the oil phase following extraction. Two techniques were chosen from the literature. These were gas chromatography-pulsed flame ionization detection (GC-FID) and UV-Vis spectroscopy.

Compared to other methods, GC-FID showed high sensitivity, good reliability, and a wide dynamic range compared to other techniques. GC-FID chromatograms provide a distribution modality of hydrocarbons in crude oils and gives a fingerprint of the major oil components. In the FID detector, the gas sample is passed into a hydrogen flame for combustion. The hydrocarbon concentration in the sample gas will affect the rate of ionization which in turn is directly proportional to the current. An electrical signal is produced when the ions are collected and this is used as a measure of the analytic concentration (Zhang et al., 2009).

Principally, EDS depends upon the different partitioning of sulfur compounds between the organic phase and the extractant phase. Extractive desulfurization (EDS) does have some advantages in that it is simple and can be carried out at moderate conditions (low pressure and temperature), without using a catalyst or hydrogen gas. Secondly, EDS does not make any change to the structure of the chemical compounds in the fuel oils and S- compounds can be re-employed as raw materials as showed in Figure 2 (Gao et al., 2009).

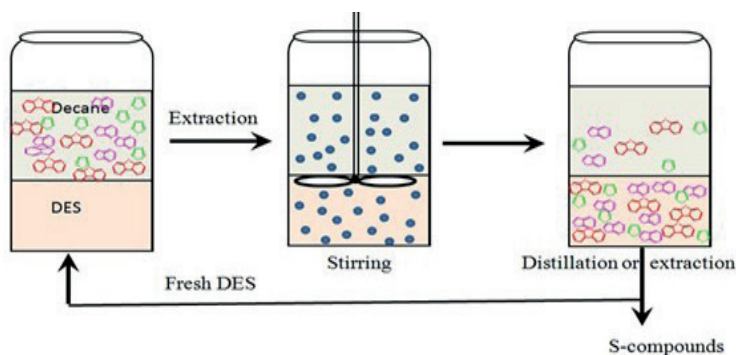


Figure 2: Extractive desulfurization.

The selectivity of an extractive solvent is an important factor in EDS design as it controls efficiency, reusability, and recyclability. The difficulty with the technique is regenerating the extractive solvent (Jeon et al., 2009).

Research materials and methods. DESs preparation method. For example, the

DESs will be used choline salts as the hydrogen-bond acceptor (HBAs) and a range of hydrogen-bond donors (HBD)s. The hydrogen bond donor (HBD) and salt are mixed with respect to the specified HBD: salt molar ratio at a particular mixing speed and temperature until a clear homogeneous liquid phase was produced. As DESs should be prepared by mixing betaine with ethylene glycol, glycerol, and propylene glycol in 1:1, 1:2, and 1:3 molar ratios. Then, the mixtures will be stirred in a flask and placed on a hot plate magnetic stirrer at 80 °C and 500 rpm for at least 3 hours until a colorless homogeneous liquid will be formed. The same procedure should be employed to synthesize other new types of DESs.

Extraction of organosulfur species by DESs. Initial studies can be carried out using both GC-FID and UV-vis spectroscopy. At least six calibration curves should be made using thiophene (Th), benzothiophene (BT), and dibenzothiophene (DBT) separately in heptane, decane, and toluene in different concentrations.

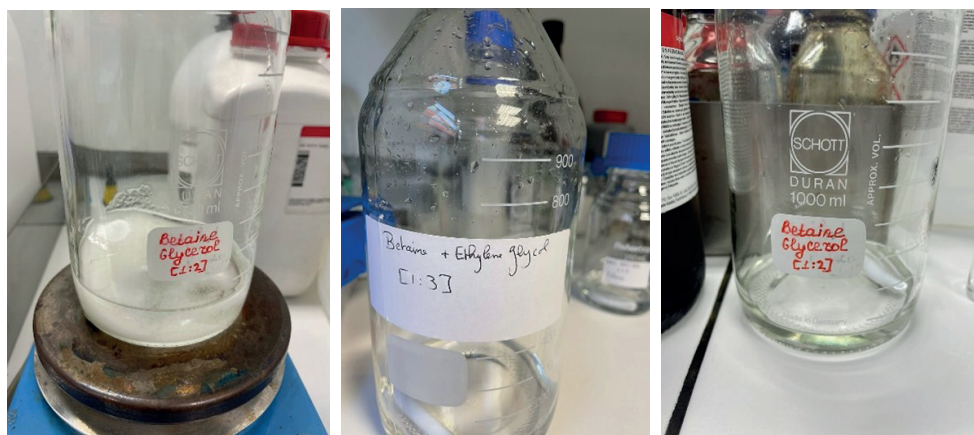


Figure 2: Example of synthesized DESs.

Optimization of the T, BT, DBT extraction and (K_p) determination. A partition-coefficient (K_p) or sometimes called distribution-coefficient (K_D) is defined as the ratio of concentrations of a compound (S- compound) in a mixture of two immiscible phases at equilibrium. It is an important parameter for an extractive desulfurization process, and the higher the partition coefficient is, the better the desulfurization performance of an extractant.

In a work the corresponding partition coefficient of organosulfur species between oil and DES will be derived and should be defined according to the following equation:

$$\frac{\text{Sulfur species \%}}{C_o} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

where, C_o is the initial concentration of T, BT, DBT or and their analogues in model fuel, and C_e is the concentration of remaining S-containing compounds in the oil phase after the reaction began for a certain amount of time.

Conclusion. DESs research is booming, and novel areas for applications are being explored. One of these is the use of DES as an extraction solvent in petrochemistry. Considering the advantage of DESs as highly selective solvents, the major area of application is the targeted analysis of certain compounds. After several comparative studies, it has been proven that DES is superior to other solvents in many aspects, including non-toxicity and the possibility of synthesis at a low price. However, there is still a long way to go before DESs might eventually replace the classical organic extraction solvents used in preanalytic steps.

Acknowledgements. *The research is funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No: IRN AP08857516).*

Information about the authors:

Islam Sholpan – Master of technical sciences, Assistant of the Department of Chemical and Biochemical Engineering of Satpayev University, Almaty, Kazakhstan, sh.islam@satbayev.university ; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1672-5877>;

Rafikova Khadichakhan – PhD in Petrochemistry, Associate professor of the Department of Chemical and Biochemical Engineering of Satpayev University, Almaty, Kazakhstan, kh.rafikova@satbayev.university ; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8028-2244>;

Ryspaeva Salimat – Master of natural sciences, Doctoral student of the Department of Chemical and Biochemical Engineering of Satpayev University, Almaty, Kazakhstan, ryspaeva95@inbox.ru ; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2607-6607>;

Kerimkulova Aigul – Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor of the Department of Chemical and Biochemical Engineering of Satpayev University, Almaty, Kazakhstan, kerimkulova07@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4167-8921>;

Kozhaisakova Madina – Master of technical sciences, Senior Lecturer of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology of Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan, madina.koj@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4414-3287>.

REFERENCES:

C.A. Hugheya, R.P. Rodgersa, A.G. Marshalla, K. Qianc and W.K. Robbinsc, *Organic Geochemistry* 2002, 33, 743–759. United States Pat., 0025301 A1, 2010.

D. Duissenov, *Production and Processing of Sour Crude and Natural Gas.*, Nerway University, 2013. I. Al-Zahrani, M. H. A. Mohammed, C. Basheer, M. N. Siddiqu and A. Al-Arfaj, *Journal of Chemistry*, 2015, 2015, 1-5.

H.V. Doctor and H.D. Mustafa, *Advances in Energy Research* 2006, 330-335. United State Pat., 0024399A1, 2016.

S. Zhang, Q. Zhang and Z.C. Zhang, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2004, 43, 614-622.

H.J. Jeon, C.H. Ko, S.H. Kim and J.N. Kim., *Energy Fuels*, 2009, 23, 2537- 2543.

H. Gao, Y. Li, Y. Wu, M. Luo, Q. Li, J. Xing and H. Liu, *Energy & Fuels*, 2009, 23, 2691.

- H. Li, X. Jiang, W. Zhu, J. Lu, H. Shu and Y. Yan, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48, 9034–9039.
- J. Zhang, W. Zhu, H. Li, W. Jiang, Y. Jiang, W. Huang and Y. Yan, *Green Chemistry*, 2009, 11, 1801–1807.
- J. Eber, P. Wasserscher and A. Jess, *Green Chemistry* 2004, 6, 316–322.
- K.K. Sarda, A. Bhandari, K.K. Pant and S. Jain, *Fuel*, 2012, 93, 86–91.
- M.M. El-Nadya, A.Y. El-Naggarb, S.A. Faramawya and A.A. Salema, *Energy Sources*, 2012, 34, 2243–2252
- M. Lia, T.-G. Wanga, B.R. Simoneitb, S. Shia, L. Zhanga and L. Yanga, *Journal of Chromatography*, 2012, 1233, 126–136.
- S.G. McKinley and R.J. Angelici, *Chemical Communications*, 2003, 2620–2621.
- S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai and T. Kabe, *Energy & Fuels* 2000, 14, 1232–1239.
- V. Babich and J.A. Moulijn, *Fuel*, 2003, 82 607–631.
- V.C. Srivastava, *RSC Advances*, 2012, 2, 759.
- X. Ma, K. Sakanishi and I. Mochida, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1994, 33, 218–222.
- W.F. de-Souzaa, I.R. Guimarãesb, M.C. Guerreirob and L.C.A. Oliveirab, *Applied Catalysis A* 2009, 360, 205–209.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

<https://doi.org/10.32014/2518-1491.133>

Volume 4, Number 453 (2022) 46-57

УДК 678.029.46

МРНТИ 616331

**Г.Н. Калматаева*, Г.Ф. Сагитова, С.А. Сакибаева, Д.Д. Асылбекова,
Ж.К. Шуханова**

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

E-mail: guzalita.f1978@mail.ru

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОПУТСТВУЮЩИХ ПРОДУКТОВ
МАСЛОЖИРОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ
ШИННОГО РЕГЕНЕРАТА**

Аннотация. В данной работе изучена возможность применения отходов масложировой промышленности (диатомита) в рецептуре модифицированного шинного регенерата.

Учитывая потенциал масложировых предприятий Казахстана, вопрос переработки вторичных ресурсов с целью создания отечественных конкурентоспособных продуктов на основе отходов масложировой промышленности после нейтрализации масел и жиров является важным. Утилизация данных отходов позволит снизить техногенное воздействие на окружающую среду, а также вовлечь их в новый производственный цикл в качестве вторичных материальных ресурсов. Создание на их основе ингредиентов для получения регенерата позволит заменить дефицитные и дорогостоящие химикаты-добавки, в том числе на основе нефтепродуктов, улучшить технологические свойства регенерата при сохранении или же повышении необходимого уровня физико-механических показателей, а также позволит уменьшить нагрузку на окружающую среду, поэтому поиск путей использования отходов производства растительных масел в производстве резино-технических изделий (РТИ) является актуальной задачей как с экономической, так и с экологической точек зрения.

Целью данной работы является изучение возможности применения диатомита – отхода масложировой промышленности в качестве модификатора в производстве шинного регенерата и их использование в рецептурах резиновых смесей.

В полупромышленных условиях на ТОО «Эко-Шина» получен модифицированный шинный регенерат с заменой дорогостоящего технического углерода на диатомит – дешевый отход масложировой промышленности. Расширенные физико-

механические испытания опытных резин привели к выводу о целесообразности использования диатомита в рецептуре резиновых смесей для изготовления подрельсовой прокладки железнодорожных путей.

Ключевые слова: отход производства растительного масла, ингредиенты, регенерат, модифицированный шинный регенерат, диатомит, подрельсовая прокладка.

**Г.Н. Калматаева*, Г.Ф. Сагитова, С.А. Сакибаева, Д.Д. Асылбекова,
Ж.К. Шуханова**

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан.
E-mail: guzalita.f1978@mail.ru

ШИНА РЕГЕНЕРАТЫ ӨНДІРІСІНДЕ МАЙ ӨНЕРКӘСІБІНІҢ ІЛЕСПЕ ӨНІМДЕРІН ПАЙДАЛАНУ

Аннотация. Бұл жұмыста май өнеркәсібі қалдықтарын (диатомит) модификацияланған шина регенератының рецептінде қолдану мүмкіндігі зерттелді.

Қазақстанның май өнеркәсібінің әлеуетін ескере отырып, майлар мен майларды бейтараптандырғаннан кейін май өнеркәсібінің қалдықтары негізінде отандық бәсекеге қабілетті өнімдерді құру мақсатында екіншілік ресурстарды қайта өңдеу мәселесі маңызды болып табылады. Бұл қалдықтарды кәдеге жарату қоршаған ортаға техногендік әсерді азайтуға, сондай-ақ оларды екіншілік материалдық ресурстар ретінде жаңа өндірістік циклге тартуға мүмкіндік береді. Олардың негізінде регенерат алу үшін ингредиенттер жасау тапшы және қымбат химиялық қоспаларды, оның ішінде мұнай өнімдері негізінде алмастыруға, физика-механикалық көрсеткіштердің қажетті деңгейін сақтай отырып немесе арттыра отырып, регенераттың технологиялық қасиеттерін жақсартуға, сондай-ақ қоршаған ортаға жүктемені азайтуға мүмкіндік береді, сондықтан резина-техникалық бұйымдар (РТБ) өндірісінде өсімдік майлары өндірісінің қалдықтарын пайдалану жолдарын іздеу экономикалық және экологиялық тұрғыдан өзекті мәселе болып табылады.

Бұл жұмыстың мақсаты – май өнеркәсібінің қалдығы – диатомитті шиналық регенерат өндірісінде модификатор ретінде қолдану мүмкіндігін және оларды резина қоспаларының рецептерінде қолдану болып табылады.

Жартылай өнеркәсіптік жағдайларда «Эко-Шина» ЖШС - де қымбат техникалық көміртекті май өнеркәсібінің арзан қалдығы – диатомитке ауыстыра отырып, модификацияланған шиналық регенерат алынды. Тәжірибелік резиналардың кеңейтілген физика-механикалық сынақтары темір жолдардың рельс асты төсемін жасау үшін резина қоспаларының рецептінде диатомитті қолданудың орындылығы туралы қорытындыға әкелді.

Түйін сөздер: өсімдік майы өндірісінің қалдығы, ингредиенттер, регенерат, модификацияланған шина регенераты, диатомит, рельс асты төсемі.

**G.N. Kalmatayeva*, G.F. Sagitova, S.A. Sakibayeva, D.D. Asylbekova,
Zh.K. Shukhanova**

M. Auezov South Kazakhstan university, Shymkent, Kazakhstan.
E-mail: guzalita.f1978@mail.ru

THE USE OF RELATED PRODUCTS OF THE FAT AND OIL INDUSTRY IN THE PRODUCTION OF TIRE REGENERATE

Abstract. In this paper, the possibility of using fat-and-oil industry waste (diatomite) in formulations of modified tire regenerate is studied.

Given the potential of fat-and-oil enterprises in Kazakhstan, the issue of processing secondary resources in order to create domestic competitive products based on waste from the fat-and-oil industry after the neutralization of oils and fats is important. The disposal of these wastes will reduce the anthropogenic impact on the environment, as well as involve them in a new production cycle as secondary material resources. The creation of ingredients based on them for the production of regenerate will allow replacing scarce and expensive chemical additives, including those based on petroleum products, improve the technological properties of the regenerate while maintaining or increasing the required level of physical and mechanical parameters, and will also reduce the burden on the environment, therefore, the search for ways to use waste from the production of vegetable oils in the production of rubber products (RP) are an urgent task, both from an economic and environmental point of view.

The purpose of this work is to study the possibility of using diatomite - waste oil and fat industry as a modifier in the production of tire regenerate and their use in formulations of rubber mixtures.

In semi-industrial conditions, a modified tire regenerate was obtained at «Eco-Tire» LLP with the replacement of expensive carbon black with diatomite - a cheap waste of the fat and oil industry. Extended physico-mechanical tests of experimental rubbers led to the conclusion that it is advisable to use diatomite in the formulation of rubber mixtures for the manufacture of under-rail laying of railway tracks.

Key words: waste of vegetable oil production, ingredients, regenerate, modified tire regenerate, diatomite, under-rail gasket.

Введение. В настоящее время в нашей стране количество полимерных отходов составляет более одного миллиона тонн в год, а процент их использования до сих пор мал. Учитывая специфические свойства полимерных материалов – они не подвергаются гниению, коррозии, проблема их утилизации носит, прежде всего, экологический характер (Klinkov 2005).

Известно, что изношенные шины могут быть источником дешёвого полимерного сырья при получении из них регенерата. Регенератом называют продукт переработки резиновых отходов, характеризующийся способностью смешиваться с каучуком и ингредиентами и подвергаться повторной вулканизации. По структуре, составу и

свойствам регенерат подобен резиновым смесям, используемым для изготовления новых изделий. При регенерации происходит термическая деструкция связей серы, в результате чего их содержание в регенерате уменьшается. Основная часть вновь образовавшихся связей в регенерате является углерод-углеродными. Ускорители регенерации резин обеспечивают снижение длительности или температуры процесса, уменьшение расхода мягчителя, улучшение технических качеств регенерата и резин с его добавками. Технологические свойства резиновых смесей, содержащих регенерат, улучшаются. Поэтому при делении регенерата на технические марки учитываются оба этих фактора (Nikoljukin et al., 2011).

Вопросы, связанные с регенерацией и дальнейшим применением отработанных шин и резиновых изделий, имеют актуальное значение.

В настоящее время основным направлением их переработки является получение модифицированных шинных регенератов, применяемых преимущественно в качестве наполнителя резиновых смесей и как добавки в неотчетственные изделия. Благодаря совершенствованию рецептур модифицированного шинного регенерата с применением отходов масложировой промышленности можно решить проблему повышения ресурса работы резинотехнических изделий и технологических методов их изготовления (Kalmataeva et al., 2022).

В данной работе изучена возможность применения отхода масложировой промышленности (диатомита) в рецептуре шинного регенерата.

Учитывая потенциал масложировых предприятий Казахстана, вопрос переработки вторичных ресурсов с целью создания отечественных конкурентоспособных продуктов на основе отходов масложировой промышленности после нейтрализации масел и жиров является важным. Утилизация данных отходов позволит снизить техногенное воздействие на окружающую среду, а также вовлечь их в новый производственный цикл в качестве вторичных материальных ресурсов. Создание на их основе ингредиентов для производства регенерата позволит заменить дефицитные и дорогостоящие химикаты-добавки, в том числе на основе нефтепродуктов, улучшить технологические свойства регенерата при сохранении или же повышении необходимого уровня физико-механических показателей, а также позволит уменьшить нагрузку на окружающую среду, поэтому поиск путей использования отходов производства растительных масел в производстве РТИ является актуальной задачей как с экономической, так и с экологической точек зрения (Osanova et al., 2017).

Диатомит является отходом, образующимся после отбеливания растительных масел с помощью отбельных глин (при отбелке масла происходит очистка масла от продуктов окисления, металлов, фосфолипидов, следов мыл). Отработанная отбельная глина, содержащая масло (от 25% до 60%), попадает в отвалы на территории маслоперерабатывающих предприятий. Диатомит относится к отходам 4 класса опасности. Его опасные свойства заключаются в том, что он способен самовозгораться при контакте с воздухом в процессе окисления адсорбированного растительного масла. Обычно отвалы диатомита-отхода горят в течение многих месяцев аналогично горению торфяных отвалов.

В настоящее время имеются сведения по использованию диатомита в производстве кирпича, керамзита, цемента, олифы, газобетона, мыльных паст, в качестве добавки в магнезиальное вяжущее, закладочные смеси, дорожные битумы, а также в комбикорм.

Целью данной работы является исследование возможности применения диатомита в качестве модификатора в производстве шинного регенерата, и их использование в рецептурах резиновых смесей.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследования рассматривали:

- диатомит – отход масложировой промышленности, ТОО Арай, г. Шымкент;
- модифицированный шинный регенерат (таблица 1);
- рецепт резиновой смеси для подрельсовой прокладки ОП 356, ЦП328 ТОО «Экошина» (таблица 3);

Исследования проводили методами:

- дифференциального термического анализа (ДТА), термографиметрического (TG) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) анализа на приборе дериватограф марки «DERIVATOGRAPH Q-1500D» (рис. 2).

- ИК – спектрального анализа на приборе ИК-Фурье спектрометр ShimadzuIRPrestige-21 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы PikeTechnologie (рис.3).

Микроскопические исследования проводили на исследовательском комплексе на базе полиэмиссионного электронного микроскопа Supra SSVP (РЭМ, рис.1).

Модифицированный шинный регенерат получали в двухшнековом смесителе с одновременным охлаждением теплопередачей элементам конструкции двухшнекового смесителя (Sagitova et al., 2022).

Резиновую смесь получали на вальцах (ГОСТ 14333-79Е Вальцы резинообработывающие).

Результаты и их обсуждение. Минеральный состав диатомита определяли методами РФА и ДТА.

Результаты РФА представлены на рисунке 1. Рентгенографический анализ показал наличие следующих элементов, %: O - 51,85; Na – 2,17; Mg – 0,18; Al - 1,14; Si – 41,55; P – 0,30; Cl – 0,84; K – 0,43; Ca – 0,27; Fe – 1,28 в итоге 100.00%. Согласно данным рентгенографического анализа, основную часть диатомита составляет рентгеноаморфный кремнезем (41,55%). Также имеется линия, относящихся к Fe_2O_3 , что связано с разложением нонтронита и аморфных гидратных форм железа, которые в дальнейшем придают окраску обожженному диатомиту. Это согласуется с литературными данными (Ubas’kina et al., <http://lib.mkgtu.ru>).

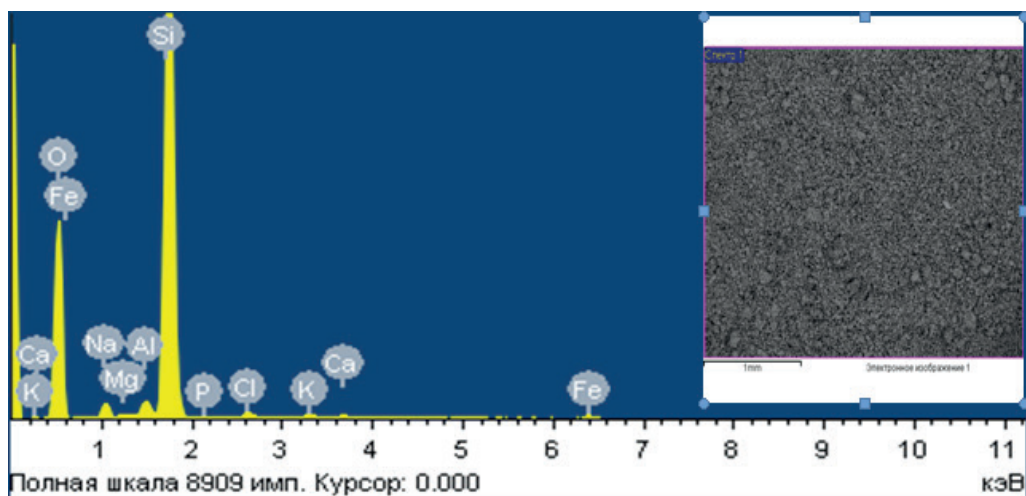


Рисунок 1. Рентгенограмма (РЭМ) диатомита

Дополнительную информацию о процессах, происходящих при нагреве, получили при анализе кривых ТГ и ДТГ. Количественное определение изменения массы проводили по кривым ТГ (рис. 2).



Рисунок 2. Кривые дифференциальный термического анализа (ДТА), термогравиметрического (TG) и дифференциальный термогравиметрического (DTG) анализа образцов диатомита ТОО «Арай»

По результатам дериватограммы вещественный состав диатомита представлен: -опалом ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) – пик при 150°C – дегидратация (в зависимости от структуры и примесей может лежать в области $100\text{-}250^\circ\text{C}$) с потерей до 100% влаги минерала;

-кварцем – пик при 570°C – характерный полиморфный переход β -кварц \leftrightarrow α -кварц;

- монтмориллонитом в виде нонтронита $(\text{Ca},\text{Na})\text{Fe}_{23}+[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – эффект в области $50\text{--}200^\circ\text{C}$ – потеря молекулярной (физически связанной, межслоевой) воды – до 50% всей влаги минерала, эффект при 530°C (в области $400\text{--}600^\circ\text{C}$) – потеря конституционной воды из октаэдрических слоёв кристаллической решётки, без её разрушения – до 5% влаги минерала, эффект при 870°C – разрушение кристаллической решётки нонтронита.

Температура первого эффекта (разложение опаловых минералов и удаление физической воды из нонтронита) изменяется в интервале 150°C , температура второго эффекта (удаление конституционной воды из нонтронита) меняется в интервале $250\text{--}370^\circ\text{C}$, температура третьего пика (разложение нонтронита) меняется в интервале 830°C и выше.

ИК – спектральный анализ образцов диатомита (рис. 3) показал, что основные проявленные на них полосы относятся к валентным связям кремния с кислородом и водорода с кислородом. Полоса поглощения $\sim 1450\text{см}^{-1}$, соответствующая деформационным колебаниям групп OH – в вершинах кремнекислородных тетраэдров, является отличительной особенностью силикатов. На OH-группах слоистых силикатов по механизму образования водородных связей возможна адсорбция воды или других агентов с кислородными атомами на поверхности. Согласно литературным данным (Senika, 2013), у монтмориллонита поверхностные группы OH имеются только на «периферийных» участках частиц.

В литературных данных (Chetverikova et al., 2015) исследование особенностей структуры диатомита с помощью ИК-спектроскопии, показало, что ИК-спектры диатомита соответствуют спектрам скрытокристаллических и аморфизированных форм кремнезема, поскольку они в отличие от спектров кристаллических форм кремнезема более «бедны», полосы поглощения по сравнению с соответствующими полосами кристаллических форм SiO_2 диффузны и менее интенсивны, но положение их в спектре точно совпадает с положением аналогичных полос β -кварца. В частности, в области $1200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ обнаруживаются интенсивная полоса при $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентным и деформационным O – Si – O и Si – O – Si колебаниям тетраэдров кремнекислородного каркаса; менее интенсивная полоса-дублет в области $830\text{--}750\text{ см}^{-1}$, обусловленная Si – O - Si колебаниями колец из SiO_4 -тетраэдров; и сильные полосы поглощения около 530 и 460 см^{-1} , отнесенные к деформационным колебаниям SiO_4 -тетраэдро.

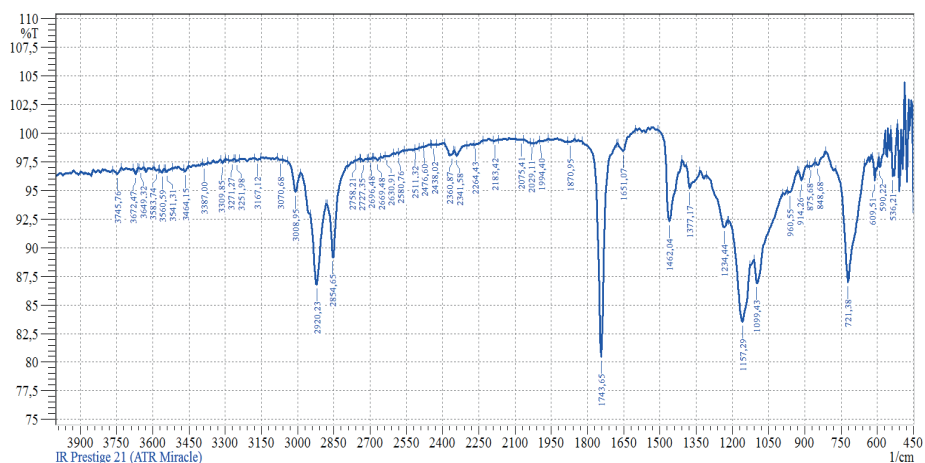


Рисунок 3. Спектрограмма диатомита

Особенностью ИК-спектров диатомита (рис.3) является проявление молекулярной воды (в виде полос поглощения в области 3750 – 3500 и 1580 – 1600 см^{-1}), наличие которой в аморфных и скрытокристаллических формах кремнезема (в данном случае в составе диатомита) согласуется с большой рыхлостью их структуры с довольно большими пустотами, достаточными для размещения в них молекул воды. Известно (Yuan et al., 2004), что особенная структура диатомита отличается тем, что гидроксильные группы сохраняются в диатомите даже при нагревании до 1000 $^{\circ}\text{C}$.

В спектрах свежих растительных масел обычно присутствуют интенсивные полосы в области от 2800 до 3000 см^{-1} – полосы валентных колебаний групп С-Н, 1720-1750 см^{-1} обусловлены смешением колебаний групп С-Н и С-С, а также смешением колебаний групп С-Н и С=О в молекулах жирных кислот, 1400-1450 см^{-1} расположены полосы плоских деформационных колебаний групп С-Н. Эти полосы обычно используются для подтверждения состава и идентификации масел методом ИК-спектроскопии (Avilova, 2016).

В процессе эксплуатации и хранения растительные масла подвергаются окислению, что приводит к накоплению в них кислородсодержащих соединений – спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот. Появление монофункциональных продуктов окисления на первом этапе приводит к ускорению последующих процессов за счет активации соседних атомов углерода возникшей функциональной группой и образованию гетерофункциональных производных алканов или предельных углеводов.

Как следует из ИК-спектров диатомита, в состав масла входят ароматические соединения, которые обуславливают появление в спектре полос 721, 1462, 1651, 3008 см^{-1} . Серия полос принадлежит карбонилсодержащим соединениям – кислотам и альдегидам: 1700, 1717, 1743 см^{-1} . В масле имеются соединения, содержащие кратные связи, как одиночные (1638), так и сопряженные с карбонильной группой (альфа, бета-непредельные карбонильные соединения – 1651, 1685 см^{-1}).

В ИК-спектрах практически отсутствуют полосы от свободных ОН-групп и имеется серия уширенных полос в области $2500-3500\text{см}^{-1}$, что свидетельствует в пользу образования водородных связей как с карбонильной группой кислот, так и альдегидов. Наличие альдегидов, а не кетонов, возможно, обусловлено тем, что образующиеся неопределенные соединения претерпевают окислительный распад до альдегидов.

Таким образом, исследования диатомита показали, что диатомит может обеспечить технические характеристики эталонного регенерата при использовании в модифицированном шинном регенерате вместо технического углерода благодаря наличию в составе минеральной части и масла. В ТОО «Эко-Шина» разработан гибкий способ получения модифицированного шинного регенерата на основе доступного, дешевого отхода масложировой промышленности (диатомит) в место дорогостоящего технического углерода.

В полученный шинный регенерат (Sagitova et al, 2022) добавили модификатор (табл. 5). В качестве модификатора использовали диатомит - отход масложировой промышленности. Смешивание компонентов (регенерата и модификатора) осуществляли в двухшнековом смесителе.

В двухшнековом смесителе происходит смешение регенерата с модификатором с одновременно происходящими физико-химическими реакциями (Dzhakirbekov et al, 2021) между активными центрами макромолекул каучука, в том числе различными радикалами, возникшими в процессе деструкции полимеров, и модификаторами. В результате таких реакций происходит структурирование в полимерных цепочках, что приводит в конечном итоге к улучшению свойств регенерата – увеличению вязкости и повышению физико-механических показателей регенератов. Такое активное перемешивание позволяет получить гомогенную смесь регенерата и модификатора, улучшить процесс модификации и получить продукт, однородный по свойствам и высокого качества. Далее, по мере прохождения смеси по внутреннему объему смесителя, температура понижается. На выходе из смесителя модифицированный регенерат имеет температуру $60-80^{\circ}\text{C}$. Интенсивное охлаждение осуществляется за счет теплопередачи водоохлаждаемых элементов смесителя. Быстрое снижение температуры регенерата в двухшнековом смесителе способствует прекращению реакций деструкции макромолекул каучуков, что также приводит к улучшению физико-механических показателей регенератов. Выгрузка осуществляется с помощью концевых шнековых секций, гребни которых ориентированы в противоположную сторону, чем гребни транспортирующих секций смесителя.

Состав модифицированного регенерата приведен в таблице 1.

Таблица 1. Состав модифицированного шинного регенерата, масс.ч.

Компоненты	Состав, масс. ч.			
	Эталон	1	2	3
Полученный шинный регенерат	100,0	100,0	100,0	100,0
Технический углерод	3,38	-	-	-
Диатомит	-	2	3,38	5

Согласно таблице 1 можно сказать, что при получении модифицированного шинного регенерата с использованием диатомита – отход масложировой промышленности технический углерод был заменен более дешевым и менее токсичным наполнителем.

В таблице 2 представлены технические характеристики полученных модифицированных регенератов, а также регенерата.

Таблица 2. Технические характеристики регенерата и образцов

Технические характеристики регенерата и образцов, полученных из регенерата	С добавлением модификатора	
	технический углерод	Диатомит
Вязкость по Муни регенерата, усл.ед.	48	49
Условная прочность при растяжении образцов, МПа	5,7	6,8
Относительное удлинение при разрыве образцов, %	200	220

Согласно таблице 2 можно констатировать повышение технологических показателей регенерата и образцов.

Далее наше исследование заключалось в разработке рецептуры резиновой смеси для изготовления подрельсовых прокладок железнодорожных путей.

Из полученного модифицированного шинного регенерата была изготовлена резиновая смесь (таблица 3).

На ТОО «Экошина» в рецептуре резиновой смеси для изготовления подрельсовой прокладки железнодорожных путей используется модифицированный шинный регенерат.

Таблица 3. Рецепт для изготовления подрельсовой прокладки ОП 356, ЦП328

Наименование ингредиентов	Массовые части на 100 масс. ч. каучука			
	Эталон	1	2	3
Регенерат	103,38	-	-	-
Полученный модифицированный шинный регенерат с диатомитом	-	102,0	103,38	105,0
Сера техническая	2,3	2,3	2,3	2,3
Сульфенамид Ц	1,0	1,0	1,0	1,0
Белила цинковые	2,7	2,7	2,7	2,7
Итого	109,38	108,0	109,38	111,0

Результаты испытаний полученной резиновой смеси приведены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты испытаний полученной резиновой смеси

Наименование показателей	Норма	Номер образца			
		Эталон	1	2	3
Условная прочность, МПа (кгс/см ²)	не менее 7,0 (71,4)	8,26	8,03	8,04	8,02
Относительное удлинение, %	не менее 250	287	280	283	280
Остаточное удлинение, %	не более 20	11	12	14	13
Твердость по ШоруА, усл. един.	58 - 73	63	64	69	65
Условная прочность после термического старения в воздухе при температуре 90°С в течение 72 часов, МПа (кгс/см ²)		6,53	6,28	6,29	6,27

Изменение условной прочности после термического старения в воздухе при температуре 90°C в течение 72 часов, %, не менее	минус 25%	-20,9%	-21,6%	-21,8%	-21,7%
Относительное удлинение при разрыве после термического старения в воздухе при температуре 90°C в течение 72 часов, %		227	222	223	220
Изменение относительного удлинения при разрыве после термического старения в воздухе при температуре 90°C в течение 72 часов, %, не менее	минус 30%	-20,9%	-21,2%	-21,2%	-21,1%

Расширенные физико-механические испытания опытных резин привели к выводу о наибольшей целесообразности использования отходов масложировой промышленности в рецептуре резиновых смесей для изготовления подрельсовой прокладок железнодорожных путей, так как при использовании шинного регенерата и модифицированного шинного регенерата показатели свойств резин практически не изменяются, соответствует нормам контроля. Оптимальные физико-химические показатели резиновых смесей наблюдались при дозировке 3,38 масс.ч. диатомита.

Вывод. В данной работе изучена возможность применения диатомита-отхода масложировой промышленности в рецептуре модифицированного шинного регенерата.

Исследования состава диатомита показал, что диатомит может обеспечить технические характеристики эталонного регенерата при использовании в модифицированном шинном регенерате вместо технического углерода благодаря наличию в составе минеральной части и масла. Нами получен модифицированный шинный регенерат с использованием диатомита. Результаты испытания показал, что диатомит-отход масложировой промышленности обеспечивают технические характеристики эталонного регенерата при использовании в модифицированном шинном регенерате.

Расширенные физико-механические испытания опытных резин привели к выводу о наибольшей целесообразности использования отхода масложировой промышленности в рецептуре резиновых смесей для изготовления подрельсовой прокладки железнодорожных путей.

Information about the authors:

Kalmatayeva Galiya – Master student Graduate School of the chair «Refining and petrochemicals» of M. Auezov South Kazakhstan university, Tauke-khan avenue, 5, Shymkent, Republic of Kazakhstan, 160012, e-mail: galarka@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7575-8343>;

Sagitova Guzaliya – Candidate of technical sciences, Assoc. Prof of the chair «Refining and petrochemicals» of M. Auezov South Kazakhstan university, Tauke-khan avenue, 5, Shymkent, Republic of Kazakhstan, 160012, Tel: +77053744231. E-mail: guzalita.f1978@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7913-7453>;

Sakibayeva Saule – Candidate of technical sciences, Prof of the chair «Refining and petrochemicals» of M. Auezov South Kazakhstan university, Tauke-khan avenue, 5, Shymkent, Republic of Kazakhstan, 160012, e-mail: saule.sakibayeva@bk.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8697-9309>;

Asylbekova Dina – Candidate of technical sciences, Assoc.Prof of the chair «Chemistry and fundamentals of chemical technology» of M. Auezov South Kazakhstan university, Tauke-khan avenue, 5, Shymkent, Republic of Kazakhstan, 160012, e-mail: asylbekova.dina@inbox.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8099-0662>;

Shukhanova Zhulduz – PhD, docent of the chair «Oil and gas business» of M. Auezov South Kazakhstan university, Tauke-khan avenue, 5, Shymkent, Republic of Kazakhstan, 160012, e-mail: shuhanovaz@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-2271-0305>.

REFERENCES

Application for an RCA utility model patent. Obtaining a modified tire regenerator / Sagitova G.F., Kalmataeva G.N., Sakibaeva A., Alipbekova G.S., Hal Sexton B. <url>. 2022/0148. 2 from 02/23/2022.

Application for an RCA utility model patent. Obtaining a tire regenerator / Sagitova G.F., Kalmataeva G.N., S. Sakibaeva. A., Alipbekova G.Sh., Kiyashchenko N.V. personalities 2022/0117. 2 from 02/14/2022.

Chetverikova A.G., Maryakhina V. With the study of polymer clay containing a three-layer aluminosilicate //Bulletin of Orenburg State University No. 1 (176)/January 2015.

Composition and technology of obtaining granular foam-glass-crystalline material based on compositions of diatomite with sodium hydroxide: dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences: spec. 17.05.11 / N.A. Seneca. National Research Tomsk Polytechnic University (TPU) – Tomsk, 2013. - 188s.

E. Dzhakipbekov, S. Sakiba Usteva, N. Dzhakipbekova, G. Sagitova, K. Bekzhigitova, Zh. Shingisbayeva investigation of physico-chemical properties of aqueous solutions of polymers and their use in combination with medicinal preparations //Rasayan Journal of Chemistry, volume 14 / No. 1 | 1-8 | January | March / 2021, ISSN: 0974-1496 / e - ISSN: 0976-0083 / CODE: rjcabp.

Hergdro/acid sites on the diatomite surface: combined IR and Raman analysis / / Applied surface science. 2004. No. 227 (1-4). pp. 30-39.

I. Avilova. A., The possibility of using the IR spectroscopy method to determine the quality and confirm the authenticity of the composition of vegetable oils. Technologies of the food and processing industry of the agro-industrial complex-healthy food products. 2016-pp. 71-74.

Kalmataeva G.N.G., Sagitova F., Trusov V.I., S. Sakibaeva. A., Surmanova G.Zh. The use of methods of fat-and-oil production in the technology of slices-technical products // active international research publication “scientific and technological development of the oil and gas complex”, dedicated to the 90th anniversary of the current scientist Petrochemist, academician of NAS RK Nadyrov N.K., February 14, 2022.

Klinkov A.S. (2005) Utilization and recycling of polymers and polymer materials. Klinkov A.S., Belyaev P.S., Sokolov M.V. -Tambov: Publishing House of Tambov State University. tech. un-ta, ISBN: 5-8265-0424-2.

On the way of devulcanization of rubber crumbs on roller equipment / M.M. Nikol'yukin, A.S. Kondrashov, M.V. Sokolov, etc.]. - Text: direct // Young Scientist//. - 2011. - № 12 (35). - Vol. 1. - PP. 34-36. - URL: <https://moluch.ru/archive/35/4021>.

Ospanova A.K., Vezentsev A.I. M. Popov. V., Maksakova A.M., Dzhumat A.B. Saudenbekova. E., Abisheva Zh., Karl. Obtaining a porous platform # based on diatomite with catalytic and sorption properties // Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Chemistry and Technology series, No. 2, 2017. ISSN 2224-5286.

Ubaskina Yu.A., Petrenko E.V. Production of bleaching zones from diatomite: technological operation “Calcination” part I. Properties of diatomite during calcination. Access mode: <http://lib.mkgtu.ru>.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

<https://doi.org/10.32014/2518-1491.134>

Volume 4, Number 453 (2022) 58-68

UDK 691.175.5/.8

SCSCTI 32.25.19

Zh. Kassenova*, S. Kozhabekov, A. Zhubanov, A. Galymzhan

Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: zhanar.kassenova@gmail.com

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMB-LIKE ALKYL
FUMARATE – OCTADECEN-1 COPOLYMERS**

Abstract. Handling oils and petroleum products with high content of paraffins and asphaltenes might cause problems especially when ambient temperature is lower than the pour point. Polymers with comb-like structures such as polyalkyl fumarates with long chain pending groups are considered to have pour point depressing properties. However, alkyl fumarates with long straight side groups are difficult to homopolymerize. Therefore, alkyl fumarates are usually undergo through copolymerization with other comonomers. The literature review revealed that the studies on the synthesis of the fumarate copolymers are limited. The current study focused on synthesis of alkyl fumarate copolymers with octadecen-1 through solution polymerization. Alkyl fumarates were obtained through esterification reaction between fumaric acid and fatty saturated alcohols. The structures of the synthesized alkyl fumarates and copolymers were confirmed using Fourier-transform infrared (FTIR) and Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy methods. The intrinsic viscosity of the copolymers was measured using capillary viscometer and the Huggins' method. The melting points of the products was also determined. The characterization of the synthesized alkyl fumarates and their copolymers with the α -olefin confirmed their expected structures and properties. The study helps to find optimal parameters to synthesize copolymers that have comb-like structure with long side groups and might be used as pour point depressants for heavy oils.

Key words: comb-like polymers, alkyl fumarate copolymers, solution polymerization, pour point depressants, wax inhibitors, intrinsic viscosity.

Ж. Касенова*, С. Кожабеков, Ә. Жубанов, А. Ғалымжан

Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: zhanar.kassenova@gmail.com

АЛКИЛ ФУМАРАТТАР МЕН ОКТАДЕЦЕН-1-НІҢ СОПОЛИМЕРЛЕРІН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Құрамында парафиндері мен асфальтендері көп мұнай және мұнай өнімдерін тасымалдау кезінде мәселелер туындауы мүмкін, әсіресе қоршаған ортаның төмен температурасында бұл жағдайлар жиілеп кетеді. Осындай мәселеледі шешудің бір жолы – құю нүктесін төмендететін депрессорлық қоспа қолдану. Ұзын бүйірлік тізбектері бар полиалкил фумараттарға ұқсас тарақ тәрізді полимерлер депрессорлар ретінде қолдану мүмкіндігіне ие. Бірақ түзу ұзын бүйірлік тармақтары бар алкил фумараттардың гомополимеризация реакциясына түсуі қиынға соғады. Сондықтан көбінесе мұндай алкил фумараттарды басқа мономерлермен сополимерленуге ұшыратқызады. Әдебиеттерді шолу алкил фумаратты сополимерлердің синтезі саласындағы шектеулі зерттеулердің бар екенін көрсетті. Бұл мақала алкил фумаратты октадецен-1-мен ерітінді күйінде сополимерлеу реакциясына және алынатын өнімдердің қасиеттерін зерттеуге бағытталған. Алкил фумараттар фумар қышқылының майлы қаныққан біріншілік спирттермен этерификация реакциясы арқылы алынды. Синтезделген алкил фумараттар мен олардың сополимерлерінің құрылымдары инфрақызыл (ИК) Фурье спектроскопиясы және ядролық магниттік-резонанстық (ЯМР) спектроскопиясы арқылы расталды. Сополимерлердің меншікті тұтқырлығы капиллярлық вискозиметрмен өлшеніп, Хаггинс әдісімен график тұрғызу арқылы анықталды. Сонымен қатар, алынған өнімдердің балку температуралары анықталды. Синтезделген алкил фумараттар мен олардың α -олефинмен сополимерлерін зерттеу күтілген құрылымдар мен қасиеттерді растады. Алынған сополимерлердің балку температурасы мен меншікті тұтқырлығы арасындағы корреляция анықталды. Бұл жұмыс ауыр майлар мен жоғары құю температурасы бар мұнай өнімдері үшін депрессорлық қоспа ретінде пайдалануға болатын ұзын бүйірлік тізбектері бар тарақты сополимерлердің синтезінің оңтайлы параметрлерін анықтауға көмектеседі.

Түйін сөздер: тарақ тәрізді полимерлер, алкил фумараттың сополимерлері, ертіндідегі полимеризация, депрессорлық қоспа, парафиндер ингибиторлары, меншікті тұтқырлық.

Ж. Касенова*, С. Кожобеков, Ә. Жубанов, А. Галымжан

Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан.

E-mail: zhanar.kassenova@gmail.com

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРОВ АЛКИЛ ФУМАРАТОВ С ОКТАДЕЦЕНОМ-1

Аннотация. Одна из частых проблем, возникающих при транспортировке нефти и нефтепродуктов при низких температурах окружающей среды, обусловлена выпадением кристаллов парафиновых углеводородов, которые, слипаясь в крупные частицы, создают пространственную структурную сетку в топливе. Применение депрессорных присадок позволяет снизить температуру застывания нефти. Полимеры с гребнеобразной структурой, как в случае с полиалкил фумаратами с длинными боковыми звеньями, имеют потенциал для применения их в качестве депрессорных присадок. Однако алкил фумараты с прямыми длинными ответвлениями сложно подвергаются гомополимеризации. Поэтому чаще всего такие алкил фумараты подвергают сополимеризации с другими мономерами. Литературный обзор показал ограниченные исследования в области синтеза сополимеров алкил фумаратов. Данное исследование направлено на синтез алкил фумаратов с октадецен-1-ом способом полимеризации в растворе. Алкил фумараты были получены реакцией этерификации фумаровой кислоты с жирными насыщенными первичными спиртами. Структуры синтезированных алкил фумаратов и их сополимеров были подтверждены с помощью инфракрасной (ИК) Фурье спектроскопии и спектроскопией ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Характеристическая вязкость сополимеров была измерена капиллярным вискозиметром и определена методом Хаггинса. Кроме того, были измерены температуры плавления полученных продуктов. Исследование синтезированных алкил фумаратов и их сополимеров с α -олефином подтвердили ожидаемые структуры и свойства. Выявлена корреляция между температурами плавления и характеристическими вязкостями полученных сополимеров. Данная работа поможет при определении оптимальных параметров для синтеза сополимеров с гребнеобразной структурой с длинными боковыми звеньями, которые могут быть применены в качестве депрессорных присадок для тяжелых нефтей и нефтепродуктов с высокими температурами застывания.

Ключевые слова: гребнеобразные полимеры, сополимеры алкил фумарата, полимеризация в растворе, депрессорные присадки, ингибиторы парафиновых отложений, характеристическая вязкость.

Introduction. Due to depletion of light crude oils worldwide nowadays there is a tendency to produce and refine heavy oils with high content of paraffins and asphaltenes. During production, transportation, and storage of heavy oils, problems arise because of high viscosity and solid wax deposits that appear when operational temperature is

below the pour point. Wax deposits usually consist of paraffins, asphaltenes and resins. They might lead to flow pressure drop and full or partial blockage of pipelines. The problem worsens especially during temporary shut downs when temperature and paraffins solubility decreases and gel forms. One of the methods to prevent wax deposits is to apply special chemical agents that decrease fluid viscosity and modify crystal growth. These chemicals are called pour point depressants (PPDs), flow improvers or wax inhibitors. They insert themselves inside crystal structures and change the growth dynamics, shapes, and surface properties. These agents modify crystal growth patterns by cocrystallization resulting in lowering pour point temperature and viscosity. Upon addition of the wax crystal modifiers to oil the crystals growth stops earlier and their surface shape becomes intrinsic. This shape in turn hinders intergrowth and interlock of crystals. However, there is no general universal form of a crystal modifier since its composition is specific to a crude oil type. Cocrystallization that helps widen operational temperature range occurs between normal alkanes in oil and long straight alkyl side chains of polymers used as flow improver (El-Dalatony et al., 2019:968).

In general, two types of copolymers have found application as chemical agents that improve flowability of crude oil. They are polymers with crystalline/amorphous diblock structure and comb-type polymers that are usually synthesised from esterified dicarboxylic unsaturated acids with another co-monomer. The latter type has significant advantage since they include both polar (carboxylic group) and non-polar parts (long alkyl groups). This would help to affect both compounds that contributes low flowing ability: paraffins being non-polar and asphaltenes that are considered polar (Jang et al., 2007:13174). Polymers with comb structure have long pending hydrocarbyl groups attached to the main chain. Thus, comb-like polymers have two types of structural units: the backbone and long side chains. They have intermediate positions between linear and branched structures. The comb-like polymers' physical and chemical properties differ from linear and branched structures (Plate et al., 1974:117).

Fumarates with long alkyl groups could be considered as an appropriate starting compound for synthesis of PPDs. Presence of double bond in dialkyl fumarates (DRFs) should give an ability to polymerize via radical polymerization mechanism where a double bond reform as a single bond. However, as literature review revealed DRFs with long alkyl groups do not homopolymerize very well. DRFs are considered to be 1,2-disubstituted ethylenes, and in the past it has been generally accepted that their homopolymerization tends to proceeds with difficulties due to steric hindrance of the substituents (Otsu et al., 1981:726). Further investigations revealed that DRFs do not homopolymerise in the absence of radical initiator even under high temperature. DRFs with alkyl groups of normal linear structure have low polymerisation reactivity and number of carbons does not affect it (Otsu et al., 1988:549). Effect of different alkyl groups on propagation and termination rate constants was studied. The results of the experiments correlated with the previous studies: the bulky di-tert-butyl substituents promote propagation reaction and suppress termination reaction (Matsumoto et al., 1996:296). Fortunately, fumarate is successfully copolymerize with electron-rich monomers like vinyl acetate (Borthakur et al., 1995:77), (Peng et al., 2002:66). Other

studies focused on determining dependence between molecular weight of behenyl fumarate-vinyl acetate copolymer on pour point depressing performance (Borthakur et al., 1996:846). Copolymerizations of behenyl acrylate and behenyl fumarate in the presence of benzoyl peroxide in toluene (Sarmah et al., 2003:2722), vinyl acetate and behenyl fumarate by a bulk technique (Baruah et al., 2011:228) were reported. Prior studies in the area of fumarate copolymers were limited by number of comonomers and have not established dependence of their performance on the structure.

The objective of the research is to synthesize new type of copolymers of alkyl fumarates with the α -olefin through solution polymerization technique and to characterize the products that have potential to be used as pour point depressant for heavy oils.

Application of chemical agents as a method of mitigation the problem of solid wax deposits during heavy oils transportation is efficient as long as the appropriate structure of comb-like polymer is used. Thorough study of its synthesis and effect of reaction parameters on the product properties facilitates the process of selection of the most efficient pour point depressant.

Materials and Methods. The methods for synthesis of alkyl fumarates and their copolymers, and carried analysis are given below.

Esterification: Dihexadecyl fumarate (DHDF), Dioctadecyl fumarate (DODF), and dibehenyl fumarate (DBF) were synthesized through esterification reaction. The reaction took place between fumaric acid and primary fatty alcohols in the presence of p-toluenesulfonic acid at 120°C for 8 hours. The catalyst was applied in an amount of 1% of the reactants by weight. The molar ratio of fumaric acid and an alcohol was 1:2. The reagents were dissolved in toluene in a stream of dry nitrogen. Dean–Stark apparatus was connected to the reaction vessel to remove water that formed during esterification. The reaction took place until the calculated amount of water was released. The reaction solution was filtered in a hot state. Toluene was removed by vacuum distillation. The product was rinsed with ethyl alcohol and dried in vacuum at 40°C up to constant weight.

Copolymerization: The synthesized fumarates were copolymerized with octadecen-1 (ODC). The molar ratio of fumarate and ODC was 1:1. As an initiator of radical polymerization benzoyl peroxide was used in an amount of 2% of the reactants by weight. The monomers were dissolved in toluene. The concentration of the solution was 40% by weight. Copolymerization reactions were carried at 75-85°C and with a constant flow of nitrogen. The duration of the copolymerization was 15 hours. The copolymers were purified by the same way as the esterification products.

Instrumental methods: Melting points of the obtained alkyl fumarates were measured using OptiMelt - Automated Melting Point System (Stanford Research Systems, USA). The measurements were made with open capillaries.

Structural features and functional groups of the products were characterized by FTIR spectroscopy (Nicolet 5700) within a range of 4000-400 cm^{-1} . The samples were prepared by dissolving copolymers in xylene at a concentration of 20% by weight. In addition, ^1H and ^{13}C NMR spectra were obtained using a JNM-ECA Jeol 400 spectrometer operating at 399.78 and 100.53 MHz, respectively. The samples for the NMR analysis were

dissolved in CDCl_3 and their chemical shifts δ were measured relative to the residual protons or carbon atoms in CDCl_3 .

Intrinsic viscosity $[\eta]$ of the synthesized copolymers were measured at 25°C with an Ubbelohde type viscometer and by the Huggins' plot method (Huggins, 1942:2718). Different concentrations of copolymers solutions in tetrahydrofuran were prepared (0.25; 0.50; 0.75; 1.0 % by weight). Relative viscosity is determined using flow times of pure solvent and the solutions. Specific and reduced viscosities are calculated after that. The plot was built indicating a relation between reduced viscosity and concentration of the solution. Intrinsic viscosity was determined by extrapolation of the curve to zero concentration.

Result and discussion. Characterization of the obtained products and data from the measurements are given and discussed below.

Characterization: The Fig 1 show FTIR spectra of DODF and DODF-ODC respectively.

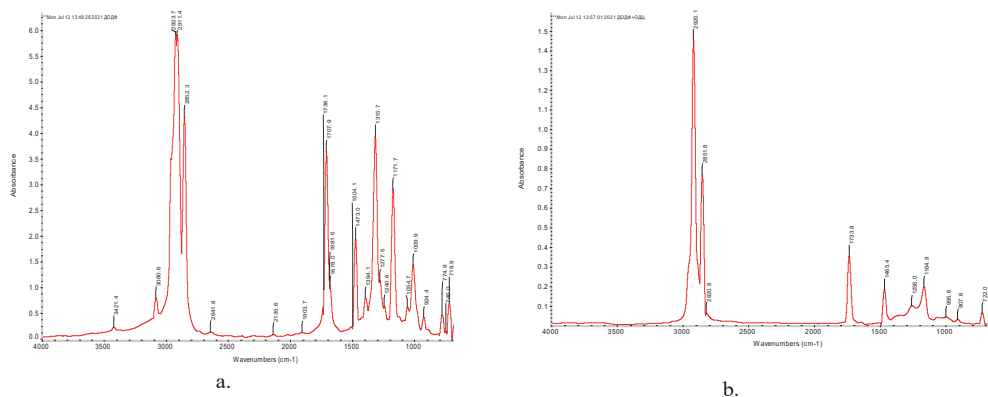


Figure 1. FTIR spectra of DODF (a) and DODF-ODC (b)

FTIR-spectra of obtained alkyl fumarates (Fig 1 a) have peaks at 3080 cm^{-1} of the $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ stretching vibrations and at $1681\text{-}1678\text{ cm}^{-1}$ of the isolated double bond $\text{C}=\text{C}$ stretching vibrations. Weak intensity peaks at $1681\text{-}1678\text{ cm}^{-1}$ are specific to trans-disubstituted alkenes that corresponds to the structure of fumaric esters since fumaric acid is a trans-isomer of butenedioic acid. Absorption bands characteristic for C-H antisymmetric (ν_{as}) and symmetric (ν_{s}) stretching vibrations at 2911 cm^{-1} and 2852 cm^{-1} are present in the spectra of the fumarates. The peaks at 1473 cm^{-1} corresponds to bending vibrations of C-H belonging to aliphatic groups. Characteristic vibrations at $1750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ belongs to symmetric (ν_{s}) stretching vibrations of $\text{C}=\text{O}$ in esters which is confirmed by presence of peaks at 1707 cm^{-1} . Absorption bands at 1315 cm^{-1} corresponds to vibrations of $\text{O}=\text{C}-\text{O}$.

Compared to the FTIR spectra of alkyl fumarate monomers, the FTIR spectra of the synthesized copolymers (Fig 1 b) do not contain stretching vibrations peaks of $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ and $\text{C}=\text{C}$ double bonds at 3080 cm^{-1} and $1681\text{-}1678\text{ cm}^{-1}$ respectively. Meanwhile, stretching vibrations of $\text{C}=\text{O}$ at 1707 cm^{-1} of fumarate monomer spectra shifted to the

wavelength of 1733 cm^{-1} at copolymers spectra. The reason of the shift is that electron rich α -olefin comonomer has replenished electron deficiency of the alkyl fumarate. After copolymerization density of an electron cloud of former double carbon-carbon bond increased. As a result, inductive effect of $\text{C}=\text{O}$ has lost its strength. The FTIR spectra of both alkyl fumarates and the copolymers has absorption bands at $722\text{--}718\text{ cm}^{-1}$ which corresponds to absorption region specific to fragments $(-\text{CH}_2)_n$, at $n \geq 4$. The resulting FTIR spectra reveals that all specific functional groups are present in a structure of alkyl fumarates and their copolymers. Absence of double bonds in the synthesized copolymers indicates that copolymerization reactions were conducted successfully.

Figs 2 and 3 represent ^1H and ^{13}C NMR spectra of DODF respectively.

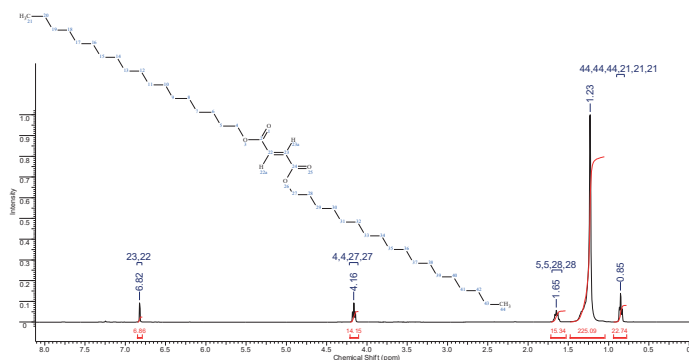


Figure 2. ^1H NMR spectrum of DODF

In the ^1H NMR spectrum of DODF (Fig 2) terminal methyl protons H-21, 21, 21, 44, 44, 44 are observed by multiplet signal at $0.84\text{--}0.87\text{ ppm}$ with integrated intensity of 6H. Unsaturated ethylene protons appeared as double proton H-22, 23 singlet at 6.82 ppm . Protons next to carboxylate groups were registered as four protons H-4, 4, 27, 27 multiplet at $4.15\text{--}4.18\text{ ppm}$. Methylene protons H-5, 5, 28, 28 of dioctadecyl fragments resonated as four protons multiplet at $1.63\text{--}1.66\text{ ppm}$. Other methylene protons of aliphatic parts were observed as intensive singlet at 1.23 ppm with integrated intensity of 60 H.

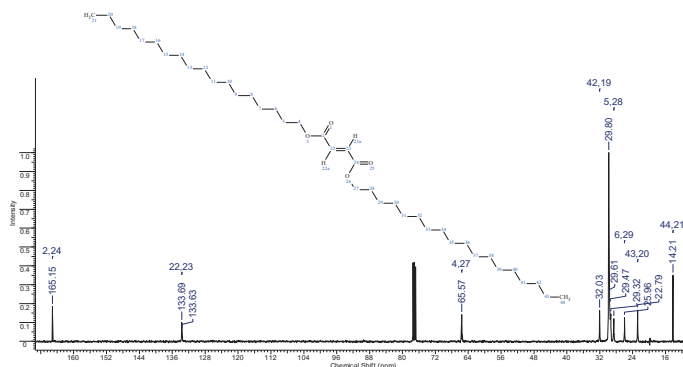


Figure 3. ^{13}C NMR spectrum of DODF

In the ^{13}C NMR spectrum of DODF (Fig 3) carbon atoms C-21, 44 of terminal methyl groups are observed at 14.21 ppm. Methylene carbon atoms of dodecyl fragment resonate at 65.57 (C-4, 27); 32.03 (C-19, 42); 28.50 (C-5, 28); 25.96 (C-6, 29); 23.79 (C-20, 43) ppm. Other methylene groups resonate at 29.47 and 29.80 ppm. Unsaturated carbon atoms C-22 and C-23 appeared at 133.69 ppm. Carbon atoms C-2, 24 of carboxyl groups resonated at 165.15 ppm.

Fig 4 shows ^1H NMR spectrum of DODF-ODC.

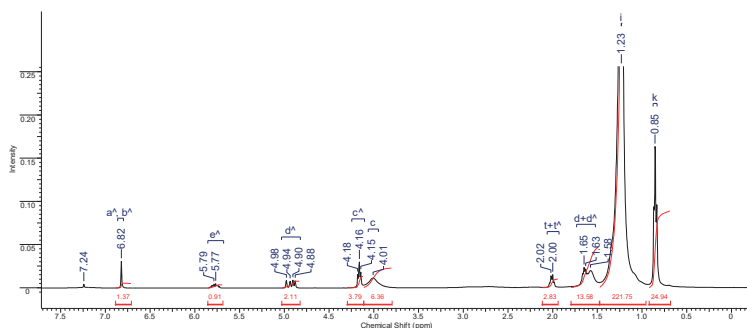


Figure 4. ^1H NMR spectrum of DODF-ODC

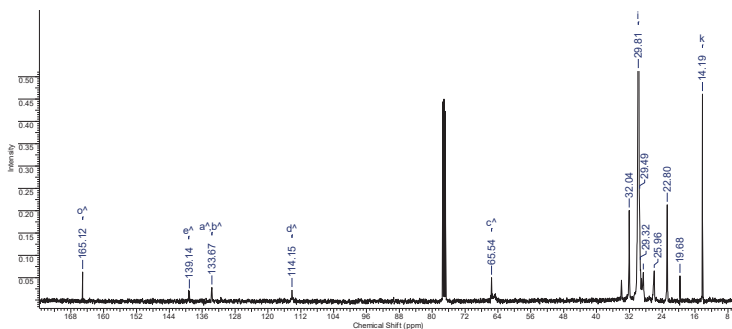


Figure 5. ^{13}C NMR spectrum of DODF-ODC

In the ^1H NMR spectrum of DODF-ODC copolymer (Fig 4) new bands have appeared that were not observed in the ^1H NMR spectrum of the alkyl fumarates. For instance, the bands at a region of 1.58-2.02 ppm are responsible for the presence of some methylene protons adjacent to long methylene chains. Also, the singlet with broad absorption band has appeared at 4.01 ppm that reveals proton next to carboxylate group. This proves that the double bond of the fumarate monomer opened up during copolymerization. Another newly appeared group of bands at the region of 4.88-4.98 and 5.77-5.79 ppm corresponds to terminal protons of the former double bond of octadecen-1. All the obtained spectra indicate that the synthesized alkyl fumarates and the copolymers have the appropriate structures.

The data related to other alkyl fumarates (DHDF and DBF) and copolymers (DHDF-ODC, DBF-ODC) are given in Table 1.

Table 1. Data of spectroscopic analysis of alkyl fumarates and their copolymers

	FTIR spectroscopy	¹ H NMR spectroscopy
Dialkyl fumarate/ copolymer name	Wavenumber (cm ⁻¹) of the absorption bands	Chemical shifts δ (ppm) of the absorption signals
DHDF	3080, 1679, 2926, 2904, 2853, 1472, 1393, 1711, 1314, 1167, 720	6.82, 4.15–4.18, 1.65, 1.23, 0.85
DBF	3079, 1681, 2924, 2906, 2850, 1472, 1395, 1709, 1316, 1169, 718	6.82, 4.15-4.17, 1.65, 1.23, 0.85
DHDF-ODC	2919, 2850, 1729, 1467, 1238, 1169, 923, 717	6.82, 5.79, 4.89–4.99, 4.15–4.19, 4.01, 2.01, 1.64–1.69, 1.58, 1.24, 0.88
DBF-ODC	2920, 2851, 2820, 1733, 1465, 1256, 1164, 995, 907, 722	6.82, 5.79, 4.89-4.98, 4.16, 4.00, 2.02-2.00, 1.57, 1.23, 0.85-0.84.

The synthesized fumarates and copolymers characteristics. The melting point and yield values for alkyl fumarates are given in Table 2.

Table 2. Synthesized alkyl fumarates and their measured melting points.

Alkyl fumarate	Melting point, °C	Yield, % wt.
Dihexadecyl fumarate (DHDF)	61,7-63,6	93
Diocadecyl fumarate (DODF)	70.1-71.2	89
Dibehenyl fumarate (DBF)	76.8-80.8	83

The tendency of melting point to increase as molecular weight of the pending alkyl group increases is apparent. This corresponds to a general concept that melting points of linear homologous compounds rises as number of methylene groups are added. It could be explained by intermolecular forces that strengthens as more atoms are included in the structure (Chickos, 2001: 562).

The results of determined intrinsic viscosity $[\eta]$ and measured melting point values of the copolymers are given in Table 3.

Table 3. Synthesized alkyl fumarate copolymers and their measured intrinsic viscosities

Copolymer	Intrinsic viscosity $[\eta]$, dL/g	Melting point, °C	Yield, % wt.
DHDF-ODC	0.0277	56.3-59.3	66
DODF-ODC	0.0203	45.8-47.4	87
DBF-ODC	0.0308	57.9-59.5	84

All the curves of built Huggins' plot showed adequate linearity within a given concentration range. No abnormalities were observed, all curves have upward directions, indicating usual relationship between reduced viscosity and concentration of the polymers in solutions.

One of the aims of the study is to define parameters for the synthesis of high molecular weight alkyl fumarate copolymers. Intrinsic viscosity of a polymer in the solvent is one of the two ways along with molten viscosity to measure an average degree of polymerization. According to Mark-Houwink-Sakurada equation, intrinsic viscosity is directly proportional to molecular weight of a polymer. Moreover, viscosity is influenced by molecular weight distribution of a polymer. There is a direct relationship

between intrinsic viscosity and a chain length (Sanches et al., 2005:690). It could be concluded that the higher intrinsic viscosity of a polymer, the higher molecular weight it has.

The results from Table 3 indicates that there is no apparent correlation between molecular weight of the alkyl group of fumarates and intrinsic viscosity of the respective copolymer. However, there is a correlation between melting point and intrinsic viscosity of the copolymers. It is well justifiable since intrinsic viscosity is directly proportional to a molecular weight of a polymer that affects important physical parameters such as transition temperatures and mechanical properties. In addition, a size of side groups pending from the main chain affects melting point of a polymer due to change in flexibility of the chain (Bunn, 1955:330).

Conclusion. The three copolymers of alkyl fumarates with octadecen-1 were synthesized by solution polymerization technique. The structures and specific functional groups were confirmed by FTIR and NMR spectroscopy methods. The results of the melting points and intrinsic viscosities measurements showed appropriate correlations. The study could be used to find optimal parameters for efficient copolymerization of alkyl fumarate copolymers. Generally, more study should be conducted to find optimal conditions for synthesis of alkyl fumarate copolymers since their comb-like structures make them appealing for application as pour point depressants.

Acknowledgements. *This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan under the theme "Synthesis and modification of copolymers based on vinyl monomers as pour point depressants for wax crude oils" (2020-2022) (Grant number AP0885445).*

Information about authors:

Kassenova Zhanar Sagatbekovna – PhD student, Kazakh-British Technical University, zhanar.kassenova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-9123-0730>;

Kozhabekov Serik Samsalykovich – Candidate of Chemical Sciences, Professor, Kazakh-British Technical University, skozhabekov.49@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7689-9089>;

Zhubanov Amin Abdirasululy – Kazakh-British Technical University, PhD student, amin.zhuban@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1194-8094>;

Galymzhan Aknur Zeiinkyzy – Master of Chemical Engineering, Kazakh-British Technical University, aknurzg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3080-7206>.

REFERENCES:

Baruah S.D., Sarmah D., Laskar N.C. (2011). Copolymers of bulky fumarate: synthesis and their properties. *J. Polym. Res.*, 18: 225–233. <https://doi.org/10.1007/s10965-010-9410-8> (in Eng.).

Borthakur A., Laskar N.C., Mazumdar R.K., Rao K.V., Subrahmanyam B. (1995). Synthesis and evaluation of alkyl fumarate-vinyl acetate copolymers in combination with alkyl acrylates as flow improvers for Borholla crude oil, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62: 75-80. <https://doi.org/10.1002/jctb.280620112> (in Eng.).

Borthakur A., Chanda D., Choudhury S.R.D., Rao K.V., Subrahmanyam B. (1996). Alkyl fumarate-vinyl acetate copolymer as flow improver for high waxy Indian crude oils, *Energy & Fuels*, 10: 844-848. <https://doi.org/10.1021/ef950237u> (in Eng.).

Bunn C.W. (1955). The melting points of chain polymers, *J. Polym. Sci.*, 16: 323-343. <https://doi.org/10.1002/pol.1955.120168222> (in Eng.).

Chickos J.S., Nichols G. (2001). Simple relationships for the estimation of melting temperatures of homologous series, *J. Chem. Eng.*, 46:562-573. <https://doi.org/10.1021/je0002235> (in Eng.).

El-Dalatony M.M., Jeon B., Salama E., Eraky M., Kim W., Wang J., Ahn T. (2019). Occurrence and characterization of paraffin wax formed in developing wells and pipelines, *Energies*, 12: 967-989. <https://doi.org/10.3390/en12060967> (in Eng.).

Huggins M.L. (1942). The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence on concentration. *J. Am. Chem. Soc.*, 64: 2716-2718. <https://doi.org/10.1021/ja01263a056> (in Eng.).

Jang Y.H., Blanco M., Creek J., Tang Y., Goddard W.A. (2007). Wax Inhibition by comb-like polymers: support of the incorporation-perturbation mechanism from molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B*, 111: 13173-13179. <https://doi.org/10.1021/jp072792q> (in Eng.).

Matsumoto A., Sano Y., Yoshioka M., Otsu T. (1996). Kinetic study of radical polymerization of dialkyl fumarates using electron spin resonance spectroscopy. *J. Polymer. Sci. A: Polymer. Chem.*, 34: 291-299. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19960130\)34:2<291::AID-POLA15>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19960130)34:2<291::AID-POLA15>3.0.CO;2-L) (in Eng.).

Otsu T., Yasuhara T., Matsumoto A. (1988). Synthesis, characterization, and application of poly[substituted methylene]s, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A, 25: 537-554. <https://doi.org/10.1080/00222338808053383> (in Eng.).

Otsu T., Ito O., Toyoda N., Mori S. (1981) Polymers from 1,2-disubstituted ethylenic monomers, 2a) homopolymers from dialkyl fumarates by radical initiator, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 2: 725 – 728. <https://doi.org/10.1002/marc.1981.030021204> (in Eng.).

Peng H-Y., Yang Y-S., Qi G-R. (2002). N-dioctadecyl fumarate–vinyl acetate copolymer: synthesis, characterization and application as flow improver for oils, *Pet. Sci. Technol.*, 20: 65-75. <https://doi.org/10.1081/LFT-120002087> (in Eng.).

Plate N.A., Shibaev V.P. (1974). Comb-like polymers. Structure and properties, *J. Polymer Sci.: Macromolecular Reviews*, 8: 117-253. <https://doi.org/10.1002/pol.1974.230080103> (in Eng.).

Sanches N., Dias M., Pacheco E. (2005). Comparative techniques for molecular weight evaluation of poly (ethylene terephthalate) (PET), *Polym. Test*, 24: 688–693. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.05.006> (in Eng.).

Sarmah D., Baruah S.D. (2003). Synthesis, characterization, and thermal properties of copolymers of behenyl acrylate and behenyl fumarate, *J. Applied Polymer Sci.*, 90: 2721–2726. <https://doi.org/10.1002/app.12927> (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

<https://doi.org/10.32014/2518-1491.135>

Volume 4, Number 453 (2022) 69-79

UDC 544.7, 543.4

IRSTI 31.15.35

**R. Kudaibergenova^{2*}, N. Murzakassymova², S. Kantarbaeva², D. Altynbekova²,
G. Sugurbekova¹**

¹Leading Researcher, Ecostandart.kz LLP, Astana, Kazakhstan;

²Taraz Regional University named after M.Kh. Dulaty, Taraz, Kazakhstan.

E-mail: rabi_07@bk.ru

RAMAN SPECTROSCOPY OF GRAPHENE, GO, RGO

Abstract. Graphene is the main focus of research in many modern fields of science. Graphene and its derivatives have excellent electronic, optical and mechanical properties, which have aroused great scientific interest and potential for various applications. Raman spectroscopy is one of the primary methods for characterizing graphene materials, as it has significant advantages over other analytical methods. Raman spectroscopy makes it possible to understand the quality of measured grapheme, including its structure and conductivity and the presence of impurities. Also, it is a universal tool for the determination and characterization of chemical and physical properties of these materials in laboratory conditions and on the scale of mass production. The importance of this method is such that most published articles on graphene studies have at least one Raman spectrum. Therefore, we systematically consider the Raman spectroscopy of graphene, graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO) in this work. We describe the essential processes of Raman scattering of all modes of the first and second order in graphene, GO and RGO. In addition, shifts with different accumulation regimes, multilayer respiration, G and 2D multilayer graphene modes are discussed. Methods for determining the number of graphene layers, studying the Raman resonance spectra of single-layer and multilayer graphene and obtaining Raman images of graphene-based materials are proposed. The vast possibilities of Raman spectroscopy for the study of the fundamental properties of graphene are described.

Key words: graphene, graphene oxide, reduced graphene oxide, Raman spectroscopy.

**Р.М. Кудайбергенова^{2*}, Н.С. Мурзакасымова², С.М. Кантарбаева²,
Д.Т. Алтынбекова², Г.К. Сугурбекова¹**

¹Экостандарт.kz ЖШС, Қазақстан, Астана, Қазақстан;

² М.Х.Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз, Қазақстан.
E-mail:rabi_07@bk.ru

ГРАФЕН, ГО, ТГО РАМАНДЫҚ СПЕКТРОСКОПИЯСЫ

Аннотация. Графен көптеген заманауи ғылым салаларындағы негізгі зерттеу нысандырының бірі болып табылады. Графен және оның туындылары тамаша электрондық, оптикалық және механикалық қасиеттерге ие болғандықтан, олар үлкен ғылыми қызығушылық пен әртүрлі қолданыстарда жоғары сұраныс тудырды. Раман спектроскопиясы графен негізіндегі материалдарды зерттеудің негізгі әдістерінің бірі болып табылады, өйткені оның басқа аналитикалық әдістерге қарағанда айтарлықтай артықшылықтары бар. Олардың ең маңыздысы үлгіні дайындаудың қарапайымдылығы және алынған ақпараттың үлкен көлемі. Раман спектроскопиясы графеннің сапасын, тазалығын және оның құрылымы мен өткізгіштігін, сондай-ақ қоспалардың болуын талдауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, зертханалық және өндіріс жағдайларда графен негізіндегі материалдардың химиялық және физикалық қасиеттерін анықтауға және сипаттауға арналған әмбебап құрал. Бұл талдау әдісінің маңыздылығы сонша, графенді зерттеу бойынша жарияланған мақалалардың көпшілігінде кем дегенде бір Раман спектрі бар. Сондықтан, бұл жұмыста біз графеннің, графен оксидінің (ГО) және тотықсызданған графен оксидінің (ТГО) Раман спектроскопиясын жүйелі түрде қарастырамыз. Графенде, ГО және ТГО-де бірінші және екінші ретті режимдер сәулесінің Рамандық шашырауының маңызды процестері сипатталған. Сонымен қатар, әртүрлі жинақтау режимдері бар жылжулар, көп қабатты графеннің G және 2D режимдері талқыланады. Сондай-ақ графен қабаттарының санын анықтау, бір қабатты және көп қабатты графеннің Раман резонанстық спектрлерін зерттеу және графен негізіндегі материалдардың Раман кескіндерін алу әдістері ұсынылған. Графеннің іргелі қасиеттерін зерттеуге арналған Раман спектроскопия әдісінің кең мүмкіндіктері сипатталған.

Түйін сөздер: графен, графен оксиді, тотықсызданған графен оксиді, Раман спектроскопиясы.

Р.М. Кудайбергенова^{2*}, Н.С. Мурзакасымова², С.М. Кантарбаева²,
Д.Т. Алтынбекова², Г.К. Сугурбекова¹

¹ТОО «Экостандарт.kz», Астана, Казахстан;

² Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан.
E-mail:rabi_07@bk.ru

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГРАФЕНА, ГО, ВГО

Аннотация. Графен является основным объектом исследований во многих современных областях науки. Графен и его производные обладают отличными электронными, оптическими и механическими свойствами, которые вызвали большой научный интерес и большой потенциал для различных приложений. Рамановская спектроскопия является одним из основных методов исследования графеновых материалов, так как имеет значительные преимущества перед другими аналитическими методами. Наиболее важными из них являются простота пробоподготовки и большой объем получаемой информации. Рамановская спектроскопия позволяет понять чистоту и качество измеренного графена, включая его структуру и проводимость, а также наличие примесей. Также она является универсальным средством для определения и характеристики химических и физических свойств этих материалов как в лабораторных условиях, так и в масштабах серийного производства. Важность этого метода такова, что в большинстве опубликованных статей по исследованию графена есть по крайней мере один спектр комбинационного рассеяния. В статье рассматривается рамановская спектроскопия графена, оксида графена (ГО) и восстановленного оксида графена (ВГО). Описаны важные процессы комбинационного рассеяния света всех мод первого и второго порядка в графене, ГО и ВГО. Кроме того, обсуждаются сдвиги с разными режимами накопления, многослойное дыхание, режимы G и 2D многослойного графена. Предложены также методы определения количества слоев графена, исследования спектров рамановского резонанса однослойного и многослойного графена и получения рамановских изображений материалов на основе графена. Описаны широкие возможности рамановской спектроскопии для изучения фундаментальных свойств графена.

Ключевые слова: графен, оксид графена, восстановленный оксид графена, рамановская спектроскопия.

Introduction. Graphene is a two-dimensional (2d) hexagonal system of sp² carbon atoms with solid covalent bonds (Dreyer et al., 2010). Forming the van-der-Waals bonds graphene can be layered in Bernal or rhombohedral form (Nicolosi et al., 2013). Single-layer and multilayer graphene can be obtained by micromechanical exfoliation (Kumar et al., 2021), chemical vapor deposition (CVD) (Fidanova et al., 2019) and epitaxial growth on the SiC surface (Yazdi et al., 2016), and there are methods such as reduction of GO, organic synthesis, and subjecting graphene to oxidation, hydrogenation,

fluorination, and other chemical functionalizations (Stankovitch et al., 2007). Graphene and its derivatives have excellent electronic, optical and mechanical properties, which have aroused great scientific interest and potential for various applications (Jariwala et al., 2013).

In recent years, interest in studying the fundamental properties of graphene has grown due to the simplicity of fabrication and identification of structures (Kudaibergenova et al., 2020). Raman spectroscopy is a relatively simple, non-destructive, non-contact and fast measurement method for studying the inelastic scattering of light from a sample surface at room temperature and atmospheric pressure (Scardaciet al., 2021). Raman spectroscopy plays an essential role in the structural description of materials based on graphene. Furthermore, it is an indispensable tool for understanding the actions of electrons and phonons in graphene, which we can obtain by studying Raman spectroscopy (Ferrari et al., 2013).

Raman spectroscopy has significant advantages over other analytical methods. The most important of them are the ease of sample preparation and the large amount of information obtained. Raman spectroscopy is a technique based on light scattering, so all that is required to collect a spectrum is to point the incident beam exactly at the sample and then collect the scattered light (Hidayahet al., 2017).

The purpose of this work is to study the exact identification of graphene and its functional groups using the Raman spectrum method. Because vibrational spectroscopy provides key information about the structure of molecules, such as the position and intensity of bands in a spectrum, it can be used to study the molecular structure or chemical identification of a sample.

Materials and Methods. Chemicals and apparatus. Graphite (purity $\geq 99\%$), sulfuric acid (H_2SO_4), sodium nitrate (NaNO_3), potassium permanganate (purity $\geq 97\%$), hydrazine monohydrate ($\text{NH}_2\text{-NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, purity =98%) were purchased from Sigma-Aldrich.

Graphite, GO and RGO were described using the method Raman spectroscopy. The measurements were performed using an Omegascope Horiba-AIST-NT system (with a Raman spectrometer LabRAM HR Evolution) with a 532 nm laser.

Preparation of GO and RGO. Synthesis of GO was performed according to the modified Hummers method (Hummers et al., 1958), as described in (Kudaibergenova et al., 2022). The resulting GO solution was washed with HCl and water at pH 1.1, then centrifuged and dried to constant weight.

The reduction of GO is described in (Kudaibergenova et al., 2022). $\text{NH}_2\text{-NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ was added to the colloidal suspension of GO (figure 1). The resulting mixture was stirred, filtered and dried.

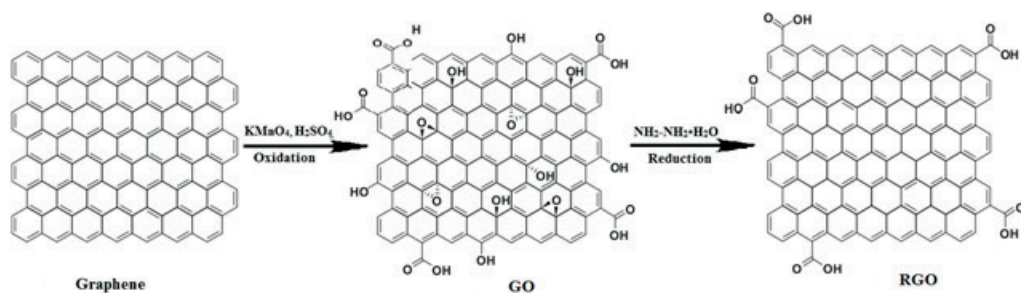


Figure 1. Schematic image of the synthesis of graphene, GO and RGO.

Results and discussion. Raman spectra of graphite contain bands G (graphite) and D (disorder). The synthesized GO sheets using the modified Hummers and RGO sheets also are characterized by Raman spectroscopy (Figure1). It is known (Wuet al., 2018) that three peaks are present in a typical Raman spectrum of graphene sheets: the first peak D at 1351 cm^{-1} , the second peak G at 1580 cm^{-1} , and the third peak 2D at 2700 cm^{-1} . The ratio between the intensity of the G and 2D peaks ($IG/I2D$) estimates the number of layers (Popov et al., 2013).

This $IG/I2D$ ratio is less than unity. The relationship between the D and G peaks (ID/IG) assesses the imperfection of graphene layers. The prominent Raman signal at 1351 cm^{-1} is attributed to the sp^3 defects in the sp^2 lattice and related to the graphene structure defects. A 2D peak at 2700 cm^{-1} is attributed to the development of graphene structure. In the Raman spectrum of RGO, the D, G, and 2D peaks appear at 1358 , 1589 and 2709 cm^{-1} . These peaks are associated with the known peaks for GO found in the literature, and the obtained graphene sheets show strongly broadened D and G bands. The intensity of the D peak increases after reduction (Hidayahet al., 2017). The most noticeable in the Raman spectra of graphite materials are the G band appearing in the region of 1582 cm^{-1} , the D band of 1350 cm^{-1} , the D band of 1620 cm^{-1} and the G band (or 2D) of about 2700 cm^{-1} (for these the last three bands, this combination frequency is equal to the frequency obtained using the wavelength of laser excitation at 514.5 nm). The G band is a doubly degenerate phonon mode of symmetry E_{2g} in the center of the Brillouin zone (BZ), which is a combination for sp^2 carbon networks. If the G band is observed in Raman spectra, which means that the sample contains sp^2 carbon networks. In contrast to sp^3 and sp carbon networks show characteristic Raman features at 1333 cm^{-1} and in the range of $1850\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ (linear carbon chains) (Kaniyoor et al., 2012).

The D' band is associated with lattice defects, and therefore these bands are not visible for highly crystalline graphite (Figure2, Table 1). Thus, the ratio of the intensities ID/IG for the D-band and G-band widely characterises the number of defects in graphite materials.

The prominent characteristic peaks in the Raman spectra of graphene and graphite are G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), D ($\sim 1330\text{ cm}^{-1}$) and G' ($\sim 2670\text{ cm}^{-1}$). The G band arises due to plane vibrations of sp^2 carbon atoms. Bands G, D and D' are caused by disorders resulting from exfoliation. Band D is associated with crystalline disease due to defects in the lattice, and band G' is the overtone of band D. Figure 2 shows Raman spectra of

graphite, graphene oxide (GO), and reduced graphene oxide (RGO). It can be observed that all three structures have defects (peak D at 1335 cm^{-1}). The presence of defects in graphene oxide due to violation of π -conjugation leads to GO becoming electrically nonconducting. Removal of functional groups leads to the restoration of π -conjugation and an increase in the material's conductivity (Kudaibergenova et al., 2022).

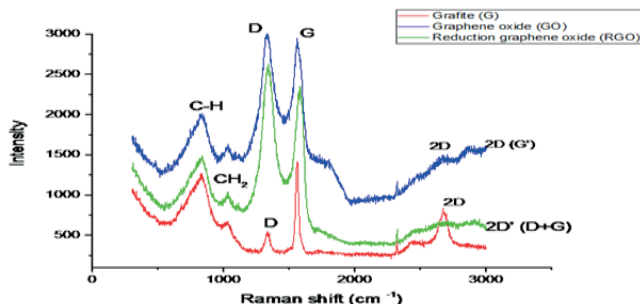


Figure 2. Raman spectrum of graphene, GO and RGO

Fluctuations in the frequency range 1500 cm^{-1} are due to the presence of microcrystallite fragments in the structure. For a qualitative comparison of particle defects, the I_D / I_G ratio can be used. However, the intensity of the D and G bands of the studied samples turned out to be commensurate, and the I_D values are slightly higher than the I_G values. This also indicates a rather large number of defects in the sample. $I_D / I_G = 1.03$ for GO and 1.11 for RGO (Table 1). For the graphite the value $I_D / I_G = 0,38$.

The G peak refers to tangential C-C stretching vibrations and is sensitive to stresses in the local structure. Stresses can occur due to bending. In places of greatest curvature, a decrease in the frequency of oscillations of the G mode is observed. Such a frequency shift corresponds to tensile strains. Additionally, at the site of the greatest curvature, an increase in the intensity of the D peak is observed. The D band also indicates the presence of defects in lattice imperfections or the presence of impurity atoms. More defects in the structure - a more intense peak. From the I_D / I_G ratio, the intensity of one or another type of defect is determined. If the ratio is <1 , then the defectiveness is low, and the quality of the carbon material is high. Graphite has a ratio $I_D / I_G = 0,38$.

Group G occurs during the planar vibration of sp^2 carbon atoms and is a doubly degenerate (TO and LO) phonon mode (E_{2g} symmetry) in the center of the Brillouin zone (Mallet-Ladeira et al., 2014).

In the Raman spectrum of graphite, the most intense narrow peak, G, is at 1563 cm^{-1} (Figure 2, Table 1). In the case of graphite with a large number of defects, a peak D (disorder peak) appears at 1335 cm^{-1} in the spectrum. The I_D / I_G ratio is associated with the size of graphene crystallites in the basal plane, L_a (Tuinstra et al., 1970):

$$L_a = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda^4_{\text{laser}} (I_D / I_G)^{-1},$$

where λ is the wavelength of the exciting laser, equal to 514 nm.

We used the "Tuinstra Koenig Relation" ratio method to calculate the crystallite size

using Raman spectroscopy. To calculate the number of layers of the obtained materials, we used the practice of the ratio of the intensity of peaks D: G in the Raman spectra (Table 1) (Tuinstra et al., 1970).

Determination of the thickness of graphene films is one of the most critical tasks in their diagnosis since the properties of graphene substantially depend on the number of its layers. Table 1 shows that with an increase in the number of layers, the intensity of the G line increases while the 2D line broadens and changes its shape. Therefore, an analysis of the 2D line shape in the Raman spectrum of graphene and an analysis of the G-line intensity are used to estimate its thickness (Kaniyoor et al., 2012).

According to table 1, the intensity of the band G increases with the increasing thickness of graphene oxide. These are used in the work of A. Geim to determine the thickness of graphene materials with less than 10 layers for two-dimensional materials (Geimet et al., 2007).

In the frequency range $\sim 2870\text{ cm}^{-1}$, a G' band appears in the Raman spectrum of GO (Figure 2 and Table 1). The Raman spectrum of graphene oxide differs from the graphite spectrum in the intensity of the G'-band ($\sim 2870\text{ cm}^{-1}$). It is because identifying the number of layers in the graphene structure is carried out on the G'-band. In some cases, instead of band D, you can use band G' if the I_D / I_G ratio is > 1 .

The broader and less intense G' band at 2708 cm^{-1} (sometimes called the 2D peak in the literature) in the RGO spectrum compared to the graphite peak at 2673 cm^{-1} suggests that the RGO sheets contain more defects than graphite, which also indicates the ratio $I_D / I_G = 1.11$ (table 1). A wide 2D peak for GO was observed at 2670 cm^{-1} , but with a significant increase in peak intensity (Figure 2, Table 1). This fact confirms the increase in the thickness and number of defects in GO due to chemical exfoliation of graphite during oxidation. For single-layer graphene, the G' band appears as a sharp and symmetric peak, while it becomes wider with increasing thickness in several-layer graphene (Kudaibergenova et al., 2022).

For example, the single-layer graphene (SLG) of a 2D band has a narrow and symmetric peak. Figure 2 shows that the 2D peak for GO and RGO becomes wider and more intense, i.e., with the chemical modification of graphite and reduction, the number of layers in the material structure increases. Authors (Schuepferet al. 2020) explained the nature of the expansion of the 2D band. Also gave a detailed description of the fact that the multi-peak structure of the 2D band is associated with the dispersion of π electrons. The intensity of the 2D band can be used to distinguish a monolayer from 5-10 stacked layers. The relative intensity ratio between the 2D and G bands depends on the number of layers. I_{2D} / I_G can be used to understand the quality of graphene samples quickly. (Camposet al. 2017) discussed that the bandwidth D is sensitive to the effects of the curvature of graphene sheets, as well as some morphological changes, which are also accompanied by a change in the Raman spectrum.

In the Raman spectra of the materials we obtained, there is a wide line at 826 cm^{-1} for graphite and an intense band at 833 cm^{-1} for GO and 835 cm^{-1} for RGO (Figure 2), which is shifted to the high-frequency region by 53 cm^{-1} compared with a band at 782 cm^{-1} in the works, referred to C – H bending vibration of the ring (Camposet al. 2017).

Table 1. Analysis of Raman spectra of graphite, GO и RGO

Sample	Raman shift (cm ⁻¹)	Intensity	Peak identification	I _D /I _G	I _{2D} /I _G	Crystallite size L _a , (nm)	I _D /I _{D'}
Graphite	1563	1420	G	0.38	0.61	44.08	-
	1335	540	D				
	1030	670	C-H				
	826	1260	CH ₂				
	2440	430	D+D''				
	2673	870	2D				
GO	1561	2950	G	1.03	0.51	16.26	2.1
	1337	3040	D				
	1040	1620	C-H				
	833	2000	CH ₂				
	1800	1450	D'(light scattering on the linear defects)				
	2670	1500	2D				
	2870	1600	G'				
	2992	1620	2D' (D+G)				
RGO	1583	2350	G	1.11	0.29	15.09	-
	1341	2600	D				
	1040	1040	C-H				
	835	1480	CH ₂				
	2708	680	2D				
	2946	700	2D' (D+G)				

The lines located in the regions of 1031 and 1073 cm⁻¹ were assigned to the C – C stretching associated with the respiration of the phenyl ring and possibly belong to the vibrations of the side groups (Kudaibergenova et al., 2022). The line at 1030 cm⁻¹ in the Raman spectrum of graphite was assigned to plane vibrations of the CH₂ groups of the ring. The line located at 1040 cm⁻¹ in the Raman spectrum of GO и RGO is also due to stretching processes associated with this line with C-C antisymmetric stretching along the macromolecular chain. The position of this Raman line shifts toward lower values. In our case, this band is present in the region of 1040 cm⁻¹ for GO and RGO (Figure 2, Table 1).

In work (Kudaibergenova et al., 2022), it was reported that the D line in graphene at 1336.1 cm⁻¹ indicates that the graphene plate consists of 3-5 layers and can reflect compression deformation, crowding, or cohesion of the side groups. We are inclined to assume that the D peak in our Raman spectra of graphite at 1335 cm⁻¹ and the high-intensity peaks at 1336.5 cm⁻¹ - GO and 1341 cm⁻¹ - RGO also reflect similar phenomena (Figure 2, table 1).

The 2D peak is the overtone of the D peak, and the 2D' peak is the overtone of the D' peak. 2D and 2D' peaks are activated only if there are defects. The band at ~ 2440 cm⁻¹, presented only in the Raman spectrum of GO in Figure 1 we interpreted as D + D'' (Table 1). The D + D'' band was first represented in graphite. This band is a combination of a D-phonon and a phonon belonging to the LA branch, visible at ~ 1100 cm⁻¹ in defective

samples when measured by visible light and called the D'' peak and is denoted as D + D'' (Mallet-Ladeira et al., 2014).

Thus, we have revealed the origin of the two-resonance two-phonon D + D'' peak, which can provide useful information for functionalization in determining the number of layers in graphene (Schuepferet al. 2020). Raman peak at 2946 cm^{-1} in the RGO spectrum in Figure 2 is associated with the D + G combination mode, and is also caused by the disorder of the structure and is often referred to in the literature as 2D' (Kaniyoor et al., 2012). Raman spectra show the structural characteristics of the material and information about defects, stacking of graphene layers and final crystallite sizes. Raman peaks D and D' are characterized by disorder, and the G' band (Overtone of the D band), is always observed in samples without defects (Hidayah et al., 2017). The identification of these bands is necessary for understanding the mechanism of the formation of new forms of sp^2 carbon materials. The most obvious difference in the intensity of the G' band (or 2D-band) in 2700 cm^{-1} , which in graphene exceeds the G band in intensity, and in graphite, this ratio reverses (Kudaibergenova et al., 2022).

Another example of the high sensitivity of the Raman spectrum to the structure of materials with lattice distortion at the crystal edge is the appearance of a rather intense shoulder at 1800 cm^{-1} in the Raman spectrum of GO, which indicates the presence of carbon in the sp^2 state and the existence of linear defects at the crystal boundary (Hidayah et al., 2017). We found that the ratio of the peak intensities of the D and D' line intensities caused by the appearance of sp^3 hybridization is $ID / ID' = 2.1$ (Table 1), which indicates the presence of linear defects at the GO boundary.

GO reduction was carried out using hydrazine, which led to a change in the structure of the material, which Raman spectra of graphite, GO and RGO (Figure 2).

The G peak corresponds to the high-frequency phonon E_{2g} . The D peak is due to the vibrational modes of the six-atom rings and refers to the A_{1g} symmetry. The intense peak G, which relates to vibrations of the graphite lattice, showed a high-frequency shift of the G band in the Raman spectrum of RGO (1583 cm^{-1}) compared with the G position of the graphite band (1562 cm^{-1}) and GO (1561 cm^{-1}), which indicates an increase in the concentration of free charge carriers (Kudaibergenova et al., 2022).

The blue shift of the G peak in the spectrum compared with the G band of graphite (1562 cm^{-1}) and GO (1561 cm^{-1}) increases the phonon energy E_{2g} . The increase in the frequency of the G line in the RGO spectrum (1583 cm^{-1} , Table 1) with increasing electron concentration is explained by the fact that the more electrons are in the π^* band, the stronger is the contribution of the electron energy to the phonon energy E_{2g} . A quantitative expression for the change in the energy of the G line with a change in the carrier concentration was obtained in the work (Hidayah et al., 2017).

Conclusion. In this study, we described the synthesis of RGO in two stages, consisting of the preparation of GO from graphite by the modified Hummers method, followed by the chemical reduction of GO with hydrazine monohydrate. The location of the 2D band showed that the resulting GO appears to be multilayer, and also, the shifted position of the 2D band confirms the presence of functional oxide groups that interfere with the stacking of graphene layers. It was also found that after the reduction of GO to

RGO, a small amount of functional oxide groups remains, which leads to the binding of RGO. And the high intensity of the D band indicates that RGO has more isolated graphene domains than GO, and also due to the removal of oxygen fragments from GO after reduction. According to the results of Raman spectroscopy, it can be revealed that GO was successfully synthesized and chemically reduced using hydrazine hydrate.

Information about the authors:

Sugurbekova Gulnar – Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher, Ecostandart.kz LLP, Kabanbay batyr Ave 53, Astana, Kazakhstan, sugurbekova.g.55@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6894-7247>;

Kudaibergenova Rabiga – PhD doctoral student specializing in chemistry, Taraz Regional University named after M.Kh. Dulaty, st. Tole bi 60, Taraz, Kazakhstan, Tel.: +77476741776 rabi_07@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0759-1539>;

Murzakassymova Nazgul – master of chemistry, Senior teacher, department of «Chemistry and chemical technology», Taraz Regional University named after M.Kh. Dulaty, st. Tole bi 60, Taraz, Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0003-0329-6137>;

Kantarbaeva Saule – master of chemistry, Senior teacher, department of «Chemistry and chemical technology», Taraz Regional University named after M.Kh. Dulaty, meirhanovna@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5566-1672>;

Altynbekova Dinara – master of chemistry, Senior teacher, department of «Chemistry and chemical technology», Taraz Regional University named after M.Kh. Dulaty, st. Tole bi 60, Taraz, Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0002-8489-320X>.

REFERENCES

- Campos J.L.E., Miranda H., Rabelo C., Sandoz-Rosado E., Pandey S., Riikonen J., Cano-Marquez A.G., Jorio A. (2017) Applications of Raman spectroscopy in graphene-related materials and the development of parameterized PCA for large-scale data analysis, *Journal of Raman Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1002/jrs.5225> (in Eng.).
- Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. (2010) The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews*, 39:228–240. <https://doi.org/10.1039/B917103G> (in Eng.).
- Ferrari A.C., Basko D.M. (2013) Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nature Nanotechnology*, 46:235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46> (in Eng.).
- Fidanova T., Petrov S., Napoleonov B., Marinova V., Petrova D., Rafailov P., Lin S.H., Dimitrov D. (2019) Single and multilayer graphene grown by CVD technique: Characterization for electro-optical applications, *AIP Conference Proceedings*, 2075:020017. <https://doi.org/10.1063/1.5091134> (in Eng.).
- Geim A.K., Novoselov K.S. (2007) The Rise of Graphene, *Nature Materials*, 6:183-191. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849> (in Eng.).
- Hidayah N.M.S., Liu W.W., Lai C.W., Noriman N.Z., Khe C.S., Hashim U., Lee H.C. (2017) Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: synthesis and characterization, *AIP Conference Proceedings*, 1892:150002. <https://doi.org/10.1063/1.5005764> (in Eng.).
- Hummers W.S., Offeman R.E. (1958) Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 80:1339-1339. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01539a017> (in Eng.).
- Jariwala D., Sangwan V.K., Lauhon L.J., Marks T.J., Hersam M.C. (2013) Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics and sensing, *Chemical Society Reviews*, 42:2824–2860. <https://doi.org/10.1039/C2CS35335K> (in Eng.).

Kaniyoor A., Ramaprabhu S.A. (2012) Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene, *AIP Advances*, 2:032183. <https://doi.org/10.1063/1.4756995> (in Eng.).

Kudaibergenova R., Ualibek O., Sugurbekov E., Demeuova G., Frochet C., Acherar S., Sugurbekova G. (2022) Reduced graphene oxide based superhydrophobic magnetic nanomaterial as high selective and recyclable sorbent for oil/organic solvent wastewater treatment, *International Journal of Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03722-3> (in Eng.).

Kudaibergenova R.M., Nurlybayeva A., Kantarbayeva S.M., Matniyazova G.K., Baibazarova E., Sugurbekova G.K. (2020) Unique properties of graphene, *News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan*, 4(442):80–88. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.68> (in Eng.).

Kumar V., Kumar A., Lee D.J., Park S.S. (2021) Estimation of Number of Graphene Layers Using Different Methods: A Focused Review, *Materials*, 14:4590. <https://doi.org/10.3390/ma14164590> (in Eng.).

Mallet-Ladeira P., Puech P., Toulouse C., Cazayous M., Ratel-Ramond N., Weisbecker P., Vignoles G.L., Monthieux M (2014) Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra–Koenig law, *Carbon*, 80:629-639. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.006> (in Eng.).

Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M.G., Strano M.S., Coleman J.N. (2013) Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science*, 340(6139):1226419. <https://doi.org/10.1126/science.1226419> (in Eng.).

Popov V.N., Lambin P. (2013) Theoretical Raman intensity of the G and 2D bands of strained graphene, *Carbon*, 54:86-93. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.006> (in Eng.).

Scardaci V., Compagnini G. (2021) Raman Spectroscopy Investigation of Graphene Oxide Reduction by Laser Scribing, *Journal of Carbon Research*, 7(2):48. <https://doi.org/10.3390/c7020048> (in Eng.).

Schuepfer D.B., Badaczewski F., Guerra-Castro J.M., Hofmann D.M., Heiliger C., Smarsly B., Klar P.J. (2020) Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy, *Carbon*, 161:359-372. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.094> (in Eng.).

Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S.B.T., Ruoff R.S. (2007) Synthesis of graphene-based nano sheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45:1558–1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034> (in Eng.).

Tuinstra F., Koenig J.L. (1970) Raman Spectrum of Graphite, *The Journal of Chemical Physics*, 53(3):1126-1130. <https://doi.org/10.1063/1.1674108> (in Eng.).

Wu J.B., Lin M.L., Cong X., Liu H.N., Tan P.H. (2018) Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices, *Chemical Society Reviews*, 47:1822-1873. <https://doi.org/10.1039/C6CS00915H> (in Eng.).

Yazdi G.R., Iakimov T., Yakimova R. (2016) Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization, *Crystals*, 6(5):53. <https://doi.org/10.3390/cryst6050053> (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

<https://doi.org/10.32014/2518-1491.136>

Volume 4, Number 453 (2022) 80-87

UDC 661.833.321.049.1

IRSTI 61.31.35

A. Kadirbayeva, D. Urazkeldiyeva, R. Tanirbergenov, G. Shaimerdenova*

M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: danel01kz@gmail.com

**PURIFICATION OF TECHNICAL SODIUM CHLORIDE FROM THE TASTY
TUZ DEPOSIT OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

Abstract. Kazakhstan is one of the richest countries in Central Asia in terms of reserves of natural sodium salts. One of the most important issues today is the purification of sodium chloride salts from impurities for industrial, medical and domestic use. The object of the study was a rock salt deposit. After determining the chemical composition of the salt, a saturated solution was prepared and separated from mechanical impurities by filtration. The barium carbonate method was chosen to purify the saturated solution (brine). The chosen method is more expensive and less soluble than lime, lime-soda, lime-sulfate methods. However, sodium chloride obtained by the barium carbonate method is of high purity. Therefore, barium carbonate has been used to produce a high purity salt, which is used in medicine, industry and industries that require very pure salts. A saturated salt solution was prepared for purification. The saturated solution was filtered from the mechanical mixture using a vacuum filter. Saline solution was poured the filtered into a three-necked flask and place in a thermostat. Optimal parameters of temperature and time for brine purification were determined by continuous stirring of the solution in the thermostat. In practice, studies were conducted at temperature intervals from 70 to 110°C and time of 15-40 min. The time and temperature at which the degree of purification of sodium chloride showed the highest result were chosen as optimal parameters. Several experiments with the selected parameter were carried out and the composition of the finished product was analyzed. According to the results of the study, the salt contains only Na⁺ and Cl⁻ ions. According to the selected parameters, the degree of purification of the brine with BaCO₃ is up to 99.9%.

Key words: sodium chloride, brines, table salt, salt purification, crystallization.

А. Қадырбаева, Д. Уразкелдиева, Р. Тәңірбергенов, Г. Шаймерденова*

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан.
E-mail: danel01kz@gmail.com

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНДАҒЫ «ТАСТЫ ТҰЗ» КЕН ОРНЫНДАҒЫ ТЕХНИКАЛЫҚ НАТРИЙ ХЛОРИДІН ТАЗАЛАУ

Аннотация. Қазақстан Орта Азиядағы табиғи натрий тұздары кендеріне бай мемлекеттердің бірі. Өндірісте, медицинада және тұрмыста қолдану мақсатында натрий хлоридінің тұздарын қоспалардан тазалау қазіргі таңдағы маңызды мәселелердің бірі болып табылады. Зерттеу объектісі ретінде «Тасты тұз» кені алынды. Тұздың химиялық құрамы толық анықталған соң, оның қаныққан ерітіндісі дайындалып, механикалық қоспалардан сүзу арқылы бөлініп алынды. Қаныққан ерітіндіні (тұздықты) тазалау үшін барий – карбонатты әдісі таңдалынып алынды. Таңдалынған әдіс әкті, әкті – содалы, әкті – сульфатты әдістеріне қарағанда қымбат және оның ерігіштігі төмен. Бірақ барий карбонаты әдісімен алынған натрий хлор тұзы тазалығының жоғарылығымен ерекшеленеді. Сондықтан медицинада, өндірісте, аса таза тұздарды қажет ететін салаларда қолданылатын жоғары тазалықта тұз алу үшін барий карбонаты пайдаланылды. Тұзды тазалау үшін оның қаныққан ерітіндісі дайындалды. Қаныққан ерітінді вакуум – сүзгіні пайдаланып механикалық қоспадан сүзілді. Сүзілген тұздың ерітіндісін үш мойынды колбаға ауыстырып, термостатқа орналастырады. Термостатта ерітіндіні үздіксіз араластыру арқылы зерттеу жұмысында тұздықты тазалаудың оптималды температура және уақыт мәндері қарастырылды. Тәжірибеде 70-110°C аралығындағы оңтайлы температура мен 15-40 мин тиімді уақыт параметрлері қарастырылды. Ең жоғары натрий хлоридінің тазалану дәрежесін көрсеткен уақыт пен температура шамасы тиімді параметр ретінде таңдалынды. Таңдалынған параметр бойынша бірнеше тәжірибе қойылып, дайын өнімнің құрамына талдау жасалынды. Зерттеу нәтижесі бойынша тұздың құрамында тек Na^+ мен Cl^- иондарынан тұратындығына көз жеткізілді. Таңдалынған параметрлер бойынша BaCO_3 – пен тазаланған тұздықтың тазалану дәрежесі – 99,9% дейін жететіндігі анықталды.

Түйін сөздер: натрий хлориді, тұздық, ас тұзы, тұздарды тазалау, кристаллизация.

А. Кадырбаева, Д. Уразкелдиева, Р. Танирбергенов, Г. Шаймерденова*

Южно-Казахстанский университет имени М. Ауезова, Шымкент, Казахстан.
E-mail: danel01kz@gmail.com

ОЧИСТКА ТЕХНИЧЕСКОГО ХЛОРИДА НАТРИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ТАСТЫ ТҮЗ» РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Аннотация. Казахстан является одной из самых богатых стран Центральной Азии по запасам природных солей натрия. Одним из важнейших вопросов на сегодняшний день является очистка солей хлорида натрия от примесей для промышленного, медицинского и бытового применения. Объектом исследования являлось месторождение каменной соли «Тасты туз». После определения химического состава соли готовили насыщенный раствор и отделяли его от механических примесей фильтрованием. Для очистки насыщенного раствора (рассола) был выбран барий-карбонатный метод. Выбранный способ является более дорогим и менее растворимым, чем известковый, известково-содовый, известково-сульфатный способы. Однако хлорид натрия, полученный методом карбоната бария, отличается высокой чистотой. Поэтому карбонат бария использовали для получения соли высокой чистоты, которая используется в медицине, промышленности и в отраслях, требующих очень чистых солей. Для очистки готовили насыщенный раствор соли. Насыщенный раствор отфильтровывали от механической смеси с помощью вакуум-фильтра. Отфильтрованный солевой раствор перелили в трехгорлую колбу и поместили в термостат. Оптимальные параметры температуры и времени для очистки рассола определили при непрерывном перемешивании раствора в термостате. На практике проводились исследования при интервалах температуры от 70 до 110°C и времени 15-40 мин. В качестве оптимальных параметров были выбраны время и температура, при которых степень очистки хлорида натрия показал наивысший результат. Было проведено несколько экспериментов с выбранным параметром и проанализирован состав готового продукта. По результатам исследования соль содержит только ионы Na^+ и Cl^- . По выбранным параметрам степень очистки рассола с BaCO_3 составляет до 99,9%.

Ключевые слова: хлорид натрия, рассолы, поваренная соль, очистка соли, кристаллизация.

Introduction. World salt production exceeds 240 million tons per year and more than 60% of the total salt produced is used in industry, the main consumers of which are the chlorine-alkaline and special chemical industries (Xingguo Luo, et al, 2020; A Khalil, et al, 2022;). Sun-evaporated salt has been found to contain important impurities such as calcium, magnesium, sulfate, bromide, iodide and other trace elements (F. Penha, et al, 2020). The presence of such impurities may require further purification of the accumulated salt to make it suitable for actual final use (Y. Shen, K et al, 2020). These industries prefer high-quality industrial salt with established restrictions on calcium,

magnesium, sulfate, bromide, iodide and other trace elements, as the use of such salt reduces the cost of salt treatment and wastewater treatment. Sun salt is made from sea water, ground salt, lake salt and a solution for mountain salt. In fact, saline rocks come from the sea (X. Zhang et al, 2014; Z. Ren, 2021). All of these sources are a multi-component saline system and are a storehouse of chemicals that contain more than 73 elements when dissolved in seawater. Therefore, it is important to obtain any of these salts in pure form from these sources (Jingxin Shi et al, 2020; Z. Liu et al, 2021).

Materials and methods. High-purity sodium chloride is widely used in medicine in the production of saline solutions, as well as as an adjuvant in the preparation of various drugs. Technical sodium chloride usually contains K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , CO_3^{+2} , SO_4^{-2} and others. At present, much attention is paid to the development of methods for their purification of table salt for use in chemical, food and pharmaceutical industries. To purify the salt, 500 ml of its saturated solution was prepared (Kadirbayeva A. A, et al, 2017). The saturated solution is filtered from a mechanical mixture using a vacuum filter. The filtered salt solution was transfer to a three-necked flask and place in a thermostat. Brings the temperature in the thermostat to 90 - 100°C. Then the pre-calculated $BaCO_3$ salt is added and stirred for 25-30 minutes. At the end of the mixing time, the precipitate is filtered through a vacuum filter. The filtered solution was evaporated at a temperature of 100 - 108°C to a volume of ½. The resulting crystal is filtered through a Buchner seed in a vacuum filter (Kucherov M, 2000). The salt crystals are dried in a drying oven at 100-105°C for 25-30 minutes, weighed and chemically analyzed. The mother solution is then re-evaporated to volume ½, the formed NaCl crystals are dried, weighed and chemically analyzed. The formed carbonates Ca, Mg were determined by chemical analysis. Flame photometry, atomic absorption, Folgard method, complexometric methods and volumetric methods were used to determine the chemical composition of sodium chloride.

Results. The chemical analysis of the chemical composition of sodium salt from the “Tasty tuz” deposit was carried out. The results of chemical and microscopic analysis are given in Table 1 and Figure 1-2. Sodium chloride was found to be rich in Ca^{+2} , Mg^{+2} , SO_4^{-2} ions.

Table 1 - Chemical composition of table salt from Tasty tuz field (№ 1)

№	Na	Cl	Al_2O_3	SiO_2	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$CaSO_4$
Sample 1	37.04	57.26	0.85	0.75	0.75	0.75	0.63
Sample 2	34.87	54.70	1.34	1.47	1.425	1.554	1.53

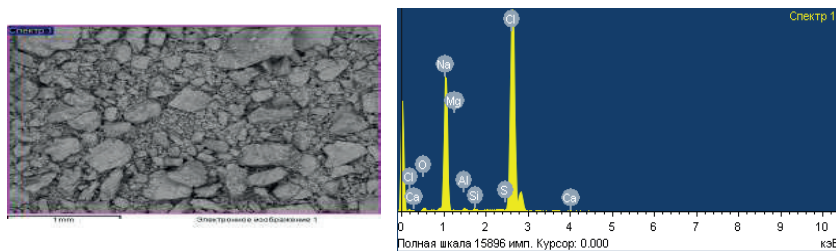


Figure 1 - Microstructure of the Tasty tuz field obtained by 40 times increase of table salt (sample 1)

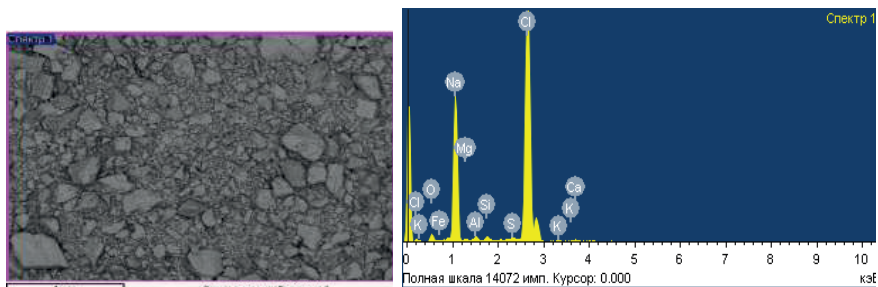


Figure 2 - Microstructure of the Tastytuz field obtained by 40 times increase of table salt (sample 2)

Once the salt content was fully determined, a saturated solution was prepared and separated from the mechanical impurities by filtration. The resulting brine was chemically analyzed. Its results are given in Table 2.

Table 2. Chemical composition of salt after purification from mechanical impurities, %

№	Chemical composition, %				
	CaO	MgO	SO ₄ ²⁻	Cl	Na
Sample 1	0,9	0,54	1,38	54,92	36,90
Sample 2	1,64	0,8	2,85	53,24	36,57

Barium carbonate was used to obtain a highly purified brine from mechanical impurities.

The results of the study can be seen in Tables 3-4 and Figure 3-4 below.

Table 3 - The effect of temperature on the degree of purification of salt

№	Temperature, °C	The composition of salt before cleaning, % (120 g)			The composition of salt after cleaning, % (108 g)			Degree of purification		
		CaO	MgO	SO ₄ ²⁻	CaO	MgO	SO ₄ ²⁻	CaO	MgO	SO ₄ ²⁻
1.	70	0.9	0.54	1.38	0.194	0.105	0.22	80.6	82.5	85.6
2.	80	0.9	0.54	1.38	0.137	0.07	0.15	86.3	88.3	89.7
3.	90	0.9	0.54	1.38	0.005	0.0018	0.006	99.5	99.7	99.6
4.	100	0.9	0.54	1.38	-	-	-	99.9	99.9	99.9
5.	110	0.9	0.54	1.38	-	-	-	99.9	99.9	99.9

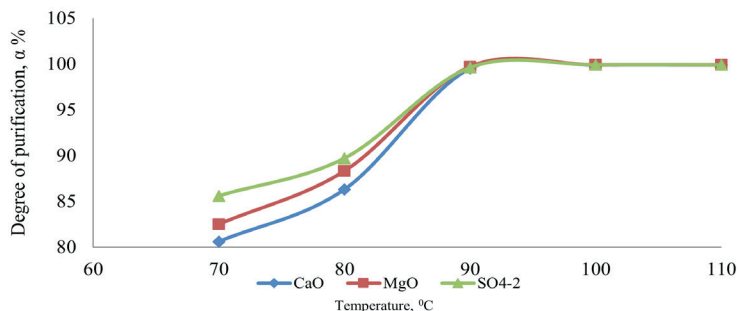


Figure 3. Temperature dependence of the degree of purification of salt

Table 4-Changes in salt composition depending on time

№	Time, min τ	The composition of salt before cleaning			The composition of salt after cleaning			Degree of purification		
		CaO	MgO	SO ₄ ⁻²	CaO	MgO	SO ₄ ⁻²	CaO	MgO	SO ₄ ⁻²
1.	15	0.9	0.54	1.38	0.008	0.0042	0.0012	99.2	99.3	99.2
2.	20	0.9	0.54	1.38	0.007	0.003	0.007	99.3	99.5	99.5
3.	25	0.9	0.54	1.38	-	-	-	99.8	99.8	99.7
4.	30	0.9	0.54	1.38	-	-	-	99.9	99.9	99.9
5.	40	0.9	0.54	1.38	-	-	-	99.9	99.9	99.9

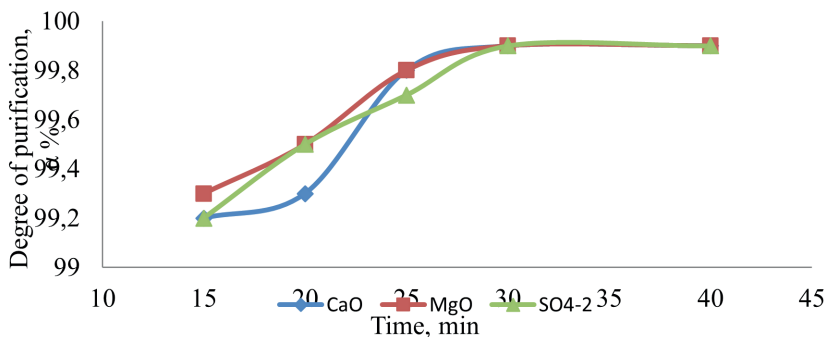


Figure 4. Changes in the degree of purification of table salt depending on the time

The results of chemical and microscopic analysis of purified sodium chloride are shown in tables 5-6 and figures 5-6.

Table 5 - Composition of refined table salt of the Tastytuz field (sample 1)

№	Element	Mass %	Atom, %
1	Na	36.87	47.39
2	Cl	63.13	52.61

Table 6 - Composition of refined table salt of the Tastytuz field (sample 2)

№	Element	Mass %	Atom, %
1	Na	37.42	47.98
2	Cl	62.58	52.02

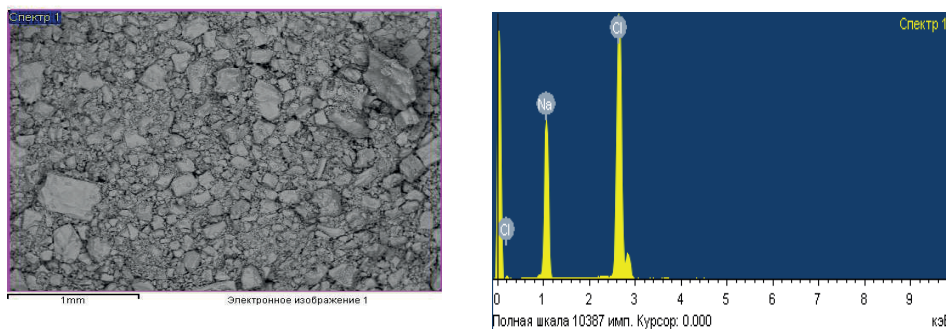


Figure 5 - Results of microscopic analysis of refined table salt of the Tastytuz deposit (sample 1)

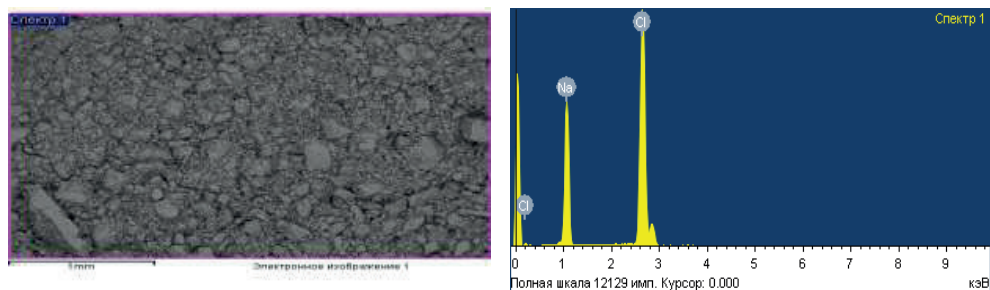


Figure 6 - Results of microscopic analysis of refined table salt of the Tastytuz deposit (sample 2)

Discussion. The barium-carbonate method was selected to purify the saturated solution (brine). It is more expensive than lime, lime - soda, lime - sulfate methods and its solubility is low (Myerson, et al, 2019). But sodium chloride is not only used in food. It is widely used in medicine, in the production of other sodium salts. Therefore, its purity must be very high (Farah Mohammedsmaeili et al, 2010). Therefore, barium carbonate was used to obtain high purity salt. The solubility of barium carbonate is very low, but when placed in a brine boiling at 90 - 100°C, it is possible to observe the release of CO₂ gas. Therefore, after the release of CO₂ gas from barium carbonate, Ca and Mg ions in the salt precipitate in the form of calcium and magnesium carbonates, and SO₄²⁻ precipitates in the form of barium sulfate, reacting with the released barium ion (Philipp Nguyen et al, 2016; H. Dahmardeh et al, 2019).

The studies were conducted depending on the temperature of 70-110°C and time of 15-40 [9,16].

As the temperature rises, the degree of purification of the brine increases, ie at 70°C the degree of purification from Ca⁺² ions is 80.6%, at 100°C it reaches 99.9%. It can also be seen that the degree of purification from Mg⁺² ions is 82.5% at 70°C, equal to 99.9% at 100°C, respectively, the sulfate ion increased from 85.6% to 99.9%. Further increase in temperature does not affect the degree of purification.

The change in time also affects the degree of purification. In 15 minutes the degree of purification from Ca⁺² ions was 99.2%, in 30 minutes it increased to 99.9%. The degree of purification from Mg⁺² and SO₄²⁻ ions, respectively, ranges from 99.2 to 99.3% to 99.89 to 99.9%. Further increase in time does not affect the purification of the brine. Therefore, the optimal setting for cleaning the brine is 90 - 100°C, 25 - 30 minutes. Several experiments were performed on the selected parameter and the composition of the finished product was analyzed. According to the results of the study, the salt contains only Na⁺ and Cl⁻ ions. In conclusion, the optimal parameters for cleaning the brine with BaCO₃ are 90 - 100°C, 25 - 30 min. The degree of purification is 99.9%.

Conclusion. Chemical analysis of the chemical composition of sodium salt extracted from the rock salt field was carried out. For cleaning the saturated solution (brine), a barium – carbonate method was selected. Although cleaning with barium carbonate is more expensive than other methods, the purity allows you to get a very high salt. As a result of the experiment, it was found that the optimal parameters for cleaning brine with BaCO₃ are 90 – 100°C, 25 – 30 min. In the selected parameters, the degree of purification was obtained – 99.9% sodium chloride.

Information about the authors:

Almagul Kadirbayeva – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan, E-mail: diac_2003@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2057-8101>;

Dilbar Urazkeldiyeva – PhD doctoral student, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan, E-mail: urazkeldieva.97@list.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8685-7125>;

Rollan Tanirbergenov – Master student, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan, E-mail: rollan1991.26@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-1872-8732>;

Guldana Shaimerdenova – PhD doctoral student, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan, E-mail: danel01kz@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-8685-7125>.

REFERENCES

Xingguo Luo, Xingbin Li, Chang Wei, Zhigan Deng, Ye Liu, Minting Li, Sanqiang Zheng, Xing Huang, Recovery of NaCl and Na₂SO₄ from high salinity brine by purification and evaporation // *Desalination*, Volume 530, 2022: 115631. DOI: 10.1016/j.desal.2022.115631.

A Khalil, S. Mohammed, R. Hashaikeh, N. Hilal. Lithium recovery from brine: Recent developments and challenges // *Desalination*, Volume 528, 2022: 115611. DOI: 10.1016/j.desal.2022.115611.

F. Penha, G. Zago, M. Seckler, Strategies to control product characteristics in simultaneous crystallization of NaCl and KCl from aqueous solution: seeding with NaCl and KCl // *CrystEngComm* 22 (2020): 7950. DOI: 10.1039/D0CE01011A.

Y. Shen, K. Linnow, M. Steiger, Crystallization behavior and damage potential of Na₂SO₄–NaCl mixtures in porous building materials // *Cryst. Growth Des.* 20 (9) (2020):5974–5985pp. DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00671.

X. Zhang, Y. Ren, L. Ping, H. Ma, C. Liu, Y. Wang, L. Kong, W. Shen, Solid-liquid equilibrium for the ternary systems (Na₂SO₄ + NaH₂PO₄ + H₂O) and (Na₂SO₄ + NaCl + H₂O) at 313.15 K and atmospheric pressure // *J. Chem. Eng. Data* 59 (12) (2014): 3969–3974 pp. DOI: 10.1021/je500854m.

Z. Ren, X. Wei, R. Li, W. Wang, Y. Wang, Z. Zhou, Highly selective extraction of lithium ions from salt lake brines with sodium tetraphenylborate as co-extractant // *Separation and Purification Technology*, Volume 269, 2021, 118756. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118756.

Jingxin Shi, Wenping Huang, Hongjun Han, Chunyan Xu, Review on treatment technology of salt wastewater in coal chemical industry of China // *Desalination*, Volume 493, 2020, 114640. DOI: 10.1016/j.desal.2020.114640.

Z. Liu, M. Haddad, S. Sauvé, B. Barbeau, Alleviating the burden of ion exchange brine in water treatment: From operational strategies to brine management // *Water Research*, Volume 205, 2021, 117728. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117728.

Kadirbayeva A.A., Kaldybayeva G., Iskakova T., Raiymbekov E.B. Study of the composition of table salt and its purification [in Kazakh: As tuzynyng kuramyn zhane ony tazalady zertteu] // *Bulletin Of KazNTU №3* (121), May, 2017: 605-609 pp. (in Kaz).

Kucherov M. Povarenaya sol I yeyo tekhnicheskoe ispolzovanie [in Russian Table salt and its technical use:] *Chemtheoret*, 2000. (in Russ).

Myerson A., Erdemir D. & Lee A. (Eds.). (2019). *Handbook of Industrial Crystallization* (3rd ed.) // Cambridge: Cambridge University Press. 2019. DOI:10.1017/9781139026949.

Farah Mohammadesmacili*, Mostafa Kabiri Badr, Morteza Abbaszadegan, Peter Fox Byproduct Recovery from Reclaimed Water Reverse Osmosis Concentrate Using Lime and Soda-Ash Treatment // *Water Environment Research*, Volume 82, Number 4, 2010, 342-350pp. DOI: 10.2175/106143009X12487095236919.

Philipp Nguyen, Robert Tenno, Robust control for a multi-stage evaporation plant in the presence of uncertainties // *IFAC-PapersOnLine*, Volume 49, Issue 7, 2016, 254-259 pp. DOI: 10.1016/j.ifacol.2016.07.270.

H. Dahmardeh, H.A. Akhlaghi Amiri, S.M. Nowee, Evaluation of mechanical vapor recompression crystallization process for treatment of high salinity wastewater // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, Volume 145, 2019, 107682. DOI: 10.1016/j.ccep.2019.107682.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

<https://doi.org/10.32014/2518-1491.137>

Volume 4, Number 453 (2022) 88-95

УДК 574/577; 504.73.05

Ж.Н. Курганбеков^{1*}, А.А. Утебаев¹, Р.С. Мухамедов²

¹Южно – Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан;

²Институт генетики и экспериментальной биологии растений,

Ташкент, Узбекистан.

E-mail: jako_1590@bk.ru

**НАКОПЛЕНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В
СИСТЕМЕ «ПОЧВА-РАСТЕНИЕ»**

Аннотация. Исследовано количественное содержание восьми тяжелых металлов в составе почвы, на растениях и плодах томатов. Объектом исследования являлись тепличные томаты и почва, где возделывается культура. В пробах почвы и культуры определяли пять тяжелых металлов – Pb, Cu, Zn, Cr, Cd. По полученным данным в исследуемой почве было выявлено высокое содержание свинца, меди и кадмия. Вместе с тем концентрация этих же металлов была превышена на растениях и плодах томатов. Так, наибольший вклад в загрязнения растений томатов вносит цинк и свинец – 12,4 и 8 мг/кг, соответственно. Концентрация меди и хрома составило 1,3 и 0,3 мг/кг, соответственно, кадмия – 0,56. Концентрация свинца превышена и на плодах томатов – 0,6 мг/кг при ПДК 0,5 и кадмия в 8 раз – 0,26 мг/кг при ПДК – 0,03 на овощных культурах. Также анализы показали, что и концентрация цинка превышена в 7 раз, концентрация меди в 6 раз.

Также нами была рассчитана биоаккумуляция (коэффициент биологического накопления) как отношение среднего содержания тяжелых металлов на растениях и плодах томатов к их среднему содержанию в почвах. По проведенным анализам было выявлено, что наибольшее накопление меди и цинка отмечено на растениях, а кадмия плодах томатов. Для каждого из элементов коэффициента биологического накопления на исследуемой территории в порядке уменьшения образует следующие ряды: Томаты Cd > Cu > Zn > Pb; Растения Cu > Zn > Pb > Cr > Cd.

Ключевые слова: тяжелые металлы, экология, почва, загрязнение, растения.

Ж.Н. Қорғанбеков^{1*}, А.А. Өтебаев¹, Р.М. Мухамедов²

¹М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті;

²Өсімдіктер генетикасы және эксперименттік биология институты,
Ташкент, Өзбекстан.

E-mail: jako_1590@bk.ru

«ТОПЫРАҚ-ӨСІМДІК» ЖҮЙЕСІНДЕ АУЫР МЕТАЛДАРДЫҢ ЖИНАЛУЫ ЖӘНЕ ТАРАЛУЫ

Аннотация. Топырақ құрамындағы, өсімдіктер мен қызанақ жемістеріндегі сегіз ауыр металдардың сандық құрамы зерттелді. Зерттеу нысаны жылыжай қызанақтары мен дақыл өсірілген топырақ болды. Топырақ пен дақыл сынамаларында бес ауыр металл анықталды – Pb, Cu, Zn, Cr, Cd. Алынған мәліметтер бойынша, зерттелген топырақта қорғасын, мыс және кадмийдің жоғары мөлшері анықталды. Сонымен қатар, қызанақ өсімдіктері мен жемістерінде осы металдардың концентрациясы асып кетті. Сонымен, мырыш пен қорғасын қызанақ өсімдіктерінің ластануына үлкен үлес қосады – 12,4 және 8 мг/кг, сәйкесінше. Мыс пен хромның концентрациясы 1,3 және 0,3 мг/кг құрады, сәйкесінше, кадмий – 0,56. Қызанақ жемістерінде қорғасын концентрациясы 0,5 ШЖК кезінде 0,6 мг/кг және кадмий 8 есе – 0,26 мг/кг көкөніс дақылдарында ШЖК – 0,03 кезінде асты. Сондай-ақ, талдаулар мырыштың концентрациясы 7 есе, мыс концентрациясы 6 есе артқанын көрсетті.

Сонымен қатар, өсімдіктер мен қызанақ жемістеріндегі ауыр металдардың орташа құрамының топырақтағы орташа құрамына қатынасы ретінде биоаккумуляцияны (биологиялық жинақтау коэффициенті) есептелді.

Талдау бойынша мыс пен мырыштың ең көп жинақталуы өсімдіктерде, ал кадмий қызанақ жемістерінде кездесетіні анықталды. Зерттелетін аумақта биологиялық жинақтау коэффициентінің әрбір элементі үшін азаю тәртібімен мынадай қатарларды құрайды: Cd > Си > Zn > Pb қызанақ жемісінде; Си > Zn > Pb > Cr > Cd қызанақ өсімдіктерінде.

Түйін сөздер: ауыр металдар, экология, топырақ, ластану, өсімдіктер.

ZH.N. Kurganbekov^{1*}, A.A. Utebaev¹, R.S. Muhamedov²

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

²Institute of genetics and plant experimental biology, Tashkent, Uzbekistan.

E-mail: jako_1590@bk.ru

ACCUMULATION AND DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN THE SOIL-PLANT SYSTEM

Abstract. The quantitative content of eight heavy metals in the soil composition, on plants and tomato fruits was studied. The object of the study was greenhouse tomatoes

and the soil where the culture is cultivated. Five heavy metals, Pb, Cu, Zn, Cr, Cd, were determined in soil and culture samples. According to the obtained data, a high content of lead, copper and cadmium was detected in the studied soil. At the same time, the concentration of the same metals was exceeded on plants and fruits of tomatoes. Thus, the greatest contribution to the pollution of tomato plants is made by zinc and lead - 12.4 and 8 mg/kg, respectively. The concentration of copper and chromium was 1.3 and 0.3 mg/kg, respectively, cadmium - 0.56. The concentration of lead is exceeded and on tomato fruits - 0.6 mg/kg at the maximum permissible concentration of 0.5 and cadmium 8 times - 0.26 mg/kg at the maximum permissible concentration - 0.03 on vegetable crops. Also, analyzes showed that the zinc concentration was 7 times higher, the copper concentration was 6 times higher.

We also calculated bioaccumulation (biological accumulation coefficient) as the ratio of the average content of heavy metals on plants and tomato fruits to their average content in soils. According to the analyses, it was found that the largest accumulation of copper and zinc was noted on plants, and cadmium in tomato fruits. For each of the elements of the biological accumulation coefficient in the studied area, in decreasing order, it forms the following rows: Tomatoes Cd > Cu > Zn > Pb; Plants Cu > Zn > Pb > Cr > Cd.

Key words: heavy metals, ecology, soil, pollution, plants.

Введение. Резкое ухудшение экологической ситуации практически во всех регионах мира, связанное с антропогенной деятельностью человека, повлияло на качественный состав потребляемой пищи. Известно, что от 60 до 80% потенциально вредных химических веществ поступает в организм человека с продуктами питания. Химические и биологические вещества попадают и накапливаются в пищевых продуктах по ходу как биологической цепи, обеспечивающей обмен веществ между живыми организмами, с одной стороны, и воздухом, водой и почвой – с другой, так и пищевой цепи, включающей все этапы сельскохозяйственного и промышленного производства (Лицуков, 2015).

В связи бурным развитием промышленности, энергетики и транспортных коммуникаций, интенсивной разработки полезных ископаемых, активной химизации сельского хозяйства происходит резкий рост уровня загрязнения природной среды и в первую очередь почв и растений. В последние десятилетия среди наиболее опасных загрязнителей всё чаще называют тяжёлые металлы. Их миграция и перераспределение в компонентах экосистем зависят как от целого комплекса природных факторов, так и от интенсивности и характера техногенеза (Толкач, 2015). Тяжёлые металлы техногенной природы попадают на поверхность почв, и дальнейшая их судьба зависит от её химических и физических свойств. Из почвы они усваиваются растениями, которые затем попадают в пищу.

Установлено, что распределение тяжёлых металлов в техногенно измененных почвах не подчиняется занимают второе место по степени опасности, уступая пестицидам и значительно опережая такие широко известные загрязнители, как двуокись углерода и серы. В перспективе они могут стать более опасными,

чем отходы атомных электростанций и твердые отходы. Загрязнение металлами связано с их широким использованием в промышленном производстве. Почва является основной средой, в которую попадают тяжелые металлы, в том числе из атмосферы и водной среды. Она же служит источником вторичного загрязнения приземного воздуха и вод, попадающих из нее в Мировой океан.

Основными источниками загрязнения почвенного покрова на территории Казахстана тяжелыми металлами являются предприятия черной и цветной металлургии, горнодобывающей и перерабатывающей промышленности, тепловые электростанции, транспорт и др. В связи с этим, загрязнение техногенно-нарушенных почв тяжелыми металлами, особенно в больших городах и промышленных центрах, стало одной из актуальных экологических проблем в республике. В промышленных регионах страны распространены значительные очаги антропогенных нарушений и загрязнения почвенного покрова.

Цель работы – изучить процессы накопления и распределения тяжелых металлов в системе «почва-растение» на примере томатов.

Материалы и методы. Материалы для исследования были отобраны в ходе полевых исследований на территориях одного из тепличного комплекса г.Шымкент.

Объектом исследования являлись почва и томаты. Для анализа отбирали зеленую массу, включающую все органы растений. Это позволяет получить более эффективную характеристику, т. к. распределение металлов по органам растений неравномерно. Для отбора проб почвы были заложены ключевые участки, где пробы почв были отобраны методом конверта на глубину корнеобитаемого слоя до 25-30 см. Лабораторный анализ проб по определению тяжелых металлов проводили на базе лаборатории кафедры «экология» Южно-Казахстанского университета им. М. Ауезова.

Содержание тяжелых металлов в образцах почвы, растениях и томатах определялось атомно-абсорбционным методом. В пробах определяли содержание пяти тяжелых металлов различного класса опасности: I-го класса опасности (Pb, Zn, Cd) и II-го класса опасности (Cu, Cr).

Расчет биоаккумуляции (коэффициент биологического накопления) как отношение среднего содержания тяжелых металлов в растениях и на томатах к их среднему содержанию в почвах был произведен по следующей формуле:

$$K_c = \frac{C_t}{C_{cp}}$$

где K_c – коэффициент биологического накопления;

C_t – содержание металла в растении, мг/кг;

C_{cp} – содержание металла в почвенном покрове, мг/кг.

Результаты и обсуждение. Объектом исследования являлись тепличные томаты и почва, где возделывается культура.

Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов в почве и на овощах (Нормативы ПДК РК, 2004) представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Предельно-допустимая концентрация тяжелых металлов в составе почвы и овощах

Элемент	Класс опасности	ПДК	
		почва	овощи
Pb (свинец)	1	32	0,5
Cu (медь)	2	3	0,045
Zn (цинк)	1	23	0,45
Cr (хром)	2	6,0	0,2
Cd (кадмий)	1	0,5-2,0	0,03

В пробах определяли пять тяжелых металлов – Pb, Cu, Zn, Cr, Cd. Результаты анализов представлены на рисунках 1–3.

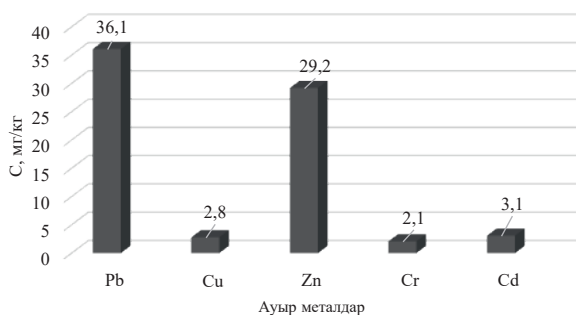


Рисунок 1 – Содержание тяжелых металлов в почве

По содержанию тяжелых металлов в почве можно разделить на 2 группы – повышенной концентрации – Pb (36,1 мг/кг), Zn (29,2), Cd (3,1) при предельно допустимой норме 32, 23 и 0,5-2,0 мг/кг, соответственно и низкой – Cu (2,8), Cr (2,1).

Известно, что свинец и кадмий относятся к одним из тех металлов, которые проявляют сильно выраженные токсикологические свойства даже при самых низких концентрациях и не выполняют какой-либо полезной функции. Они не являются ни жизненно необходимыми, ни благотворными, но даже в малых дозах приводят к нарушению нормальных метаболических функций организма (Конотопчик, 2013).

Наши анализы показали, что уровень концентрации цинка, меди и кадмия превышены (рисунок 3).

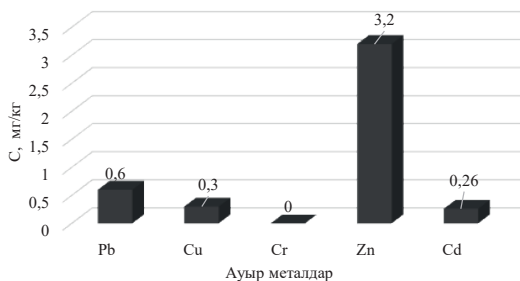


Рисунок 3 – Содержание тяжелых металлов на плодах томатов

На рисунке 3 видно, что концентрация свинца превышена и на плодах томатов – 0,6 мг/кг при ПДК 0,5 и кадмия в 8 раз – 0,26 мг/кг при ПДК – 0,03 на овощных культурах. Также анализы показали, что и концентрация цинка превышена в 7 раз, концентрация меди – в 6 раз. Хрома обнаружено не было.

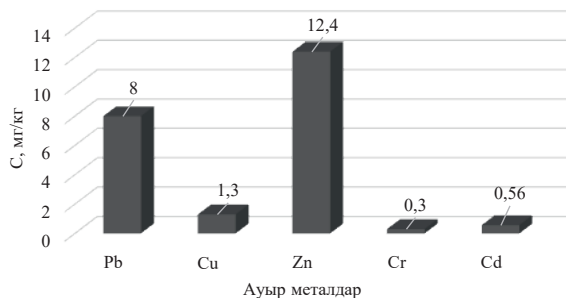


Рисунок 2 – Содержание тяжелых металлов на растениях томатов

Анализ выявления тяжелыми металлами показал, что наибольший вклад в загрязнения растений вносит цинк и свинец – 12,4 и 8 мг/кг, соответственно (рисунок 2).

Концентрация меди и хрома составило 1,3 и 0,3 мг/кг, соответственно. Кадмия – 0,56.

Нами также была рассчитана биоаккумуляция (коэффициент биологического накопления) как отношение среднего содержания тяжелых металлов в растениях и на томатах к их среднему содержанию в почвах.

Результаты расчета коэффициентов биологического накопления по средним величинам содержания металлов в растениях и плодах томатов приведены на рисунке 4.

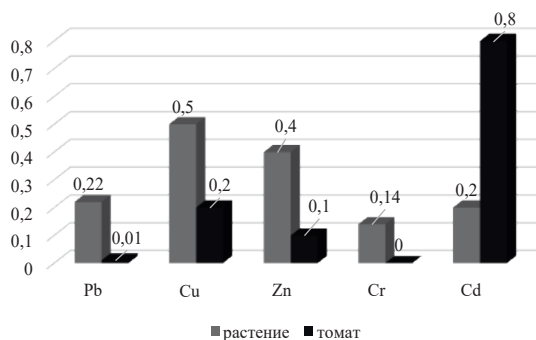


Рисунок 4 – Среднее значение коэффициента биологического накопления в растениях и плодах томатов

По определению В.В. Добровольского (Добровольский, 1998), а также согласно шкалы И.А. Авессаламова (Авессаламов, 1987), если $10 > K_c \geq 1$, то происходит накопление металлов в растениях и, следовательно, их загрязнение. Как следует

из данных представленных на рисунке 4, наибольшее накопление меди и цинка отмечено на растениях, а кадмия – плодах томатов. Для каждого из элементов коэффициента биологического накопления на исследуемой территории в порядке уменьшения образует следующие ряды:

Томаты $Cd > Cu > Zn > Pb$;

Растения $Cu > Zn > Pb > Cr > Cd$

Заключение. Таким образом, полученные данные по оценке степени поглощения тяжелых металлов плодами томатов и растений из почв, свидетельствуют о том, что исследуемая территория загрязнена и концентрация некоторых элементов превышает предельно допустимую концентрацию, что неприемлемо для томатов и других овощей, которые в основном мы употребляем в пищу в свежем виде.

Нами установлено, что наибольший вклад в загрязнения растений вносит цинк и свинец – 12,4 и 8 мг/кг, соответственно. Концентрация меди и хрома составило 1,3 и 0,3 мг/кг, соответственно. Кадмия – 0,56.

Сброс тяжелых металлов в листья, стебли и оболочку семян томатов в процессе их мелиорации носит накопительный характер, освобождая металлы от накопления их в плодах и ядрах семян. Тем самым самоорганизующая система растений не загрязняет семена томатов.

Проведенное исследование предполагает необходимость проверки механизма и времени включения самоорганизующей системы на борьбу с накоплением тяжелых металлов выше уровня их содержания в составе подвижных водорастворимых соединений в почве. Предполагается, что одним из ведущих механизмов такой реакции является процесс постепенного изменения pH в составе стеблей томата.

Конфликт интересов. Все авторы прочитали и ознакомлены с содержанием статьи и не имеют конфликта интересов.

Information about the authors:

Kurganbekov Zhangel'di Nurumbetovich – Master, doctoral student of the Department of Ecology, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan. e-mail: jako_1590@bk.ru; <https://orcid.org/0000-0002-3647-7121>;

Utabayev Aspondiyar Abdrazahovich – Candidate of Technical Sciences, associate professor of the Department of Ecology, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan. e-mail: asmat.63@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-1572-8315>;

Muhammedov Rustam Sultanovich – Doctor of Medical Sciences, Professor Institute of genetics and plant experimental biology, Tashkent, Uzbekistan e-mail: info@hayot-tech.uz. <https://orcid.org/0000-0002-0190-5106>.

ЛИТЕРАТУРА

Авессаламов И.А. Геохимические показатели при изучении ландшафтов / И.А. Авессаламов. – М., 1987. – 108 с.

Добровольский В.В. Основы биогеохимии: учеб. пособие / В.В. Добровольский. – М., 1998. – 413 с.

Конотопчик Е.Е. Тяжелые металлы в пищевой продукции, реализуемой на территории Хабаровского края // «Ученые заметки ТОГУ» Том 4, № 2, 2013. – С.50-56.

Лицуков С.Д., Кузнецова Л.Н., Ширяев А.В. Влияние средств химизации на накопление свинца и цинка растениями овощных культур на черноземе типичном // Вестник ОрелГАУ, 4(55). – Август, 2015. – С. 86-92.

Лицуков С.Д., Акинчин А.В. Транслокация тяжелых металлов в системе почва- растение. – Белгород: Изд-во БелГСХА, 2013. – 201 с.

Lindebner L. Schwermetalle - Weiser fir die Immissionsbelastung von Wildern // Osterr. Fortztg. 1989. B.100. 3. S.41-42.

Толкач Г.В. Содержание химических элементов в почвах на территории фермерских (крестьянских) хозяйств Брестского района / Г.В. Толкач, С.С. Позняк // Экологический вестник, 2015. – №3(33). – С. 79–88.

Нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ, вредных организмов и других биологических веществ, загрязняющих почву, утвержденные совместным приказом Министерства здравоохранения Республики Казахстан от 30 января 2004 г. N99 и Министерства охраны окружающей среды Республики Казахстан от 27 января 2004 г. Астана. 2004. No 21-П.

REFERENCES

Avessalamov I.A. (1987) Geochemical indicators in the study of landscapes. – Moscow. – 108 p. (in Russ).

Dobrovolsky V.V. (1998) Fundamentals of biogeochemistry: textbook. allowance. – Moscow. – 413 p. (in Russ).

Konotopchik E.E. (2013) Heavy metals in food products sold in the Khabarovsk Territory. Scientific notes of PNU, 4(2), – p. 50-56. (in Russ).

Litsukov S.D., Kuznetsova L.N., Shiryaev A.V. (2015) Influence of chemicals on the accumulation of lead and zinc by vegetable crops on typical chernozem. Vestnik OrelGAU, 4(55). p. 86-92. (in Russ).

Litsukov S.D., Akinchin A.V. (2013) Translocation of heavy metals in the soil-plant system. - Belgorod: Publishing House of BelGSHA. – 201 p. (in Russ).

Lindebner L. (1989) Schwermetalle - Weiser fir die Immissions belastung von Wildern. Osterr. Fortztg. B.100. 3. p.41-42. (in Eng).

Tolkach G.V. Poznyak S.S. (2015) The content of chemical elements in soils on the territory of farms (peasants) of the Brest region. Ecological Bulletin. 3(33). p.79-88. (in Russ).

Standards for maximum permissible concentrations of harmful substances, harmful organisms and other biological substances that pollute the soil, approved by the joint order of the Ministry of Health of the Republic of Kazakhstan dated January 30, 2004 No 99 and the Ministry of Environmental Protection of the Republic of Kazakhstan dated January 27, 2004 Astana. 2004. No 21-P. (in Russ).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

<https://doi.org/10.32014/2518-1491.138>

Volume 4, Number 453 (2022) 96-106

ӘОЖ: 637.12.639

ҒТАМАТ 65.63.03

**К.М. Маханбетова^{1*}, Э.К. Асембаева¹, Д.Е. Нурмуханбетова²,
Е.Ж. Габдуллина¹, М. Глиясқызы³**

¹Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Нархоз Университеті, Алматы, Қазақстан;

³Қазақ Ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: kamila.maxanbetova@mail.ru

ЕШКІ СҮТІ – БИОЛОГИЯЛЫҚ ТОЛЫҚҚҰНДЫ ШИКІЗАТ

Аннотация. Қазіргі уақытта сүт өнімдерін өндірудің ішкі нарығы қарқынды дамып келеді, ешкі фермаларының саны өсуде, ешкі сүтін өнеркәсіптік өңдеу ұйымдастырылуда. Бұрын ешкі шаруашылығы сүт өнеркәсібі үшін ерекше маңызды емес еді, өйткені ешкі шаруашылығымен негізінен жеке шаруа қожалықтары айналысты. Соңғы жылдары тұрғындардың ешкі сүтіне деген қызығушылығы айтарлықтай артты. Бұл негізінен ешкі сүтінің емдік қасиетіне байланысты, оны асқазан-ішек ауруларын, туберкулезді емдеуге, ағзадан ауыр металдарды шығаруға және сонымен қатар әлемдік тәжірибеде ешкі сүті балалар тағамын өндіру үшін қолданады. Осыған байланысты сүтқышқылды өнімдердің өндірісін кеңейту үшін ешкі сүтінің тағамдық және биологиялық құндылығының сапалық көрсеткіштеріне зерттеулер жүргізу өзекті болып табылады.

Бұл мақалада зерттеу нысаны ретінде Алатау бөктерінде яғни Алматы облысының Қарасай ауданының Шалқар ауылында орналасқан «Galamilk» фермасында өсіріліп жатқан Заанен тұқымды ешкілердің сүті алынды. Шикізаттың сапасын бағалау кезінде ешкі сүтінің физика-химиялық және биохимиялық көрсеткіштерін анықтаудың стандартты әдістері қолданылды, олар «МЕМСТ 32940-2014 Шикі ешкі сүті. Техникалық шарттар» және Кеден одағының КО ТР 033/2013 «Сүт және сүт өнімдері» техникалық регламентінде келтірілген. Зерттеу барысында ешкі сүті шикізатындағы аминқышқылдарының, маңызды минералды заттардың, дәрумендердің және май қышқылдарының құрамы анықталды. Алынған нәтижелер және оларды әдебиет деректерімен салыстырмалы талдау ешкі сүтінің пробиотикалық қасиеті бар сүтқышқылды өнімдер өндіруге арналған биологиялық теңдестірілген құнды шикізат екенін көрсетті.

Түйін сөздер: ешкі шаруашылығы, ешкі сүті, тағамдық құндылық, биологиялық құндылық, сүт құрамы, Заанен тұқымы.

**K.M. Makhanbetova^{1*}, E.K. Assembayeva¹, D.E. Nurmukhanbetova²,
E.Zh. Gabdullina¹, M. Iliyaskyzy³**

¹Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan;

²Narxoz University, Almaty, Kazakhstan;

³Kazakh National Women's Teacher Training University Almaty, Kazakhstan.

E-mail: kamila.maxanbetova@mail.ru

GOAT'S MILK – WHOLE BIOLOGICAL RAW MATERIAL

Abstract. Currently, the domestic dairy production market is rapidly developing, the number of goat farms is increasing, and industrial processing of goat milk is being organized. In the past, goat breeding did not have much importance for the dairy industry of Kazakhstan, mainly private farms were engaged in cattle breeding to meet the needs of a narrow circle of people. In recent years, people's interest in goat's milk has increased significantly. This is mainly due to the healing properties of goat's milk and its use in the treatment of gastrointestinal diseases, tuberculosis, the removal of heavy metals from the body, as well as in world practice, goat's milk is used for the production of baby food. In that respect, it is relevant to conduct research of the nutritional and biological value of goat's milk on the qualitative indicators in order to expand the production of fermented milk products.

In this article, the milk of the Zaanen goat breed of the Galamilk farm, located in the foothills of Alatau, in the village of Shalkar, Karasai district, Almaty region, was taken as an object of study. When assessing the quality of raw materials, we used standard methods for determining the physicochemical and biochemical parameters of goat's milk, laid down in the "GOST 32940-2014 Raw goat's milk. «Specifications and the Technical Regulations» of the Customs Union TR CU 033/2013 "Milk and dairy products". The content of amino acids, important mineral substances, vitamins and fatty acids in raw goat's milk was determined during the research. The obtained results and their comparative analysis with literature data showed that goat's milk is a biologically valuable raw material for the production of fermented milk products with probiotic properties.

Key words: goat breeding, goat milk, nutritional value, biological value, milk composition, Zaanen breed.

**К.М. Маханбетова^{1*}, Э.К. Асембаева¹, Д.Е. Нурмуханбетова²,
Е.Ж. Габдуллина¹, М. Илияскызы³**

¹Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан;

²Университет Нархоз, Алматы, Казахстан;

³Казахский национальный женский педагогический университет,
Алматы, Казахстан.

E-mail: kamila.maxanbetova@mail.ru

КОЗЬЕ МОЛОКО – ПОЛНОЦЕННОЕ БИОЛОГИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ

Аннотация. В настоящее время отечественный рынок производства молочной продукции стремительно развивается, увеличивается количество козоводческих ферм, организуется промышленная переработка козьего молока. В прошлом козоводство не имело особого значения для молочной промышленности Казахстана, в основном козоводством занимались частные фермерские хозяйства для удовлетворения потребностей узкого круга лиц. В последние годы интерес людей к козьему молоку значительно возрос. В основном это связано с целебными свойствами козьего молока и его применением при лечении желудочно-кишечных заболеваний, туберкулеза, выведении тяжелых металлов из организма, а также в мировой практике козье молоко используется для производства детского питания. В связи с этим актуальным является проведение исследований качественных показателей пищевой и биологической ценности козьего молока с целью расширения производства кисломолочных продуктов.

В данной статье в качестве объекта исследования было взято молоко Зааненской породы коз фермерского хозяйства «Galamilk», расположенного в предгорьях Алатау, в селе Шалкар Карасайского района Алматинской области. При оценке качества сырья использованы стандартные методы определения физико-химических и биохимических показателей козьего молока, заложенные в «ГОСТ 32940-2014 Молоко козье сырое. Технические условия» и Техническом регламенте Таможенного союза ТР ТС 033/2013 «Молоко и молочная продукция». В ходе исследований определены содержание аминокислот, важных минеральных веществ, витаминов и жирных кислот в сыром козьем молоке. Полученные результаты и их сравнительный анализ с литературными данными показали, что козье молоко является биологически полноценным сырьем для производства кисломолочных продуктов с пробиотическими свойствами.

Ключевые слова: козоводство, козье молоко, пищевая ценность, биологическая ценность, состав молока, Зааненская порода.

Кіріспе. Соңғы жылдары ешкі шаруашылығына және одан алынатын өнімдерге қызығушылық айтарлықтай артты. Дүниежүзілік сүтті тұтыну жағынан ешкі сүті сиыр сүтінен кейін екінші орында. Сонымен қатар, қалыпты өмір сүру үшін ешкі сиырға қарағанда 6 есе азықты аз қажет етеді, ал ол бір орташа

отбасының қажеттілігін қанағаттандыратындай сүт береді. Ешкі шаруашылығы Қазақстан республикасындағы дәстүрлі мал шаруашылығының бір саласы. Бұл саланың өркендеуі республикамызда тау қыратты (7,2 млн.га), тасты (18,2 млн. га) жайылымның болуы мен ешкі шаруашылығы өнімдерінің нарықта үлкен сұранысқа ие болуы (Sabdenov, et al., 2018).

Ешкі сүтін тұтыну сиыр сүтіне аллергиясы бар балаларды тамақтандыруда, бала емізетін аналарда және жалпы асқазан ауруын емдеуде маңызды (Karila, et al., 2013). Ешкі сүтінде балалардың өсуі мен дамуына қажетті көптеген қоректік заттар бар (Gaucheron, 2011). Ешкі сүтінің құндылығы оның адам денсаулығы үшін жоғары емдік құндылығына байланысты дүние жүзінде оны тұтыну өсті (Pal, 2014).

Ешкі сүті жоғары тағамдық құндылығымен, жеңіл сіңімділігімен және гипоаллергенділігімен ерекше тағам болып табылады (Feng, et al., 2019). Құрамы бойынша ол ақуыз, май және лактозаның концентрациясы бойынша сиыр сүтіне ұқсас, бірақ олардың сіңімділігі мен тағамдық құндылығына әсер ететін айырмашылықтары бар. Ешкі сүтінің аминқышқылдарының құрамы мен ақуыздың қайталама құрылымы арасындағы айырмашылықтар сиыр сүтімен салыстырғанда оның аллергиялық потенциалын төмендетуге көмектеседі (Clark, et al., 2016). Ешкі сүтінің май түйіршіктерінің диаметрі сиыр сүтінің май түйіршіктерінен кішірек (орта есеппен сәйкесінше 2,76 және 3,51 мкм) болып келеді. Осының арқасында липолитикалық ферменттер май түйіршіктеріне оңай қол жеткізе алады, сондықтан ешкі сүтінің майы жоғары сіңімділігімен сипатталады (Kucia, et al., 2013).

Ешкі сүті алмастырылмайтын амин қышқылдарына: валин, лейцин, изолейцин және цистин, гистидинге бай. Құрамында 67% қанықпаған май қышқылдары бар, олар адам ағзасының тіндерінде холестериннің түзілуіне кедергі жасайтын бірегей метаболикалық қабілетке ие. Ешкі сүті құрамында 40 мг фосфолипид бар. Лактозаның төмен мөлшері бұл өнімді лактозаның төзімсіздігіне шалдыққан адамдарға қолдануға мүмкіндік береді. Қандағы қанттың қалыпты деңгейін ұстап тұру үшін ешкі сүтінен дайындалған азық-түліктерді пайдалану 2-типті қант диабетімен, глюкозаға төзімсіздіктің бұзылуымен, семіздікпен және метаболикалық синдроммен ауыратын науқастарды тамақтандыруда тағайындалады. Бұл өнім ағзаны толыққанды ақуыздармен, майлармен, минералды заттармен және микроэлементтермен байытады, денсаулық пен ұзақ өмір сүруге көмектеседі (Temerbaeva, et al., 2020). Осыған байланысты ешкі сүтінің сапасы мен қауіпсіздігіне ерекше талаптар қойылады. Сүттің сапасы тұқымға, жасына, салмағына, азығына, лактация кезеңіне, маусымға, күтіміне және қоршаған ортаның температурасына байланысты өзгертін сүт құрамына байланысты (Park, et al., 2010).

Шикі сүт – сүт өнімдерін өндірудің негізгі шикізаты болып табылады. Бұл зерттеуде ешкі сүтінің құрамы зерттелді. Өнімнің тағамдық құндылығы сапаның маңызды көрсеткіштерінің бірі, ол ақуыздар, майлар, көмірсулар, дәрумендер, минералды заттар және өнімнің тағамдық құндылығын көрсететін шағын биологиялық белсенді заттардың құрамымен сипатталады (Tutelyan, et al., 2016).

Зерттеу жұмысының мақсаты: пробиотикалық қасиеттері бар сүтқышқылды өнімдер алу үшін қажетті ешкі сүті шикізатының тағамдық және биологиялық құндылығын сипаттайтын органолептикалық, физика-химиялық, биохимиялық көрсеткіштеріне талдау жүргізу.

Зерттеу нысаны мен әдістері. Зерттеу нысаны ретінде Алатау бөктерінде яғни Алматы облысының Қарасай ауданының Шалқар ауылында орналасқан «Galamilk» фермасының Заанен тұқымды ешкілердің сүт үлгілері алынды. «Galamilk» фермасын 2019 жылы дәрігерлер негізін қалаған. Ешкілер үнемі ветеринарлық-зоотехникалық бақылауда.

Ешкі сүтінің химиялық құрамы мен қасиеттері «МЕМСТ 32940-2014 Шикі ешкі сүті. Техникалық шарттар» және Кеден одағының КО ТР 033/2013 «Сүт және сүт өнімдері» техникалық регламенті бойынша бағаланды.

Зерттеу жұмыстарына талдаулар органолептикалық (GOST 32940-2014, 2019) физика-химиялық (GOST 3624-92, 2001; GOST 26781-85 2009; GOST R 54758-2011, 2012), биохимиялық көрсеткіштерді (GOST 5867-90, 2009; GOST 3626-73, 2008; GOST 25179-90, 2015; GOST 3624-92, 2001; GOST R 54760-2011, 2019) зерттеудің стандартты және жалпы қабылданған әдістерін қолдана отырып Алматы тенологиялық университетінің «Тағамдық биотехнология» және «Тағам қауіпсіздігі» ғылыми зерттеу институтының зертханаларында жүргізілді.

Құрамындағы аминқышқылдар мөлшерін каппилярлы электрофорез әдісімен, «Капель-105» электрофорез қондырғысымен анықталды. Каппилярлы электрофорез әдісімен алынған нәтижелерді эльфаран бағдарламасымен өңделді (М-04-41-2005, 2009). Майлы фазасының май қышқылының құрамын анықтау Кристаллюкс-4000М хроматографының көмегімен газ-сұйықтық хроматографиясы арқылы жүргізілді. Сүттегі майда еритін А және Е дәрумендері (GOST R 54635-2011, 2013; GOST R 54634-2011), суда еритін С дәрумені (GOST 30627.2-98, 99) стандарт бойынша, ал В тобындағы дәрумендер мөлшері М-04-41-2005 әдістемесі бойынша «Капель-105М» құрылғысында анықталды (М-04-41-2005, 2009). Сүттегі минералды заттар құрамы, соның ішінде кальций, магний, калий, натрий, темірдің (GOST ISO 8070/IDF 119-2014, 2021), фосфордың (GOST 31980-2012, 2012) массалық үлестері стандарт бойынша атомды-адсорбционды спектрометриялық әдіспен анықталды.

Тәжірибелердің барлығы кем дегенде бес-тоғыз рет қайталана отырып орындалды. Алынған нәтижелер стандартты әдістермен өңделді.

Зерттеу нәтижелері және оны талдау. Мақсатқа жету үшін тұжырымдалған ғылыми міндеттерге сәйкес тәжірибелік зерттеулер жүргізілді. Бірінші кезеңде ешкі сүті шикізатының органолептикалық көрсеткіштері зерттелді. Зерттеуге алынған ешкі сүтінің үлгілері органолептикалық көрсеткіштері бойынша мынандай нәтижелер көрсетті: сүттің дәмі, иісі, түсі мен консистенциясы тұрақты түрде ешкі сүтіне тән болды, яғни шикізатқа қойылатын талаптарды қанағаттандырды.

Ешкі сүті шикізатының физика-химиялық көрсеткіштері, алынған нәтижелерді статистикалық өңдеуден кейін 1-кестеде келтірілген.

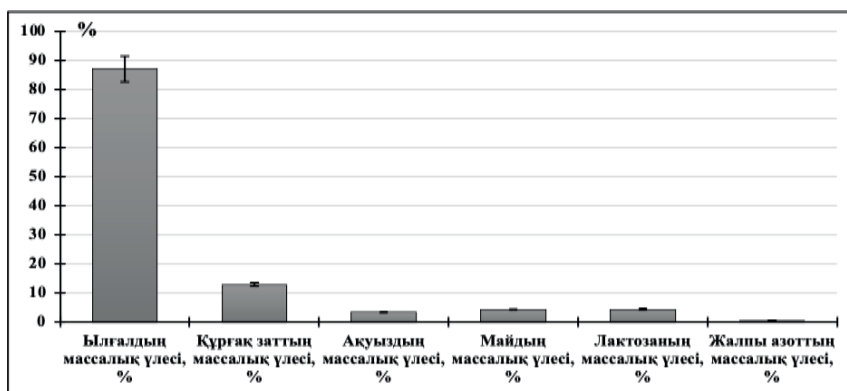
Кесте 1 – Ешкі сүті шикізатының физика-химиялық көрсеткіштері, n=9

Көрсеткіштер	Нақты мәндері	НҚ бойынша талдау әдістері
Қышқылдық, °Т	16,0±0,2	МЕМСТ 3624-92
pH	6,67±0,05	МЕМСТ 26781-85
Тығыздығы, кг/м ³	1029±0,001	МЕМСТ Р 54758-2011
Нәтижелер орташа мәнде ұсынылады, p≤0,05		

1-кестедегі талдау нәтижелерінен ешкі сүті үлгілерінің титрлеу қышқылдығы – 16,0±0,2 °Т, белсенді қышқылдығы рН мәні – 6,67±0,05, тығыздығы – 1029±0,001 кг/м³ болатынын көрсетті.

Алынған нәтижелер Заанен тұқымды ешкі сүтінің үлгілері физика-химиялық көрсеткіштері тағамға арналған шикізатқа қойылатын талаптарды қанағаттандырды және сүтқышқылды өнімдер өндірісі үшін шикізат ретінде пайдалануға жарамды екенін көрсетті.

Тағамдық құндылық – адамның энергияға және негізгі қоректік заттарға физиологиялық қажеттіліктерін қамтамасыз ететін тамақ өнімдерінің жиынтығы. Адамдар үшін негізгі энергия көзі ақуыздар, майлар, көмірсулар. Ешкі сүті шикізатының тағамдық құндылығын анықтау мақсатында биохимиялық көрсеткіштеріне талдаулар жүргізілді. Нәтижесі төмендегі 1-суретте келтірілген.

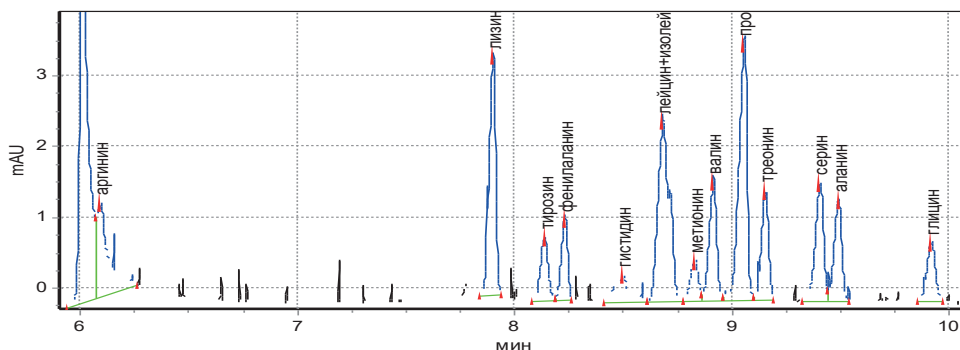


Абсцисса осінде ешкі сүті шикізатының биохимиялық көрсеткіштері; ордината осінде олардың массалық үлесі, %. Нәтижелер орташа стандартты қатені есептеу негізінде алынды, n=7, p≤0,05

Сурет 1 – Ешкі сүті шикізатының биохимиялық көрсеткіштері

Суреттегі нәтижелерден зерттелген сүт үлгілеріндегі ылғалдың массалық үлесі – 87,08±0,07%, құрғақ заттың массалық үлесі – 12,92±0,05%, ақуыздың массалық үлесі – 3,34±0,02%, майдың массалық үлесі – 4,26±0,03%, лактозаның массалық үлесі – 4,37±0,05%, жалпы азоттың массалық үлесі – 0,56±0,02% болды.

Сыр сүтімен салыстырғанда, жеткілікті зерттелмеген ешкі сүті ақуыздарының аминқышқылдық құрамын талдау нәтижелері ерекше қызығушылық тудырады. Шикізаттың аминқышқылдық құрамының орташа алынған нәтижелері 2-кестеде және аналитикалық материалды визуализациялау үшін хроматограммасын бейнелеу 2- суретте келтірілген.



Сурет 2 – Ешкі сүті шикізатының аминқышқылдық құрамының хроматограммасы

Кесте 2 – Ешкі сүті шикізатының аминқышқылдық құрамы , n=5

Көрсеткіштер	Мөлшері, мг/100г	НҚ бойынша талдау әдістері
аргинин	281±0,272	«Капель-105» Капиллярлы электрофорез әдісі (М-04-38-2009)
лизин	297±0,135	
тирозин	161±0,078	
фенилаланин	172±0,082	
гистидин	193±0,096	
лейцин+изолейцин	397±0,103	
метионин	148±0,050	
валин	306±0,123	
пролин	372±0,180	
треонин	198±0,104	
серин	212±0,071	
аланин	182±0,047	
глицин	92±0,031	

Тәжірибелік мәліметтерді талдау ешкі сүті шикізатының ақуыздарында алмастырылмайтын аминқышқылдарының жоғары мөлшері бар екенін көрсетеді, бұл ешкі сүтін тағамдық физиология тұрғысынан биологиялық толыққұнды деп санауға мүмкіндік береді.

Қанықпаған май қышқылдарының құрамы бойынша ешкі сүті сиыр сүтінен жоғары, бірақ олардың мөлшері ана сүтіне қарағанда біршама төмен. Ешкі сүті шикізатының май қышқылдық құрамын зерттеу нәтижелері 3 - кестеде келтірілген.

Кесте 3 – Ешкі сүті шикізатының майқышқылдық құрамы , n=5

Май қышқылдары	Мөлшері, %	НҚ бойынша талдау әдістері
Май қышқылы C _{4:0}	2,43±0,05	Кристаллюкс - 4000М хроматограф
Капрон қышқылы C _{6:0}	2,01±0,01	
Каприл қышқылы C _{8:0}	1,86±0,01	
Каприн қышқылы C _{10:0}	9,22±0,02	
Лаурин қышқылы C _{12:0}	4,83±0,03	
Миристин қышқылы C _{14:0}	9,07±0,05	

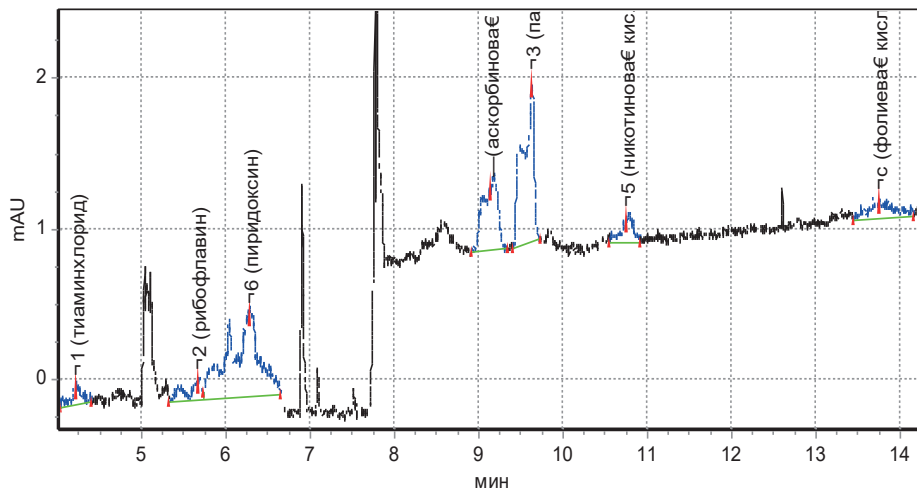
Пентадекан қышқылы $C_{15:0}$	0,82±0,001
Пальмитин қышқылы $C_{16:0}$	28,16±0,03
Пальмитолейн қышқылы $C_{16:1}$	0,06±0,001
Маргарин қышқылы $C_{17:0}$	0,69±0,02
Стеарин қышқылы $C_{18:0}$	8,81±0,03
Олеин қышқылы $C_{18:1}$	24,18±0,03
γ - линол қышқылы $C_{18:2}$	0,009±0,001
Линолен қышқылы $C_{18:3}$	0,82±0,02
Арахидон қышқылы $C_{20:0}$	0,76±0,009
Нервон қышқылы $C_{24:1}$	0,008±0,001
Басқа қалған қышқылдар	6,26±0,03

3-кестедегі деректерді ескере отырып, Заанен ешкі сүті үлгілерінің құрамында қанықпаған май қышқылдарының олеин қышқылы ($C_{18:1}$), линолен қышқылы ($C_{18:3}$) аздап сиыр сүтіне қарағанда жоғары болатынын атап өткен жөн.

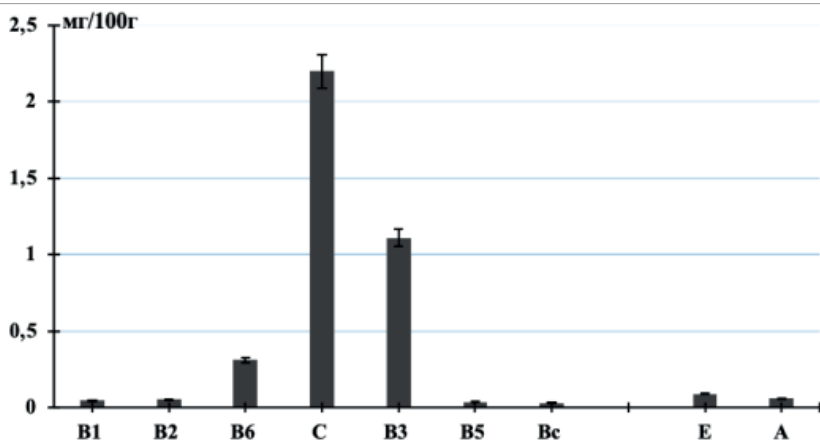
Ешкі сүтінің құрамында басқа жануарлар мен ана сүті сияқты майда және суда еритін дәрумендер бар, олардың сүттегі мөлшері азығына, суға, маусымға, қоршаған орта жағдайларына байланысты өзгеріп отырады.

Бұл жұмыста ешкі сүті шикізатындағы В тобындағы, С, А және Е сияқты дәрумендердің мөлшерін анықтау үшін талдаулар жүргізілді, нәтижелері 3, 4 - суреттерде көрсетілген.

Төмендегі 3 - суретте ешкі сүті шикізатының дәрумендік құрамының типтік хроматограммасы келтірілген.



Сурет 3 – Ешкі сүті шикізатының дәрумендік құрамының типтік хроматограммасы

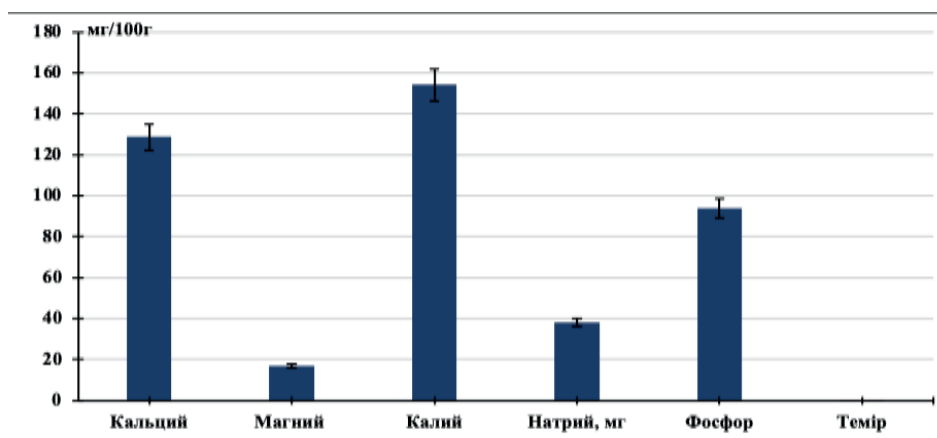


Абсцисса осінде суда еритін дәрумендер; ордината осінде олардың мөлшері, n=5, p<0,05.
Сурет 4 – Ешкі сүті шикізатының дәрумендік құрамы

4 - суреттегі ешкі сүті шикізатындағы суда еритін және майда еритін дәрумендердің құрамына жүргізілген талдау нәтижелерінен B₁ - 0,047±0,0094 мг/100г; B₂ - 0,054±0,023 мг/100г; B₆ - 0,31±0,062 мг/100г; C - 2,20±0,75 мг/100г; B₃ - 1,11±0,222 мг/100г; B₅ - 0,036±0,007 мг/100г; B_C - 0,03±0,006 мг/100г; E - 0,09±0,003 мг/100г; A - 0,06±0,002 мг/100г. болғанын көруге болады.

Минералды заттардың дәрумендер сияқты энергетикалық құндылығы жоқ, осыған қарамастан ол адамның тіршілік әрекетінің әрбір кезеңдерінде маңызды қызмет атқарады.

Бұл жұмысты орындау барысында ешкі сүті шикізаты құрамындағы бірқатар минералды заттарға талдаулар жүргізілді, зерттеу нәтижелерінің орташа мәндері 5 - суретте келтірілген.



Абсцисса осінде минералды заттар; ордината осінде олардың мөлшері, мг/100г. Нәтижелер орташа стандартты қатені есептеу негізінде алынды, n=6 p<0,05

Сурет 5 – Ешкі сүті шикізатындағы минералды заттар құрамы

5-суреттегі талдау нәтижелерінен ешкі сүтінің құрамында тіршілік үшін маңызды элементтер (эссенциальды элементтер): Ca, Mg, K, Na, P, Fe, жеткілікті мөлшерде болатынын көрсетті, бұл оның биологиялық құндылығына оң әсер етеді. Зерттелген сүт үлгілерінде кальций – $128,67 \pm 1,17$ мг/100г, магний – $16,79 \pm 0,55$ мг/100 г, калий – $154,31 \pm 1,03$ мг/100г, натрий – $38,17 \pm 0,21$ мг/100 г, фосфор – $93,78 \pm 1,12$ мг/100г, темір – $0,12 \pm 0,002$ мг/100г болды. Сүттің құрамындағы минералды заттардың мөлшері малдың азықтандырылуына, суына, топыраққа, малдың денсаулығына, сүттің өнделуіне және сақтау жағдайына байланысты өзгеріп отырады.

Зерттеулер «Galamilk» фермасының алынған заанен тұқымды ешкі сүті шикізатынан сүтқышқылды өнімдерді өндіруді кеңейту перспективалары бар екенін көрсетті. Бұл ретте, сиырға қарағанда ешкі сүтінің адам ағзасының физиологиялық ерекшеліктеріне көбірек сәйкес келетінін ерекше атап өткен жөн. Оның гипоаллергенді және биологиялық ерекшеліктері ерекше құнды.

Қорытынды. Кешенді тәжірибелік-аналитикалық зерттеулер нәтижесінде Заанен тұқымды ешкі сүті үлгілерінің физика-химиялық көрсеткіштері зерттелді, олар шикізаттан талап етілетін нормативтік талаптарға сәйкес келеді. Ешкі сүті шикізатындағы аминқышқылдарының, негізгі дәрумендердің, минералды заттардың, май қышқылдарының мөлшерін және құрамын анықтау негізінде ешкі сүтінің тағамдық және биологиялық құндылығы анықталды, бұл оны пробиотикалық қасиеттері бар сүтқышқылды өнімдер алуға арналған шикізат ретінде пайдалану үшін ұсынуға мүмкіндік береді.

Information about the authors:

Makhanbetova Kamila Maratbekkyzy – PhD student, Almaty Technological University, Department of Food Biotechnology, Almaty, Kazakhstan; e-mail: kamila.makhanbetova@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8680-0786>;

Assembayeva Elmira Kuandykovna – PhD, associate Professor, Almaty Technological University, Department of Food Biotechnology, Almaty, Kazakhstan; e-mail: elmiraasembaeva@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7964-7736>;

Nurmukhanbetova Dinara Erikovna – candidate of technical sciences, associate Professor at the Department of Tourism, Narxoz University, Almaty, Kazakhstan; dinara.nurmukhanbetova@narxoz.kz; <https://orcid.org/0000-0002-8939-6325>;

Gabdullina Elzada Zhumagalievna – Doctor of Biological Sciences, associate Professor, Almaty Technological University, Department of Food Biotechnology, Almaty, Kazakhstan; e-mail: elzadag@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8255-1070>;

Iliyaskyzy Marzhan – master of technical science, lecturer of Kazakh National Women's Teacher Training University, Institute of Natural Sciences, Department Biology, Almaty, Kazakhstan, e-mail: alybayeva_m@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-2452-4744>.

REFERENCES

- Feng C., Wang B., Zhao A., Wei L., Shao Y., Wang Y., Cao B., Zhang F. (2019) Quality characteristic and antioxidant activities of goat milk yoghurt with added jujube pulp. *Food Chem* 277:238–345. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.10.104. PMID: 30502140. (in Eng.).
- Gaucheron F. (2011) Milk and Dairy Products: A Unique Micronutrient Combination. *Journal of the American College of Nutrition*, 30, 400S-409S. <http://dx.doi.org/10.1080/07315724.2011.10719983>. (in Eng.).
- GOST 32940-2014 Raw goat's milk. Specifications- M.: Standartinform, 2019. - 9 p. (in Russia).
- GOST 3624-92. Milk and dairy products. Titrimetric methods for determining acidity. - M.: Publishing house of standards, 2001. - 10 p. (in Russia).
- GOST 26781-85 Milk. pH measurement method. - M.: Standart-inform, 2009. - 4 p. (in Russia).
- GOST R 54758-2011 Milk and milk processing products. Methods for determining density- M.: Standartinform, 2012. - 16 p. (in Russia).
- GOST 5867-90 Milk and dairy products. Methods for determining fat. - M.: Standartinform, 2009. - 14 p. (in Russia).
- GOST 25179-90 Milk and milk products. Method for determination of protein. - M.: Standartinform, 2015. - 9 p. (in Russia).
- GOST 3626-73 Milk and dairy products. Methods for determining moisture and dry matter. - M.: Standartinform, 2008. - 14 p. (in Russia).
- GOST R 54760 - 2011 Compound dairy products and milk-based baby food products. - M.: Standartinform, 2019. - 14 p. (in Russia).
- GOST R 54635-2011 Functional food products. Method of vitamin A determination- M.: Standartinform, 2013. - 16p. (in Russia).
- GOST R 54634-2011 Functional food products. Method of vitamin E determination- M.: Standartinform, 2013. - 15p. (in Russia).
- GOST 31980-2012 Milk. Spectrometric method for determination of total phosphorus content - M.: Standartinform, 2012. - 12p. (in Russia).
- GOST ISO 8070/IDF 119-2014 Milk and dairy products. Determination of calcium, sodium, potassium and magnesium content. Spectrometric method of atomic absorption Moscow: Russian Institute for Standardization, 2021 - 20p. (in Russia).
- GOST 30627.2-98. Infant milk products. Methods for determination of mass part of vitamin C (Acidum ascorbinium) – Minsk: Interstate Council for Standardization of Metrology and Certification 2009. - 10p. (in Russia).
- Kapila R., Kavadi P.K., Kapila S. Comparative evaluation of allergic sensitization to milk proteins of cow, buffalo and goat. *Small Rumin. Res.* 2013;112:191–198. doi: 10.1016/j.smallrumres.2012.11.028. . (in Eng.).
- Kycia K., Szymczak P. (2013) Mleko kozie wybryk czy dar natury. *Przemysł Spożywczy* 10:11–14. (in Poland).
- M-04-38-2009. Feed, compound feed and raw materials for their production. Method for measuring the mass fraction of amino acids by capillary electrophoresis using the Capel capillary electrophoresis system. - St. Petersburg: Lumex LLC, 2009. - 36 p. (in Russia).
- Park Y.W. and G.F.W. Haenlein, (2010) Milk Production. In: *Goat Science and Production*, Solaiman, S. (Ed.). Wiley-Blackwell, New York, USA., pp: 275-292. (in Eng.).
- Pal M. (2014) Goat milk and its potential in dairy industry. MSc Lecture Notes. Addis Ababa University, College of Veterinary Medicine, Debre Zeit, Ethiopia. Pp.1-11. (in Eng.).
- Sabdenov K.S., Aryngaziev S., Nasyrkhanova B.K., Kulataev B.T., Baibatshanov M.K., Aryngagiev B.S. Technology of production of goat farming products. *Almaty: Evero*, 2018. - 192 pages (In Kazakh).
- Temerbayva M., Kaynidenov N., Uryumceva T., Rebezov M. (2020) biotechnological aspects of manufacture of a goat milk. *Bulletin of Shakarim University. Technical Sciences.*; (3):48-52. (In Kazakh).
- Tutelyan V.A., Baturin A.K. (2016) Food safety - the priority of innovative development of the agro-industrial complex and the formation of a healthy type of food among the population // *Food Independence of Russia*. T. 1 / Ed. Academician of RAS A.V. Gordeeva. LLC “Technology CD”, pp. 113-144. (in Russia).
- Technical Regulations of the Customs Union “On the Safety of Milk and Dairy Products” (TR CU 033/2013) (with amendments and additions as of 07/15/2022) (In Kazakh).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

<https://doi.org/10.32014/2518-1491.139>

Volume 4, Number 453 (2022) 107-117

ӨОЖ 664.641.1

ГТАМР–65.33.35

**Б.Ж. Мулдабекова, А.М. Токтарова*, Р.А. Изтелиева, М.Б. Атыханова,
А.А. Сейдімханова**

Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: aigerim.toktarova.1998@mail.ru

**КОМПОЗИТТІК ҰНДАРДЫҢ САПАСЫ МЕН ҚАУІПСІЗДІГІН
БАҚЫЛАУ**

Аннотация. Қазіргі уақытта азық-түліктің биологиялық құндылығын арттыру тенденцияларының үйлесімі бізді кондитерлік өндіріс үшін өсімдік шикізатының жаңа дәстүрлі емес көздерін іздеуге мәжбүр етеді.

Ұн өнімдерінің басты кемшілігі –биологиялық құндылығының төмендігі. Олар негізінен көмірсулар мен майлардың көзі болғандықтан шамадан тыс тұтыну диеталық заттар мен энергия құндылығы бойынша диетаның тепе-теңдігін бұзады. Мысалы, 100 г ұннан жасалған кондитерлік өнімдер адамның В1, В2 және РР дәрумендеріне күнделікті қажеттілігінің 4-5% - дан аспайды, ал олардың жалпы энергетикалық құндылыққа қосқан үлесі осы тұтыну деңгейінде 18-20% болуы мүмкін. Жалпы өнімдерді өндірудің перспективалық бағыттарының бірі – композиттік қоспаларды қолдану.

Халықты сапалы және жоғары тағамдық құндылығы бар ұн өнімдерімен тұрақты қамтамасыз ету міндетін іске асыру шикізат ресурстарын кешенді пайдалануға, шығарылатын бұйымдар ассортиментінің құрылымын жетілдіруге, ұннан жасалған кондитерлік өнімдерді өндіру үшін шикізаттың жаңа тиімді түрлерін іздестіруге негізделеді. Өнім ассортиментінің құрылымында ұн өнімдері маңызды орын алады, олар бүкіл өндірістің көп бөлігін құрайды. Қазіргі уақытта ұн өнімдері қант өнімдерінен кейін екінші орында.

Ұннан жасалған композиттік қоспалар өнімдерді минералдармен, дәрумендермен және диеталық талшықтармен байытуға ыңғайлы объект болып табылады. Композиттік қоспаның негізгі рецептуралық компоненттерімен қатар (бидай ұны, ұнтақ қант, құрғақ сүт) компоненттердің бірі ретінде ұнның дәстүрлі емес түрлері, жемістер мен жидектер негізіндегі көп компонентті ұнтақ тәрізді жартылай фабрикаттар, теңдестірілген құрамдағы өнімдер алуға мүмкіндік

беретін экструдтау өнімдері қолданылады. Ұннан жасалған композициялық қоспаларды қолданудың орындылығы келесі аспектілерге байланысты:

- икемді басқарылатын қамырды дайындау процесін құру қажеттілігі;
- техника-экономикалық көрсеткіштері жоғары кәсіпорындар қызметінің қажеттілігі, оның ішінде жоғары сапалы өнім ассортиментін кеңейту, диеталық және емдік өнімдерді өндіруге бағдарланған көп мақсатты цехтар құру есебінен;
- іске асыру мерзімі ұзақ дайын өнімдердің сапасын тұрақтандыру бағытында шағын өндірістер жұмысының тиімділігін арттыру;
- энергия және еңбек шығындарының төмендеуі;
- кәсіпорынның санитарлық-гигиеналық жағдайын жақсарту.

Ұннан жасалған композиттік қоспалар негізгі және қосымша шикізатты қоспаның барлық компоненттерін біркелкі таратқанға дейін зертханалық жағдайда дайындалды.

Мақалада композиттік қоспаның органолептикалық, физика-химиялық және қауіпсіздік көрсеткіштер әсері қарастырылған.

Түйін сөздер: бірінші сұрыпты бидай ұны, ноқат ұны, жасымық ұны, қант қызылша ұнтағы, композиттік ұн.

**B. Muldabekova, A. Toktarova*, R. Iztelieva, M. Atykhanova,
A. Seidimkhanova**

Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: aigerim.toktarova.1998@mail.ru

QUALITY AND SAFETY CONTROL OF COMPOSITE FLOUR

Abstract. Currently, the combination of trends in increasing the biological value of food makes us look for new non-traditional sources of plant raw materials for confectionery production.

The main disadvantage of flour products is the low biological value of these products. They are mainly a source of carbohydrates and fats, so their excessive consumption disrupts the balance of the diet in terms of dietary substances and energy value. For example, 100 g of flour confectionery products do not exceed 4-5% of a person's daily need for vitamins B1, B2 and PP, and their contribution to the total energy value can be 18-20% at this level of consumption. One of the promising areas of gross production is the use of composite mixtures.

The realization of the task of sustainable provision of the population with high-quality and flour-milling products of high nutritional value is based on the integrated use of raw materials, improving the structure of the assortment of manufactured products, searching for new effective types of raw materials for the production of flour confectionery. Flour products, which make up the majority of the entire production, occupy an important place in the structure of the product range. Currently, flour products occupy the second place after sugar products.

Composite flour mixtures are a convenient object for enriching products with minerals, vitamins and dietary fibers. Along with the main compounding components of the composite mixture (wheat flour, powdered sugar, milk powder), non-traditional types of flour, multicomponent powdered semi-finished products based on fruits and berries, extrusion products are used as one of the components, allowing to obtain products of a balanced composition.

The article examines the effect of the composite mixture on organoleptic, physico-chemical and safety indicators.

Key words: wheat flour of the first grade, chickpea flour, lentil flour, sugar beet powder, composite flour.

**Б.Ж. Мулдабекова, А.М.Токтарова*, Р.А. Изтелиева, М.Б. Атыханова,
А.А. Сейдімханова**

Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан.

E-mail: aigerim.toktarova.1998@mail.ru

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ КОМПОЗИТНОЙ МУКИ

Аннотация. В настоящее время сочетание тенденций повышения биологической ценности продуктов питания заставляет искать новые нетрадиционные источники растительного сырья для кондитерского производства.

Основным недостатком мучных изделий является низкая биологическая ценность этих продуктов. Они в основном являются источником углеводов и жиров, поэтому их чрезмерное потребление нарушает баланс рациона с точки зрения диетических веществ и энергетической ценности. Например, 100 г мучных кондитерских изделий не превышают 4-5% суточной потребности человека в витаминах В1, В2 и РР, а их вклад в общую энергетическую ценность может составлять 18-20% при этом уровне потребления. Одним из перспективных направлений производства валовой продукции является использование композитных смесей.

Реализация задачи устойчивого обеспечения населения качественными и мукомольными продуктами высокой пищевой ценности основывается на комплексном использовании сырьевых ресурсов, совершенствовании структуры ассортимента выпускаемых изделий, поиске новых эффективных видов сырья для производства мучных кондитерских изделий. В структуре ассортимента продукции важное место занимают мучные изделия, которые составляют большую часть всего производства. В настоящее время мучные изделия занимают второе место после сахарных изделий.

Композитные смеси из муки являются удобным объектом для обогащения продуктов минералами, витаминами и пищевыми волокнами. Наряду с основными рецептурными компонентами композитной смеси (пшеничная мука, сахарная пудра,

сухое молоко) в качестве одного из компонентов используются нетрадиционные виды муки, многокомпонентные порошкообразные полуфабрикаты на основе фруктов и ягод, продукты экструдирования, позволяющие получать продукты сбалансированного состава.

В статье рассматривается влияние композиционной смеси на органолептические, физико-химические и показатели безопасности.

Ключевые слова: мука пшеничная первого сорта, мука нутовая, мука чечевичная, порошок сахарной свеклы, мука комбинированная.

Кіріспе. Ұннан жасалған кондитерлік өнімдер-барлық жас топтары мен тұрғындар арасында үлкен сұранысқа ие өнімдер. Осы топтың өнімдерінің ішінде печенье ең көп таралған. Бұл рецепт жинақтарындағы осы топтың саны мен әртүрлілігімен расталады. Сондықтан, жалпы мақсаттағы және емдік-профилактикалық ұннан жасалған кондитерлік өнімдердің сапасын, тағамдық құндылығын арттыру, ассортиментін кеңейту маңызды болып табылады (Barad M. 2018). Бірақ өнімдердің басты кемшілігі-олардың шамадан тыс тұтынылуы азық-түлік заттары мен энергия құндылығы бойынша тамақтану рационалының тепе-теңдігін бұзады.

Арнайы және функционалды мақсаттағы ұннан жасалған кондитерлік өнімдерді жасау үшін рецептте шикізат компоненттері мен өндіріс технологиясы маңызды рөл атқарады. Қазіргі технологиялық салада түпкілікті өнімді арзандататын немесе оны аз калориялы ететін көптеген алмастырғыштар бар. Кейде бұл сападан зардап шегеді. Гигиеналық нормалар мен тұтынушылық қасиеттер өнімді бағалау кезінде ұннан жасалған кондитерлік өнімдердің сапасына қойылатын талаптар ескеріледі. Техникалық регламентпен, ТШ немесе МЕМСТ-пен анықталатын сапа көрсеткіштері өнім түріне байланысты. Органолептикалық қасиеттерді сипаттайтын сапа көрсеткіштері: сыртқы түрі, пішіні, құрылымы, дәмі мен иісі өндірушінің талаптарына сәйкес келуі керек (Dorofejeva, et al. 2011). Тамақ өнімдерінің қауіпсіздігі және оларды өндіру, сақтау, тасымалдау, өткізу және кәдеге жарату процестері саласында ұннан жасалған кондитерлік өнімдердің қауіпсіздігі заңнамалық талаптарға сәйкес қамтамасыз етіледі. Тамақ өнімдері ретінде ұннан жасалған кондитерлік өнімдерге қойылатын регламенттелген талаптар мынадай құрауыштармен айқындалады: техникалық талаптар, гигиеналық талаптар және сәйкестендіру көрсеткіштері (Antipova, 2010).

Мәселені шешуде дайын өнімнің биологиялық құндылығын байыту үшін ұннан жасалған кондитерлік өнімдерді өндіруде дәстүрлі жергілікті өсімдік шикізатынан композициялық қоспаларды қолдану белгілі бір қызығушылық тудырады. Комбинированная қоспасы дәстүрлі емес шикізат болып табылады, ең алдымен бидай ұнымен салыстырғанда тағамдық құндылығы жоғары (Vasneva, et al. 2010). Ол ақуыздардың салыстырмалы түрде жоғары құрамымен, аминқышқылдарының толық жиынтығымен, соның ішінде алмастырылмайтын, инулин қанттарының, пентозандардың, майлардың, минералдардың, диеталық талшықтардың, дәрумендердің, органикалық қышқылдардың табиғи қосылыстар түрінде және

ағзаға жақсы сіңетін түрінде болуымен сипатталады. Белгілі болғандай, тағамдағы ақуыздың жетіспеушілігі адам ағзасының денсаулығына теріс әсер етеді, ол әртүрлі ауруларға әкелуі мүмкін (Mayurnikova, et al. 2016). Ақуыздар ағзада ғана емес, сонымен қатар қамырды дайындаудағы технологиялық процесте, дәм мен хош иісті заттардың пайда болуында, печенье пісіруде маңызды рөл атқарады, бұл тамақ өнімдерінің тұтынушылық қасиеттерінің маңызды рөлін анықтайды.

Материалдар мен әдістер. Жасымық және ноқат ұны, қант қызылша ұнтағында ақуыздың, липидтердің жақсы көзі болып табылады, олардың құрамында бидай ұнына қарағанда маңызды аминқышқылдары мен басқа да пайдалы заттар бар. Жасымық – ең көне белгілі бұршақ түрлерінің бірі. Жасымық дәмді, пайдалы және экологиялық таза. Бұл дәннің ерекшелігі-ол нитраттарды, радионуклидтерді және басқа да зиянды заттарды жинамайды. Өмірлік аминқышқылдары бар жасымық ақуызы ағзаға жақсы сіңеді. 100 г тұқымның энергетикалық құндылығы – 310 ккал. Жасымық нитраттарды, улы элементтерді, радионуклидтерді жинамайды және оларды экологиялық таза өнім деп санауға болады (Sadygova, et al. 2018). Жасымықтың пайдасы өте зор, бұл күнделікті диетаны әртараптандырып қана қоймай, денсаулыққа қатысты кейбір мәселелерден арылуға көмектесетін құнды қоректік өнім. Жасымықтың пайдалы қасиеттері көбінесе ақуызға бай өнімнің бай құрамымен түсіндіріледі. Жасымық әртүрлі аминқышқылдарына, минералдарға және дәрумендерге бай. Бұл өнімнің таңғажайып қасиеті бар: онда әртүрлі улы немесе зиянды заттар (радионуклидтер, нитраттар және т.б.) жиналмайды.

Жасымық ұнының құрамында 100 г құрғақ затқа шаққанда 160-630 мкг В1 дәрумені (тиамин) болады. Адамның тағамында тиаминнің болмауы аса ауыр жүйке және жүрек ауруларымен ұштасып жататын невриттің айрықша түріне шалдықтырады. Өне бастаған жасымық тұқымдарында 404 мг-ға (%) дейін С дәрумені болады (Skurikhin I.M. 2008). Ноқат ұны селен мөлшері бойынша барлық бұршақ дақылдарының ішінде бірінші орын алады, бұл ағзаның онкологиялық ауруларға төзімділігін арттырады. Ноқат ұнында май мөлшері бидайға қарағанда 3,7 есе көп. Май қышқылдарының болуына байланысты (олардың ішіндегі ең маңыздылары линол және олеин) холестерин деңгейі, қан ұйығыштарының пайда болу қаупі, жүрек – қан тамырлары аурулары мен атеросклероздың дамуы төмендейді (Cherkasova, et al. 2018).

Азық-түлік өнімдерін байыту кезінде ноқат ақуыздарының аминқышқылдық құрамының тепе-теңдігін ескеру қажет. Сонымен, бұршақ ақуызы адам ағзасы үшін аргинин мен лизиннің оңтайлы қатынасында ерекшеленеді – 1:1,6, изолейцин және лейцин – 1:0,6, метионин және гистидин – 1:0,5. Сондықтан, бұршақ қосылған өнімдерде ақуыз мөлшері артып қана қоймай, олардың сапасы да жақсарады.

Ноқат лецитиннің, рибофлавиннің (В2 дәрумені), тиаминнің (В1 дәрумені), никотин мен пантотен қышқылдарының, холиннің жақсы көзі болып табылады. С витаминінің мөлшері 100 г биомассаға 2,2-20 мг аралығында болады (Matveeva, et al. 2016).

Ноқат стратегиялық маңызды және құнды дәнді-бұршақты дақылдар қатарына

енгізілген, олардың рөлі азық-түліктің тұрақты өндірісінде, дұрыс тамақтану мен елдің азық-түлік қауіпсіздігін қамтамасыз етуде. Кондитерлік өнімдер ересектер мен балалар арасында дәмдік қасиеттеріне, бағалық қол жетімділігіне, тұтыну ыңғайлылығына, сондай-ақ тамақтану дәстүрлеріне байланысты жоғары сұранысқа ие екендігі белгілі. Кондитерлік өнімдерді тұтынудың орташа деңгейі бір адамға жылына шамамен 21-23 кг құрайды, ал бұл мөлшердің жартысына жуығы ұннан жасалған кондитерлік өнімдерге келеді (Abuova, et al. 2017).

Бұл азық-түліктің кемшілігі жоғары энергетикалық құндылығы және микронутриенттер құрамындағы теңгерімсіздік болып табылады. Биологиялық және физиологиялық құндылығын арттыру мақсатында жаппай тұтыну өнімдерінің рецептураларында ноқат дәнін қайта өңдеу өнімдерінің қоспаларын қолдану мүмкіндігін шетелдік және отандық ғалымдар белсенді зерттеп жатыр.

Бірқатар зерттеушілер тұтас ұнтақталған ноқатты олардың тағамдық және биологиялық құндылығын жақсарту үшін кекстер, вафли, қант және ұзаққа созылмалы печенье, торттар рецептерінде қолдануды ұсынады (Renzyaeva, et al. 2021).

Шикізат түрлерінен тұратын 1-ші сұрыпты бидай ұнынан жасалған өнімдерге арналған композиттік қоспалардың рецептурасын жасау: бірінші сұрыпты бидай ұны, ноқат және жасымық ұны, қант қызылша ұнтағы.

Зерттеу әдістері. Келесі нақты міндеттерді шешу қажет болды: шикізаттың тағамдық құндылығын талдау, осы компоненттерден композиттік қоспалар жасау, ұсынылған композиттік қоспалардың дайын өнімнің сапасына әсерін бағалау. Бірінші сұрыпты бидай ұны, ноқат және жасымық ұнымен қант қызылша ұнтағының көзмөлшерлік, физико-химиялық қасиеттері және қауіпсіздік көрсеткіштері анықталады.

Азық-түлік сапасын қалыптастыратын факторларға шикізат пен өндіріс технологиясы жатады. Шикізаттың сапасы мен технологиялық қасиеттері жартылай фабрикаттардың (қамырдың) және дайын өнімдердің (печенье) құрылымдық-механикалық қасиеттерін қалыптастыруға айтарлықтай әсер етеді.

Рецептураларды әзірлеу кезінде шикізаттың органолептикалық және физико-химиялық көрсеткіштері ескеріледі. Композитті ұннан әзірленген печенье үшін негізгі шикізат – бірінші сұрыпты бидай ұны және жасымық ұны, ноқат ұны.

Қолданылатын ұнды органолептикалық және физикалық-химиялық сапа көрсеткіштері бойынша МЕМСТ 26574-2017 «Нан пісіретін бидай ұны. Техникалық шарттар».

Әдеби деректерден қазіргі уақытта функционалды өнімдерді жасауға мүмкіндік беретін жаңа тағамдық ингредиенттерді табу туралы зерттеулер өзекті болып табылады.

Халықтың барлық топтары арасында ақуыз – энергетикалық тамақтанудың жоғары деңгейіне байланысты ақуыздармен байытылған дәстүрлі тамақ өнімдерінің рецептураларын әзірлеу орынды деп саналады, олар өз кезегінде аминқышқылдарының құрамы бойынша теңдестірілуі керек. Өсімдік ақуызының үлесі адам ақуызының рационалының жартысынан кем болмауы керек екенін ескере

отырып, өсімдік ақуызының жаңа көздерін және олардың аминқышқылдарының құрамын жақсарту жолдарын іздеу перспективалы болып табылады (Bortsova, et al. 2013).

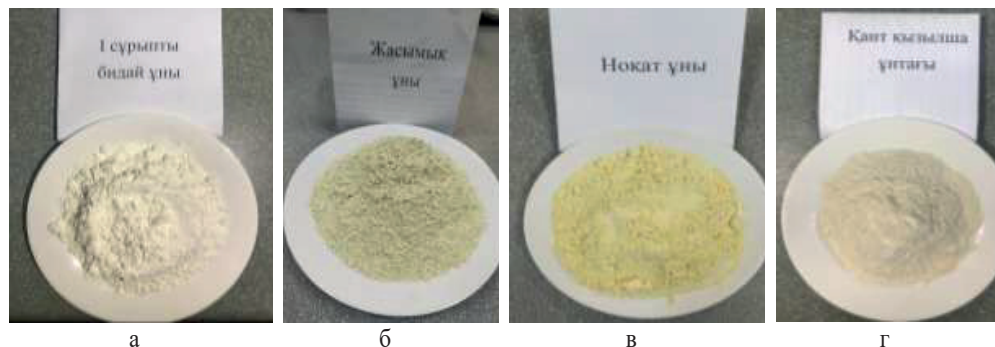
Нәтижелері. Органолептикалық көрсеткіштер бойынша ұн үлгілері дақылдардың ботаникалық ерекшеліктеріне байланысты оларға тән өзгерістерге ие болды. Зерттелетін материалдардың қолайсыз ақаулары анықталған жоқ. Келесі кезеңде шикізатқа физикалық-химиялық сынақтар жүргізілді. Ұнның әр түрлі түрлерінің ылғалдылығы 8-ден 12% - ға дейін өзгеретіні анықталды, бұл оларды сақтау және тасымалдау процесінің бұзылуына әкелмейді. Сонымен қатар, зерттеуде қолданылатын бірінші сұрып бидай, ноқат ұны, жасымық ұны мен қант қызылша ұнтағының органолептикалық және физика-химиялық көрсеткіштерінің анализдерін Алматы технологиялық университетінің «Астық өнімдері және қайта өңдеу өндірісінің технологиясы» кафедрасында және «Тағам өнімдерінің сапасы мен қауіпсіздігін бағалау жөніндегі ғылыми-зерттеу» зертханаларында жүргізілді. Зерттеу нәтижелері 1-кестеде келтірілген.

1-кесте. Бидай ұны, ноқат және жасымық ұнымен қант қызылша ұнтағының сапалық көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Сапалық көрсеткіштері			
	Бірінші сұрып бидай ұны	Жасымық ұны	Ноқат ұны	Қант қызылшасы ұнтағы
Түсі	Ақ немесе сарғыш реңті	Қызғылт-сары	Ноқат ұнына тән бөгде,шіріген иісі жоқ	Ақшыл-сұрғылт
Иісі	Бидай ұнына тән, бөтен, көгерген иісі жоқ	Жасымық ұнына тән, бөтен, көгерген иісі жоқ	Ақшыл сары, ноқат ұнына тән	Қант қызылшасына тән, бөтен, көгерген иісі жоқ
Дәмі	Бидай дәміне тән, бөтен, қышқыл дәмі жоқ	Жасымық дәміне тән, бөтен, ащы, қышқыл дәмі жоқ	Ноқат ұнына тән ащы, қышқыл және бөгде дәмі жоқ	Жағымды, тәтті, бөтен, ащы, қышқыл дәмі жоқ
Қышыры	Қышырсыз	Қышырсыз	Қышырсыз	Қышырсыз
Ылғалдылығы, %	7,37±0,07	7,52	12,9±	7,09±0,03
Қышқылдылығы, град	1,0	1,4	9,1±	1,6±0,1
Күлділігі, %	0,75±0,005	2,7	2,4±0,005	1,59±0,005
Желімшесі, %	29-дан көп емес	-	-	-

Органолептикалық көрсеткіштері МемСТ 13685-68 бойынша жүргізілді.

Жоғары биологиялық шикізатты қолдана отырып, тамақ өнімдерін өндіруде олардың жақсы сапа көрсеткіштері мен жоғары тағамдық құндылығын қамтамасыз ету қажет.



Сурет 1 - Бидай ұны, ноқат және жасымық ұнымен қант қызылша ұнтағының а – бірінші сұрып бидай ұны; б – жасымық ұны; в – ноқат ұны; г - қант қызылшасы ұнтағы

2-кесте. Бидай ұны, ноқат және жасымық ұнымен қант қызылша ұнтағының химиялық құрамы

Көрсеткіштер	Бірінші сұрып бидай ұны	Жасымық ұны	Ноқат ұны	Қант қызылша ұнтағы
Білгалдылығы, %	7,37±0,07	7,52±0,07	7,99±0,02	7,09±0,03
Майлар, %	1,28±0,05	0,74±0,01	3,98±0,05	Табылмады
Ақуыздар, %	12,96±0,02	21,80±0,02	19,60±0,03	1,32±0,1
Көмірсу, %	68,64±1,00	57,12±0,18	51,24±0,02	-
Күлділігі, %	0,75±0,005	2,7±0,003	2,57±0,01	1,59±0,005
Қышқылдылығы, град	3,0	1,4	9,1±	1,6±0,1
Минералды заттар, мг				
калий, мг	197,39±2,17	533,74±4,21	732,14±10,98	884,15±7,07
кальций, мг	31,44±0,33	64,11±0,33	34,22±0,38	159,03±1,91
темір, мг	2,09±0,02	10,15±0,10	3,61±0,05	6,02±0,02
фосфор, мг	135,66±1,49	395,12±3,01	278,12±3,06	184,81±1,29
Дәрумендер, мг				
B1	0,25±0,002	0,52±0,104	0,38±0,076	0,011±0,002
B2	0,08±0,004	0,16±0,067	0,083±0,035	0,020±0,008
PP	1,20±0,341	3,48±0,696	1,72±0,344	1,722±0,344

2-кестеде көрсетілген «Тағам өнімдерінің сапасы мен қауіпсіздігін бағалау жөніндегі ғылыми-зерттеу» зертханасының талдау нәтижелеріне сәйкес ноқат және жасымық ұны, қант қызылша ұнтағының ақуыз, дәрумендер, минералдар көп екендігі дәлелденді. 2-кестеден көрініп тұрғандай, бұршақ дақылдары ақуызға бай - жасымық ұны 21,80% - дан, ноқат ұнында 19,60%. Сондай-ақ, дәрумендердің мөлшері де жоғары екенін көруге болады. Жасымық ұнында бірінші сұрыпты бидай ұнымен салыстырғанда B1 дәрумені 2 есе, B2 дәрумені – 2 есе, PP – 2,9 есе жоғары екенін көруге болады. Бұл өнімнің тағамдық құндылығын арттырды.

Топырақтың көп жылдық саркылуы, қоршаған ортаның ластануы, минералды тыңайтқыштарды енгізу және өсімдіктерді қорғау құралдарын пайдалану олардың астықта және оны өңдеу өнімдерінде жиналуына әкелуі мүмкін. Шикізаттың зиянсыздығы мен қауіпсіздігіне ондағы әртүрлі заттардың (ұлы элементтер, пестицидтер және т.б.) мөлшерін қалыпқа келтіру арқылы қол жеткізіледі,

олардың нормативтік мәні тиісті құжаттамада жазылған. Микробиологиялық сапа көрсеткіштері барлық тамақ жүйелерінің қауіпсіздігі үшін шешуші болып табылады. Ұндағы әртүрлі факторлардың әсерінен микробиологиялық процестердің дамуы көгеруге, ашытуға, қышқылдануға және өзін-өзі жылытуға әкеледі. Бұл байланыс зерттелетін шикізаттың қауіпсіздігін көрсететін сапа көрсеткіштерімен анықталады (Manning, et al. 2019).

Бірінші сұрыпты бидай ұны, ноқат және жасымық ұны мен қант қызылша ұнтағының функционалдық мақсаттағы өнімдерді өндіру кезінде шикізат ретінде қолдану мақсатында 2011 жылғы 9 желтоқсандағы Кеден одағының (015/2011 КО ТР «Астық қауіпсіздігі туралы») техникалық регламентінде регламенттелген қауіпсіздік көрсеткіштеріне бағалау жүргізу қажет.

3-кесте. Бидай ұны, ноқат және жасымық ұны мен қант қызылша ұнтағының қауіпсіздігін көрсететін көрсеткіштер

Көрсеткіштердің атауы, өлшем бірліктері	Бірінші сұрып бидай ұны	Ноқат ұны	Жасымық ұны	Қант қызылша ұнтағы
Уытты элементтер, мг / кг				
- кадмий	0,07	0,0004±0,0001	Табылмады	Табылмады
- қорғасын	0,35	0,0009±0,00001	0,0005±0,0001	
- мышьяк	0,15	Табылмады	Табылмады	Табылмады
- сынап	0,015	Табылмады	Табылмады	Табылмады
Микотоксиндер, мг / кг				
-афлатоксин В1	Табылмады	Табылмады	Табылмады	Табылмады
Пестицидтер, мг/кг:				
- ГХЦГ (α, β, γ - изомеры)	Табылмады	Табылмады	Табылмады	Табылмады
- ДДТ және оның метаболиттері	Табылмады	Табылмады	Табылмады	Табылмады
Микробиологиялық көрсеткіштер				
-КМАФАНМ, КОЕ/ г	1*10 ⁴	18*10 ⁴	6*10 ⁴	Табылмады
- БГКП (колиформалар) 1,0 г өнімде	Табылмады	Табылмады	Табылмады	Табылмады
- Ашытқы, КОЕ / г	Табылмады	Табылмады	3	Табылмады
- Зең, КОЕ / г	Табылмады	Табылмады	Табылмады	Табылмады

Ұн сынамалары токсикологиялық тұрғыдан қауіпсіз болып табылатыны анықталды, өйткені олардың физика-химиялық, микробиологиялық және гигиеналық көрсеткіштері СанПиН 2.3.2.1078–01, ТР ТС 021/2011 регламенттелген талаптарына сәйкес келеді(3-кесте).

Композиттік қоспалардың өнімдерін рецептурада қолдану жоғары тұтынушылық қасиеттері бар ең жоғары органолептикалық және физика-химиялық көрсеткіштері бар кондитерлік өнімдерді алуға мүмкіндік береді (Ророва, et al. 2019).

Ұсынылған мәліметтерден көрініп тұрғандай, бірінші сұрыпты бидай ұны, ноқат және жасымық ұны мен қант қызылша ұнтағының барлық негізгі көрсеткіштер бойынша қауіпсіздік талаптарына сәйкес келеді, бұл олардың функционалдық мақсаттағы өнімдерді жасау кезінде қауіпсіз ингредиент ретінде ұсынуға мүмкіндік береді.

Қорытынды. Халықтың денсаулығын сақтау үшін дұрыс және пайдалы тағамдарды тұтыну маңызды. Бүгінгі таңда қалыптасқан жағдайға байланысты адамның физикалық белсенділігі төмендеді. Ұннан жасалған кондитерлік өнімдер нарығын талдай отырып, өнімдерде композитті компоненттердің жеткіліксіз мөлшері бар екендігі атап өтілді.

Функционалды мақсаттағы өнімдер оларды жаппай тұтыну үшін алмас-тырылмайтын компоненттермен жасалған тамақ өнімдеріне ұсынылады.

Тұтынушылардың денсаулығын ескере отырып, диеталық және функционалды тамақтану үшін арнайы мақсаттағы ұннан жасалған кондитерлік өнімдер заманауи диетологтарға арналған

Арнайы және функционалды мақсаттағы ұннан жасалған кондитерлік өнімдерді жасау үшін рецептте шикізат компоненттері мен өндіріс технологиясы маңызды рөл атқарады.

Ұн өнімдерін табиғи өнімдермен байытудың химиялық заттарға қарағанда артықшылығы бар. Табиғи өнімдердің құрамына ақуыз заттарынан басқа дәрумендер, минералды тұздар және басқа да құнды тағамдық компоненттер кіреді және олар табиғи қосылыстар түрінде табиғи қатынаста болады, оны организм жақсы сіңіреді.

Ұнды кондитер өндірісінде ұнның композиттік құрамын қолдану глютеннің мөлшерін азайтады және қамырдың құрылымдық-механикалық қасиеттерін және дайын өнімнің сапасын жақсартады. Осылайша, бидай ұнын ішінара ауыстыру қамырдың серпімді қасиеттерінің төмендеуіне және глютен мөлшерін азайту арқылы пластиктің көбеюіне әкеледі.

Жоғарыда айтылғандардан көрініп тұрғандай, алынған нәтижелер ұннан жасалған кондитерлік өнімдерді өндіруде композиттік қоспалардан ұнды қолданудың орындылығын көрсетеді. Бірінші сұрыпты бидай ұны, ноқат және жасымық ұны, қант қызылша ұнтағы ақуыздардың, дәрумендердің, микроэлементтердің және басқа да пайдалы заттардың арқасында алынған өнімдер емдік және профилактикалық тамақтану үшін ұсынылуы мүмкін, бұл функционалды мақсаттағы ұннан жасалған кондитерлік өнімдердің ассортиментін кеңейтуге мүмкіндік береді.

Information about authors:

Muldabekova Bayan – Professor, Department of Technology of bread products and processing industries, Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: bayan_1004@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1848-4288>;

Toktarova Aigerim – master’s degree student, Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: aigerim.toktarova.1998@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5879-362X>;

Iztelieva Raushan – PhD, Associate Professor, Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: Iztelieva80@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9129-2798>;

Atykanova Makpal – lecturer, Almaty Technological University, Almaty,

Kazakhstan, e-mail: makpal_atyhanova@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1092-1853>;

Seidimkhanova Ainur – master’s degree student, Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: s.ainura00@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2684-5784>.

REFERENCES

- Barad M. (2018). Quality Function Deployment (QFD).10.1007/978- 3-319-68400-0_6 https://www.researchgate.net/publication/320909723_Quality_Function_Deployment_QFD (in Eng.).
- Dorofejeva K., Rakcejeva T., Galoburda R. et al. (2011) Vitamin C content in Latvian cranberries dried in convective and microwave vacuum driers / Food Science. 433–440. DOI: 10.1016/j.profoo.2011.09.067 https://dspace.emu.ee/bitstream/handle/10492/4372/Vol16No4_22.pdf?sequence=4&isAllowed=y (in Eng.).
- Antipova L.V. (2010) Lentils: prospects and use of food technology. Voronezh, Voronezh State University, 255 <https://rusist.info/book/1782217> (in Russ).
- Vasneva I.K., Bakumenko O.E. (2010) Lentils are raw materials for the production of anti-stress products. Food Industry, No. 8, 20-23. <https://cyberleninka.ru/article/n/chechevitsa-syrie-dlya-proizvodstva-produktov-antistressovoy-napravlennosti> (in Russ).
- Mayurnikova L.A., Poznyakovskiy V.M., Sukhanov B.P., etc.; under the general ed. (2016) Poznyakovskiy V.M. Expertise of specialized food products: quality and safety /– 2nd ed., ispr. and add. – St. Petersburg: Giord, – 448 <https://obuchalka.org/20221103148928/ekspertiza-spezializirovannih-pishevih-produktov-kachestvo-i-bezopasnost-uchebnoe-posobie-maurnikova-l-a-poznyakovskii-v-m-suhanov-b-p-gorelikov-a-g-a-davidenko-n-i-2016.html> (in Russ).
- Sadygova M.K., Bashinskaya O.S., Kondrashova A.V., Kuznetsova L.I. (2018) Safety and quality of regional raw materials for the production of healthy food products. XXI century: results of the past and problems of the present plus.– Vol. 7, No. 3 (43). 70-74. https://vek21.penzgtu.ru/wp-content/uploads/2018/07/2018_43.pdf (in Russ).
- Skurikhin I.M., Tutelyan V.A. (2008) Tables of chemical composition and caloric content of Russian food products: Handbook. Moscow, Delhi print, 276. https://www.studmed.ru/view/skurihin-im-redhimicheskiy-sostav-rossiyskih-pishevyyh-produktov_8fc891f30c3.html (in Russ).
- Cherkasova E. I., Golinitsky P. V. (2018) Organization of the process of traceability of wheat flour quality // Competence. – № 4 (155). 43-47. <https://e.lanbook.com/journal/issue/308102> (in Russ).
- Matveeva T. V., Koryachkina S. Ya. (2016) Flour confectionery products of functional purpose. Scientific bases, technologies, recipes /— St. Petersburg: GIORD, 360. http://www.cnshb.ru/Vexhib/vex_tems/vex_201001/03651215.pdf (in Russ).
- Abuova A.B., Baibatyrov T.A., Chinarova E.R. (2017) Pastry chef ondirisinin technologyasy. Oral: Zhangir khan atyndagy BKATU, 117. <https://www.twirpx.com/file/3067685/> (in Russ).
- Renzyaeva T.V., Reznichenko I.Yu., Savenkova T.V., Poznyakovskiy V.M. (2021) Examination of flour confectionery products. Quality and safety: textbook / under the general editorship of V.M. Poznyakovskiy. — Moscow: INFRA-M, 14. <https://znanium.com/catalog/document?id=361128> (in Russ).
- Bortsova E.L., Lavrova L.Yu. (2013) Food safety risk assessment to ensure the methodological foundations of sanitary and epidemiological insurance / Electronic scientific journal “Engineering Bulletin of the Don”. <http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1588> <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12484> (in Eng.).
- Manning L., Luning P., Wallace C. (2019) The Evolution and Cultural Framing of Food Safety Management Systems Where From and Where Next? / Louise Manning Pieternel A Luning Carol A // Wallace Food Science and Food Safety First published. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12484> (in Eng.).
- Popova L. Popova L. & Yashina M. & Babynina Liliya & Ryzhakova A. & Yefremova N. & Andreev A. (2019) The quality management development based on risk-based thinking approach according to iso 9001 / Quality - Access to Success. 58-63 <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38705511> (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

<https://doi.org/10.32014/2518-1491.140>

Volume 4, Number 453 (2022) 118-125

UDC 541.183:547.466.3

IRSTI 31.15.25

**N.S. Murzakassymova^{1*}, M.A. Gavrilenko², N.A. Bektenov³, R.M.
Kudaibergenova¹, G.A. Seitbekova¹**

¹M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan;

²Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia;

³Kazakh National Pedagogical University named after Abai, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: Naz1282@mail.ru

**INVESTIGATION OF THE SORPTION OF HEAVY METALS ON MODIFIED
COAL**

Abstract. This study shows that the combined use of sulfuric acid as a stabilizing additive and the unique porous structure of modified carbon (MC) makes it possible to form associates of metal cations about 3 nm in size, uniformly distributed over the entire surface of modified carbon (MC).

The choice of the optimal sorbent depends on the task set for the researcher. It has been shown for the first time that the MC structure affects the formation and distribution of Me(II) cations on the surface: two types of Me(II) cations are observed: 0.5–3 nm in size, localized mainly inside the MC pores, and larger particles (4–8 nm) located on the outer surface of the MC.

To study the influence of modifier deposition conditions on the distribution of pores in the porous structure and on the outer surface of the MC and on the activity of the resulting sorbents, a series of modified carbon carriers were synthesized. The essence of the approach consists in applying the active composition to the surface of an inert nanostructured MC carrier. In this case, MU acts as a primary carrier that provides the necessary textural characteristics, thermal and mechanical stability of the sorbent, and also as a substrate for stabilizing associates of Me(II) cations.

The experimental part shows the study of the phase composition of samples by X-ray fluorescence analysis (XRF). The results obtained will serve as the basis for the creation of a sorption system for the adsorption of heavy metals from water of natural and technical origin, including chemical enterprises, pharmaceutical, metallurgical, underground parking lots, as well as for the treatment of waste water from chemical, pharmaceutical and other enterprises.

Key words: Adsorption, modification, heavy metals, cation, activated carbon.

**Н.С. Мурзакасымова^{1*}, М.А. Гавриленко², Н.А. Бектенов³,
Р.М. Кудайбергенова¹, Г.А. Сейтбекова¹**

¹М.Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз, Қазақстан;

²Томск политехникалық университеті, Томск, Ресей;

³Абай атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: Naz1282@mail.ru

МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН КӨМІРДЕ АУЫР МЕТАЛДАРДЫҢ СОРБЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Бұл зерттеу жұмысында күкірт қышқылын тұрақтандырғыш қоспа және бірегей кеуекті құрылым және модификацияланған көмір (МК) ретінде шамамен 3 нм металл катиондарының құрылымын құруға мүмкіндік береді, және модификацияланған көмірдің (МК) бүкіл бетіне біркелкі бөлінеді.

Тиімді сорбентті таңдау зерттеушінің алдына қойылған мақсатына байланысты. Алғаш рет МК құрылымының беткі қабатына Me(II) катиондарының түзілуіне және таралуына әсер ететіні көрсетілген: Me(II) катиондарының екі түрі байқалады: өлшемі 0,5-3 нм МК кеуектерінің ішінде және МК сыртқы бетінде орналасқан (4-8 нм) үлкенірек бөлшектер. Модификаторды қолдану жағдайларының кеуекті құрылымдағы және МК сыртқы бетіндегі кеуектердің таралуына және алынған сорбенттердің белсенділігіне әсерін зерттеу үшін бірқатар тасымалдаушылар, соның ішінде модификацияланған көмір синтезделді. Зерттеу мақсаты инертті нанокұрылымды бөлшектердің тасымалдаушысының бетіне белсенді композицияны қолдану болып табылады. Бұл жағдайда МК сорбентіне сипаттама беретін болсақ, термиялық және механикалық тұрақтылығын, сондай-ақ Me(II) катион ауыр металлдарын тұрақтандыру үшін субстратты қамтамасыз ететін бастапқы тасымалдаушысы ретінде әрекет етеді.

Эксперименттік бөлімдер рентгенофлуоресцентті талдау (РФ) әдісімен үлгілердің фазалық құрамын зерттеу көрсетілген. Нәтижелер табиғи және техникалық шыққан судан ауыр металдарды сорбциялау үшін, және де оның ішінде химиялық кәсіпорындар, фармацевтикалық, металлургиялық, жерасты автотұрақтары, сондай-ақ химиялық, фармацевтикалық және басқа да кәсіпорындардың ағынды суларын тазарту үшін сорбциялық жүйені құруға негіз болады. Яғни зерттеп отырған модификацияланған көмір ауыр металдарды сорбциялауға экологиялық залалсыз, экономикалық тиімді сорбент ретінде қолдануға ұсынылады.

Түйін сөздер: адсорбция, модификация, ауыр металдар, катион, модификацияланған көмір.

**Н.С. Мурзакасымова^{1*}, М.А. Гавриленко², Н.А. Бектенов³,
Р.М. Кудайбергенова¹, Г.А. Сейтбекова¹**

¹Таразский региональный университет им. М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан;

²Томский политехнический университет, Томск, Россия;

³Казахский национальный педагогический университет им. Абая,
Алматы, Казахстан.

E-mail: Naz1282@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕ

Аннотация. В данном исследовании показано, что комбинированное использование серной кислоты в качестве стабилизирующей добавки и уникальной пористой структуры модифицированный уголь (МУ) позволяет сформировать ассоциаты катионов металлов размером около 3 нм, равномерно распределенные по всей поверхности модифицированного угля (МУ).

Выбор оптимального сорбента зависит от задачи, поставленной цели перед исследователем. Впервые показано, что структура МУ влияет на формирование и распределение катионов Me(II) на поверхности: наблюдается два типа катионов Me(II): размером 0,5-3 нм, локализованных преимущественно внутри пор МУ, и более крупных частиц (4-8 нм), находящихся на внешней поверхности МУ.

Для исследования влияния условий нанесения модификатора на распределение пор в пористой структуре и на внешней поверхности МУ и на активность полученных сорбентов синтезированы серии носителей, модифицированных углей. Суть подхода состоит в нанесении активной композиции на поверхность инертного наноструктурированного носителя МУ. В данном случае МУ выступает в роли первичного носителя, обеспечивающего необходимые текстурные характеристики, термическую и механическую стабильность сорбента, а также подложки для стабилизации ассоциатов катионов Me(II).

В экспериментальной части показано изучение фазового состава образцов методом рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Полученные результаты послужат основой создания сорбционной системы для адсорбции тяжелых металлов из воды природного и технического происхождения, в том числе химические предприятия, фармацевтические, металлургические, подземные парковки, а также для очистки сбросовых вод химических, фармацевтических и других предприятий.

Ключевые слова: адсорбция, модификация, тяжелые металлы, катион, активированный уголь.

Introduction. Methods of sorbent modification. Chemical modification. Chemical modification methods are the most widely used, since they allow obtaining materials characterized by increased resistance to various environmental influences and, as a result, greater stability of the action of surface-modified materials. They are characterized by

low energy consumption, no need for complex equipment and technologies, ensuring the possibility of obtaining a given selectivity and capacity of the sorbent, as well as the possibility of effective desorption with certain modifiers (Comier .2019)

In (Yuanyan, 2015) it was found that the surface treatment of the carrier also affects the activity of sorbents during the adsorption of Me(II) cations. For example, by varying the content of OH groups on the surface of the carrier, it is possible to achieve a higher activity of the sorbent. In addition, using different methods of pretreatment of the carrier and sorbent, it is possible to achieve different sizes of Me(II) cation associates on the surface, which also affects the sorption capacity (Makarova et al., 2019). MC belongs to the class of ordered mesoporous surfaces (Zhao D. et al. 2019). Its structure is a system of ordered cylindrical pores with a diameter of 6-8 nm (Fig. 1.5) (Sanz R. et al. 2018). Due to its unique porous structure and surface properties similar to those of silica gel, it is a very promising carrier for various sorbents (Belenova et al., 2015).

The authors of the work claim that the sorbent they use is quite effective, and its porous structure promotes the adsorption of formaldehyde and acid vapors, which also leads to an increase in the activity of the sorbent. In (Kataev et al.2016), the influence of pretreatment conditions on the activity of the sorbent in the Me(II) sorption reaction on its surface is already being investigated. The authors of the work showed that, as in the case of silica gel, pretreatment can have a significant effect on the activity of the resulting sorbent. Also, the activity of sorbents modified with acids (LC/MC) was studied during the adsorption of Me(II) cations (Pyanova et al. 2017). This type of sorbents is also quite effective in the adsorption of Me(II) cations. Its activity can be successfully varied by changing the processing conditions of the carrier, applying acid and further processing of such a sorbent.

Thus, the use of surfaces as carriers for sorbents can be very promising. Depending on the type of MC used, various indicators of sorption capacity can be achieved. In addition, a wide range of porous structures makes it possible to significantly expand the scope of application of acid-treated mesoporous systems, which is interesting for practical use. Modified mesoporous ion-exchange resins and MC for sorption of Me(II) is of great scientific and practical interest, but their practical application is limited by low stability and specific surface area. Stabilization of this system on the surface of highly porous MC is a promising approach for the synthesis of sorbent. In this context, mesoporous carbon MC is of great interest, whose unique porous structure and high specific surface area can positively affect the properties of the resulting system.

Sorption methods of concentration of metal ions.

A large amount of experimental data on the methods of concentration and separation of metal cations have been generalized and presented in recent monographs by Y.A. Zolotov, N.M. Kuzmin, L.N. Moskvina, L.G. Tsaritsina, A. Mitsuike (Salnikova et al., 2000), including other authors (Gulevich et al., 2009). In these works, both for concentration and for separation, basically the same methods are used. Of these, sorption methods (ion exchange sorption and chromatography), extraction, flotation, deposition and co-deposition, electrochemical, physical, physico-chemical and membrane methods are often practiced.

When analyzing natural and wastewater for the content of trace elements, the latter are pre-concentrated and separated, most often using sorption methods, in which ion-exchange and complexing sorbents are widely used, therefore, the search for effective and cost-effective sorbents for analytical purposes is an urgent problem today. Carriers modified by functional–analytical groups have found wide application in analytical chemistry: they are used for concentration and determination of metal ions.

The high efficiency of sorption concentration makes it possible to determine traces of metal ions in various objects using common laboratory equipment (photometers, atomic absorption spectrometers with atomization in flame). One of the most promising areas of modern analytical chemistry is the creation of hybrid methods of analysis. The essence of these methods is the preliminary concentration of the analyzed substance, followed by detection. The latter are used: photometry, luminescence, IR spectroscopy, X-ray fluorescence, EPR, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), photoacoustic spectroscopy, atomic adsorption spectroscopy (AAS), atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma (AES-ICP), mass spectrometry with inductively coupled plasma (MS-ICP) and others methods.

Pre-sorption concentration has a number of advantages over other concentration methods.

Firstly, during sorption, substances are concentrated, which leads to a decrease in the detection limit.

Secondly, the spatial separation of the molecules of the analyzed substance on a solid surface should reduce the intermolecular interaction, leading to a decrease in intensity and a change in the characteristics of the signal.

Thirdly, hybrid methods have great selectivity. This is achieved as a result of selective absorption of the analyzed substance and its separation from interfering components. Sorption concentration provides selectivity of micro-component selection, high values of concentration coefficients, easy adjustment of process parameters. Sorption concentration and separation of elements using modified ion exchange layers and MC sorbents can be performed by static and dynamic methods (Nefedova et al., 2020). The term “Sorbents modified with a mesoporous surface” refers to polymer (both organic and inorganic) compounds, the structure of which includes functional groups capable of forming stable associates and complexes with element ions (Bektenov et al., 2020). Sorbents often modified with a mesoporous surface, along with chelate groups, may also contain ion exchange groups. As a consequence, during the sorption of metals with these sorbents, both the process of complex formation and ion exchange takes place. The concentration of metal ions using modified ion-exchange layers and MC sorbents is characterized by the simplicity and expressiveness of the concentration, shows high extraction efficiency (so the distribution coefficients can reach 105-106). The use of sorbents modified by ion-exchange layers and MC allows concentration from large volumes of solutions to be carried out fairly quickly, for example, the transmission rate of solutions can be 30-50 ml * min⁻¹ (Gavrilenko 2016).

Recently, among the methods of concentrating metal cations from solutions, sorption extraction with the use of modified ion exchange layers and MC sorbents is increasingly

used. Bottom sediments, surface waters and soils are typical objects of chemical analysis, for which methods based on modified ion exchange layers and MC sorbents are used with high efficiency. The use of modified ion exchange layers and MC sorbents in the process of sample preparation makes it possible not only to isolate metal ions, simultaneously separating them from the sample matrix, but also to reduce the volume of analysis, significantly reducing the number of preparatory stages of analysis and time spent on their implementation; in some cases, the concentration of metal ions directly from the sample can be used.

It should be noted that by now there is no single classification that would cover the entire spectrum of such sorbents. This circumstance can be explained by a complex composition, an extraordinary variety of structures and properties, which can also strongly depend on the conditions of modification of the equipment. Nevertheless, it is possible to distinguish certain basic classification features: the nature and structure of the MC, the method of functionalization of the sorbent. The most well-known among inorganic matrices: active carbons, ion-exchange resins and silica. Ion-exchange resins and their processing products (cellulose, viscose silk, pectins, lignin, chitin, chitosan, etc.) are used as an organic polymer base for the synthesis of sorbents. Polymers of linear or spatial structure obtained by polycondensation or polymerization (polystyrene and its copolymers, polymetracrylate, polyethylenimine, polyacrylonitrile, polyvinylpyridine, etc.) (Mentbaev et al. al., 2012).

Result and discussion. Study of the phase composition of samples by the XRD method. Figure 1. shows radiographs from 2 to 90° for MC and T/MC samples. As can be seen from the data in the figure, an amorphous MC reflex is observed for all samples at 2θ 23°. On all radiographs, there is a small-angle reflex below $5^\circ 2\theta$, this reflex is typical for carriers of type MC and characterizes the long-range order of the hexagonal packing of the corresponding d_{100} (Marina et al., 2014). The intensity of the small-angle reflex of the MC decreases with the introduction of sulfuric acid, which indicates a partial decrease in the ordered porous structure due to the filling of the porous space of the MC. In the case of a T/MC sample, the intensity of the reflex decreases more strongly than in the case of T/MC-culf, which indicates a significant loss of order of the porous structure. For the T/MC-culf sample, a slight decrease in the intensity of the small-angle reflex may indicate a more uniform distribution of C in the MC structure, which is consistent with the data of low-temperature adsorption.

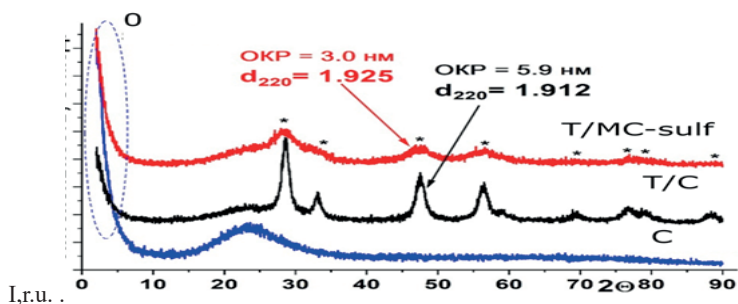


Figure 1. Radiographs for test samples

For T/MC samples, sulfuric acid reflections are observed in the 2 θ 28.6, 32.9, 47.2, 56.3, 76.6, and 88.3° regions. For the sample prepared without the use of sulfuric acid, the intensity of these reflections is higher, indicating the formation of larger particles (OKP = 5.9 nm), compared with the T/MC-sulf sample (OKP = 3 nm) (Table 1).

Table 1. Properties of the studied samples

Samples	X-ray fluorescence analysis			ultra violet view	Absorption of H ₂ , m.mol/g (%)		
	d ₂₂₀ , Å	Δd, Å	OKP, nm	E _g (eV)	Surface (100-250°C)	Volume (100-200°C)	Σ
T/MC	1,912	0,002	5,9±0.2	3,2	294 (53,8)	252 (46,2)	546
T/MC-culf	1,925	0,010	3,0±0.3	3,0	427 (77,1)	127 (22,9)	554

An increase in the parameters of the interstitial distance for all reflections of the ES phase and an increase in the value of Δd for the T/MC-culf sample (Table 1) indicate a high concentration of defects in the ES particles in this sample.

Conclusions. Thus, based on the X-ray fluorescence analysis data, it can be concluded that the introduction of sulfuric acid onto the MC surface without the use of temperature leads to the formation of larger particles (~6 nm) compared to those controlled by stabilization with sulfuric acid (3 nm). These data are in good agreement with the results obtained by the method of low-temperature nitrogen adsorption.

Information about authors:

Murzakassymova Nazgul – 3-year PhD student of specialty chemistry, M.Kh. Dulati Taraz State University, Tole bi str. 60, Taraz, Kazakhstan, naz1282@mail.ru <https://orcid.org/0000-0003-0329-6137>;

Gavrilenko Mikhail – Doctor of Chemical Sciences, Professor Department of Chemical Engineering, Engineering School of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, Russia. e-mail: dce@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-1111-0016>;

Bektenov Nesiphan – Doctor of Chemical Sciences, Professor of Abay Kazakh National Pedagogical University, e-mail: bekten_1954@mail.ru <https://orcid.org/0000-0003-1427-4389>;

Kudaibergenova Rabiga – 3-year PhD student of specialty chemistry, M.Kh. Dulati Taraz State University, Tole bi str. 60, Taraz, Kazakhstan, rabi_07@bk.ru <https://orcid.org/0000-0003-0759-1539>;

Seitbekova Gulnazia – candidate of technical Sciences, associate Professor, M.Kh. Dulaty Taraz Regional University., Tole bi str. 60, Taraz, Kazakhstan, gul1970naz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7087-7180>.

REFERENCES

- Belenova S.V. Sorption capacity of natural sorbents [Text] / S.V. Belenkova, V.I. Vigdorovich, N.V. Shel, L.E. Tsygankova // Bulletin of TSU. – 2015 – No. 2 – pp. 388-396 (in Russ).
 Bektenov N.A., Murzakassymova N.C., Gavrilenko M.A., Nurlybayeva A.N. (2020). Production of

sulfocationite by modification of natural coal with concentrated sulfuric acid. News of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Chemistry and Technology. 3, 104 – 109. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.50>(in Eng.).

Gulevich A.L., Leshchev S.M., Rakhmanko E.M. Extraction methods of separation and concentration of substances. Minsk BSU -2009. 153s. (in Eng.).

Gavrilenko Mikhail Alekseevich. Concentration and separation of nucleophilic substances on sorbents modified with chelate complexes of transition metals: dissertation for the degree of Doctor of Chemical Sciences /M.A. Gavrilenko – Tomsk. 2016. – 302 p. (in Russ).

Kataev N.T., Babaev T.M., Ramazanov A.H. Investigation of the process of sorption of copper (II) ions with a new complex based on acrylonitrile // Universe: Chemistry and Biology : electron. scientific. Journal 2016 No. 8 (26). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3457> (in Rus).

Marzec A. Characterization and properties of new color-tunable hybrid pigments based on layered double hydroxides (LDH) and 1,2-dihydroxyanthraquinone dye / A. Marzec, B. Szadkowski, J. Rogowski, W. Maniukiewicz, D. Mozynski, M. Zaborski // Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019. – Vol. 70 – P. 427–438(in Eng.).

Makarova T.Yu., Vaganova I.A., Davydova E.S., Mosunova O.A., T.V. Sorption purification of solutions from heavy metal ions with the application of zeolite modified with carbon tubes. THE JOURNAL Bulletin of the South Ural State University. Series: Chemistry. 2019, vol. 11, no. 2, Pp/ 16-27 <https://cyberleninka.ru/article/n/sorbtsionnaya-ochistka-rastvorov-ot-ionov-tyazhelyh-metallov-s-primeneniem-tseolita-modifitsirovannogo-uglerodnymi-nanotrubkami> (in Russ).

Minibaev A.A., Korshikova A.O., Berdibek G.B., Seilkhanova G.A., Ospanova A.K. (2012) Regularities of the processes of complexation of Si^{2+} and CO_2^{+} ions with polyethylenimine and polyvinylpyridine. Proceedings of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry and Technology series. 2, 61-66. (in Russian).

Marina G. Ostapenko., Lyudmila L. Meisner., Aleksandr I. Lotkov, Ekaterina Yu. Gudimova., Margarita A. Zakharova. X-ray diffraction study of structural phase states in thin near -surface layers irradiated with pulsed electron beams. News of Tomsk Polytechnic University. 2014. T. 324. № 3. (in Eng.).

Nefedova T., Ressen F. & Selemenev V.F. (2020). Mesoporous silica MSM-48, features of its synthesis and prospects of application. Sorption and Chromatographic Processes, 20(1), 31-39. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2377> (in Rus).

Salnikova E.V., Mursalimova M.L., Stryapkov A.V. Methods of concentration and separation of trace elements. Orenburg 2000. 157s. (in Eng.).

Sanz R. et al. Amino functionalized mesostructured AY silica for CO_2 capture: Exploring the relation between the adsorption capacity and the distribution of amino groups by TEM //Microporous and Mesoporous Materials. – 2018. – V. 158. – P. 309-317 (in Eng.).

Yuanyan Ge. Porous geopolymeric spheres for removal of Cu (II) from aqueous solution: Synthesis and evaluation / Yuanyuan Ge [et al.]// Jurnal of Hazardous Materials.-2015.-283.-P. 244-25 (in Eng.).

Zhu L. Bis (2-pyridylmethyl) amine-functionalized alizarin: an efficient and simple colorimetric sensor for fluoride and a fluorescence turn-on sensor for Al^{3+} in an organic solution / Zhu L., Bai Y.-L., Zhao Y., Xing F., Li M.-X., Zhu S. // J. Dalton Transaction. – 2019. – Vol. 48, № 15. – P. 5045 – 5047(in Eng.).

Zhao D. et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures //Journal of the American Chemical Society. – 2019. – V. 120. – №. 24. – P. 6024-6036 (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

<https://doi.org/10.32014/2518-1491.141>

Volume 4, Number 453 (2022) 126-135

УДК 574/577; 504.73.05

А.А. Өтебаев¹, Ж.Н. Қорғанбеков^{1*}, Р.М.Мухамедов²

¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті;

²Өсімдіктер генетикасы және эксперименттік биология институты,

Ташкент, Өзбекстан.

E-mail: jako_1590@bk.ru

КӨКӨНІС ДАҚЫЛДАРЫНДАҒЫ АУЫР МЕТЕЛДАРДЫ БИОТЕСТІЛЕУ

Аннотация. CuSO₄, CdCl₂ және ZnSO₄ ауыр металдарының өсімдіктердің өміршеңдігіне әсерін зерттеу үшін қияр, қызанақ және бұрыш тұқымдары 10-3, 10-4 және 10-5 моль/л концентрация диапазонындағы тұздардың тиісті ерітінділерімен сынақ нысандары ретінде пайдаланылды. Бақылау нұсқаларында - тазартылған су, басқа зерттеулерде ауыр металдар ерітінділері қолданылды. Ауыр металдардың тұқым себу сапасына және қияр, қызанақ және бұрыш көшеттерінің биометриялық сипаттамаларына әсерін зертханалық бағалау олардың жоғары дозалардағы теріс әсерін және төмен концентрациядағы ынталандырушы әсерін көрсетті. Көкөніс дақылдарының тұқымдары мен көшеттерінің CuSO₄, ZnSO₄ және CoCl₂ әсеріне шекті сезімталдығы әртүрлі. Тұқымның өну процесі ауыр металл тұздарының әсеріне төзімді болды, алайда, концентрацияның жоғарылауы бұл көрсеткішті де төмендетті.

Түйін сөздер: ауыр металдар, улы әсер, тұздар концентрациясы, езілу.

А.А.Утебаев¹, Ж.Н.Курганбеков^{1*}, Р.С.Мухамедов²

¹Южно – Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан;

²Институт генетики и экспериментальной биологии растений,

Ташкент, Узбекистан.

E-mail: jako_1590@bk.ru

БИОТЕСТИРОВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОВОЩНЫХ КУЛЬТУРАХ

Аннотация. Для изучения влияния тяжелых металлов CuSO₄, CdCl₂ и ZnSO₄ на жизнеспособность растений в качестве испытуемых использовали семена огурца,

томата и перца с соответствующими растворами солей в диапазоне концентраций 10-3, 10-4 и 10-5 моль/л. В контрольных вариантах использовалась очищенная вода, в других исследованиях - растворы тяжелых металлов. Лабораторная оценка влияния тяжелых металлов на качество посева семян и биометрические характеристики рассады огурцов, томатов и перца показала их негативное влияние в высоких дозах и стимулирующее действие в низких концентрациях. Предельная чувствительность семян и рассады овощных культур к воздействию CuSO_4 , ZnSO_4 и CoCl_2 различна. Процесс прорастания семян был устойчив к воздействию солей тяжелых металлов, однако повышение концентрации также снизило этот показатель.

Ключевые слова: тяжелые металлы, токсическое действие, концентрация солей, измельчение.

A.A. Utebaev¹, Zh.N. Kurganbekov^{1*}, R.S. Muhamedov²

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

²Institute of genetics and plant experimental biology, Tashkent, Uzbekistan.

E-mail: jako_1590@bk.ru

BIOTESTING OF HEAVY METALS IN VEGETABLE CROPS

Abstract. Cucumber, tomato and pepper seeds with corresponding salt solutions in the concentration range of 10-3, 10-4 and 10-5 mol/l were used as test subjects to study the effect of heavy metals of CuSO_4 , CdCl_2 and ZnSO_4 on plant viability. In the control versions, purified water was used, in other studies - solutions of heavy metals. Laboratory evaluation of the effect of heavy metals on seed culture quality and biometric characteristics of cucumber, tomato and pepper seedlings showed their negative effects at high doses and stimulating effects at low concentrations. The extreme sensitivity of seeds and seedlings of vegetable crops to the effects of CuSO_4 , ZnSO_4 and CoCl_2 is different. The seed germination process was resistant to heavy metal salts, but the increase in concentration also reduced this indicator.

Key words: heavy metals, toxic effect, salt concentration, grinding.

Кіріспе. Өнеркәсіп пен көлік коммуникацияларының қарқынды дамуы, пайдалы қазбаларды игерудің қарқындылығы, ауыл шаруашылығын белсенді химияландыру жағдайынан табиғи ортаның, яғни ең алдымен топырақ пен өсімдіктердің ластану деңгейін күрт жоғарылатты (Таплая, 2013; Ярмишко, 1999; Прусаченко, 2010; Каплунова. 1983; багдоросян, 2005). Антропогендік көздерден келетін әртүрлі химиялық заттардың арасында улылығы жоғары ауыр металдар ерекше орын алады. Ауыр металдар заттардың биологиялық айналымына еніп, адам ағзасында жинақталуы мүмкін. Олардың шамадан тыс жинақталуы табиғи кешеннің тұтастығын бұзудың себепшісі болуы мүмкін. Ең улы ауыр

металдарға канцерогендік қасиеті бар кадмий, қорғасын, мырыш, никель, мыс, кобальт тұздары жатады (Каплунова, 1983). Экожүйенің құрамдас бөліктерінде олардың миграциясы және қайта таралуы табиғи факторлардың бүкіл кешеніне де, техногенездің қарқындылығы мен сипатына да байланысты (Юсуфов, 2014).

Өсімдік өсінің тежелуі - ауыр металдардың өсімдіктерге уыттылығының ең маңызды және оңай анықталатын (тіпті көзбен қарау арқылы) көріністерінің бірі. Өртүрлі түрлермен (сорттармен, генотиптермен) жүргізілген көптеген зертханалық және егістік тәжірибелер ауыр металдардың әсерінен өсімдіктерде тамырлар мен өркендердің сызықтық өлшемдері азайып, биомассасының жинақталуы төмендейтінін көрсетті.

Әдетте, ауыр металдардың жоғары концентрациясында өркендер өсуінің тежелуі, тамырларға қарағанда айқын байқалады. Осының нәтижесінде өркендердің биіктігі мен жапырақ тақталарының көлемі кішірейеді, жер үсті мүшелерінің биомассасы азаяды, ал дөңді дақылдарда түйін аралық ұзындығы да азаяды. Металдардың әсерінен гүлшоқтарының мөлшері, сондай-ақ жемістер мен тұқымдар массасының төмендеуі аз мөлшерде байқалады, себебі, олардың бұл мүшелердегі мөлшері әдетте аз болады, ал генеративті мүшелерге теріс әсері негізінен жанама түрде өтеді (Касатиков, 1992). Фотосинтездің негізгі, мамандандырылған органы болып табылатын жапырақтың өсуіне ауыр металдардың әсерін бөлек атап өту керек. Қоршаған ортадағы барлық зерттелетін металдар концентрациясының жоғарылауы фотосинтез және транспирация қарқындылығы төмендеуінің себепшілерінің бірі болып табылатын жапырақ тақтайшасының айтарлықтай төмендеуіне әкеледі (Елизарьева, 2017).

Зерттеу әдістері. Сынақ нысаны ретінде CuSO_4 , CdCl_2 және ZnSO_4 ауыр металдарының өсімдіктің тіршілік қабілеттілігіне әсерін зерттеу үшін қияр («Бабушкин внучок» сорты), қызанақ («Новичок» сорты), бұрыш («Атлант F1» гибриды) тұқымдары алынды.

Тұқымның өну энергиясы мен өнгіштігін анықтау. Тұқым 10-3, 10-4 және 10-5 моль/л концентрациясының диапазонында сәйкес тұз ерітінділерімен суланған сүзгі қағазында Петри табақшаларында өсірдік. Бақылау – тазартылған су. Үлгілерді күндізгі жарық арақатынасы 16:8 болатын климаттық камерада (SANYO) өсірілді. Орташа өсіру температурасы 23°C. АМ уыттылық дәрежесін бағалауға арналған параметрлер: өну энергиясы (ӨЭ), зертханалық тұқым өнгіштігі (ЗӨ), морфометриялық параметрлер: өркен мен тамыр ұзындығы, жер үсті және астындағы бөліктердің биомассасының жинақталуы. Өсімдіктің өнгіштігі мен өну энергиясы бір уақытта анықталып, пайызбен көрсетілді. Ол үшін 25 тұқымды төрт қайталап (барлығы 100 тұқым) санап алдық, оларды тұқымның астына ылғалдандырылған сүзгі қағазын қойып, Петри табақшаларына біркелкі жайып. Табақшаларды ылғалдандыру күн сайын жүргізілді.

Қызанақтың өну энергиясы - 6, қияр - 3, бұрыш - 7; өнгіштік тиісінше 10; 7 және 15 күнді құрайды.

Зерттеу нәтижелері. Зерттеу нәтижелері ауыр металдар (АМ) ерітінділерінің уыттылық дәрежесі әртүрлі тұқымдастарға жататын өсімдіктер мен сынақ

параметрін таңдауға байланысты екенін көрсетті. Тұқымның өнгіштігі мен өсу энергия ауыр металдардың әсер ету реакциясы бойынша айтарлықтай ерекшеленеді. Сонымен, бақылауға қарағанда 10^{-5} , 10^{-4} және 10^{-3} М концентрациясы бар мыс, мырыш және кадмий концентрациясының жоғарылауынан барлық зерттеуге алынған дақылдардың өну энергиясы мен тұқым өнгіштігі төмендеді. Төмен концентрация, керісінше, ынталандырушы әсер етті.

Зертханалық жағдайда қияр, қызанақ, бұрыш тұқымдарының өнгіштігіне, өсу энергиясына, өсуіне және биомассасының жинақталуына ауыр металл тұздарының әсерін анықтау бойынша зерттеулер жүргізілді. Қияр тұқымдары бойынша нәтижелер 1-кестеде берілген.

1-кесте – Зертханалық жағдайда қияр тұқымының өнгіштігіне және өсу энергиясына ауыр металл тұздарының әсері

Нұсқалар		Қияр, %		Қызанақ, %		Бұрыш, %	
		ЗӨ	ӨЭ	ЗӨ	ӨЭ	ЗӨ	ӨЭ
CuSO ₄	10 ⁻³	58	25	49	18	32	15
	10 ⁻⁴	87	68	66	25	63	29
	10 ⁻⁵	93	81	93	60	86	41
ZnSO ₄	10 ⁻³	78	36	33	20	52	19
	10 ⁻⁴	81	65	41	42	75	31
	10 ⁻⁵	91	70	68	49	92	42
CoCl ₂	10 ⁻³	72	33	30	18	45	31
	10 ⁻⁴	93	41	56	39	76	46
	10 ⁻⁵	95	56	61	37	90	57
H ₂ O (бақылау)		94	83	91	69	96	72

1-кестеден көріп отырғанымыздай, ең улы әсерді 10^{-3} М CuSO₄ ерітіндісі көрсеткен, бұл кезде қияр тұқымдарының өсу энергиясы 25%, ал өсу жылдамдығы небәрі 58% құрады. Сонымен қатар концентрацияның 10^{-4} және 10^{-5} төмендеуі өсу энергиясы сәйкесінше 87 және 93%, ал өнгіштігі сәйкесінше 68 және 81% құрады.

ZnSO₄ бойынша зертханалық өнгіштігі - 78, 81 және 91%, өну энергиясы - 36, 65 және 70% сәйкес келеді. Ұқсас нәтижелер CoCl₂ тұздарының концентрациясында да алынды. Сонымен, жоғары концентрацияда қияр тұқымының зертханалық өнгіштігі 72% болса, төмендетілген концентрацияда өнгіштігі 93 және 94% дейін жоғарылады. Өну энергиясы концентрацияға байланысты 33-тен 56-ға дейін өзгерді. Бақылау нұсқасында өнгіштік 94%, өну энергиясы 83% құрады. Қызанақтар үшін CoCl₂ ерітіндісі ең улы болып шықты, өйткені зертханалық өнгіштік және өну энергиясы, тіпті талданатын концентрациялардың ең төменгі деңгейінде де, бақылау диапазонының мәндерінен төмен болды, ал ерітінді концентрациясы 10^{-3} болғанда, сәйкесінше 30% және 18% болды. CuSO₄ ерітіндісі улылығы аз болып шықты, ал ең төменгі концентрацияда зертханалық өнгіштік пен өну энергиясының мәні сәйкесінше 93% және 60% болды, бұл бақылау деңгейімен пара-пар болды.

Бұрыш тұқымдары үшін CuSO₄ тұздарының концентрациясы ең улы болып шықты.

Зертханалық жағдайда тұздардың әсерінен өскіндердің өну энергиясы, өнгіштігімен, қатар өміршеңдігі және биомассаның жинақталуы (2-кесте) да бағаланды.

2-кесте – Қияр көшеттерінің өміршеңдігіне тұздардың әсері

Нұсқалар		Өскін, см	Тамыр, см
CuSO ₄	10 ⁻³	1,2±2,3	0,7±0,8
	10 ⁻⁴	4,2±1,1	3,9±1,2
	10 ⁻⁵	5,9±1,5	6,2±1,1
ZnSO ₄	10 ⁻³	2,3±1,2	1,4±1,1
	10 ⁻⁴	3,5±0,9	2,6±1,0
	10 ⁻⁵	6,1±1,3	3,9±1,2
CoCl ₂	10 ⁻³	1,7±3,2	1,3±1,0
	10 ⁻⁴	2,3±1,7	1,9±1,5
	10 ⁻⁵	3,9±1,1	2,9±1,4
H ₂ O (бақылау)		5,7±1,6	6,8±1,3

Өскіндер мен тамырлардың өсуіне 10⁻³ М нұсқаларында мыс иондары ең жағымсыз әсер етті. Осылайша, қиярдағы өскін мен тамыр ұзындығының ұлғаюы 1,2 және 0,7 см, бақылауда тиісінше - 5,7 және 6,8 см болды. ZnSO₄ және CoCl₂ ерітінділеріндегі өркендер мен тамырлар ұзындығының ұлғаюы сәл жоғары тиісінше 2,3; 1,4 мм және 1,7; 1,3 см құрады.

Концентрацияның төмендеуімен қиярдың өркендері мен тамырларының өсуінде жоғарылау үрдісі байқалды. Сонымен, мырыш қосылған ерітіндідегі 10⁻⁴ концентрацияда өркен 3,5, тамыр 2,6 см болды. Концентрацияны 10⁻⁵-ке дейін төмендеткен кезде бұл көрсеткіштер сәйкесінше 6,1 және 3,9 см болды.

Қызанақ көшеттері үшін де АМ концентрациясының жоғарылауымен өскіндер мен тамырлардың ұзындығының қысқару үрдісі байқалды (3 кесте).

3-кесте – Қызанақ көшеттерінің өміршеңдігін анықтау

Нұсқалар		Өркен, см	Тамыр, см
CuSO ₄	10 ⁻³	0,5±0,9	1,1±1,0
	10 ⁻⁴	1,9±1,3	1,8±1,04
	10 ⁻⁵	2,1±0,6	2,5±1,9
ZnSO ₄	10 ⁻³	1,9±0,6	1,6±0,6
	10 ⁻⁴	2,3±0,5	2,0±0,4
	10 ⁻⁵	3,5±0,6	3,2±2,2
CoCl ₂	10 ⁻³	1,3±1,1	1,6±0,6
	10 ⁻⁴	1,9±0,9	2,5±1,1
	10 ⁻⁵	2,3±0,4	3,2±0,8
H ₂ O (бақылау)		3,2±0,9	3,6±1,1

Қызанақ тұқымдарының өнуі ауыр металдардың әсеріне айтарлықтай төзімді болып шықты. Қызанақтың тамыры мен өркенін өлшеу кезінде, мыс тұздарының ерітіндісінде ең айқын тежелу байқалды, ал мырыш және кадмий тұздарының ерітінділерінде өсіру кезінде бұл әсер төмен дәрежеде байқалғаны анықталды. Металл тұздарының қоспалары бар ерітіндідегі тұқымның өнуіне

жасалған тәжірибе CuSO_4 ерітіндісі ең төменгі концентрацияларда улы болып шыққанын көрсетті. Сонымен, қатар тұқымның өнуі кезінде улы әсер оның 10^{-5} концентрациясында басталды. Ең жоғары тежелу 10^{-3} максималды дозада бақылаумен салыстырғанда барлық нұсқаларда байқалады.

Бұрыш көшеттерінің өміршеңдігін анықтау нәтижелері 4-кестеде келтірілген.

4 кесте – Бұрыш көшеттерінің өміршеңдігін анықтау

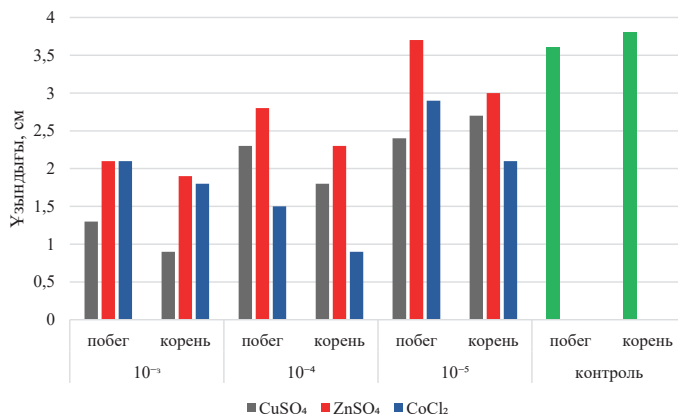
Нұсқалар		Өркен, см	Тамыр, см
CuSO_4	10^{-3}	1,5±0,5	1,1±1,0
	10^{-4}	1,5±1,1	1,8±1,4
	10^{-5}	2,3±0,8	2,0±0,9
ZnSO_4	10^{-3}	2,5±0,5	1,0±0,7
	10^{-4}	3,1±0,9	1,4±0,8
	10^{-5}	4,2±0,7	3,1±1,2
CoCl_2	10^{-3}	2,1±1,1	1,4±0,8
	10^{-4}	2,3±0,4	1,8±1,2
	10^{-5}	3,6±0,7	2,2±0,8
H_2O (контроль)		4,1±1,3	2,3±1,0

Сонымен, 10^{-3} М CuSO_4 ерітінділерінде өркен мен тамырдың өсуі сәйкесінше 1,5 және 1,1 см, 10^{-4} М - 1,5 және 1,8 см және 10^{-5} М - 2,3 және 2,0 см болды. ZnSO_4 бар нұсқаларда бұл көрсеткіштер жоғары болды. Тамыр түзілу процесі АМ-нің әрекетіне ең сезімтал болып шықты. Сонымен, бақылау өсімдіктерінің тамыр ұзындығы 2,3 см, өркен ұзындығы 4,1 см, ZnSO_4 ерітінділерінде бұл көрсеткіштер 10^{-4} және 10^{-5} -те 1,4-ке сәйкес келді; 4,2 см және тиісінше 3,1 және 3,9. Дәл осындай үрдіс кобальт тұздары бар нұсқаларда сақталған.

Тамырлардың АМ концентрациясының жоғарылауына реакциясын әмбебап деп санауға болады. Мыс, мырыш және кобальт иондарының төмен концентрациясы (10^{-5} М) өскіндердің морфометриялық параметрлеріне ынталандырушы әсер етті. Дегенмен, зерттелген сынақ объектілерінің реакциясы біржақты болмады. Осылайша, CuSO_4 ерітінділерінде барлық тексерілген дақылдардың өркендерінің өсуі бақылау нұсқаларынан асып түсті. ZnSO_4 ерітіндісі ең қолайлы болып шықты, онда барлық сынақ объектілері бақылауға қарағанда жоғары өсу көрсеткіштеріне ие болды.

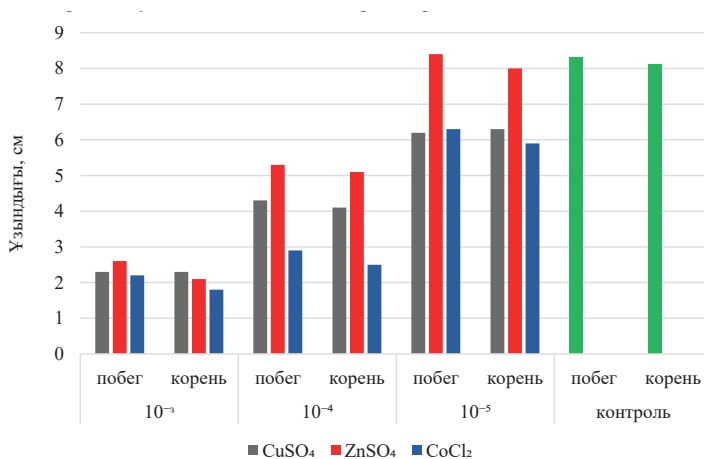
Өсімдіктер мен оның мүшелерінің өсуін сипаттайтын маңызды көрсеткіш биомассаның жинақталуы болып табылады (1-3-суреттер).

Нұсқалар бойынша ауыр металдардың жоғары концентрациясында ерітінділерінде өркендер мен тамырлар биомассасының жоғарылауы тежеледі. Ауыр металдар тамырдың өсуіне ең тежегіш әсер етеді. Сонымен, қызанақ көшетінде 10^{-3} М мыс, мырыш, кобальт ерітінділерінде ол - 0,9 болды; 1,9 және 1,8 см. Бірдей нұсқаларда ерітіндіде 10^{-5} М– 10^{-4} 2,7 3,0; 2,1 және 1,8 - тиісінше 2,3 және 0,9. 10^{-3} М CuSO_4 , ZnSO_4 және CoCl_2 -де өркен биомассасының ұлғаюы 1,3; 2,1 және 2,1 см, 10^{-5} М-де - 10^{-4} 2,4; 3,7 және 2,9 - 2,3; тиісінше 2,8 және 1,5. Бақылауда тамыр биомассасының ұлғаюы 3,8; өркендердің өсуі - 3,6 см болды.



Сурет 1 – Қызанақ биомаммасының жинақталуы

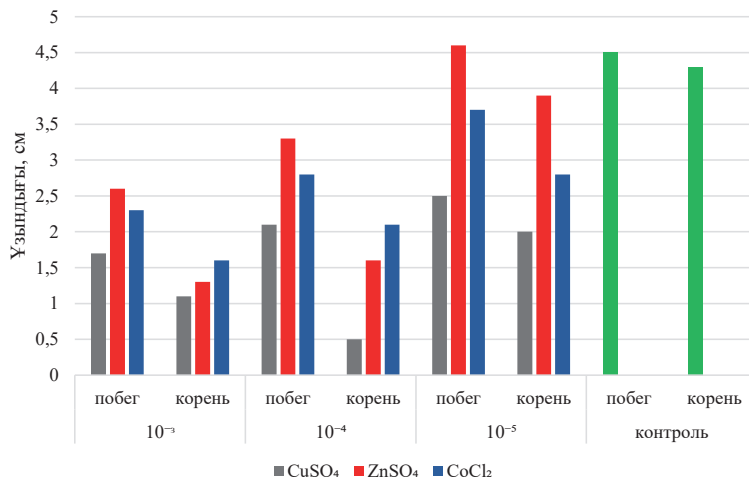
Қияр көшеттері биомасса өсу параметрлері бойынша зерттелген дақылдардың ең тұрақтысы болып шықты. Осылайша, 10^{-3} М CuSO_4 , ZnSO_4 және CoCl_2 ерітінділеріндегі тамыр биомассасының ұлғаюы бақылаумен салыстырғанда 17; 47 және 36%, ал өркендер тиісінше 40; 88 және 94% болды. 10^{-5} М ерітінділерде тамырдың өсуі 134; 138 және 153%, өркендер тиісінше 112; 122 және 113% құрады.



Сурет 2 – Қияр биомассасының жинақталуы

10^{-3} М мыс, мырыш, кобальт ерітінділеріндегі қияр тамырының көшетінде ол 2,3 болды; 2,1 және 1,8 см 10^{-5} М – 10^{-4} ерітіндісінде бірдей нұсқаларда - 6,3; 8,0 және 5,9 - 4,1; тиісінше 5,1 және 2,5. 10^{-3} М CuSO_4 , ZnSO_4 және CoCl_2 -де өркен биомассасының ұлғаюы 2,3; 2,6 және 2,2 см, 10^{-5} М-де - 10^{-4} тиісінше 6,2; 8,4; 6,3 және 4,3; 5,3; 2,9. Бақылауда тамыр биомассасының ұлғаюы 8,3; өркендер - 8,1 см.

Бұрыш көшеттерінің биомассасының жинақталуы бойынша нәтижелер 3-суретте көрсетілген.



Сурет 3 – Бұрыш биомассасының жинақталуы

Басқа нұсқалардағы сияқты, бақылау нұсқасымен салыстырғанда бұрышта да тамыр жүйесінің өсуінің тежелуі байқалды. Мәселен, мыс, мырыш, кобальт 10^{-3} М ерітінділерінде бұрыш көшетінде ол - 1,1 болды; 1,3 және 1,6 см. Бірдей нұсқаларда 10^{-5} М- 10^{-4} ерітінділерінде тиісінше 2,7; 3,9; 2,8 және 0,5 - 0,5; 1,6 және 2,1. 10^{-3} М CuSO_4 , ZnSO_4 және CoCl_2 -де өркен биомассасының ұлғаюы 10^{-5} М 1,7; 2,6 және 2,3 см; ал 10^{-4} концентрациясында тиісінше 2,5; 4,6 және 3,7 - 2,1; 3.3 және 2.8. Бақылауда тамыр биомассасының ұлғаюы 4,3; өркендер - 4,5 см.

Қорытынды. Сонымен, барлық зерттелетін көрсеткіштерге (зертханалық өнгіштікке, өсу энергиясы мен өскіндердің өміршеңдігіне) 10^{-3} ауыр металдардың (CuSO_4 , ZnSO_4 , CoCl_2) жоғары концентрациясы қатты әсер етеді.

Биомассаның ұлғаюы сынаққа алынған объектілерде, концентрацияларда және ауыл металдар түрлері бойынша да ерекшеленеді.

Қияр, қызанақ және бұрыш көшеттерінің тұқымдарының егістік сапасына және биометриялық сипаттамаларына ауыр металдардың әсерін зертханалық бағалау олардың жоғары дозада теріс әсерін және төмен концентрацияда ынталандырушы әсерін көрсетті. Көкөніс дақылдарының тұқымдары мен көшеттерінің CuSO_4 , ZnSO_4 және CoCl_2 әсеріне шекті сезімталдығы әртүрлі. Тұқымның өну процесі ауыр металдар тұздарының әсеріне төзімдірек болып шықты. Алайда, жоғары концентрацияларда оның төзімділігі төмендеді. Тұқымның ауыр металдарға төзімді болуы олардың ұрық қабығында жиналуымен байланысты, бұл эмбрионға улы әсер етпейді. Көкөніс дақылдары көптеген көрсеткіштер бойынша ауыр металдардың тұздарына әртүрлі дәрежеде төзімді болып келеді. Осылайша, қияр көшеттері қызанақ және бұрыш өсімдіктерімен салыстырғанда жоғары металл концентрациясына ең сезімтал болды, ал төмен концентрацияларда әртүрлі сынақ реакцияларына сәйкес барлық сынақ объектілеріндегі мәндер бақылау мәндерінен сәл асып кетті.

Қияр, шалғам, қырыққабат көшеттерінің ауыр металл тұздарының әртүрлі түрлеріне реакциясы тең еместігі атап өту керек: ең улы әсер мыс және ең азы мөлшері мырыш қосылған нұсқаларда көрсетілген. Зерттелетін тұздардың әсеріне өсімдіктің жеке мүшелерінің реакциясы да әртүрлі болды. Тамыр жүйесі (негізгі тамыр және бүйірлік) өсімдіктерге иондарды тасымалдау жолында негізгі кедергі ретінде ең үлкен тежелуге ұшырады. Өскіннің өсуін басу соншалықты маңызды емес, тіпті жоғары концентрация нұсқаларында.

Осылайша, жүргізілген зерттеулер қызанақ, бұрыш және қияр өсімдіктеріне ауыр металл тұздарының әсер етуінде айтарлықтай өзгергіштік бар екенін көрсетті. Соған қарамастан бірге қолданылатын әдістер ауыр металл тұздарының теріс немесе оң әсерінің кескінін береді және берілген сынақ параметрлерінің сезімталдығын бағалау үшін де, төзімді өсімдік түрлері мен сорттарын таңдау үшін де пайдаланылуы мүмкін.

Information about the authors:

Utabayev Aspondiyar Abdrazahovich – Candidate of Technical Sciences, associate professor of the Department of Ecology, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan. e-mail: asmat.63@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-1572-8315>;

Kurganbekov Zhangel'di Nurumbetovich - Master, doctoral student of the Department of Ecology, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan. e-mail: jako_1590@bk.ru; <https://orcid.org/0000-0002-3647-7121>;

Muhammedov Rustam Sultanovich - Doctor of Medical Sciences, Professor Institute of genetics and plant experimental biology, Tashkent, Uzbekistan e-mail: info@hayot-tech.uz. <https://orcid.org/0000-0002-0190-5106>.

ӘДЕБИЕТТЕР:

Багдасарян А.С. Биотестирование почв техногенных зон городских территорий с использованием растительных организмов: специальность 03.00.16; автореф. дис. ... к. биол. н.; Ставропольский государственный университет. – Ставрополь, 2005. – 25 с. 13.

Елизарьева Е.Н., Янбаев Ю.А., Редькина Н.Н. Влияние соединений некоторых тяжелых металлов на процесс формирования проростков редиса // Современные проблемы науки и образования. – 2017. – № 6. – С. 252–259. – Режим доступа: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=27181>

Каплунова Е.В. Трансформация соединений цинка, свинца и кадмия в почвах: Дисс... канд. с.-х. наук М., 1983. 170с.

Касатиков В.А. Критерии загрязненности почвы и растений микроэлементами, тяжелыми металлами при использовании в качестве удобрения осадков городских точных вод. Сообщение 2. Критерии загрязненности растений // Агрехимия. 1992. №5. С. 110-118.

Прусаченко А.В. Проценко Е.П., Миронов С.Ю., Клеева Н.А., Гриненко И.А., Галяс А.В. Фитотестирование в оценке токсичности городских почв // Экология урбанизированных территорий. – М.: Издательский дом "Камертон". – 2010. – № 2. – С. 105–109

Теплая Г.А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды (обзор литературы) // Астраханский вестник экологического образования. – 2013. – № 1 (23). – С. 182–192.

Юсуфов А.Г., Алиева З.М. Пороговая чувствительность к стрессам индивидуума и органов растений // Проблемы развития АПК региона. – 2014. – № 2 (14). – С. 43–47.

Ярмишко В.Т., Ярмишко М.А., Пумкин В.Г. Реакция растений на высокотоксичные компоненты топлива жидкостных ракетных двигателей // Экология, 1999, № 6. – С.471-475.

REFERENCE:

Bagdasaryan A.S. (2005) Biotesting of soils in technogenic zones of urban areas using plant organisms: specialty 03.00.16; abstract dis. ... k. biol. sciences; Stavropol State University. - Stavropol, - 25 p. (in Russ).

Kaplunova E.V. (1983) Transformation of zinc, lead and cadmium compounds in soils: Diss... cand. agricultural sciences, - Moscow, 170 p. (in Russ).

Kasatikov V.A. (1992) Criteria for contamination of soil and plants with microelements, heavy metals when using urban sewage sludge as fertilizer. Message 2. Criteria for contamination of plants. Agrochemistry. 5.: 110-118. (in Russ).

Prusachenko A.V. Protsenko E.P., Mironov S.Yu., Kleeva N.A., Grinenko I.A., Galyas A.V. (2010) Phytotesting in assessing the toxicity of urban soils, Ecology of Urbanized Territories. – Moscow: Publishing house "Kamerton". 2.: 105–109. (in Russ).

Teplya G.A. (2013) Heavy metals as a factor in environmental pollution (literature review), Astrakhan Bulletin of Ecological Education. - 1 (23): 182-192. (in Russ).

Elizarieva E.N., Yanbaev Yu.A., Redkina N.N. (2017) Influence of compounds of some heavy metals on the formation of radish seedlings, Modern problems of science and education. - 6.:252–259. - Access mode: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=27181> (in Russ).

Yusufov A.G., Alieva Z.M. (2014) Threshold sensitivity to stresses of an individual and plant organs, Problems of development of the agrarian and industrial complex of the region. 2 (14): 43–47. (in Russ).

Yarmishko V.T., Yarmishko M.A., Pumkin V.G. (1999) Plant response to highly toxic fuel components of liquid rocket engines, - Ecology. 6.:471-475. (in Russ).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

<https://doi.org/10.32014/2518-1491.142>

Volume 4, Number 453 (2022) 166-144

UDC 661.74

Zh.A. Sailau^{1*}, N.Zh. Almas², K. Toshtay¹, A.A. Aldongarov³

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

²International Science Complex Astana, Astana, Kazakhstan;

³L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan.
E-mail: sailau.online@gmail.com

**THEORETICAL STUDY OF THE GLYCEROL ADSORPTION FROM THE
BIOFUEL OVER TiO₂ CATALYTIC SURFACE**

Abstract. The traditional fuel such as petroleum, natural gas and others could be partially replaced by biodiesel. At the same time, the main problem for the mass production of biofuel is linked to the glycerol which is a by-product of biodiesel and leads to many chemical and engineering challenges. In this regard, there are various methods to extract glycerol from biofuel including implementation of solvents, catalysts, and others. Herein, we performed quantum-chemical computational study on the titanium (IV) oxide-based catalyst activity for the adsorption of glycerol from biofuel in the first part of our work. Then, we performed quantum-chemical computational investigation on the transformation of glycerol into valuable product acrolein. The result revealed the presence of strong chemical interaction between titanium (IV) oxide and glycerol of biofuel in the adsorption process.

Key words: titanium (IV) oxide, glycerol, biofuel, adsorption, quantum chemistry.

Ж.А. Сайлау^{1*}, Н.Ж. Алмас², Қ. Тоштай¹, А.А. Алдонгаров³

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

²Астана Халықаралық Ғылыми Кешені, Астана, Қазақстан;

³Л.Н. Гумилев атындағы Қазақ Ұлттық Евразия Университеті, Астана, Қазақстан.
E-mail: sailau.online@gmail.com

**TiO₂ КАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕТИ АРҚЫЛЫ БИООТЫННАН
ГЛИЦЕРОЛДЫ АДСОРБЦИЯЛАУ ПРОЦЕССИН ТЕОРИЯЛЫҚ ТҮРҒЫДА
ЗЕРТТЕУ**

Аннотация. Дәстүрлі отын, мысалы, мұнай, табиғи газ және т.б. ішінара биодизельмен ауыстырылуы мүмкін. Сонымен қатар, биоотынның жаппай

өндірісінің негізгі проблемасы биодизельдің жанама өнімі болып табылатын және көптеген химиялық және инженерлік қиындықтарға әкелетін глицеринмен байланысты. Осыған байланысты биоотыннан глицерин алудың әртүрлі әдістері бар, соның ішінде еріткіштерді, катализаторларды және т.б. Жұмыстың бірінші бөлігінде биоотыннан глицеринді адсорбциялау үшін титан (IV) оксидіне негізделген катализатор белсенділігіне кванттық химиялық есептеу жүргізілді. Одан кейін глицериннің акролеиннің құнды өніміне айналуы бойынша кванттық химиялық есептеу жүргізілді. Нәтиже адсорбция процесінде биоотынның титан (IV) оксиді мен глицерин арасында күшті химиялық әсерлесудің болуын көрсетті.

Түйін сөздер: титан (IV) оксиді, глицерин, биоотын, адсорбция, кванттық химия.

Ж.А. Сайлау^{1*}, Н.Ж. Алмасов², К. Тоштай¹, А.А. Алдонгаров³

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

²Международный научный комплекс Астана, Астана, Казахстан;

³Евразийский Национальный Университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан.

E-mail: sailau.online@gmail.com

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ГЛИЦЕРИНА ИЗ БИОТОПЛИВА ЧЕРЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ ПОВЕРХНОСТЬ TiO₂

Аннотация. Традиционное топливо, такое как нефть, природный газ и другие может быть частично заменено биодизелем. В то же время основная проблема массового производства биотоплива связана с глицерином, который является побочным продуктом биодизеля и приводит к многочисленным химическим и инженерным проблемам. В связи с этим существуют различные способы извлечения глицерина из биотоплива, в том числе с применением растворителей, катализаторов и др. Здесь мы провели квантово-химическое вычислительное исследование активности катализатора на основе оксида титана (IV) для адсорбции глицерина из биотоплива в первой части нашей работы. Затем мы провели квантово-химическое вычислительное исследование превращения глицерина в ценный продукт акролеин. Результат предполагал наличие сильного химического взаимодействия между оксидом титана (IV) и глицерином биотоплива в процессе адсорбции.

Ключевые слова: оксид титана (IV), глицерин, биотопливо, адсорбция, квантовая химия.

Introduction. The generation of biodiesel is rising in the global market in order to replace a traditional energy source including petroleum, natural gas and others. At this level, there are many existing advantages of biofuel including decreasing in

greenhouse gas emission, cheaper in contrast with petroleum and natural gas, less-flammable, renewable and others (Liang et al., 2013:139-145; Ferrero et al., 2016:495-503; Baroutian et al., 2013:911-916; Cheng et al., 2011:3541-3549). However, the accumulated generation of glycerol as a by-product during the biofuel production is a main challenge. The glycerol is an unwanted impurity in the biofuel content that leads to i) difficulty during the storage, ii) fouling of the injector, iii) durability problem of engine and others (Chhabra et al., 2021:3381-3392; Taufiqurrahmi et al., 2011:10686-10694; Long et al., 2022:109-119; Santana et al., 2021:9185). Herein, there are much ongoing research related to the transformation of glycerol into high value product. In this regard, there are exist various methods to convert a glycerol into high value product such as i) esterification process, ii) hydrogenolysis method, iii) polymerization, iv) etherification method, and finally v) dehydration method (Bora et al., 2016:560-568; Li et al., 2016:98-194; Yuvaraj et al., 2019:301-307).

Due to this, the dehydration of glycerol into acrolein is an important method for nowadays. This process can be achieved by the presence of solid catalysts. The final product which is named as an acrolein is a crucially important chemical materials that could be implemented in the acrylic acid production (Bateni et al., 2017:668-690). Herein, acrylic acid is an important compound to get various polymers and an important starting material for the methionine synthesis. Moreover, the conversion of glycerol to acrolein is achieved by the removal of two water molecules over titanium (IV) oxide catalyst and others (Crossley et al., 2010:68-72; Liu et al., 2018:375-380).

The glycerol has adjacent three hydroxyl functional groups, and consequently, it is the simplest chemical structure to study glucose and other types of sugars in the computational world. Consequently, a lot of experimental works were performed to study the transformation of glycerol to acrolein. For instance, the generation of acrolein from glycerol by titanium oxide catalyst is studied in more details (Gueddida et al., 2020:20262-20269; Chakraborty et al., 2020:675-690; Gao et al., 2009:356-361; Lee et al., 2013:6-11; Alonso et al., 2010:1493-1513). Titanium (IV) oxide has a three crystalline phase such as i) rutile, ii) anatase, and iii) brookite. Herein, titanium (IV) oxide with anatase structure is an important compound in the field of catalysts. Moreover, the anatase structured titanium (IV) oxide is having different types of advantages such as thermally stable, less expensive, safe, and can be reused (Jabraoui et al., 2019:882-892; De lima et al., 2020:4124-4130; Huang et al., 2016:490-497).

In this work, we are going to investigate titanium (IV) oxide's absorption property of glycerol from biodiesel. Moreover, the conversion process of glycerol into high value acrolein product by titanium (IV) oxide catalyst will be investigated computationally as well. We will use HyperChem computational package and PM3 approach to explore molecular details of adsorption and transformation processes. In general, the electronic structures, electrostatic maps, orbitals, bond length, and interaction energies related to the adsorption of glycerol from biodiesel by titanium (IV) oxide and transformation of glycerol to acrolein will be explored in this work.

Research material and methods. HyperChem with PM3 method was implemented for quantum-chemical calculations. It is possible to evaluate the interaction between

the titanium atom in TiO₂ and the oxygen atoms in the glycerol molecule while the glycerol was selected as an unwanted impurity of biodiesel, while the methyl linoleate was a model for biodiesel. Moreover, acrolein was selected as a computation model for high value product which was obtained during the transformation of glycerol. The calculated parameters are electronic structures, electrostatic maps, orbitals, bond length, and interaction energies. The 2D structures of above-mentioned compounds for titanium oxide, glycerol, acrolein, and methyl linoleate are illustrated in Figure 1.

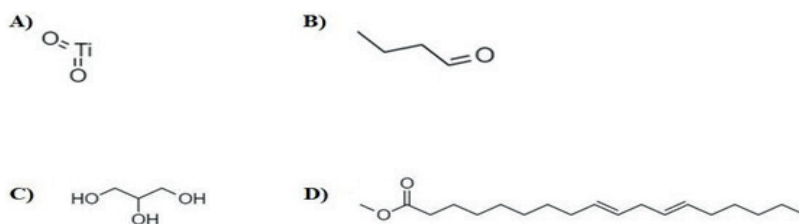


Figure 1. The 2D chemical structures of A) titanium (IV) oxide, B) acrolein, C) glycerol, and D) methyl linoleate.

Meanwhile, the adsorption and production energies were calculated using below given formula:

$$E_{\text{adsorption}} = E_{(\text{TiO}_2+\text{Glycerol}+\text{Biofuel})} - (E_{(\text{Glycerol})} + E_{(\text{Biofuel})} + E_{(\text{TiO}_2)})$$

$$E_{\text{Production}} = E_{(\text{TiO}_2+\text{Acrolein}+\text{Methyl linoleate})} - (E_{(\text{Acrolein})} + E_{(\text{Biofuel})} + E_{(\text{TiO}_2)})$$

The models for computation were shown in Table 1.

Table 1 – The designed simulation system for study of glycerol adsorption from biofuel by titanium (IV) oxide and a transformation of glycerol into acrolein

Titanium (IV) oxide	Glycerol	Methyl linoleate	Acrolein
1	-	-	-
-	1	-	-
-	-	1	-
-	-	-	1
1	1	1	-
1	-	1	1

As found from table 1, the pure titanium oxide, glycerol, methyl linoleate, and an acrolein as a catalyst, impurity, biofuel, and high value produces were simulated firstly. Next, a mixture of titanium (IV) oxide with glycerol, and methyl linoleate was simulated as an impure biofuel purification process by titanium (IV) oxide catalyst. After that, the mixture of titanium oxide catalyst with glycerol, methyl linoleate, and an acrolein was simulated as a model for the acrolein synthesis process.

Results. The intermolecular interaction of absorption process of glycerol by titanium (IV) oxide from biofuel. Firstly, we studied the adsorption of glycerol from biofuel using a titanium (IV) oxide-based catalyst surface. The results were illustrated from Figure 2 to Figure 4, and in Table 2.

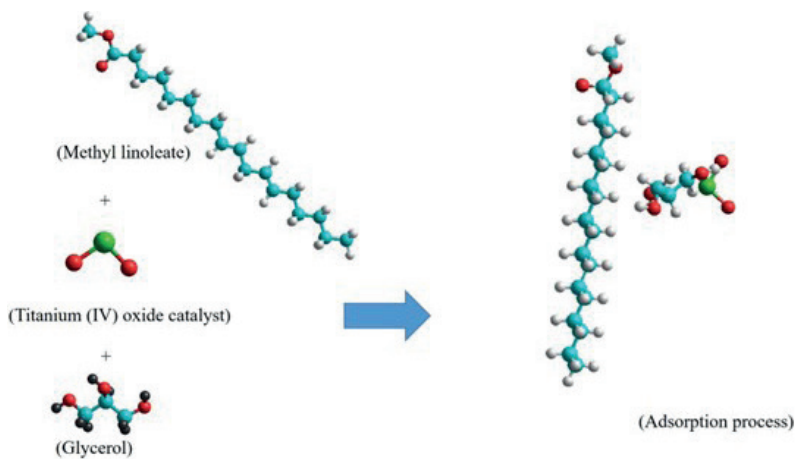


Figure 2. The electronic structures of titanium (IV) oxide, glycerol, and methyl linoleate.

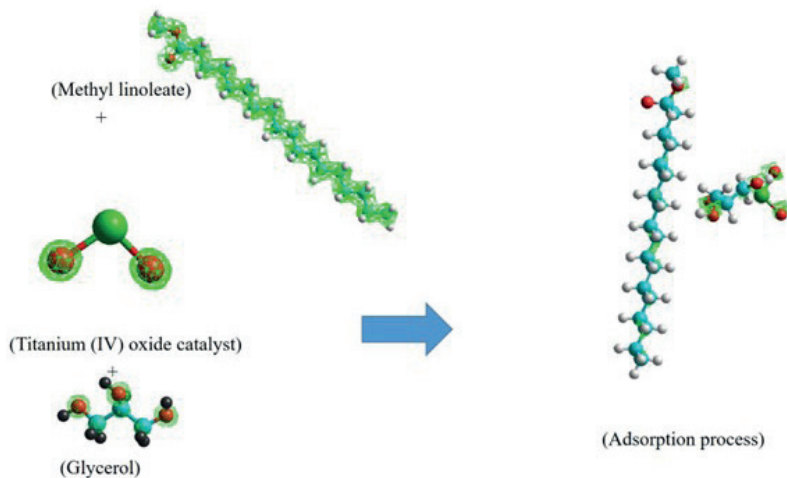


Figure 3. The molecular electrostatic maps of titanium (IV) oxide, glycerol, and methyl linoleate.

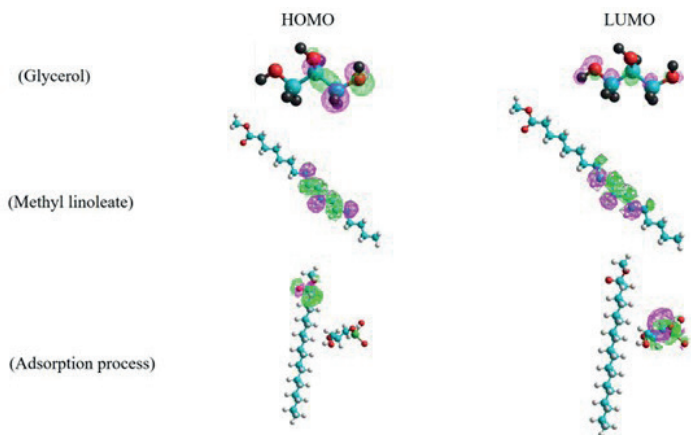


Figure 4. The molecular orbitals of titanium (IV) oxide, glycerol, and methyl linoleate.

Table 2 – Energies for titanium (VI) oxide, glycerol, and methyl linoleate. Unit: kcal/mol

	Glycerol	Biofuel	Titanium (IV) oxide + Glycerol + Biofuel
Energy (kcal/mol)	-31376.50	-77595.70	-126605.00

The intermolecular interaction of transformation process of glycerol into acrolein by titanium (IV) oxide from biofuel. Secondly, we studied the intermolecular interaction of acrolein a produced high value product on the titanium (IV) oxide catalytic surface in the presence of pure biofuel. The results were illustrated from Figure 5 to Figure 7, and in Table 3.

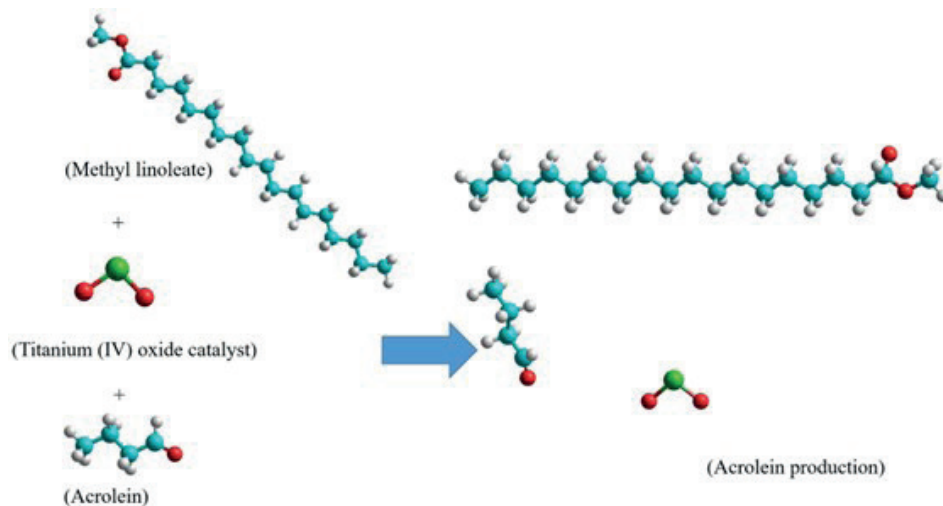


Figure 5. The electronic structures of titanium (IV) oxide, acrolein, and methyl linoleate.

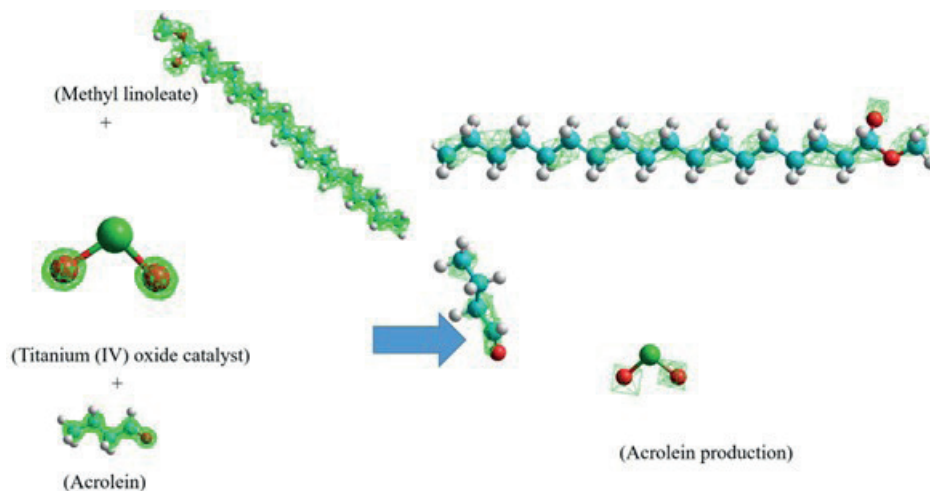


Figure 6. The molecular electrostatic maps of titanium (IV) oxide, acrolein, and methyl linoleate.

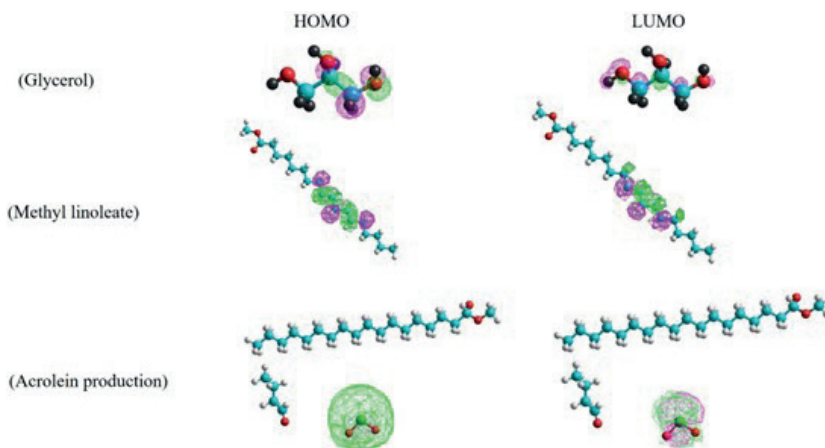


Figure 7. The molecular orbitals of titanium (IV) oxide, acrolein, and methyl linoleate.

Table 3 – Energies for titanium (VI) oxide, acrolein, and biofuel model (methyl linoleate). Unit: kcal/mol

	Acrolein	Biofuel	Titanium (IV) oxide + Acrolein + Methyl linoleate
Energy (kcal/mol)	-20502.60	-77595.70	-115576

Discussion. In the first part of our work, we studied the optimized structures for adsorption process in detail as can be seen in Figure 3. From Figure 3, we can note that a titanium metal is chemically interacting with an oxygen atom of glycerol in the presence of methyl linoleate as a model biofuel. Herein, we can note that the connection between oxygen atom of glycerol and titanium metal is a main driving force for the adsorption process.

Next, we studied the distribution of molecular electrostatic maps over a titanium oxide surface as can be seen in Figure 4. From Figure 4, we can note that the charges are located around oxygen atoms of glycerol and a titanium (IV) oxide.

From Figure 5, the HOMO-LUMO orbital distribution for adsorption process of glycerol from biofuel by titanium (IV) oxide is illustrated. From there, we can note that the HOMO orbitals are distributed around biofuel part, while the LUMO energies are localized around titanium (IV) oxide and glycerol compounds.

Next, we calculated the adsorption energy as below:

$E_{\text{adsorption}} = -126605.00 - (-31376.50 - 77595.70 - 15646) = -1986.80$ kcal/mol, which means a higher adsorption by titanium (IV) oxide.

In the second part of our work, we studied the optimized structures for conversion process in detail as can be seen in Figure 5. From Figure 5, we can note that a titanium metal is less chemically interacting with an acrolein in the presence of methyl linoleate as a model biofuel. Herein, we can note that the result of conversion process is a generation of acrolein.

Next, we studied the distribution of molecular electrostatic maps over a titanium oxide surface as can be seen in Figure 6. From Figure 6, we can note that the charges are located around entire biofuel, acrolein, and titanium (IV) oxide catalyst.

From Figure 7, the HOMO-LUMO orbital distribution for adsorption process of glycerol from biofuel by titanium (IV) oxide is illustrated. From there, we can note that both HOMO and LUMO orbitals are located around titanium (IV) oxide.

Next, we calculated the product generation energy as below:

$E_{\text{production}} = -115576.00 - (- 20502.60 - 77595.70 - 15646) = -1831.70$ kcal/mol, which means a generation of acrolein as a product.

Conclusion. In this study, the adsorption of glycerol from biodiesel by a titanium (IV) oxide catalyst was investigated in the first part of our work, while the transformation of glycerol into acrolein was studied in the second part of our work.

The result of our first computational study yielded that there were strong chemical bond present between titanium cation of titanium (IV) oxide and an oxygen anion of glycerol compound of biodiesel. This illustrated a strong absorption ability of glycerol on titanium (IV) oxide catalyst surface in the presence of methyl linoleate as a biofuel model.

The result of our second computational work yielded that there was a strong chemical bonding between glycerol and titanium (IV) oxide, while the generated by-product was acrolein.

This research might be useful to develop the catalysts for absorption of glycerol from biofuel and conversion of glycerol into acrolein by a titanium (IV) oxide.

Information about the authors:

Sailau Zhassulan – PhD student, Department of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan; sailau.online@gmail.com, Has a H-index:1 (Scopus), <https://orcid.org/0000-0001-5222-6827>;

Almas Nurlan – PhD, International Science Complex Astana, Astana, Kazakhstan; n.almas@astanait.edu.kz, Has a H-index: 1(Scopus), <https://orcid.org/0000-0003-2183-3389>;

Tostay Kainaubek – PhD, Senior Lecturer, Department of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan; kainaubek.toshtay@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-1182-7460>;

Aldongarov Anuar – PhD, Associated Professor, Department of Technical Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan; enu-2010@yandex.kz, Has a H-index:5, <https://orcid.org/0000-0001-7784-0524>.

REFERENCES

- Alonso D.M., Bond J.Q. & Dumesic J.A. (2010). Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green chemistry*, 12(9), 1493-1513.
- Baroutian S., Aroua M.K., Raman A.A.A., Shafie A., Ismail R.A. & Hamdan H. (2013). Blended aviation biofuel from esterified *Jatropha curcas* and waste vegetable oils. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(6), 911-916.
- Batani H., Saraeian A. & Able C. (2017). A comprehensive review on biodiesel purification and upgrading. *Biofuel Research Journal*, 4(3), 668-690.
- Bora P., Boro J., Konwar L.J. & Deka D. (2016). Formulation of microemulsion based hybrid biofuel

from waste cooking oil—A comparative study with biodiesel. *Journal of the Energy Institute*, 89(4), 560-568.

Chakraborty S., Nayak J., Pal P., Kumar R., Banerjee S., Mondal P.K. & Ruj B. (2020). Catalytic conversion of CO₂ to biofuel (methanol) and downstream separation in membrane-integrated photoreactor system under suitable conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(1), 675-690.

Cheng J.J. & Timilsina G.R. (2011). Status and barriers of advanced biofuel technologies: a review. *Renewable Energy*, 36(12), 3541-3549.

Chhabra M., Saini B.S. & Dwivedi G. (2021). Impact assessment of biofuel from waste neem oil. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 43(24), 3381-3392.

Crossley S., Faria J., Shen M. & Resasco D.E. (2010). Solid nanoparticles that catalyze biofuel upgrade reactions at the water/oil interface. *Science*, 327(5961), 68-72.

De Lima G.F., Mavrandonakis A., De Abreu H.A., Duarte H.A. & Heine T. (2013). Mechanism of alcohol–water separation in metal–organic frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(8), 4124-4130.

Ferrero G.O., Rojas H.J., Argaña C.E. & Eimer G.A. (2016). Towards sustainable biofuel production: design of a new biocatalyst to biodiesel synthesis from waste oil and commercial ethanol. *Journal of Cleaner Production*, 139, 495-503.

Gao F., Courjean O. & Mano N. (2009). An improved glucose/O₂ membrane-less biofuel cell through glucose oxidase purification. *Biosensors and Bioelectronics*, 25(2), 356-361.

Gueddida S., Lebègue S. & Badawi M. (2020). Assessing the potential of amorphous silica surfaces for the removal of phenol from biofuel: a density functional theory investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(37), 20262-20269.

Huang X., Cheng D.G., Chen F. & Zhan X. (2016). Reaction pathways of hemicellulose and mechanism of biomass pyrolysis in hydrogen plasma: A density functional theory study. *Renewable Energy*, 96, 490-497.

Jabraoui H., Khalil I., Lebègue S. & Badawi M. (2019). Ab initio screening of cation-exchanged zeolites for biofuel purification. *Molecular Systems Design & Engineering*, 4(4), 882-892.

Khalil I., Jabraoui H., Lebègue S., Kim W.J., Aguilera L.J., Thomas K. & Badawi M. (2020). Biofuel purification: Coupling experimental and theoretical investigations for efficient separation of phenol from aromatics by zeolites. *Chemical Engineering Journal*, 402, 126264.

Lee R.A. & Lavoie J.M. (2013). From first- to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity. *Animal Frontiers*, 3(2), 6-11.

Li H., Fang Z., Smith Jr R.L. & Yang S. (2016). Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials. *Progress in Energy and Combustion Science*, 55, 98-194.

Liang S., Liu Z., Xu M. & Zhang T. (2013). Waste oil derived biofuels in China bring brightness for global GHG mitigation. *Bioresource technology*, 131, 139-145.

Liu H., Tang X., Hao W., Zeng X., Sun Y., Lei T. & Lin L. (2018). One-pot tandem conversion of fructose into biofuel components with in-situ generated catalyst system. *Journal of Energy Chemistry*, 27(2), 375-380.

Long F., Cao X., Jiang X., Zhai Q., Zhao J., Yu S. & Xu J. (2022). An effective strategy for waste oil deoxygenation and upgrading for hydrocarbon biofuels production: A computational and experimental investigation. *Journal of the Energy Institute*, 100, 109-119.

Makoś P., Słupek E. & Gębicki J. (2020). Extractive detoxification of feedstocks for the production of biofuels using new hydrophobic deep eutectic solvents—Experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, 308, 113101.

Santana J.C.C., Miranda A.C., Souza L., Yamamura C.L.K., Coelho D.D.F., Tambourgi E.B. & Ho L.L. (2021). Clean production of biofuel from waste cooking oil to reduce emissions, fuel cost, and respiratory disease hospitalizations. *Sustainability*, 13(16), 9185.

Taufiqurrahmi N., Mohamed A.R. & Bhatia S. (2011). Production of biofuel from waste cooking palm oil using nanocrystalline zeolite as catalyst: process optimization studies. *Bioresource technology*, 102(22), 10686-10694.

Yuvaraj D., Bharathiraja B., Rithika J., Dhanasree S., Ezhilarasi V., Lavanya A. & Praveenkumar R. (2019). Production of biofuels from fish wastes: an overview. *Biofuels*, 10(3), 301-307.

МАЗМҰНЫ

К.Т. Бисембаева, А.С. Хадиева, Е.Н. Маммалов, Г.С. Сабырбаева, Б.М. Нуранбаева КҮРДЕЛІ ГЕОЛОГИЯЛЫҚ ЖАҒДАЙДА ПОЛИМЕРЛІК ЕРІТІНДІМЕН МҰНАЙДЫ ЫҒЫСТЫРУ ҮДЕРІСІНІҢ ЗЕРТТЕЛУІ.....	5
Б. Жақып, Б. Аскапова, А. Бақыт, К. Мусабеков ҚАЗАҚСТАН МОНТМОРИЛЛОНИТ НЕГІЗІНДЕ ФИЗИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ БИОНАНОКОМПОЗИТТЕРДІ АЛУ.....	14
М. Жумабек, С.А. Тунгатарова, Г.Н. Кауменова, А. Манабаева, С.О. Котов ТАБИҒИ ГАЗДЫ КОМПОЗИТТИ Ni-Co-Zr КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА ПАРЦИАЛДЫ ТОТЫҚТЫРУ.....	26
Ш.С. Ислам, Х.С. Рафиқова, С.Б. Рыспаева, А.Ж. Керімқұлова, М.А. Кожайсақова МОТОР ОТЫНЫНАН КҮКІРТ ҚОСЫЛЫСТАРЫН ТЕРЕҢ ЭВТЕКТИКАЛЫҚ ЕРІТКІШТЕРМЕН БӨЛІП АЛУ.....	37
Г.Н. Калматаева, Г.Ф. Сагитова, С.А. Сакибаева, Д.Д. Асылбекова, Ж.К. Шұханова ШИНА РЕГЕНЕРАТЫ ӨНДІРІСІНДЕ МАЙ ӨНЕРКӘСІБІНІҢ ІЛЕСПЕ ӨНІМДЕРІН ПАЙДАЛАҢУ.....	46
Ж. Касенова, С. Кожабеков, Ә. Жубанов, А. Ғалымжан АЛКИЛ ФУМАРАТТАР МЕН ОКТАДЕЦЕН-1-НІҢ СОПОЛИМЕРЛЕРІН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ.....	58
Р.М. Қудайбергенова, Н.С. Мурзакасымова, С.М. Кантарбаева, Д.Т. Алтынбекова, Г.К. Сугурбекова ГРАФЕН, ГО, ТГО РАМАНДЫҚ СПЕКТРОСКОПИЯСЫ.....	69
А. Қадырбаева, Д. Уразкелдиева, Р. Тәңірбергенов, Г. Шаймерденова ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНДАҒЫ «ТАСТЫ ТҰЗ» КЕН ОРНЫНДАҒЫ ТЕХНИКАЛЫҚ НАТРИЙ ХЛОРИДІН ТАЗАЛАУ.....	80
Ж.Н. Қорғанбеков, А.А. Өтебаев, Р.М. Мухамедов «ТОПЫРАҚ-ӨСІМДІК» ЖҮЙЕСІНДЕ АУЫР МЕТАЛДАРДЫҢ ЖИНАЛУЫ ЖӘНЕ ТАРАЛУЫ.....	88
К.М. Маханбетова, Э.К. Асембаева, Д.Е. Нурмуханбетова, Е.Ж. Габдуллина, М. Ілиясқызы ЕШКІ СҮТІ – БИОЛОГИЯЛЫҚ ТОЛЫҚҚҰНДЫ ШИКІЗАТ.....	96

Б.Ж. Мулдабекова, А.М. Токтарова, Р.А. Изтелиева, М.Б. Атыханова, А. А. Сейдімханова КОМПОЗИТТІК ҰНДАРДЫҢ САПАСЫ МЕН ҚАУІПСІЗДІГІН БАҚЫЛАУ.....	107
Н.С. Мурзакасымова, М.А. Гавриленко, Н.А. Бектенов, Р.М. Кудайбергенова, Г.А. Сейтбекова МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН КӨМІРДЕ АУЫР МЕТАЛДАРДЫҢ СОРБИЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ.....	118
А.А. Өтебаев, Ж.Н. Қорғанбеков, Р.М. Мухамедов КӨКӨНІС ДАҚЫЛДАРЫНДАҒЫ АУЫР МЕТЕЛДАРДЫ БИОТЕСТІЛЕУ.....	126
Ж.А. Сайлау, Н.Ж. Алмас, Қ. Тоштай, А.А. Алдонгаров TiO ₂ КАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕТІ АРҚЫЛЫ БИООТЫННАН ГЛИЦЕРОЛДЫ АДСОРБИЦИЯЛАУ ПРОЦЕССИН ТЕОРИЯЛЫҚ ТҰРҒЫДА ЗЕРТТЕУ.....	136

СОДЕРЖАНИЕ

К.Т. Бисембаева, А.С. Хадиева, Е.Н. Маммалов, Г.С. Сабырбаева, Б.М. Нуранбаева ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫТЕСНЕНИЯ НЕФТИ ПОЛИМЕРНЫМИ РАСТВОРАМИ В СЛОЖНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.....	5
Б. Жақып, Б. Аскапова, А. Бақыт, К. Мусабеков РАЗРАБОТКА ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ БИОНАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КАЗАХСТАНСКОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА.....	14
М. Жумабек, С.А. Тунгатарова, Г.Н. Кауменова, А. Манабаева, С.О. Котов Ni-Co-Zr КОМПОЗИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА.....	26
Ш.С. Ислам, Х.С. Рафикова, С.Б. Рыспаева, А.Ж. Керимкулова, М.А. Кожайсакова ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ ИЗ МОТОРНОГО ТОПЛИВА ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ.....	37
Г.Н. Калматаева, Г.Ф. Сагитова, С.А. Сакибаева, Д.Д. Асылбекова, Ж.К. Шуханова ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОПУТСТВУЮЩИХ ПРОДУКТОВ МАСЛОЖИРОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ШИННОГО РЕГЕНЕРАТА.....	46
Ж. Касенова, С. Кожабеков, Ә. Жубанов, А. Ғалымжан СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРОВ АЛКИЛ ФУМАРАТОВ С ОКТАДЕЦЕНОМ-1.....	58
Р.М. Кудайбергенова, Н.С. Мурзакасымова, С.М. Кантарбаева, Д.Т. Алтынбекова, Г.К. Сугурбекова РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГРАФЕНА, ГО, ВГО.....	69
А. Кадырбаева, Д. Уразкелдиева, Р. Танирбергенов, Г. Шаймерденова ОЧИСТКА ТЕХНИЧЕСКОГО ХЛОРИДА НАТРИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ТАСТЫ ТҮЗ» РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН.....	80
Ж.Н. Курганбеков, А.А. Утебаев, Р.С. Мухамедов НАКОПЛЕНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ «ПОЧВА-РАСТЕНИЕ».....	88

- К.М. Маханбетова, Э.К. Асембаева, Д.Е. Нурмуханбетова, Е.Ж. Габдуллина,
М. Илияскызы**
КОЗЬЕ МОЛОКО – ПОЛНОЦЕННОЕ БИОЛОГИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ.....96
- Б.Ж. Мулдабекова, А.М. Токтарова, Р.А. Изтелиева, М.Б. Атыханова,
А.А. Сейдімханова**
КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ КОМПОЗИТНОЙ МУКИ.....107
- Н.С. Мурзакасымова, М.А. Гавриленко, Н.А. Бектенов,
Р.М. Кудайбергенова, Г.А. Сейтбекова**
ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
НА МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕ.....118
- А.А.Утебаев, Ж.Н.Курганбеков, Р.С.Мухамедов**
БИОТЕСТИРОВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОВОЩНЫХ
КУЛЬТУРАХ.....126
- Ж.А. Сайлау, Н.Ж. Алмасов, К. Тоштай, А.А. Алдонгаров**
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ГЛИЦЕРИНА
ИЗ БИОТОПЛИВА ЧЕРЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ ПОВЕРХНОСТЬ TiO_2136

CONTENTS

K. Bissembayeva, A. Khadiyeva, E. Mamalov, G. Sabyrbayeva, B. Nuranbayeva
RESEARCH OF THE PROCESS OF OIL DISPLACEMENT BY POLYMER
SOLUTION IN COMPLICATED GEOLOGICAL CONDITIONS.....5

B. Zhakyp, B. Askapova, A. Bakyt, K. Musabekov
DEVELOPMENT OF PHYSIOLOGICALLY ACTIVE BIONANOCOMPOSITES
BASED ON KAZAKHSTAN MONTMORILLONITE.....14

M. Zhumabek, S.A. Tungatarova, G.N. Kaumenova, A. Manabayeva, S.O. Kotov
Ni-Co-Zr COMPOSITE CATALYSTS FOR PARTIAL OXIDATION
OF NATURAL GAS.....26

**Sh.S. Islam, Kh.S. Rafikova, S.B. Ryspaeva, A.Zh. Kerimkulova,
M.A. Kozhaisakova**
EXTRACTION OF SULFUR COMPOUNDS FROM MOTOR FUEL WITH
DEEP EUTECTIC SOLVENTS.....37

**G.N. Kalamatayeva, G.F. Sagitova, S.A. Sakibayeva, D.D. Asylbekova,
Zh.K. Shukhanova**
THE USE OF RELATED PRODUCTS OF THE FAT AND OIL INDUSTRY
IN THE PRODUCTION OF TIRE REGENERATE.....46

Zh. Kassenova, S. Kozhabekov, A. Zhubanov, A. Galymzhan
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMB-LIKE ALKYL
FUMARATE – OCTADECEN-1 COPOLYMERS.....58

**R. Kudaibergenova, N. Murzakassymova, S. Kantarbaeva, D. Altynbekova,
G. Sugurbekova**
RAMAN SPECTROSCOPY OF GRAPHENE, GO, RGO.....69

A. Kadirbayeva, D. Urazkeldiyeva, R. Tanirbergenov, G. Shaimerdenova
PURIFICATION OF TECHNICAL SODIUM CHLORIDE FROM THE TASTY
TUZ DEPOSIT OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN.....80

ZH.N. Kurganbekov, A.A. Utebaev, R.S. Muhamedov
ACCUMULATION AND DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN THE
SOIL-PLANT SYSTEM.....88

**K.M. Makhanbetova, E.K. Assembayeva, D.E. Nurmukhanbetova,
E.Zh. Gabdullina, M. Iliyaskyzy**
GOAT'S MILK – WHOLE BIOLOGICAL RAW MATERIAL.....96

B. Muldabekova, A. Toktarova, R. Iztelieva, M. Atykhanova, A. Seidimkhanova QUALITY AND SAFETY CONTROL OF COMPOSITE FLOUR.....	107
N.S. Murzakassymova, M.A. Gavrilenko, N.A. Bektenov, R.M.Kudaibergenova, G.A. Seitbekova¹ INVESTIGATION OF THE SORPTION OF HEAVY METALS ON MODIFIED COAL.....	118
A.A. Utebaev, Zh.N. Kurganbekov, R.S. Muhamedov BIOTESTING OF HEAVY METALS IN VEGETABLE CROPS.....	126
Zh.A. Sailau, N.Zh. Almas, K. Toshtay, A.A. Aldongarov THEORETICAL STUDY OF THE GLYCEROL ADSORPTION FROM THE BIOFUEL OVER TiO ₂ CATALYTIC SURFACE.....	136

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)

Директор отдела издания научных журналов НАН РК *А. Ботанқызы*
Заместитель директор отдела издания научных журналов НАН РК *Р. Жәлікқызы*

Редакторы: *М.С. Ахметова, Д.С. Аленов*

Верстка на компьютере *Г.Д. Жадырановой*

Подписано в печать 05.12.2022.

Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

9,0 п.л. Тираж 300. Заказ 4.