

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



«ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫ» РҚБ
«ХАЛЫҚ» ЖҚ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

РОО «НАЦИОНАЛЬНОЙ
АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН»
ЧФ «Халық»

N E W S

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF
KAZAKHSTAN
«Halyk» Private Foundation

SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
4 (457)

SEPTEMBER – DECEMBER 2023

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 4 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK



ЧФ «ХАЛЫҚ»

В 2016 году для развития и улучшения качества жизни казахстанцев был создан частный Благотворительный фонд «Халык». За годы своей деятельности на реализацию благотворительных проектов в областях образования и науки, социальной защиты, культуры, здравоохранения и спорта, Фонд выделил более 45 миллиардов тенге.

Особое внимание Благотворительный фонд «Халык» уделяет образовательным программам, считая это направление одним из ключевых в своей деятельности. Оказывая поддержку отечественному образованию, Фонд вносит свой посильный вклад в развитие качественного образования в Казахстане. Тем самым способствуя росту числа людей, способных менять жизнь в стране к лучшему – профессионалов в различных сферах, потенциальных лидеров и «великих умов». Одной из значимых инициатив фонда «Халык» в образовательной сфере стал проект *Ozgeris powered by Halyk Fund* – первый в стране бизнес-инкубатор для учащихся 9-11 классов, который помогает развивать необходимые в современном мире предпринимательские навыки. Так, на содействие малому бизнесу школьников было выделено более 200 грантов. Для поддержки талантливых и мотивированных детей Фонд неоднократно выделял гранты на обучение в Международной школе «Мирас» и в Astana IT University, а также помог казахстанским школьникам принять участие в престижном конкурсе «USTEM Robotics» в США. Авторские работы в рамках проекта «Тәлімгер», которому Фонд оказал поддержку, легли в основу учебной программы, учебников и учебно-методических книг по предмету «Основы предпринимательства и бизнеса», преподаваемого в 10-11 классах казахстанских школ и колледжей.

Помимо помощи школьникам, учащимся колледжей и студентам Фонд считает важным внести свой вклад в повышение квалификации педагогов, совершенствование их знаний и навыков, поскольку именно они являются проводниками знаний будущих поколений казахстанцев. При поддержке Фонда «Халык» в южной столице был организован ежегодный городской конкурс педагогов «Almaty Digital Ustaz».

Важной инициативой стал реализуемый проект по обучению основам финансовой грамотности преподавателей из восьми областей Казахстана, что должно оказать существенное влияние на воспитание финансовой грамотности и предпринимательского мышления у нового поколения граждан страны.

Необходимую помощь Фонд «Халык» оказывает и тем, кто особенно остро в ней нуждается. В рамках социальной защиты населения активно проводится

работа по поддержке детей, оставшихся без родителей, детей и взрослых из социально уязвимых слоев населения, людей с ограниченными возможностями, а также обеспечению нуждающихся социальным жильем, строительству социально важных объектов, таких как детские сады, детские площадки и физкультурно-оздоровительные комплексы.

В копилку добрых дел Фонда «Халык» можно добавить оказание помощи детскому спорту, куда относится поддержка в развитии детского футбола и карате в нашей стране. Жизненно важную помощь Благотворительный фонд «Халык» оказал нашим соотечественникам во время недавней пандемии COVID-19. Тогда, в разгар тяжелой борьбы с коронавирусной инфекцией Фонд выделил свыше 11 миллиардов тенге на приобретение необходимого медицинского оборудования и дорогостоящих медицинских препаратов, автомобилей скорой медицинской помощи и средств защиты, адресную материальную помощь социально уязвимым слоям населения и денежные выплаты медицинским работникам.

В 2023 году наряду с другими проектами, нацеленными на повышение благосостояния казахстанских граждан Фонд решил уделить особое внимание науке, поскольку она является частью общественной культуры, а уровень ее развития определяет уровень развития государства.

Поддержка Фондом выпуска журналов Национальной Академии наук Республики Казахстан, которые входят в международные фонды Scopus и WoS и в которых публикуются статьи отечественных ученых, докторантов и магистрантов, а также научных сотрудников высших учебных заведений и научно-исследовательских институтов нашей страны является не менее значимым вкладом Фонда в развитие казахстанского общества.

**С уважением,
Благотворительный Фонд «Халык»!**

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), Рединг университетінің профессоры (Рединг, Англия) Н = 40

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

ФАРУК Асана Дар, Хамдар аль-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/arithiv>

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы РҚБ, 2023

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

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>

© РОО Национальная академия наук Республики Казахстан, 2023

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

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, 2023

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

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 4. Number 457 (2023), 7–18

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.188>

UDC 666.763

© **A. Abdullin¹, N. Zhanikulov^{2*}, B. Taimasov¹, E. Potopova³, A. Raisova², 2023**

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

²Academician E.A. Buketov Karaganda University, Karaganda, Kazakhstan;

³D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia.

E-mail: nurgali.zhanikulov@mail.ru

INVESTIGATION OF THE MICROSTRUCTURE OF SYNTHESIZED ZINC-PHOSPHATE CEMENT CLINKER

Abdullin Aidana — PhD student, M. Auezov South Kazakhstan university, Avenue Tauke-Khan, 5, 160012, Shymkent, Kazakhstan

E-mail: aidana_gkz@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4690-5441>;

Zhanikulov Nurgali — Doctor of PhD, associate professor, Karaganda university of the name of academician E.A. Buketov, Universitetskaya street, 28, 100028, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: nurgali.zhanikulov@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0750-9753>;

Taimasov Bahitzhan — Doctor of technical sciences, Professor, M. Auezov South Kazakhstan university, Avenue Tauke-Khan, 5, 160012, Shymkent, Kazakhstan

E-mail: taimasovukgu@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1844-4932>;

Potopova Ekaterina — Doctor of technical sciences, Professor, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Miusskaya sq., 9, 125047 Moscow, Russia

E-mail: Potapova.e.n@muctr.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5796-2265>;

Raisova Aigerim — master, teacher, Karaganda university of the name of academician E.A. Buketov, Universitetskaya street, 28, 100028, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: raisova.aigerim@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5900-0326>.

Abstract. The scientific article shows the results of a study of the influence of additives on the structure and burning process of synthesized zinc-phosphate cement clinker. The process of grinding raw materials and phosphorus slag has been studied, the specific surface area of the materials and the average particle sizes in the composition have been determined. As a result of grinding, the specific surface area of zinc oxide was 1756 cm²/g, magnesium oxide was 7788 cm²/g, silicon dioxide was 2615 cm²/g, bismuth (III) oxide was 2774 cm²/g, grinding of phosphorus slag after 5 hours was 1104 cm²/g. Depending on the properties of the raw materials, 5 compositions of mixtures of zinc-phosphate cements have been developed. The synthesis process of the developed mixture was carried out at a temperature of 1000-1100 °C. The degree of whiteness of the synthesized zinc phosphate cement clinker was determined, the result was 84.4–97.8 %. During the synthesis process, the formation of phase compounds Zn₂MgO₃, Zn₂SiO₄ and Mg₂SiO₄, ZnO-Bi₂O₃ or MgO-Bi₂O₃ in cement clinker was established. Microanalysis

of zinc-phosphate cement clinker was ZnO - 85.66 %, CaO - 0.57 %, SiO₂ - 4.36 %, Al₂O₃ - 0.64 %, MgO - 7.37 %, Bi₂O₃ - 1.4 %. Radioactive elements such as U, Th, Ra and heavy elements Cu, Pb, Be were not found in the clinker. As a result of microscopic analysis, it was found that the most common phase of zinc phosphate cement clinker is the mineral zincite (ZnO), while the minerals ganite (ZnAl₂O₄), periclase (MgO) and kotoite (Mg₃Bi₂O₆) occur in small quantities. ZnO grains have a subspherical shape with a relatively flat surface. The inner surface of small granules is dense, without obvious porosity. During elemental analysis, it was found that the element Mg is included in the mineral structure of zincite (ZnO).

Keywords: zinc-phosphate cement, burn of compositions, synthesis, composite material, microstructure

© А. Абдуллин¹, Н. Жаникулов^{2*}, Б. Таймасов¹, Е. Потопова³,
А. Раисова², 2023

¹Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті,
Қарағанды, Қазақстан;

²М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан;

³Д.И. Менделеев атындағы Ресей химиялық технология университеті,
Мәскеу, Ресей.

E-mail: nurgali.zhanikulov@mail.ru

СИНТЕЗДЕЛГЕН МЫРЫШ-ФОСФАТТЫ ЦЕМЕНТ КЛИНКЕРІНІҢ МИКРОҚҰРЫЛЫМЫН ЗЕРТТЕУ

Абдуллин Айдана — PhD докторант, М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Тауке Хан даңғылы, 5, 160012, Шымкент, Қазақстан

E-mail: aidana_gkz@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4690-5441>;

Жаникулов Нурғали — PhD докторы, қауымдастырылған профессор, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Университетская көшесі, 28, 100028, Қарағанды, Қазақстан
E-mail: nurgali.zhanikulov@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0750-9753>;

Таймасов Бахитжан — техника ғылымдарының докторы, профессор, М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Тауке Хан даңғылы, 5, 160012, Шымкент, Қазақстан
E-mail: taimasovukgu@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1844-4932>;

Потопова Екатерина — техника ғылымдарының докторы, профессор, Д.И. Менделеев атындағы Ресей химиялық технология университеті, Миусская алаңы, 9, 125047, Мәскеу, Ресей.

E-mail: Potarova.e.n@muctr.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5796-2265>;

Раисова Айгерим — магистр, оқытушы, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Университетская көшесі, 28, 100028, Қарағанды, Қазақстан

E-mail: raisova.aigerim@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5900-0326>.

Аннотация. Ғылыми мақалада синтезделген мырыш-фосфатты цемент клинкерінің құрылымы мен күйдіру процессіне қоспалардың әсерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Шикізат материалдар мен фосфор шлактардың ұнақталу процесі зерттелді, материалдардың меншікті үлестік беті мен композициядағы бөлшектердің орташа өлшемдері анықталды. Ұнтақтау нәтижесінде мырыш оксидінің меншікті үлестік беті - 1756 см²/г, магний оксиді - 7788 см²/г, кремний

диоксиді - 2615 см²/г, висмут (III) оксиді - 2774 см²/г болды, фосфор шлакты 5 сағат ұнтақтаудан кейін, механикалық белсендіру нәтижесінде үлестік беті - 1104 см²/г құрады. Шикізаттың қасиетіне байланысты мырыш-фосфатты цемент қоспаларының 5 құрамы әзірленді. Дайындалған қоспаны синтездеу процесі 1000-1100 °С температурада жүрді. Синтезделген мырыш-фосфатты цемент клинкердің ақ болу дәрежесі анықталды, нәтижесі 84,4–97,8 % көрсетті. Синтез процесі кезінде цемент клинкерінде Zn₂MgO₃, Zn₂SiO₄ және Mg₂SiO₄, ZnO-Bi₂O₃ немесе MgO-Bi₂O₃ фазалық қосылыстардың түзілуі анықталды. Мырыш-фосфатты цемент клинкерінің микроанализі ZnO - 85,66 %, CaO - 0,57 %, SiO₂ - 4,36 %, Al₂O₃ - 0,64 %, MgO - 7,37 %, Bi₂O₃ - 1,4 % құрады. Клинкер құрамында U, Th, Ra сияқты радиоактивті элементтер және Cu, Pb, Be ауыр элементтер табылған жоқ. Микроскопиялық талдау нәтижесінде мырыш-фосфатты цемент клинкерінің ең көп таралған фазасы цинцит (ZnO) минералы, ал ганит (ZnAl₂O₄), периклаз (MgO) және котоит (Mg₃Bi₂O₆) минералдары аз мөлшерде кездесетіні анықталды. ZnO түйіршіктерінің салыстырмалы түрде тегіс беті бар, субсфералық пішінге ие. Ұсақ түйіршіктердің ішкі беті тығыз, айқын кеуектілігі жоқ. Элементтік талдау кезінде цинциттің (ZnO) минералдық құрылымына Mg элементі кіретіні анықталды.

Түйін сөздер: мырыш-фосфатты цемент, құрамдарды күйдіру, синтездеу, композициялық материал, микроқұрылым

© А. Абдуллин¹, Н. Жаникулов^{2*}, Б. Таймасов¹, Е. Потопова³

А. Раисова², 2023

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

²Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова,
Караганда, Казахстан;

³Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева.

E-mail: nurgali.zhanikulov@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СИНТЕЗИРОВАННОГО ЦИНК-ФОСФАТНОГО ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Абдуллин Айдана — докторант, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, проспект Тауке-Хана, 5, 160012, Шымкент, Казахстан

E-mail: aidana_gkz@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4690-5441>;

Жаникулов Нурғали — доктор PhD, ассоциированный профессор, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, ул. Университетская, 28, 100028, Караганда, Казахстан

E-mail: nurgali.zhanikulov@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0750-9753>;

Таймасов Бахитжан — доктор технических наук, профессор, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, проспект Тауке-Хана, 5, 160012, Шымкент, Казахстан

E-mail: taimasovukgu@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1844-4932>;

Потопова Екатерина — доктор технических наук, профессор, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, 125047, Москва, Россия.

E-mail: Potarova.e.n@muctr.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5796-2265>;

Раисова Айгерим — магистр, преподаватель, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, ул. Университетская, 28, 100028, Караганда, Казахстан

E-mail: raisova.aigerim@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5900-0326>.

Аннотация. В научной статье приведены результаты исследования влияния добавок на структуру и процесс обжига синтезированного цинк-фосфатного цементного клинкера. Изучен процесс измельчения сырья и фосфорных шлаков, определены удельная поверхность материалов и средние размеры частиц в композиции. В результате измельчения удельная поверхность оксида цинка составила 1756 см²/г, оксида магния - 7788 см²/г, диоксида кремния - 2615 см²/г, оксида висмута(III) - 2774 см²/г, измельчения фосфористого шлака через 5 часов составила 1104 см²/г. В зависимости от свойств сырья разработаны 5 составов смесей цинк-фосфатных цементов. Процесс синтеза разработанной смеси проводился при температуре 1000-1100°C. Определена степень белизны синтезированного цинк-фосфатного цементного клинкера, результат составил 84,4–97,8 %. В процессе синтеза установлено образование фазовых соединений Zn₂MgO₃, Zn₂SiO₄ и Mg₂SiO₄, ZnO-Bi₂O₃ или MgO-Bi₂O₃ в цементном клинкере. Микроанализ цинк-фосфатного цементного клинкера составил ZnO–85,66 %, CaO–0,57 %, SiO₂–4,36 %, Al₂O₃–0,64 %, MgO–7,37 %, Bi₂O₃–1,4 %. Радиоактивные элементы, такие как U, Th, Ra и тяжелые элементы Cu, Pb, Be, в клинкере не обнаружены. В результате микроскопического анализа установлено, что наиболее распространенной фазой цинк-фосфатного цементного клинкера является минерал цинкит (ZnO), тогда как в небольших количествах встречаются минералы ганит (ZnAl₂O₄), периклаз (MgO) и котоит (Mg₃Bi₂O₆). Зерна ZnO имеют субсферическую форму с относительно плоской поверхностью. Внутренняя поверхность мелких гранул плотная, без явной пористости. В ходе элементного анализа установлено, что в минеральную структуру цинкита (ZnO) входит элемент Mg.

Ключевые слова: цинк-фосфатный цемент, обжиг составов, синтез, композиционный материал, микроструктура

Кіріспе

Мырыш-фосфатты цемент — мырыш металл оксиді (ZnO) мен магний оксиді (MgO) ұнтағын 1000–1300°C температурада күйдіру арқылы дайындалған ұнтақ пен фосфор қышқылының сулы ерітіндісінің (H₃PO₄) әрекеттесуі нәтижесінде қатаятын тұтастырғыш материал (Абдурахманов және басқ., 2016). Материалдың манипуляциялық және механикалық қасиеттеріне байланысты стоматологияда қолдану маңыздылығы жойылмаған. Мырыш-фосфатты цемент стоматологиялық цементтердің негізгі түрлерінің бірі болып табылады. 1880 жылы АҚШ-та цементтің алғашқы сәтті құрамы жасалған (Романенко және т.б., 2019). Содан бері мырыш-фосфат цементінің құрамы жетілдіріліп, тұтынушылық сұранысы тұрақты түрде артып келеді (Global, 2023). 2020 жылы мырыш-фосфатты цементтің әлемдік өндіріс деңгейі шамамен 1,2 миллион тоннаны құрады. MarketsandMarkets есебіне сәйкес, 2025 жылға қарай цементтің бұл түрінің әлемдік өндіріс көлемі 1,5 миллион тоннаға жетеді деген болжам бар (Global, 2022). Мырыш-фосфатты цементтің ірі өндірушілеріне Dentsply Sirona, Ivoclar Vivadent, 3M ESPE, GC Corporation, Kerr Corporation және т.б. ірі кәсіпорындар жатады. Мырыш-фосфатты цемент нарығы Қытай, Жапония, Үндістан сияқты Азия елдерінде, сондай-ақ, Солтүстік Америка

мен Еуропада қарқынды дамып келеді (Arun және басқ., 2023). Жалпы, мырыш-фосфатты цемент өндірісі стоматологиялық материалдар өндірісінде және басқа да салаларда маңызды болып табылады.

Мырыш-фосфатты цементтің қажетті қасиеттерін алу үшін күйдіру процессінде пайда болатын фазалық өзгерістердің маңыздылығы цемент құрамын синтездеудің өзекті екендігін көрсетеді. Синтезделген цементтің химиялық құрамы мен қасиеттеріне қойылатын талаптарға байланысты анықталады (Viani және т.б., 2017). Қазіргі таңда әлемдік зерттеушілер мырыш-фосфатты цементтің құрамын синтездеу, жаңа формулаларды анықтау бойынша зерттеулер жүргізілуде. Остиндегі Техас университетінің профессоры Джон В. МакДевит және оның зерттеу тобы, мырыш-фосфатты цементтің жаңа қоспалары мен олардың физика-механикалық қасиеттерін жақсартуға бағытталған технологияларды пайдалана отырып, цементтердің жаңа синтезделген құрамдарын жасап шығарған. Солтүстік Дакота университетінің профессоры Анил К. стоматология мен ортопедияда қолдану үшін мырыш-фосфатты материалдар негізінде биоүйлесімді цементтерге зерттеулер жүргізіп жатыр (Carlos және т.б., 2022). Мырыш-фосфатты цементтің гидратациялану процесі оны сұйықтықпен араластырғанда, ылғалданғаннан бастап жүреді. Бұл процесс кезінде мырыш оксидінің (ZnO) бөлшектері мен шыны түзетін фосфат иондары (PO_4^{2-}) сумен әрекеттесуі нәтижесінде цемент матрицасы пайда болады. Матрица мырыш оксиді мен судың фосфат иондары арасындағы реакция нәтижесінде түзілетін кальций фосфат гелінен тұрады (Jabri және т.б., 2012). Матрица стоматологиялық қолданбаларда тіс беттеріне немесе басқа материалдарға күшті адгезияны қамтамасыз етеді. Ол өңделген беттерді нығайтуда және қорғауда, құрылымдар мен қалпына келтірулердің ұзақ мерзімді тұрақтылығын қамтамасыз етуде маңызды рөл атқарады (Leung және т.б., 2022).

Бұл зерттеу жұмыстың мақсаты – мырыш-фосфатты цемент құрамына фосфор шлагын ендіру арқылы синтездеу, қышқылмен реакцияға түсу кезінде гидратациялану процессін зерттеу, қатаю уақытын анықтау болып табылады.

Зерттеу жұмыстың жаңалығы – алғаш рет стоматологиялық цемент құрамына өндіріс қалдығы – фосфор шлакты ендіру мүмкіндігін зерттеу. Фосфор шлактың мырыш-фосфатты цемент сапасы мен гидратациясына әсерін анықтау болып табылады.

Материалдар мен зерттеу әдістері

Мырыш фосфатты цемент ұнтағының құрамына енетін материалдар — ZnO , MgO , SiO_2 , Bi_2O_3 және фосфор шлагы. Цемент құрамдары $1000^\circ C$ температурада 4 сағат күйдіріледі. Ендірілген компоненттер цементтің физика-химиялық қасиеттерін реттеу үшін пайдаланылады. ZnO – тістің қуыс қабырғаларына материалдың жақсы жабысуын (адгезиясын) қамтамасыз етеді, MgO – пластикалық қасиетін арттырады, механикалық беріктігін жоғарлатады, SiO_2 – мөлдірлік, шыны тәрізді, жылтырлық береді, шихтаның агломерациясын жақсартады. Bi_2O_3 – цементке тегістік (біртектілік) беру үшін қосылады, алайда көп мөлшерде қолданылса ол материалдың қатаю уақытын арттырады. Фосфор шлагы цементтің физикалық-механикалық қасиеттерін жақсартады, шихтаны күйдіру температурасын $100^\circ C$ -қа дейін төмендетеді.

Цемент тұзуші фосфатты сұйықтық (H_3PO_4) – ортофосфор қышқылының сұйықтығын ионсыздандырылған сумен сұйылту арқылы 85 % ортофосфор қышқылынан және құрамына алюминий және мырыш иондарын ендіру арқылы дайындалады (Светлов, 2017).

Шикізат материалдарды ұнтақтау шарлы диірменде жүргізіледі. Шарлы диірменге 3 кг шарлар мен 2 кг цельпебс толтырылды. Ұнтақтау уақытының ұзақтығы 60 мин созылады. Ұнтақталған материалдар №008 електегі қалдығы, ПСХ-12 құралында үлестік беті және бөлшектердің орташа өлшемдері анықталады (Zhanikulov және т.б., 2023).

Электронды микроскоп JEOL JSM-6490 LV көмегімен құрылымына талдау жүргізілді. Электронды микроскопиялық талдау үлгінің бетін электронды зондпен сканерлеу және процесс нәтижесінде пайда болатын сәулеленудің кең спектрін анықтау арқылы жүзеге асырылады. Электрондық микроскоппен бейнелеу үшін сигналдар қайталама, шағылысқан және жұтылған электрондар болып табылады. Басқа әсерлер, әсіресе рентген сәулелері зерттелетін үлгі материалының химиялық құрамы туралы қосымша ақпарат алу үшін қолданылады (Мырзакожа және т.б., 2013).

Цементтің ақтығы «Ұнның ақтығын сынаушы РЗ-ТБМС-М» құрылғысының көмегімен анықталды. Ұнтақталған сұрыпты ақтығы бойынша бағалау әдісінің мәні ұнтақтың тығыздалған-тегістелген бетінің спектрінің жасыл бөлігінде (540 ± 50 нм аймағында) диффузиялық шағылысу коэффициенттерін (ДШК) өлшеу болып табылады.

Мырыш-фосфатты цементтің қатаю уақытын анықтау үшін ОГЦ-1 құрылғысы қолданылады. Металл қалып алюминий фольгаға салынып, аралас мырыш-фосфатты цементі бар қалыппен толтырылады және араластыру аяқталғаннан кейін 60 с кейін алюминий фольгамен бірге цемент толтырылған қалып (37 ± 1)° температурада пешке орналастырылады. Олар бір-біріне жақсы сәйкес келуі керек. Араластырудан кейін 90 с кейін ОГЦ-1 инесін цемент бетіне тігінен түсіріп, оны осы күйде 5 с қалдырыңыз. Әр 30 секунд сайын инені батыруды қайталаңыз. Араластырудың басынан бастап иненің қалыңдығы 4–5 мм цемент үлгісіне үлгінің түбінен 0,1 см-ден аспайтын тереңдікке түсе алмайтын сәтіндейінгі уақыт белгіленеді. Қатайту жұмыс уақыты араластыру басталғаннан ине тереңдігі өзгергенге дейінгі уақыт ретінде жазылады (Сударев, 2021).

Нәтижелер және талқылаулар

Шикізаттарды ұнтақтау фарфорлы шарлы диірменде 60 мин уақыт бойы жүрді. Материалдардың ұнтақталу дәрежесінің нәтижелері 1 кестеде келтірілген.

1 - кесте. Шикізат материалдар мен техногенді қалдықтың ұнтақталу дәрежесі

№	Материалдар	Ұнтақтау уақыты, мин	№ 008 електегі қалдық, %	Үлестік беті, см ² /г	Бөлшектің орташа өлшемдері, мкм
1	ZnO	60	0,28	1756	12,5
2	MgO	60	0,04	7788	2,2
3	SiO ₂	60	0,36	2615	8,7
4	Bi ₂ O ₃	60	0,41	2774	8,9
5	Фосфор шлагы	300	0,08	1104	20,0

Нәтижеге сәйкес, 60 минуттық ұнтақтаудан кейін мырыш оксиді ұнтағының үлестік беті $1756 \text{ см}^2/\text{г}$, магний оксиді $7788 \text{ см}^2/\text{г}$, кремний диоксиді $2615 \text{ см}^2/\text{г}$, висмут (III) оксиді $2774 \text{ см}^2/\text{г}$ болды, фосфор шлагын механикалық белсендіру нәтижесінде 5 сағат ұнтақтаудан кейінгі үлестік беті $1104 \text{ см}^2/\text{г}$ құрады.

Шикізат қоспалардың химиялық құрамы және күйдіру температурасы көрсетілген қатынасқа сәйкес шикізат құрамдары 1% ылғалдылыққа дейін ылғалдандырылды, диаметрі $\varnothing 20$ мм және биіктігі 10 мм болатын формада таблеткалар 20 МПа қысымында қалыптау арқылы дайындалады. Осыдан кейін таблеткалар 100°C температурада 1 сағат бойы кептірілді және 1000°C температурада жоғары температуралы электр пешінде күйдірілді. Көрсетілген температураларда изотермиялық ұстау 30 минутты құрады. Шикізат қоспалардың химиялық құрамы, олардың күйдіру температурасы мен ақтығының нәтижелері 2 кестеде келтірілген.

2 - кесте. Шикізат қоспалардың химиялық құрамы және күйдіру температурасы

№	Қоспа құрамның атауы	Қоспаның химиялық құрамы, %					Күйдіру температурасы, $^\circ\text{C}$		Ақтығы, %
		ZnO	MgO	SiO ₂	Bi ₂ O ₃	Фосфор шлагы	1000	1100	
1	2	3	4	5	6	7	9	10	11
1	ЦФЦ-1	84,6	9,4	3,2	2,8	-	-	+	95,2
2	ЦФЦ-2	91,0	9,0	-	-	-	-	+	84,4
3	ЦФЦ-3	87,5	9,0	3,5	-		-	+	86,7
4	ЦФЦ-4	83,0	9,0	3,5	3,0	1,5	+	-	97,8
5	ЦФЦ-5	81,5	9,0	3,5	3,0	3,0	+	-	97,2

1-ші қоспа құрамы ZnO - 84,6 %, MgO - 9,4 %, SiO₂ - 3,2 % және Bi₂O₃ - 2,8 % алынды, қоспаны күйдіру 1100°C температурада жүрді. Күйдіру нәтижесінде синтезделген мырыш-фосфатты цемент клинkerінің ақтық дәржесі 95,2 % құрады.

2-ші қоспа құрамы ZnO - 91,0 % және MgO - 9,0 % алынды, қоспаны күйдіру 1100°C температурада жүрді. Күйдіру нәтижесінде синтезделген мырыш-фосфатты цемент клинkerінің ақтық дәржесі 84,4 % құрады.

3-ші қоспа құрамы ZnO - 87,5 %, MgO - 9,0 % және SiO₂ - 3,5 % алынды, қоспаны күйдіру 1100°C температурада жүрді. Күйдіру нәтижесінде синтезделген мырыш-фосфатты цемент клинkerінің ақтық дәржесі 86,7 % құрады.

4-ші қоспа құрамы ZnO - 83,0 %, MgO - 9,0 %, SiO₂ - 3,5 %, Bi₂O₃ - 3,0 % және фосфор шлагы - 1,5 % алынды. Қоспаны күйдіру 1000°C температурада жүрді. Күйдіру нәтижесінде синтезделген мырыш-фосфатты цемент клинkerінің ақтық дәржесі 97,8 % болды.

5-ші қоспа құрамы ZnO - 81,5 %, MgO - 9,0 %, SiO₂ - 3,5 %, Bi₂O₃ - 3,0 % және фосфор шлагы - 3,0 % алынды, қоспаны күйдіру 1000°C температурада жүрді. Күйдіру нәтижесінде синтезделген мырыш-фосфатты цемент клинkerінің ақтық дәржесі 97,2 % құрады.

1000°C күйдірілген ЦФЦ-4 мырыш-фосфатты цементтің жалпы көрінісі 1 суретте көрсетілген.



1 – сурет. 1000 °С күйдірілген мырыш-фосфатты цемент
(Fig. 1. Zinc-phosphate cement burned at 1000 °C)

Мырыш оксидінен (ZnO), магний оксидінен (MgO), кремний диоксидінен (SiO_2) және висмут оксидінен (Bi_2O_3) және фосфор шлагынан тұратын мырыш-фосфатты цемент құрамын синтездеу кезінде күйдіру процесінде бірнеше химиялық реакциялар жүрді:

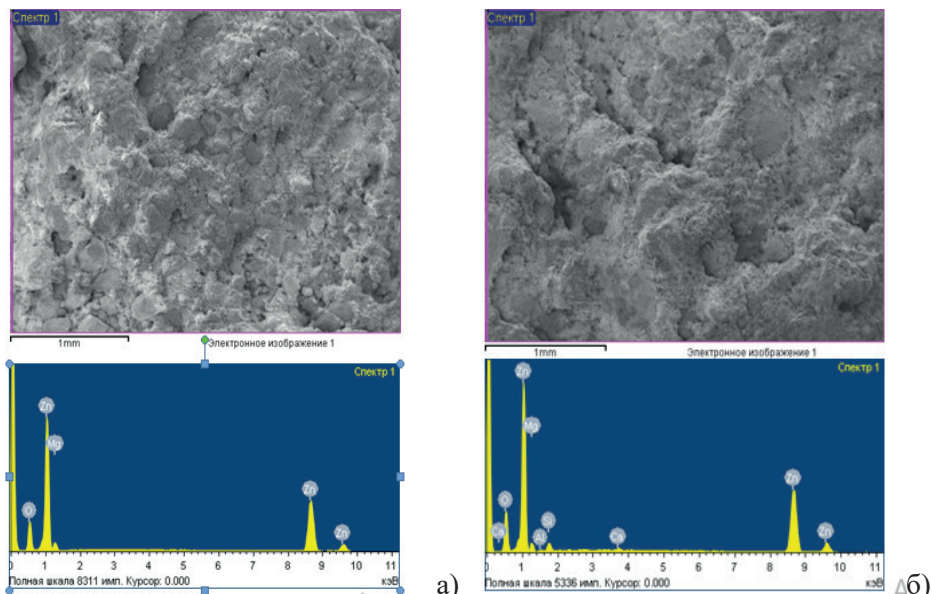
- 1000°C температурда күйдіргенде мырыш оксиді (ZnO) және магний оксиді (MgO) әрекеттесіп, Zn_2MgO_3 сияқты күрделі оксидтерді түзеді;

- кремний диоксиді (SiO_2), мырыш оксидімен (ZnO) және магний оксидімен (MgO) әрекеттесіп, Zn_2SiO_4 және Mg_2SiO_4 қосылыстар түзді. Бұл қосылыстар қоспаның басқа компонентімен әрекеттесіп, цемент құрылымында қажетті фазалардың пайда болуына ықпал етеді;

- висмут оксиді (Bi_2O_3) күйдіру процесінде басқа компоненттермен әрекеттесе алады, нәтижесінде $ZnO-Bi_2O_3$ немесе $MgO-Bi_2O_3$ сияқты висмут негізіндегі қосылыстар түзеді.

Күйдіру процесінде фосфор шлагы қоспа құрамына минералдандырғыш әсерге ие болды және күйдіру температурасын 1100°C-тан 1000°C-қа дейін төмендетті. Температураның төмендеуі фосфор шлагының құрамындағы фтор ($F-1,5\%$) және фтор кальцийдің ($CaF_2-4,5\%$) есебінен жүрді. Фосфаттар мырышпен әрекеттесіп, мырыш-фосфат қосылыстарды түзеді. Бұл реакциялар мырыш-фосфат цемент қоспасын фосфор шлагы қоспасынсыз күйдіру үшін әдеттегіден төмен температурада (1000°C) жүреді.

Синтездеу процесі кезінде химиялық реакциялар өте күрделі және жалпы молекулалық құрылымға, күйдіру температурасына және басқа жағдайларға байланысты фазалық өзгерістерге ұшырайды. Мұндай реакциялардың нәтижесінде цементтің механикалық қасиеттері мен құрылымын анықтайтын әртүрлі фазалар пайда болды. Күйдіріліп алынған мырыш-фосфат цемент клинkerінің фазалық құрылымы бойынша микроанализ нәтижелері 2-суретте көрсетілген.



2 – сурет. 1000 °С күйдірілген мырыш-фосфатты цементтің электронды-микроскопиялық анализі
(Fig.2. Electron microscopic analysis of burned zinc phosphate cement at 1000 °C)

1000 °С күйдірілген ЦФЦ-4 мырыш-фосфатты цементтің микроскопиялық талдау нәтижесінде қоспа құрамында фазалық өзгерістердің жентектелу процесі нәтижесінде ZnO – 85,66 %, CaO – 0,57 %, SiO₂ – 4,36 %, Al₂O₃ – 0,64 %, MgO – 7,37 %, Bi₂O₃ – 1,4 % мөлшерінде түзілгендігі анықталды. Микроскопиялық талдау нәтижесінде мырыш-фосфатты цемент құрамында фосфор шлагынан түсетін зиянды радиоактивті элементтер U, Th, Ra және олардың еншілес бөлшектері сияқты радионуклидтер анықталмады. Сондай-ақ, улы, ауыр металл элементтері Cu, Pb, Be кездеспеді.

Клинкерді микроскоп көмегімен талдау кезінде мырыш-фосфатты цемент клинкері құрамында цинцит (ZnO) минералының ең көп таралған фазасы байқалды, ал ганит (ZnAl₂O₄), периклаз (MgO) және котоит (Mg₃Bi₂O₆) минералдары төмен мөлшерде кездесетіндігі анықталды. Мырыш-фосфатты цемент клинкер үлгісінде аморфты фазада табылды. 2 суретте көрсетілгендей ZnO түйіршіктерінің салыстырмалы түрде тегіс беті бар, субсфералық пішінге ие. Ұсақ түйіршіктердің ішкі беті тығыз, айқын кеуектілігі жоқ (2 сурет – а). Элементтік талдау кезінде цинцит (ZnO) минерал құрылымына Mg элементінің енгізілгендігі анықталды. Мырыш-фосфатты цемент клинкер ұнтағы дөңгелек пішінді ZnO бөлшектерінен тұрады. (2 сурет – б) көрсетілгендей клинкер микроқұрылымында негізінен шпинель-ганит минералдарының түйіршіктері агрегаттары бар. Элементтік талдау шпинель құрылымында Mg де бар екенін көрсетті.

Қорытынды

1. Зертханалық жағдайда шикізат материалдар мен фосфор шлагының үлестік беті және бөлшектердің орташа өлшемдері анықталады. 60 минуттық ұнтақтау нәтижесінде мырыш оксиді 1756 см²/г, магний оксиді 7788 см²/г, кремний диоксиді

2615 см²/г, висмут (III) оксиді 2774 см²/г болды, фосфор шлакты 5 сағат ұнтақтау, механикалық белсендіру нәтижесінде үлестік беті 1104 см²/г болды.

2. Өзірленген 5 қоспа құрамын 1000–1100 °С температурада күйдірілді және алынған мырыш-фосфатты цемент клинкерінің ақтық дәрежесі анықталды. Синтезделген мырыш-фосфатты цемент клинкердің ақтық дәрежесі 84,4–97,8 % көрсетті.

3. 1000°С температурда мырыш оксидінен (ZnO), магний оксидінен (MgO), кремний диоксидінен (SiO₂) және висмут оксидінен (Bi₂O₃) және фосфор шлағынан тұратын мырыш-фосфатты цемент құрамын синтездеу кезінде Zn₂MgO₃, Zn₂SiO₄ және Mg₂SiO₄, ZnO-Bi₂O₃ немесе MgO-Bi₂O₃ фазалық қосылыстардың түзілуі анықталды.

4. Күйдіру процесі кезінде қоспа құрамына ендірілген фосфор шлағы минералдандырғыш әсерге ие болды және күйдіру температурасын 1100°С-тан 1000°С-қа дейін төмендетті.

5. 1000 °С күйдірілген ЦФЦ-4 мырыш-фосфатты цементтің микроскопиялық талдау нәтижесінде қоспа құрамында фазалық өзгерістердің жентектелу процесі нәтижесінде ZnO - 85,66 %, CaO – 0,57 %, SiO₂ – 4,36 %, Al₂O₃ – 0,64 %, MgO – 7,37 %, Bi₂O₃ – 1,4 % мөлшерінде түзілгендігі анықталды. Клинкер құрамында U, Th, Ra сияқты радиоактивті элементтер және Cu, Pb, Be ауыр элементтері анықталмады.

6. Микроскопиялық талдау нәтижесінде мырыш-фосфатты цемент клинкері құрамында цинцит (ZnO) минералының ең көп таралған фазасы анықталды, ганит (ZnAl₂O₄), периклаз (MgO) және котоит (Mg₃Bi₂O₆) минералдары төмен мөлшерде кездесетіндігі дәлелденді. ZnO түйіршіктерінің салыстырмалы түрде тегіс беті бар, субсфералық пішінге ие. Ұсақ түйіршіктердің ішкі беті тығыз, айқын кеуектілігі жоқ. Элементтік талдау кезінде цинцит (ZnO) минерал құрылымына Mg элементінің енгізілгендігі анықталды.

ӘДЕБИЕТТЕР

Абдурахманов А.И., Курбанов О.Р. (2016). Ортопедическая стоматология. ГЭОТАР-Медиа, Россия.

Мырзакожа Д.А., Мирзаходжаев А.А. (2013). Современные методы исследования, Редакционно-издательский центр КБТУ.

Романенко А.А., Щелокова Л.С., Бузов А.А. (2019). Технология помола цинк-фосфатного цемента и его свойств, Успехи в химии и химической технологии, — 2019. — 4: — 84–86.

Светлов А.Ю. (2017). Современные стоматологические цементы. — 4: — 92–95.

Сударев Е.А. (2021). Получение цинк-фосфатного стоматологического цемента. Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе студентов по курсу «Современные композиционные материалы» для студентов направления подготовки бакалавров 18.03.01 Химическая технология, 14.

Arun K. Kotha, John W. Nicholson, Samantha E. Booth. (2023). Biological Evaluation of zinc phosphate cement for potential bone contact Applications, Biomedicines, — 11:2:250. — <https://doi.org/10.3390/biomedicines11020250>

Carlos Andrés Cárdenas Balaguera, Maryory Astrid Gomez Botero. (2022). Multiphase phosphate cements from steel slags, Journal of Sustainable cement-based materials, — 11:1: — 15–27. — <https://doi.org/10.1080/21650373.2020.1863275>

Global Dental Cement Market Size study & Forecast and Regional Analysis (2022–2029, 2023). Dentistry Market Research. — <https://www.asdreports.com/market-research-report-619714/global-dental-cement-market-size-study-forecast-regional-analysis>

Global Dental Liners and Bases Market Report By Material (Zinc Oxide Eugenol, Glass Ionomer, Resin-modified Glass Ionomers, Others Materials), By End User (Hospitals, Dental Clinics, Research & Academic Institutes) And By Regions - Industry Trends, Size, Share, Growth, Estimation and (Forecast, 2022-2030). Value Market Research. <https://www.valuemarketresearch.com/report/dental-liners-and-bases-market>

Jabri M., Mejdoubi E., El Gabi M., Hammouti B. (2012). Optimization of hardness and setting of dental zinc phosphate cement using a design of experiments, *Arabian journal of Chemistry*. — 5: — 347-351. — <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.004>

Leung G.K-H., Wong A.W-Y., Chu C-H., Yu O.Y. (2022). Update on Dental Luting materials, *Dentistry journal*, — 10:11:208. — <https://doi.org/10.3390/dj10110208>

Viani A., Sotiriadis K., Kumpova I., Mancini L., Appavou M-S. (2017). Microstructural characterization of dental zinc phosphate cements using combined small angle neutron scattering and microfocus X-ray computed tomography, *Dental materials*, — 33:4: — 402–417. — <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.01.008>

Zhanikulov N.N., Abdullin A.A., Davletyarova B.S., Kaiyrbayeva M.Zh. (2023). Determination of the quality of zinc-phosphate cement by physical - mechanical methods, *Proceeding X International conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE—2023*, — 1: — 210–214.

REFERENCES

Abdurakhmanov A.I., Kurbanov O.R. (2016). *Ortopedicheskaya stomatologiya*. GEOTAR-Media, Russia. (in Russ.).

Myrzakozha D.A., Mirzakhodzaev A.A. (2013). *Modern research methods*, Editorial and publishing center of KBTU. (in Russ.).

Romanenko A.A., Shchelokova L.S., Buzov A.A. (2019). *Tekhnologiya pomola tsink-fosfatnogo tsementa i yego svoystv, Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, — 2019: — 4: — 84–86. (in Russ.).

Svetlov A.Yu. (2017). *Modern dental cements*, — 4: — 92–95. (in Russ.).

Sudarev Ye.A. (2021). *Polucheniye tsink-fosfatnogo stomatologicheskogo tsementa. Metodicheskiye ukazaniya k laboratornomu praktikumu i samostoyatel'noy rabote studentov po kursu «Sovremennyye kompozitsionnyye materialy» dlya studentov napravleniya podgotovki bakalavrov 18.03.01 Khimicheskaya tekhnologiya*, — 14. (in Russ.).

Arun K. Kotha, John W. Nicholson, Samantha E. Booth. (2023). *Biological Evaluation of zinc phosphate cement for potential bone contact Applications, Biomedicines*, — 11:2:250. — <https://doi.org/10.3390/biomedicines11020250> (in Eng.).

Carlos Andrés Cárdenas Balaguera, Maryory Astrid Gomez Botero. (2022). *Multiphase phosphate cements from steel slags, Journal of Sustainable cement-based materials*, — 11:1: — 15–27. — <https://doi.org/10.1080/21650373.2020.1863275> (in Eng.).

Global Dental Cement Market Size study & Forecast and Regional Analysis (2022-2029, 2023). Dentistry Market Research. — <https://www.asdreports.com/market-research-report-619714/global-dental-cement-market-size-study-forecast-regional-analysis> (in Eng.).

Global Dental Liners and Bases Market Report By Material (Zinc Oxide Eugenol, Glass Ionomer, Resin-modified Glass Ionomers, Others Materials), By End User (Hospitals, Dental Clinics, Research & Academic Institutes) And By Regions - Industry Trends, Size, Share, Growth, Estimation and Forecast (2022–2030., 2022). Value Market Research. <https://www.valuemarketresearch.com/report/dental-liners-and-bases-market> (in Eng.).

Jabri M., Mejdoubi E., El Gabi M., Hammouti B. (2012). Optimization of hardness and setting of dental zinc phosphate cement using a design of experiments, *Arabian journal of Chemistry*, — 5: — 347–351. — <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.004> (in Eng.).

Leung G.K-H., Wong A.W-Y., Chu C-H., Yu O.Y. (2022). Update on Dental Luting materials, *Dentistry journal*, — 10:11:208. — <https://doi.org/10.3390/dj10110208> (in Eng.).

Viani A., Sotiriadis K., Kumpova I., Mancini L., Appavou M-S. (2017). Microstructural characterization of dental zinc phosphate cements using combined small angle neutron scattering and microfocus X-ray computed tomography, *Dental materials*, — 33:4: — 402–417. — <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.01.008> (in Eng.).

Zhanikulov N.N., Abdullin A.A., Davletyarova B.S., Kaiyrbayeva M.Zh. (2023). Determination of the quality of zinc-phosphate cement by physical - mechanical methods, *Proceeding X International conference «Industrial Technologies and Engineering» — ICITE-2023*, — 1: — 210–214. (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 4, Number 457 (2023), 19–30

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.189>

УДК 665.775.053

МФТИ 61.51.03

© G.F. Sagitova^{1*}, N.B. Ainabekov¹, Yu.A. Nifontov², N.M. Daurenbek¹, 2023

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

²St.Petersburg state marine technical university, St.Petersburg, RF.

E-mail: guzalita.fl978@mail.ru

SELECTION OF RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF BITUMEN MATERIALS BASED ON LOCAL RESOURCES

Ainabekov N.B. — PhD student of postgraduate school of the «Technology of inorganic and petrochemical industries» department of M. Auezov South Kazakhstan university, Tauke-khan avenue, 5, Shymkent, Republic of Kazakhstan

E-mail: grand.nur@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4557-529X>;

Sagitova G.F. — 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

E-mail: guzalita.fl978@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7913-7453>;

Nifontov Yu.A. — Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department «Ecology of Industrial Zones and Water Areas», St. Petersburg State Maritime Technical University, St. Petersburg, Russian Federation

E-mail: nifontov@yandex.ru;

Daurenbek N.M. — Candidate of technical sciences, Docent of the chair «Technology of inorganic and petrochemical industries» of M. Auezov South Kazakhstan university, Tauke-khan avenue, 5, Shymkent, Republic of Kazakhstan

E-mail: nazarbek.daurenbek@aeuzov.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-4238-3359>.

Abstract. This article describes the methodology for conducting studies of Kalamkassk oil and its distillation products, as well as the results of studies of the composition of residues and bitumen of road grades obtained by the traditional technology of bitumen production by high-temperature oxidation of residues of different depths of selection of gas oil fractions. To find ways of rational use of the oil of the Kalamkas field of the Buzachinsky Peninsula, the main physical and chemical characteristics were determined with an assessment of the possibility of producing bitumen from it. Straight-run fuel oil of Kalamkassk oil was subjected to vacuum distillation to obtain tar samples boiling above 380 °C, 400 °C and 420 °C. The residues were oxidized in a laboratory cube of periodic action at constant regime parameters. Bitumen obtained by oxidation of residues in comparison with the initial residues are characterized by a higher content of resins (respectively for residues boiling above 380 °C, 400 °C and

420 °C and bitumen obtained from them by oxidation, % wt.: 17.4 and 20.2; 19.6 and 22.8; 22.5 and 25.7) and asphaltenes (7.7 and 13.7; 9.8 and 14.4; 12.4 and 15.3), with a lower content of paraffin-naphthenic hydrocarbons (29.4 and 24.7; 26.7 and 22.5; 23.3 and 19.6) and aromatic (45.5 and 41.4; 43.9 and 40.3; 41.8 and 39.4) groups. The heavy high-resinous oil of the Kalamkas field is favorable for the production of oxidized and residual bitumen from it. Experimental samples of bitumen comply with the requirements of ST RK 1373–2005. Residues boiling above 380 ° C can serve as raw materials for the production of oxidized road bitumen grades of BND. Bitumen with a structure close to sol of BND grades have very high indicators of deformability, heat resistance, crack resistance and aging resistance. It is advisable to use such bitumen in asphalt concrete in the IV, V road climatic zones of Kazakhstan.

Key words: road bitumen, group chemical composition, tar, oxidation, fuel oil, quality, technical characteristics

© Н.Б. Айнабеков¹, Г.Ф. Сагитова¹, Ю.А. Нифонтов², Н.М. Дауренбек¹, 2023

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

² Санкт-Петербург мемлекеттік теңіз техникалық университеті,

Санкт-Петербург, РФ.

E-mail: guzalita.fl978@mail.ru

ЖЕРГІЛІКТІ РЕСУРСТАРҒА НЕГІЗДЕЛГЕН БИТУМ МАТЕРИАЛДАРЫН АЛУ ҮШІН ШИКІЗАТТЫ ТАҢДАУ

Айнабеков Н.Б. — «Бейорганикалық және мұнайхимия өндірістерінің технологиясы» кафедрасының PhD докторанты, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Тәуке хан даңғылы, 5, Шымкент, ҚР

E-mail: grand.nur@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4557-529X>;

Сагитова Г.Ф. — «Бейорганикалық және мұнайхимия өндірістерінің технологиясы» кафедрасының т.ғ.к., профессор, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Тәуке хан даңғылы, 5, Шымкент, ҚР

E-mail: guzalita.fl978@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7913-7453>;

Нифонтов Ю.А. — техника ғылымдарының докторы, профессор "Өнеркәсіптік аймақтар мен акваториялардың экологиясы" кафедрасының меңгерушісі, Санкт-Петербург мемлекеттік теңіз техникалық университеті, Санкт-Петербург, РФ

E-mail: nifontov@yandex.ru;

Дауренбек Н.М. — «Бейорганикалық және мұнайхимия өндірістерінің технологиясы» кафедрасының т.ғ.к., доцент, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Тәуке хан даңғылы, 5, Шымкент, ҚР

E-mail: nazarbek.daurenbek@aeuzov.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-4238-3359>.

Аннотация. Мақалада Қаламқас мұнайына және оны айдау өнімдеріне зерттеулер жүргізу әдістемесі, сондай-ақ газойль фракцияларын іріктеудің әртүрлі тереңдігіндегі қалдықтарды жоғары температуралы тотықтырумен битумдарды алудың дәстүрлі технологиясы бойынша алынған жол маркаларының қалдықтары мен битумдарының құрамын зерттеу нәтижелері баяндалған. Бозашы түбегіндегі Қаламқас кен орнының мұнайын ұтымды пайдалану жолдарын іздеу

үшін одан битум өндіру мүмкіндігін бағалай отырып, негізгі физика-химиялық сипаттамалар анықталды. Қаламқас мұнайының тікелей айдау мазуты 380 °С, 400 °С және 420 °С жоғары қайнайтын гудрон үлгілерін алу үшін вакуумдық айдауға ұшырады. Қалдықтар тұрақты режимдік көрсеткіштермен мерзімді әсер ететін зертханалық текшеде тотығуға ұшырады. Қалдықтардың тотығуымен алынған битумдар бастапқы қалдықтармен салыстырғанда шайырлардың (сәйкесінше 380 °С, 400 °С және 420 °С -тан жоғары қайнайтын және олардан алынған битумдардың тотығуымен, масс. %: 17,4 және 20,2; 19,6 және 22,8; 22,5 және 25,7) және асфальтендердің жоғары мөлшерімен сипатталады (7,7 және 13,7; 9,8 және 14,4; 12,4 және 15,3), құрамында парафин-нафтен (29,4 және 24,7; 26,7 және 22,5; 23,3 және 19,6) және ароматты (45,5 және 41,4; 43,9 және 40,3; 41,8 және 39,4) топтар көмірсутектері аз. Қаламқас кен орнының ауыр жоғары шайырлы мұнайы одан тотыққан және қалдық битумдар өндіруге қолайлы. Битумның эксперименттік үлгілері ҚР СТ 1373 – 2005 талаптарына сәйкес келеді. 380 °С-тан жоғары қайнайтын қалдықтар БНД маркалы тотыққан жол битумдарын алу үшін шикізат бола алады. БНД маркалы құрылымы кірнеге жақын битумдар деформацияның, жылуға төзімділіктің, жарыққа төзімділіктің және қартаюға төзімділіктің өте жоғары көрсеткіштеріне ие. Мұндай битумдарды Қазақстанның IV, V жол климаттық аймақтарында асфальтбетондарда қолданған жөн.

Түйінді сөздер: жол битумдары; топтық химиялық құрам; гудрондар; тотығу; мазут; сапа; техникалық сипаттамалар

© **Н.Б. Айнабеков^{1*}, Г.Ф. Сагитова¹, Ю.А. Нифонтов², Н.М. Дауренбек¹, 2023**

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

²Санкт-Петербургский государственный морской технический университет,
Санкт-Петербург, РФ.

E-mail: guzalita.fl978@mail.ru

ВЫБОР СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ РЕСУРСОВ

Айнабеков Н.Б. — PhD докторант кафедры "Технология неорганических и нефтехимических производств", Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова, пр. Тауке хана, 5, Шымкент, РК, E-mail: grand.nur@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4557-529X>;

Сагитова Г.Ф. — к.т.н., профессор кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств», Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, пр. Тауке хана, 5, Шымкент, РК E-mail: guzalita.fl978@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7913-7453>;

Нифонтов Ю.А. — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Экология промышленных зон и акваторий», Санкт-Петербургский государственный морской технический университет, Санкт-Петербург, РФ,
E-mail: nifontov@yandex.ru;

Дауренбек Н.М. — к.т.н., доцент кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств», Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова, пр. Тауке хана, 5, Шымкент, РК E-mail: nazarbek.daurenbek@aeuzov.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-4238-3359>.

Аннотация. В настоящей статье изложены методика проведения исследований каламкаской нефти и продуктов ее перегонки, а также результаты исследований состава остатков и битумов дорожных марок, полученных по традиционной технологии получения битумов высокотемпературным окислением остатков разной глубины отбора газойлевых фракций. Для поиска путей рационального использования нефти месторождения Каламкас Бузачинского полуострова были определены основные физико-химические характеристики с оценкой возможности производства из нее битумов. Прямогонный мазут каламкаской нефти подвергали вакуумной перегонке с получением образцов гудрона, выкипающих выше 380 °С, 400 °С и 420 °С. Остатки подвергали окислению в лабораторном кубике периодического действия при постоянных режимных показателях. Полученные окислением остатков битумы в сравнении с исходными остатками характеризуются более высоким содержанием смол (соответственно для остатков, выкипающих выше 380 °С, 400 °С и 420 °С и полученных из них окислением битумов, % масс.: 17,4 и 20,2; 19,6 и 22,8; 22,5 и 25,7) и асфальтенов (7,7 и 13,7; 9,8 и 14,4; 12,4 и 15,3), меньшим содержанием углеводородов парафино-нафтеновых (29,4 и 24,7; 26,7 и 22,5; 23,3 и 19,6) и ароматических (45,5 и 41,4; 43,9 и 40,3; 41,8 и 39,4) групп. Тяжелая высокосмолистая нефть месторождения Каламкас благоприятна для производства из нее окисленных и остаточных битумов. Экспериментальные образцы битума соответствуют требованиям СТ РК 1373 – 2005. Остатки, выкипающие выше 380 °С, могут служить сырьем для получения окисленных дорожных битумов марок БНД. Битумы со структурой, близкой к золю, марок БНД имеют весьма высокие показатели деформативности, теплоустойчивости, трещиностойкости и устойчивости к старению. Такие битумы целесообразно применять в асфальтобетонах в IV, V дорожно климатических зонах Казахстана.

Ключевые слова: дорожные битумы, групповой химический состав, гудроны, окисление, мазут, качество, технические характеристики

Введение

Современное состояние качества производимых нефтяных битумов в Республике Казахстан, а также объем их производства не в полной мере соответствуют требованиям рынка битумных материалов. В этой связи перед нефтепереработчиками стоит вопрос кардинального улучшения технологии производства современных битумных материалов.

Для решения этой проблемы необходим комплексный подход, включающий несколько аспектов. Самым основным и определяющим из них является выбор (и/или технологии получения) сырья. В настоящее время в РК только АО «CaspiBitum» работает на местном сырье. Остальные предприятия по выпуску битумов (Павлодарский НХЗ, ТОО «Газпромнефть-Битум», АО «Асфальтобетон») используют привозное сырье. В то же время в Казахстане имеется собственная база пригодных для получения качественного битумного материала нефтяных месторождений.

В этом аспекте актуален вопрос вовлечения в битумное производство

специальных видов сырья. Наиболее приемлемыми для битумного производства являются высокоароматизированные, высокосмолистые нефти ароматического, нафтено-ароматического основания. Существует положительный мировой опыт получения качественных битумов из венесуэльских, тяжелых арабских, мексиканских нефтей. Благоприятным сырьем для производства битумов являются тяжелые высокосмолистые нефти Западного Казахстана (Надиров, 2001; Надиров, 1995; Галдина, 2010).

Институтом нефтехимпереработки Республики Башкортостан предложено классифицировать нефти по их пригодности для производства битумов (Грудников, 2013). По этой классификации нефти можно разделить на три группы: наилучшие нефти, пригодные нефти и непригодные нефти в зависимости от отношения содержания твердых парафинов, смол и асфальтенов. Используя данную классификацию, возможно подобрать сырье (нефть) для получения улучшенных дорожных битумов. Однако ее существенным недостатком является отсутствие требований к качеству исходного гудрона, направляемого на получение окисленных битумов (Гуреев, 2018) Остатки высокосмолистых нефтей ароматического основания являются наилучшим видом сырья для получения окисленных битумов. При этом, входящая в состав тяжелых остатков перегонки смолистых сернистых нефтей, сера способствует получению высококачественных битумов (Grudnikov 2015; Katarzyna, 2004).

На территории РК также имеются немало нефтяных месторождений, непригодных для получения битумов, отвечающих необходимым требованиям. Это прежде всего, парафинистые и высокопарафинистые месторождения Узень, Жетыбай, Кумколь и др.

При вовлечении в битумное производство менее качественных парафинистых нефтей и различных остатков вторичных процессов переработки нефти необходимо использовать различные приемы обогащения сырья ароматическими углеводородами:

- компаундирование в определенных соотношениях гудронов различных нефтей (Евдокимова и др., 2011);
- утяжеление гудрона - снижение степени его парафинистости и повышение степени его ароматизированности;
- активирование мазута путем введения концентратов ароматических углеводородов (например, экстракта селективной очистки масел фенолом) (Афанасьева, 1987; Адель-Х-Рашид и др., 2009; Хадисова и др. 2019);
- активирование гудрона компаундированием с различными ароматизированными концентратами и добавками (например, экстракта селективной очистки масел фенолом, смолой пиролиза, крекинг-остатком и др. (Евдокимова и др., 2019, Рябов, 2003; Кемалов, 2003, Егорова, 2021), что позволяет одновременно регулировать фракционный состав и дисперсную структуру гудрона.

Реализация вышеуказанных мероприятий позволит производству расширить ассортимент выпускаемой продукции и повысит качество производимых битумов.

Остаток выше 500⁰С нефти Южно-Казахстанского месторождения

Кумколь непригоден для получения дорожных битумов (Букейханов и др., 1992). При окислении гудрона кумкольской нефти (ККН) в смеси с гудроном нефтесульфидной породы (НСП) в соотношениях 80:20, 70:30 получены битумы, соответствующие БНД 60/90; БН 60/90; БНД 40/60 и БН 50/50 (Дауренбек, 2002).

Свойства нефтяных битумов главным образом зависят от его группового химического состава, который в свою очередь обуславливается природой нефтяного сырья и технологией производства битумов (Егорова, 2021).

При производстве битума окислением нефтяного сырья групповой углеводородный состав сырья определяет как качество получаемого битума, так и интенсивность его окисления.

Таким образом, разработка рациональной технологии производства качественных дорожных битумов из специально подобранного сырья, в частности тяжелых смолистых нефтей обладающих высоким интервалом пластичности и устойчивостью к термоокислительному старению представляет собой актуальную задачу нефтепереработки.

Материалы и методы исследования

В настоящей статье изложены методика проведения исследований каламкаской нефти и продуктов ее перегонки, а также результаты исследований состава остатков и битумов дорожных марок, полученных по традиционной технологии получения битумов высокотемпературным окислением остатков разной глубины отбора газойлевых фракций.

Для поиска путей рационального использования нефти месторождения Каламкас Бузачинского полуострова были определены основные физико-химические характеристики с оценкой возможности производства из нее битумов.

Каламкасская нефть имеет плотность 912 кг/м³, сернистая (1,62 % мас.), парафинистая (содержание парафина 3,15 % с температурой плавления 57 °С), высокосмолистая (1,4 % асфальтенов, 17,42 % силикагелевых смол, коксумость - 4,7 %), низкозастывающая (-27 °С).

По показателю А + С - 2,5П (Кутьин и др., 2018) каламкасская нефть полностью пригодна для производства высококачественных битумов широкого ассортимента.

Прямогонный мазут каламкаской нефти подвергали вакуумной перегонке с автоматической установкой с компьютерным управлением Dist D-1160 СС для проведения дистилляционных анализов нефтепродуктов в соответствии со стандартом ASTM D 1160. Были получены образцы гудрона, выкипающих выше 380°С, 400 °С и 420 °С. Остатки подвергали окислению в лабораторном кубике периодического действия при постоянных режимных показателях: температура процесса 250 °С; расход воздуха на окисление – 1.5 л на 1 кг сырья в минуту. Опытные образцы битумов испытывали на соответствие требованиям действующей нормативно-технической документации и на основании полученных результатов испытаний выделяли образец с оптимальными техническими характеристиками.

Остатки и битумы анализировали путем определения группового химического состава и общепринятыми стандартными методами оценки качества, используемыми в нефтепереработке, результаты анализов представлены в таблицах 1 и 2.

Результаты и их обсуждение

По мере углубления отбора в остатках снижается содержание парафино-нафтеновых, легких и средних (моно- и бициклических) ароматических углеводородов, которые выводятся из вакуумной колонны с боковыми погонями — легким и тяжелым вакуумным газойлями. За счет этого доля тяжелых полициклических ароматических соединений возрастает.

Чем тяжелее остаток, тем выше в нем содержание смол и асфальтенов. С увеличением глубины отбора вакуумных дистиллятов растут плотность и условная вязкость гудрона.

Таблица 1. Характеристика остатков разной глубины отбора, полученных из каламкаской нефти

Наименование показателей	Единицы измерения	Значения показателей для остатков, выкипающих выше, °С		
		380	400	420
Относительная плотность при 20°С	кг/м ³	964,0	969,2	975,8
Содержание общей серы	% масс.	1,82	1,97	2,06
Коксуемость по Конрадсону	%	8,5	10,3	11,4
Температура вспышки	°С	214	219	228
Условная вязкость при 80 °С	сек	8,6	16,8	20,2
Групповой химический состав: содержание углеводородов	% масс.			
- парафино-нафтеновых		29,4	26,7	23,3
- ароматических, в т. ч.		45,5	43,9	41,8
- легких		8,2	7,2	6,1
- средних		10,5	9,4	7,9
- тяжелых		26,8	27,3	27,8
- смол		17,4	19,6	22,5
- асфальтенов		7,7	9,8	12,4
Выход на нефть	% масс.	56,1	53,4	51,6

Из данных таблицы 1 следует, что остатки различной глубины отбора дистиллятных фракций характеризуются разным групповым химическим составом. С увеличением глубины отбора в остатках снижается доля парафино-нафтеновой группы углеводородов, которые выводятся с дистиллятными фракциями, снижается также содержание аренов за счет испарения легких моноциклических углеводородов. С увеличением глубины отбора в составе остатков повышается содержание смол и асфальтенов. При этом растет и коксуемость остатков.

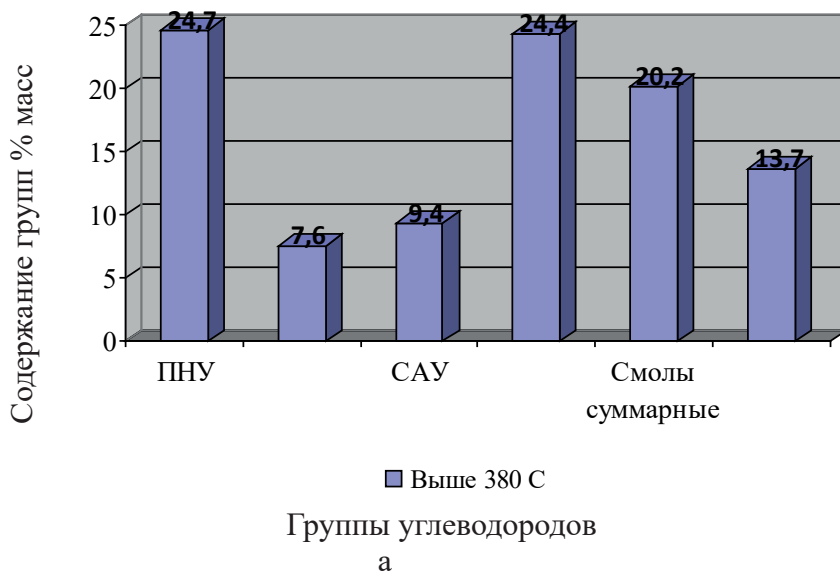
Основные физико-химические характеристики экспериментальных лабораторных образцов дорожных битумов, полученных прямым окислением остатков разной глубины отбора, каламкаской нефти представлены в таблице 2. Для сравнения и сопоставления полученных качественных характеристик экспериментальных битумов в этой же таблице представлены требования СТ РК1373 – 2005.

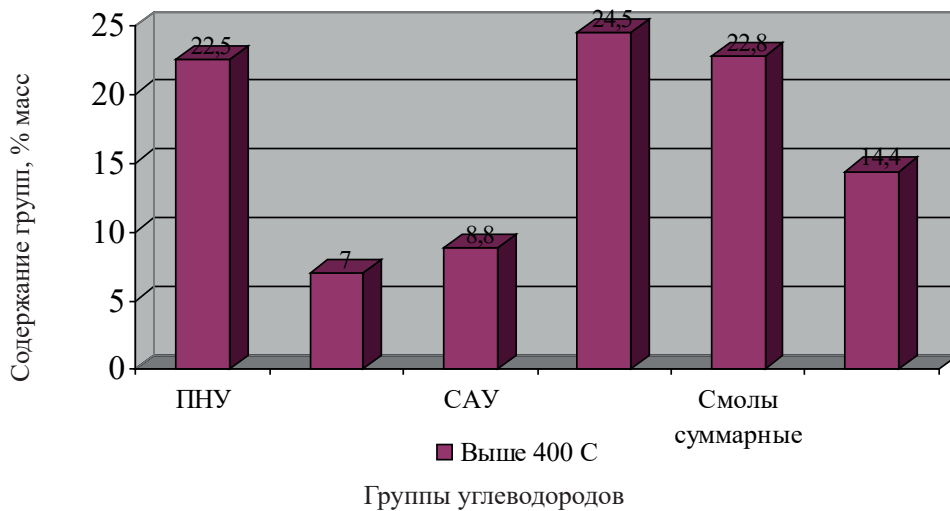
Таблица 2. Основные технические характеристики окисленных остатков, полученных при вакуумной перегонке мазута каламкасской нефти

Наименование показателей	Фактические значения показателей для остатков, выкипающих выше, °С:			
	СТ РК 1373 – 2005	380	400	420
Глубина проникания иглы, 0,1мм при 25 °С при 0 °С	61-90 не менее 20	84 42	75 33	63 22
Температура размягчения, °С	не ниже 47	50,7	51,4	51,2
Дуктильность, см при 25 °С при 0 °С	не менее 55 3,5	более 100 4,7	более 100 3,8	более 100 3,5
Температура хрупкости, °С	не выше -18	-24,8	-22,3	-18,7
После прогрева при 163°С в течение 5 ч				
Потеря массы. % мас.	не более 0,8	0,38	0,24	0,09
Изменение температуры размягчения, °С	не более 5	4,0	4,1	4,5
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм % от первоначальной величины	не менее 50	70,0	72,7	74,3

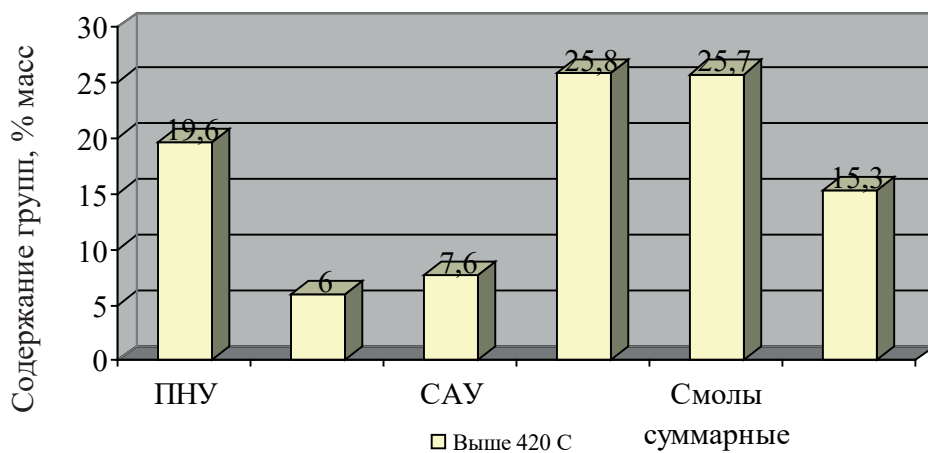
В процессе окисления нефтяных остатков одновременно протекает множество последовательно параллельных реакций, в результате которых происходит рост молекулярной массы окисленного продукта, т.е. уплотнение.

Групповые химические составы дорожных битумов одинаковой степени окисления, полученных прямым окислением остатков каламкасской нефти, выкипающих выше 380°С, 400°С и 420 °С представлены на рисунке 1.





а



б

ПНУ – парафино-нафтенновые углеводороды; ЛАУ – легкие ароматические углеводороды; САУ – средние ароматические углеводороды; ТАУ – тяжелые ароматические углеводороды; а – 380°C; б – 400 °C; в – 420 °C.

Рисунок 1. Групповые химические составы дорожных битумов, полученных прямым окислением остатков каламкасской нефти.

Полученные окислением остатков битумы в сравнении с исходными остатками характеризуются более высоким содержанием смол и асфальтенов, меньшим содержанием углеводородов парафино-нафтенновых и ароматических групп.

Процесс «уплотнения» остатков вызван возрастающей потерей водорода при окислении, что в сочетании с реакциями циклизации приводит к образованию высокомолекулярных продуктов, характеризующихся высокой степенью ароматичности — асфальтенов и смол.

В результате сопоставления требований действующих стандартов на дорожные битумы и фактических показателей качества экспериментальных лабораторных образцов битумов, наработанных из остатков разной глубины отбора, полученных при перегонке каламкаской нефти можно сделать следующие выводы:

- Экспериментальные образцы битума, из какого бы остатка они не были получены, полностью соответствуют всем требованиям СТ РК1373–2005.

- С повышением глубины отбора дистиллятных фракций в остатке пластичность битумов, полученных из него, снижается; наиболее пластичны битумы из остатка, выкипающего выше 380 °С.

- Низкотемпературные характеристики битумов ухудшаются с повышением глубины отбора при перегонке нефти и являются наилучшими для битумов, полученных из остатка, выкипающего выше 380 °С.

- Все битумы, полученные окислением остатков перегонки каламкаской нефти характеризуются хорошей устойчивостью к процессам термоокислительного старения.

Найденные закономерности хорошо согласуются с результатами исследований группового химического состава битумов и остатков, из которых они были получены.

Снижение пластичности битумов по мере увеличения глубины отбора газойлевых фракций при перегонке нефти - температуры выкипания остатка объясняется уменьшением содержания в составе и битума и остатка парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов, оказывающих пластифицирующее действие на битум. Именно по этой причине битум из остатка, выкипающего выше 380 °С, является наиболее пластичным.

Хорошие низкотемпературные характеристики битумов, полученных из остатков невысокой глубины отбора, объясняются повышенным содержанием парафино-нафтеновых соединений в составе этих битумов.

Выводы

Тяжелая высокосмолистая нефть месторождения Каламкас благоприятна для производства из нее окисленных и остаточных битумов. Остатки, выкипающие выше 380 °С, могут служить сырьем для получения окисленных дорожных битумов марок БНД.

Битумы со структурой, близкой к золю, марок БНД имеют весьма высокие показатели деформативности, теплоустойчивости, трещиностойкости и устойчивости к старению. Такие битумы целесообразно применять в асфальтобетонах в IV, V дорожно климатических зонах Казахстана.

Таким образом, экспериментально подтверждено возможность получения высококачественных окисленных дорожных битумов из остатков вакуумной перегонки тяжелой нефти каламкаского месторождения. Применение битумов

данного уровня качества дает возможность достижения высоких эксплуатационных характеристик асфальтобетонов и будет способствовать повышению безремонтных сроков эксплуатации дорожных покрытий не только в обычных, но и в режимах интенсивных транспортных нагрузок на дорожное полотно.

ЛИТЕРАТУРЫ

Адель-Х-Рашид, Шариф-С-Ашраф, Грушова Е.И., Шрубок А.О. (2009). Активирование нефтяного сырья в процессах прямой перегонки// Труды БГТУ. Серия 4. Химия и технология органических веществ, — 2009, — <https://elib.belstu.by/handle/123456789/39092>

Афанасьева Н.Н. (1987). Регулирование физико-химических свойств и дисперсности сырья для производства окисленных битумов: автореф. ...канд. техн. наук: 05.17.07 /Афанасьева Наталья Николаевна. — М., — 1987. — 25 с.

Букейханов Н.Н., Уразгалиев Б.У. (1992). Новые нефти Казахстана //Нефтехимия. — 1992. — т.32. — С. 496–503.

Дауренбек Н.М. (2002). Дисс. ... канд. техн. наук: 02.00.13. — Атырау, — 2002. — 130 с.

Егорова Н.А. (2021). Совершенствование технологии производства нефтяных битумных вяжущих. Дисс... к.т.н. 05.17.07. — Уфа 2021. — 149 с.

Евдокимова Н.Г., Егорова Н.А., Султанова Д.П., Кунаккулова Э.М., Сережкина Н.Г. (2019). Формирование золь-гелевой наноструктуры дорожных битумов методом подбора группового химического состава//Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал, — 2019; — 11(5): — 512–525. —DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-5-512-525

Евдокимова Н.Г., Грызина Е.В., Ялиева Э.А. (2011). Подготовка сырья битумного производства с использованием вакуумного остатка установок висбрекинга//Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», — 2011, — № 5. — <http://www.ogbus.ru>

Галдина В.Д. (2010). Дорожные битумы из западно-сибирской и западно-казахстанской нефтей: монография / В.Д. Галдина. — Омск: СибАДИ, — 2010. — 219 с.

Grudnikov I.B. (2015). Oil bitumens. Production processes and technologies.Ufa: Publishing house GUP INKhP RB; — 2015. — 288 p. (In Russ).

Грудников И.Б. (2013). Теория и практика битумного дела. — Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело», — 2013. — 420 с.

Гуреев А.А. (2018). Нефтяные вяжущие материалы / А.А. Гуреев. — Москва: Недра, — 2018. — 242 с.

Хадисова Ж.Т., Ахмадов Х.Х., Махмудова Л.Ш., Идрисова Э.У., Ибрагимов А.А. (2019). Краткий обзор развития этапов битумного производства //Вестник ГНТУ. Технические науки. — Том XV. — № 3 (17). — 2019. — С. 8492. — DOI: 10.34708/GSTOU. 2019.17.3.010

Katarzyna B. (2004). Effect of origin and technology on the chemical composition and colloidal stability of bitumens / Katarzyna B., Gawel I. // Fuel Processing Technology. — 85. — 2004. — Pp. 1453– 1462.

Кемалов А.Ф. (2003). Влияние активирующих добавок на получение окисленных битумов /А.Ф. Кемалов //Химия и технология топлив и масел. — 2003. — №1–2. — С. 64–67.

Кутбин Ю.А., Теляшев Э.Г. (2018). Битумы и битумные материалы. Нормативы, качество, технологии. — Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, — 2018. — 272 с.

Надилов Н.К. (1995). Нефть и газ Казахстана. — Ч. 2. — Алматы: Гылым, — 1995. — 395 с.

Надилов Н.К. (2001). Высоковязкие нефти и природные битумы. — Т. 5. — Алматы: Гылым, 2001. — С. 111–119.

Рябов В.Г. (2003). Использование экстракта селективной очистки в качестве компонента сырьевой смеси при получении окисленного битума / В.Г. Рябов, А.Н. Нечаев, Я.А. Тресков, Е.В. Маковская, А.Ю. Пустынников // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2003. — №3. — С. 18–21

REFERENCES

- Adel-H-Rashid, Sharif-S-Ashraf, Grushova E.I., Shrubok A.O. (2009). Activation of crude oil in direct distillation processes// Works of BSTU. Series 4. Chemistry and Technology of organic substances, — 2009, — <https://elib.belstu.by/handle/123456789/39092> (in Russ.).
- Afanasyeva N.N. (1987). Regulation of physico-chemical properties and dispersion of raw materials for the production of oxidized bitumen: abstract ...Candidate of Technical Sciences: 05.17.07 /Afanasyeva Natalia Nikolaevna. — M., — 1987. — 25 p. (in Russ.).
- Bukeikhanov N.N., Urazgaliev B.U. (1992). New oil of Kazakhstan //Petrochemistry. — 1992. — Vol.32. — Pp. 496–503. (in Russ.).
- Daurenbek N.M. (2002). Diss. ... Candidate of Technical Sciences: 02.00.13. — Atyrau, 2002. — 130 p. (in Russ.).
- Egorova N.A. (2021). Improvement of the technology of production of petroleum bitumen binders. Diss... Candidate of Technical Sciences 05.17.07. — Ufa. — 2021. — 149 p. (in Russ.).
- Evdokimova N.G., Egorova N.A., Sultanova D.P., Kunakulova E. M., Serezhkina N.G. (2019). Formation of sol-gel nanostructure of road bitumen by the method of group chemical composition selection//Nanotechnology in construction: scientific Online magazine, — 2019; — 11 (5): — 512–525. — DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-5-512-525 (in Russ.).
- Evdokimova N.G., Gryzina E.V., Yaliev A.A. (2011). Preparation of bitumen production raw materials using the vacuum residue of a visbreaking plant//Electronic scientific journal "Oil and Gas business", — 2011. — No 5. — <http://www.ogbus.ru> (in Russ.).
- Galdina V.D. (2010). Road bitumen from West Siberian and West Kazakhstan oil : monograph / V.D. Galdina. — Omsk : SibADI, — 2010. — 219 p. (in Russ.).
- Grudnikov I.B. (2013). Theory and practice of bitumen business. -Ufa: Publishing house "Oil and gas business", — 2013. — 420 p. (In Russ).
- Grudnikov I.B. (2015). Oil bitumens. Production processes and technologies. — Ufa: Publishing house GUP INKhP RB; — 2015. — 288 p. (In Russ).
- Gureev A.A. (2018). Petroleum binding materials / A.A. Gureev. — Moscow: Nedra, — 2018. — 242 p. (In Russ).
- Hadisova Zh. T., Akhmadov Kh.X., Mahmudova L.Sh., Idrisova E.U., Ibragimov A.A. (2019). A brief overview of the development stages of bitumen production //Bulletin of GGNTU. Technical Sciences. — Volume XV. — No. 3 (17). — 2019. — P. 8492. — DOI: 10.34708/GSTOU. 2019.17.3.010 (In Russ).
- Katarzyna B. (2004). Effect of origin and technology on the chemical composition and colloidal stability of bitumens / Katarzyna B., Gawel I. // Fuel Processing Technology. — 85. — 2004. — Pp. 1453–1462. (in Eng.).
- Kemalov A.F. (2003). The effect of activating additives on the production of oxidized bitumen /A.F. Kemalov //Chemistry and technology of fuels and oils. — 2003. — №1–2. — Pp. 64–67. (In Russ).
- Kutyin Yu.A., Telyashev E.G. (2018). Bitumen and bitumen materials. Standards, quality, technology. — Ufa: Publishing house SUE INHP RB, — 2018. — 272 p. (In Russ).
- Nadirov N.K. (1995). Oil and gas of Kazakhstan. Part 2. -Almaty: Gylym, — 1995. — 395 p. (In Russ).
- Nadirov N.K. (2001). High-viscosity oils and natural bitumen. — Vol. 5. — Almaty: Gylym, — 2001. — Pp. 111–119. (In Russ).
- Ryabov V.G. (2003). The use of a selective purification extract as a component of a raw mixture in the production of oxidized bitumen / V.G. Ryabov, A.N. Nechaev, Ya.A. Treskov, E.V. Makovskaya, A.Yu. Pustynnikov // Oil refining and petrochemistry. — 2003. — No. 3. — Pp. 18–21. (In Russ).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224–5286

Volume 4. Number 457 (2023), 31–43

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.190>

UDC 549.01:556.551(574.25)

© **Kh. Akimzhanova^{1*}, A. Sabitova¹, Zh. Kairbekov², B. Mussabayeva³,
B. Bayahmetova¹, 2023**

¹Shakarim University, Semey, Kazakhstan;

²Al-Farabi National University, Almaty, Kazakhstan;

³Astana International University, Astana, Kazakhstan.

E-mail: Akimzhanova_Kh@sm.nis.edu.kz

CHEMICAL CHARACTERISTIC OF THE BLACK AND WHITE MUD OF THE SHOSHKALY LAKE

Akimzhanova Khafiza — PhD student. Shakarim University. 071412. Semey, Kazakhstan

E-mail: Akimzhanova_Kh@sm.nis.edu.kz. ORCID: 0000-0002-8775-5873;

Sabitova Alfira — PhD. Shakarim University. 071412. Semey, Kazakhstan

E-mail: a.sabitova@shakarim.kz. ORCID: 0000-0002-3360-7998;

Kairbekov Zhaksyntay — Doctor of chemical sciences, Professor, Chief Scientist of Research Institute of New Chemical Technologies and Materials, Al-Farabi National University. 050040. Almaty, Kazakhstan

E-mail: zh_kairbekov@mail.ru ORCID: 0000-0002-0255-2330;

Mussabayeva Binur — Candidate of Chemical Sciences, professor. Astana International University. 010000. Astana, Kazakhstan

E-mail: mussabayevabinur@gmail.com. ORCID: 0000-0003-2209-1209;

Bayakhmetova Bulbul — Candidate of chemical sciences. Shakarim University. 071412. Semey, Kazakhstan

E-mail: bulbul.bayahmetova@mail.ru. ORCID: 0000-0002-5663-5107.

Abstract. The article presents the results of a study of the physicochemical properties, mineral and elemental composition of the natural black and white mud of Lake Shoshkaly and assesses the possibility of using this natural raw material in general. An analysis of studies in recent years shows the lack of data on the composition and structure of Shoshkala peloids, which are popular with the population for their healing properties. A comparative analysis of the obtained data with previous studies of peloids from other regions of Kazakhstan was carried out and a physicochemical assessment of its therapeutic effect was given. Conclusions are drawn on the surface morphology, granulometry, and elemental composition of the studied peloid. The results of the study showed that the black and white mud of Lake Shoshkaly is an alkaline sulfide silt saturated with salt, has a low content of humus carbon, and is of the sodium-ammonia-chloride-sulfate type in terms of chemical composition. They slightly differ in mineralogical and granulometric composition. Elemental analysis showed increased

concentrations of chalcophile elements in comparison with Clarks in the Earth's crust. The total content of elements in the sample indicates the need for systematic monitoring studies since natural mud can be a sensitive indicator of changes in the geochemical background due to anthropogenic influences.

Keywords: Natural mud, peloid, mineralogy, composition, silt, Shoshkaly, black mud, white mud

© **Х. Әкімжанова^{1*}, А. Сабитова¹, Ж. Қайырбеков², Б. Мұсабаева³,
Б. Баяхметова¹, 2023**

¹Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан;

²Әл-Фараби атындағы Ұлттық университет, Алматы, Қазақстан;

³Астана халықаралық университеті, Астана, Қазақстан.

E-mail: Akimzhanova_Kh@sm.nis.edu.kz

ШОШҚАЛЫ КӨЛІНІҢ ҚАРА ЖӘНЕ АҚ БАЛШЫҚТАРЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАСЫ

Әкімжанова Хафиза — PhD студент. Шәкәрім университеті. 071412. Семей, Қазақстан

E-mail: Akimzhanova_Kh@sm.nis.edu.kz. ORCID: 0000-0002-8775-5873;

Қайырбеков Жақсынтай – Химия ғылымдарының докторы, профессор, әл-Фараби атындағы Ұлттық университеті Жаңа химиялық технологиялар мен материалдар ғылыми-зерттеу институтының бас ғалымы. 050040. Алматы, Қазақстан

E-mail: zh_kairbekov@mail.ru. ORCID: 0000-0002-0255-2330;

Сабитова Альфира — PhD, қауымдастырылған профессор. Шәкәрім университеті.. 071412. Семей, Қазақстан

E-mail: a.sabitova@shakarim.kz. ORCID: 0000-0002-3360-7998;

Мұсабаева Бинур — Химия ғылымдарының кандидаты, профессор. Астана халықаралық университеті. 010000. Астана, Қазақстан

E-mail: mussabayevabinur@gmail.com. ORCID: 0000-0003-2209-1209;

Баяхметова Бұлбұл — Химия ғылымдарының кандидаты. Шәкәрім университеті. 071412. Семей, Қазақстан

E-mail: bulbul.bayahmetova@mail.ru. ORCID: 0000-0002-5663-5107.

Аннотация. Мақалада Шошқалы көлінің табиғи қара және ақ балшықтарының физика-химиялық қасиеттерін, минералдық және элементтік құрамын зерттеу нәтижелері берілген және жалпы осы табиғи шикізатты пайдалану мүмкіндіктері бағаланған. Соңғы жылдардағы зерттеулерді талдау емдік қасиеттерімен халық арасында танымал Шошқала пелоидтарының құрамы мен құрылымы туралы деректердің жоқтығын көрсетеді. Алынған мәліметтерге Қазақстанның басқа аймақтарынан алынған пелоидтарға бұрынғы зерттеулермен салыстырмалы талдау жүргізіліп, оның емдік әсеріне физика-химиялық баға берілді. Зерттелетін пелоидтың беткі морфологиясы, гранулометриясы және элементтік құрамы бойынша қорытындылар жасалады. Зерттеу нәтижелері Шошқалы көлінің қара және ақ балшықтары тұзға қаныққан сілтілі сульфидті тұнба болып табылатынын, құрамында гумусты көміртегі аз және химиялық құрамы жағынан натрий-аммоний-хлоридті-сульфатты түріне жататынын көрсетті. Олар минералогиялық

және гранулометриялық құрамы бойынша аздап ерекшеленеді. Элементтік анализ жер қыртысындағы кларктармен салыстырғанда халькофильді элементтер концентрациясының жоғары екендігін көрсетті. Сынамадағы элементтердің жалпы құрамы жүйелі мониторингтік зерттеулердің қажеттілігін көрсетеді, өйткені табиғи балшық антропогендік әсерге байланысты геохимиялық фон өзгерістерінің сезімтал көрсеткіші бола алады.

Түйін сөздер: Табиғи балшық, пелоид, минералогия, құрамы, лай, Шошқалы, кара балшық, ақ балшық

© **Х. Акимжанова^{1*}, А. Сабитова¹, Ж. Каирбеков², Б. Мусабаева³,
Б. Баяхметова¹, 2023**

¹ Университет Шакарима, Семей, Казахстан;

² Национальный университет имени Аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

² Международный университет Астана, Астана, Казахстан.

E-mail: Akimzhanova_Kh@sm.nis.edu.kz

ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЧЕРНОЙ И БЕЛОЙ ГРЯЗИ ОЗЕРА ШОШКАЛЫ

Акимжанова Хафиза — PhD студент. Университет Шакарима. Кафедра химической технологии и экологии. 071412. Семей, Казахстан

Электронная почта: Akimzhanova_Kh@sm.nis.edu.kz. ORCID: 0000-0002-8775-5873;

Каирбеков Жаксынтай — Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник НИИ новых химических технологий и материалов Национального университета имени аль-Фараби. 050040. Алматы, Казахстан

Электронная почта: zh_kairbekov@mail.ru. ORCID: 0000-0002-0255-2330;

Сабитова Альфира — PhD, ассоциированный профессор. Университет Шакарима. Кафедра химической технологии и экологии. 071412. Семей, Казахстан

Электронная почта: a.sabitova@shakarim.kz. ORCID: 0000-0002-3360-7998;

Мусабаева Бинур — Кандидат химических наук, профессор. Международный университет Астаны. Высшая школа естественных наук. 010000. Астана, Казахстан

Электронная почта: mussabayevabinur@gmail.com. ORCID: 0000-0003-2209-1209;

Баяхметова Булбул — Кандидат химических наук. Университет Шакарима. 071412. Семей, Казахстан

Электронная почта: bulbul.bayahmetova@mail.ru. ORCID: 0000-0002-5663-5107.

Аннотация. В статье представлены результаты исследования физико-химических свойств, минерального и элементного состава природных черной и белой грязей озера Шошқалы и дана оценка возможности использования этого природного сырья в целом. Анализ исследований последних лет показывает отсутствие данных по составу и структуры пелоидов Шошқалы, пользующихся популярностью у населения своими целебными свойствами. Проведен сравнительный анализ полученных данных с предыдущими исследованиями пелоидов других регионов Казахстана и дана физико-химическая оценка её терапевтического эффекта. Сделаны выводы по поверхностной морфологии, гранулометрии, а также элементного состава исследуемого пелоида. Результаты

исследования показали, что черная и белая грязь озера Шошкалы представляет собой насыщенный солью щелочной сульфидный ил, имеют низкое содержание углерода гумуса и по химическому составу относятся к натриево-аммиачно-хлоридно-сульфатному типу. Они незначительно различаются по минералогическому и гранулометрическому составу. Элементный анализ показал повышенные концентрации халькофильных элементов по сравнению с Кларками в Земной коре. Валовое содержание элементов в образце указывает на необходимость систематических мониторинговых исследований, поскольку природные грязи могут являться чувствительным индикатором к изменению геохимического фона в виду антропогенных влияний.

Ключевые слова: Природная грязь, пелоид, минералогия, состав, ил, Шошкалы, черная грязь, белая грязь

Introduction

Natural mud is a complex product obtained in the course of long-term complex processes of geochemical and biological origin. The chemical composition of natural muds, their physical properties, as well as the therapeutic effect are studied by researchers in different countries. A comprehensive physical and chemical study of mud was described, including the determination of pH, granulometry, chemical, and mineralogical composition, organic matter in Romania (Baricz et al., 2021), in Montenegro (Potpara et al., 2017), in Turkey (Odabasi et al., 2007), in Cuba (Martínez-Villegas et al., 2020). The factors influencing the formation of the chemical composition and genesis of silt mud include the salt composition of the brine of the reservoir, soil, and organic matter of plant and animal origin. At the same time, the degree of accumulation of mud is greatly influenced by the morphological features of water salinity, the geological structure of the shores, and the landscape features associated with it. Depending on the geographical location and climatic conditions, fluctuations in the composition and content of mineral and organic substances of peloids will vary within fairly wide limits that indicate their specificity in each individual case. In Kazakhstan, the most studied physicochemical properties of peloids of salt lakes are in Western Kazakhstan (Akhmedenov, Khalelova, 2021), as well as the Kossor deposit, located three kilometers from the southern coast of Alakol Lake (Dzhetimov, 2014), Zhalanashkol Lake (Tokpanov, 2016), and Ray Lake (Tokpanov et al., 2021) in South Kazakhstan.

Salt Lake Shoshkaly is located in the eastern region of Kazakhstan and contains large volumes of native black and white mud. They have been popular among the local population since ancient times. actively used as a folk remedy. Especially during the COVID-19 pandemic, interest in this affordable healing source has increased. In open sources, there are no data on systematic studies of the mud of this lake in recent years. The purpose of this study is to determine the mineral and particle size distribution, as well as the elemental composition to identify and expand potentially significant areas of application, as well as processing, rational use of this raw material in industry. The conditions and time of maturation can change some characteristics of peloids, such as their plasticity, ability to absorb, and biochemical composition (Carretero, 2002). This

article presents the results of a study of the physicochemical properties and mineralogical composition of the black and white mud of Lake Shoshkaly, their analysis is carried out and a characteristic is given in terms of the existing classification, and an attempt is made to scientifically interpret the possible industrial applications of these peloids.

Materials and method of experiment

Samples were taken from the area where the mud is mined using the method of point samples with a depth of up to 20 cm in one layer for black mud and up to 30 cm for white mud every 5 m in the radius of the source and were subjected to further quartering according to GOST 17.1.5.01–80. Figure 1 shows the coordinates of the sampling site of Lake Shoshkaly (51.2776037; 78.7108238) and the appearance of the peloid, respectively. The GPS location at the time of sampling was determined using the GoogleMaps mobile phone application. Sampling was carried out in the autumn period (September 2022). The averaged samples were stored in clean polyethylene containers with tightly closed lids at 40°C in a dark place.

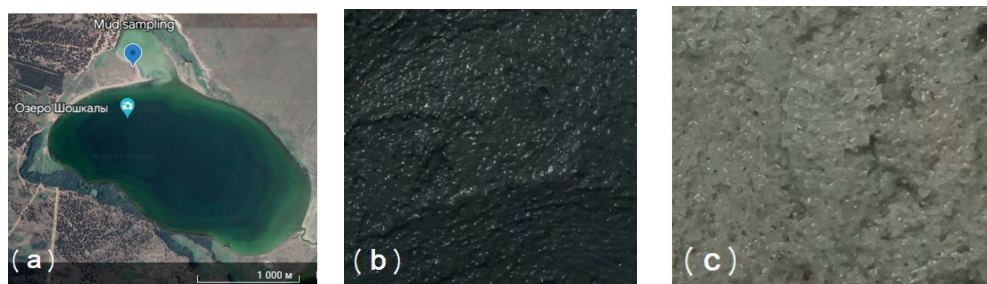


Fig. 1. Sampling (a) and general view of mud samples: (b) – Shoshkaly Black Peloid; (c) – Shoshkaly White Peloid

Determination of the pH value of the peloid and the dense residue of the aqueous extract was determined according to GOST 26423–85 using a two-channel meter S47 Seven Multidial meter pH/conductivity (Russia). The content of mobile forms of nitrogen in the nitrate form was also determined according to GOST 26951–86 by the potentiometric method; phosphorus and potassium according to the Machigin method according to GOST 26205–91; sulfur by the photometric method according to GOST 26490–85. Sodium, potassium, ammonium, calcium, magnesium cations were determined by capillary electrophoresis according to the PNDF method 16.1:2:2.2:2.3.74-2012 (KZ.07.00.03091-2015), chloride ions, sulfate ions in the inlet extract according to PNDF 16.1:2:2.3:2.2.69–10 (KZ.07.00.03091–2015). For these studies, the system of capillary electrophoresis "KAPEL-104T" with the software "Elforan" was used. Gross concentrations of metals were determined by laser ablation in combination with mass spectrometry ICP-MS Agilent 7500cx manufactured by Agilent Technologies (USA). To obtain reliable results, a threefold analysis of the samples was carried out. Data are presented as mean \pm SD. The granulometric composition of the mud was determined according to GOST 12536-2014 by the pipette method. Volumetric mineralogy was determined by X-ray diffraction (XRD) using an X'Pert High Score modular X-ray

diffractometer manufactured by PANalitical (Netherlands). The analyzes were carried out in the range of diffraction angles 2θ from -12° to $+140^\circ$ with a minimum scanning step of 0.001° . The diffraction pattern data were interpreted using the Crystallography Open Database (COD), Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) file cabinet. To study the surface microrelief and particle size distribution (PSD), scanning electron microscopy (SEM) was used using a JSM6390LV low-vacuum analytical scanning electron microscope manufactured by JEOL Ltd. (Japan) with an energy-dispersive microanalysis system INCA EnergyPenta FET X3 from OXFORD Instruments Analytical Limited (Great Britain) microscope. Particle size distribution was calculated using ImageJ software and plotted in OriginPro 2018.

Results and discussion

A sample of black silt (sample 1) and white silt (sample 2) from Lake Shoshkaly is an oily homogeneous mass of dense consistency with a persistent smell of hydrogen sulfide. Sample 1 is dark gray (Figure 1b), and sample 2 is light gray (Figure 1c). Sample 1 contains a slightly larger amount of carbon from humic and fulvic acids compared to sample 2 (Table 1). Humic acids have antiviral and anti-inflammatory, antimutagenic effects. They play an active role in wound healing (Gomes de Melo et al., 2016). The total carbon content of humus in both samples is below the accepted norm for the total content of organic matter for sulfide silts (Adilov et al., 2000).

Table 1. Physico-chemical parameters of mud samples

Parameter	Sample 1	Sample 2
pH	9.666±0.119	9.685±0.018
Maximum hygroscopic moisture, %	26.54	23.38
Mud solution mineralization, g/dm ³	154.67±3.11	216.00±2.34
Group composition of humus, %		
C total	0.1716	0.1332
C (humic acids)	0.0744	0.0648
C (fulvic acids)	0.0972	0.0684
Water aqueous forms of composition, mg kg ⁻¹		
Cl ⁻	17,967±639	9,571±341
SO ₄ ²⁻	116,899±5,616	49,651±2,381
Ca ²⁺	100±2	100±2
Mg ²⁺	120±1	120±1
Na ⁺	21,378.5±491.7	13,628.0±313.5
K ⁺	374.4±14.6	203.2±8.0
NH ₄ ⁺	69,561±4,149	53,107±3,399
Mobile forms of composition, mg kg ⁻¹		
P – P ₂ O ₅	55.98±0.45	20.75±0.31
K – K ₂ O	903.45±7.46	466.54±5.60
S – SO ₄ ²⁻	138.29±5.68	124.33±4.88
N-NO ₃ ⁻	52.50±1.37	27.50±0.93

According to the obtained physicochemical parameters, both samples can be salt-saturated (mineralization > 150 g/L) alkaline (pH > 9) sodium-ammonium-chloride-sulfate type and can be described by the Kurlov formula:

$$\text{for sample 1} \quad M155 \frac{SO_4 121.77 Cl 150.61}{NH_4 386.45 Na 92.95}, \%mmol; pH 9.67$$

$$\text{for sample 2} \quad M216 \frac{SO_4 51.72 Cl 126.96}{NH_4 296.04 Na 59.25}, \%mmol; pH 9.69$$

An alkaline environment activates the protease, which helps to remove damaged components in skin lesions, however, an excessive amount of protease eventually destroys the newly built tissue and can irritate it (Greener et al. 2005). The studied samples have approximately the same moisture values. Taking into account the humidity standards adopted for the use of mud in balneology, sample 1 may be suitable for these purposes. According to the data in Table 1, sodium, ammonium, and sulfate anions are mostly found in the aqueous extract of Shoshkala peloids. In comparison with the available data on the composition of peloids from other regions, the samples of Shoshkala Lake are distinguished by a lower content of calcium and magnesium ions in the aqueous extract of mud solutions and increased content of sulfate compared to the muds of Inder, Alzhansor Lakes of Western Kazakhstan (Khalelova, Kalyuzhnaya, 2022; Myazina, 2019), Zhalanashkol Lake of South Kazakhstan (Tokpanov, 2016). In both samples, the highest content of sulfate ions in the aqueous extract was revealed in comparison with the salt extract. Sulfate ions, together with chloride ions and sodium ions, have an antioxidant and anti-inflammatory effect in the treatment of atopic dermatitis and psoriasis (Tsourelis-Nikita et al., 2002). It is known that sodium ions increase skin permeability, promote moisture retention, activate the ion transport system through the cell membrane, and participate in the elimination of toxins and cell stimulation (Potpara, 2017). Ammonium salts have a keratolytic effect of an anti-allergic and anti-inflammatory nature, reducing flaking and facilitating the course of skin diseases such as psoriasis, dermatitis (eczema), etc. A comparison of the quantitative values of the total content of phosphorus and potassium (Figure 2) and their exchange forms (Table 1) shows that most of the phosphorus and potassium are in both peloids in a fixed form. The mineralization of the white mud is higher than in the black mud sample. This may be due to the deeper level of occurrence of sample 2 and the features of the processes of deposition of elements with a high density in the lower layers (Rzetala et al., 2019). In addition, the accumulation and distribution of microelements are greatly influenced by the particle size distribution, the content of carbonates, water-soluble salts and amorphous oxides, and organic carbon (Karnaukhova, 2016). The elemental composition of the studied samples was analyzed based on a comparison with the abundances in Continental Crust (CC) according to Vinogradov, 1962 since there are no calculated Clarke values for bottom sediments and mud (Vinogradov, 1962). Analysis of the data shows that among the elements, the content of which does not exceed 100,000 mg/kg (Figure 2a) and 2000 mg/kg (Figure 2b), in samples 1 and 2 of the Shoshkala Lake mud, all the elements presented are in smaller quantities compared to CC.

The distribution of macronutrients was as follows:

for black mud sample: Al>Na>Mg>Fe>K>Ti>P>Ba>Mn>Sr;

for white mud sample: Al>Mg>Na>Fe>K>Ti>P>Ba>Mn>Sr.

Compared to black mud, the white mud sample has high magnesium content relative to sodium. With the exception of iron and manganese, the distribution corresponds to the geochemical specificity of the analyzed elements in both samples.

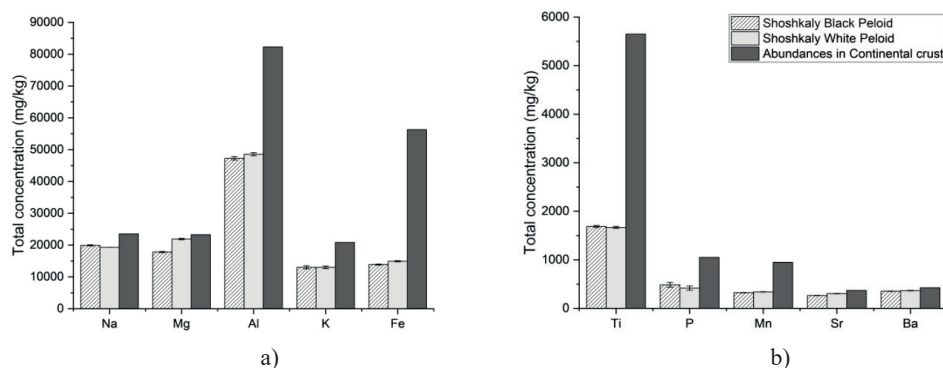


Fig.2. Total concentration of elements in interval < 100,000 mg/kg (a) and < 2000 mg/kg (b) in the black and white mud samples of Shoshkaly lake in comparison with the Abundances in Continental crust, mg/kg

The total concentration of elements, the content of which does not exceed 100 mg/kg (Figure 3a) and 5 mg/kg (Figure 3b), is approximately the same in both samples, with the exception of copper, molybdenum, silver, and tantalum. The content of copper in black mud exceeds the content in white mud by 1.9 times. The reduced copper content may indicate a more clayey nature of sample 2 (Suarez, 2015).

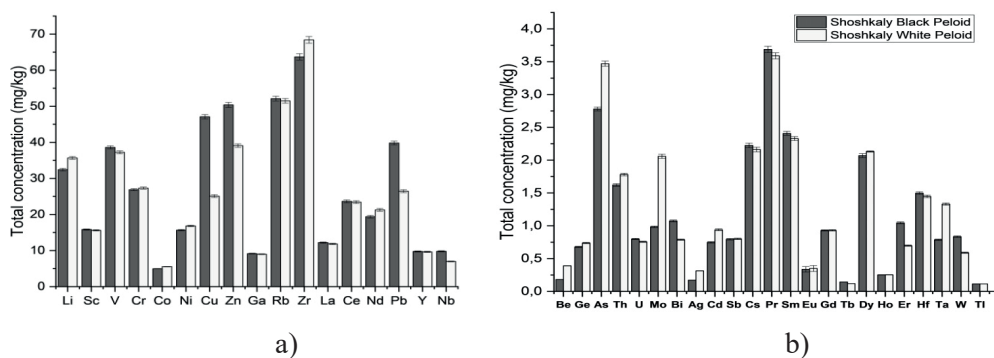


Fig. 3. Total concentration of elements in interval < 100 mg/kg (a) and < 5 mg/kg (b) in the black and white mud samples of Shoshkaly lake, mg/kg

The molybdenum, silver, and tantalum content in white mud are 2.1, 1.9, and 1.7 times higher, respectively. According to the prevalence of these elements, the following distribution is observed:

for black mud sample

Zr>Rb>Zn>Cu>Pb>V>Li>Cr>Ce>Nd>Sc>Ni>La>Nb>Y>Ga>Co>Pr>As>Sm>Cs
>Dy>Th>Hf>Bi>Er>Mo>Gd>W>U>Sb>Ta>Cd>Ge>Eu>Ho>Be>Ag>Tb>Tl;

for white mud sample

Zr>Rb>Zn>V>Li>Cr>Pb>Cu>Ce>Nd>Ni>Sc>La>Y>Ga>Nb>Co>Pr>As>Sm>Cs
>Dy>Mo>Th>Hf> Ta>Cd>Gd>Sb>Bi>U>Ge>Er>W>Be>Eu>Ag>Ho>Tb>Tl.

The distribution rows of elements are significantly different for black and white mud, especially for copper, molybdenum, bismuth, tungsten, and erbium. The resulting distributions in both cases do not quite match the geochemical specification. This may indicate a stronger influence of mud formation and sedimentation processes on the accumulation of microelements.

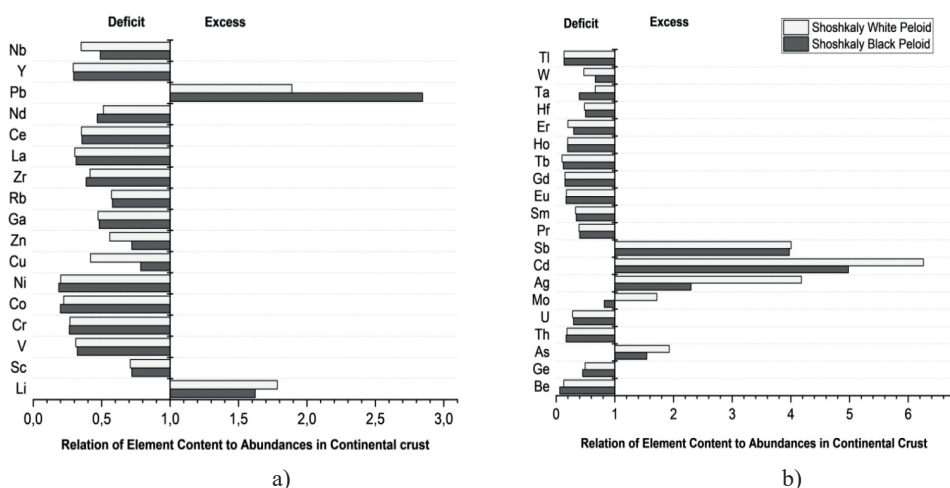


Fig. 4. The ratio of the concentration of elements in interval < 100 mg/kg (a) and < 5 mg/kg (b) in samples of black and white mud of Shoshkaly Lake to their Abundances in Continental Crust according to Vinogradov, 1962

Among the elements, the content of which does not exceed 100 mg/kg (Figure 4a) and 5 mg/kg (Figure 4b), in most cases they are in smaller quantities compared to their content in the CC. However, in both samples, an increased content of lead is observed in comparison with CC by 2.8 times (sample 1) and 1.9 times (sample 2), lithium by 1.6 and 1.8 times, arsenic by 1.5 times and 1.9 times, silver by 2.3 and 4.2 times, antimony 4.0 times, cadmium 5.0 and 6.2 times, respectively.

The content of molybdenum is increased by 1.7 times in comparison with the CC in the white mud sample. A significant excess of the total content of bismuth is observed in sample 1–126 times and in sample 2–93 times. Molybdenum has an affinity for iron, is oxyphilic, and concentrates under reducing conditions. The high content of bismuth can be explained by the fact that in sulfide minerals the content of bismuth varies by several orders of magnitude and tends to be concentrated to a greater extent together with galena. Elements that are in increased concentrations in the studied samples compared to the values in the CC are included in the group of chalcophile

metals according to Goldschmidt and have a specific affinity for sulfur. Most forms of their minerals are inactive in alkaline mineral-rich environments, representing natural geochemical barriers. However, other factors, such as temperature, the ratio of cations to anions, the ionic strength of the medium, and microbial metabolites, can significantly change the mobility of elements (Sherene, 2010). An analysis of the granulometric and complex composition of the peloid shows its close connection with the physicochemical properties and state of aggregation. Figure 5a presents the results of the analysis of variance. Elemental analysis of the surface shows that in both samples, the largest fraction by mass is accounted for by oxygen, silicon, sodium, and chlorine. In sample 1, in comparison with sample 2, in some areas, there is a higher content of iron, and aluminum, but a lower content of calcium, magnesium, and carbon. Thus, in the selected areas of both peloids, we can assume the presence of sodium chloride, silicon oxide, and sodium to a greater extent. In the case of the black mud of Shoshkaly Lake, silicates, aluminum, and iron oxides are present to the greatest extent, and oxides, silicates, calcium, and magnesium carbonates are present in the white mud sample.

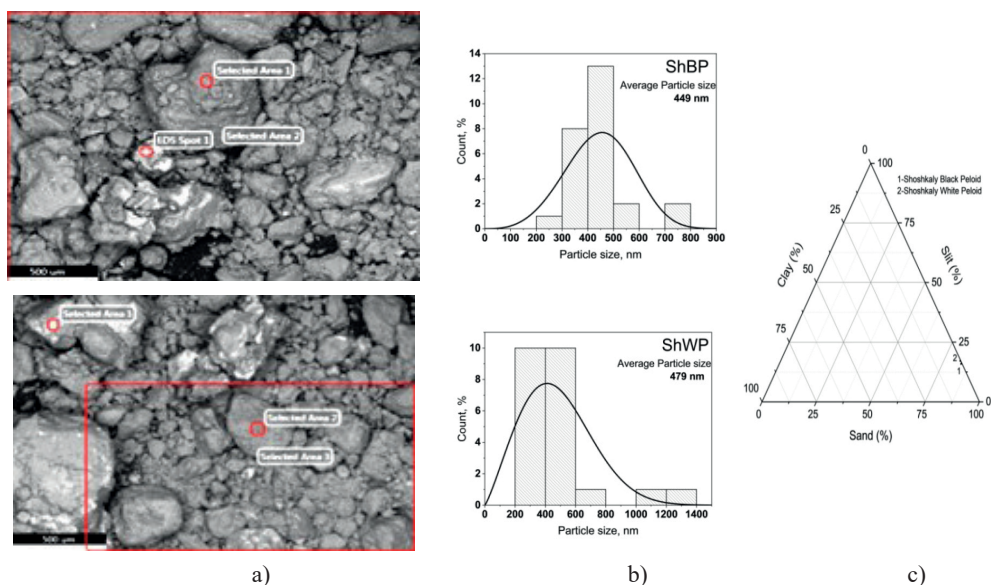


Fig. 5. Morphology of samples of black (upper sample) and white (lower sample) mud of Shoshkaly Lake: SEM images at a scale of 500 μm (a); particle size distribution (b-c)

According to the literature, particle size distribution plays an important role in the mobility of metal ions. The results of the surface morphology study show that the samples have close average particle sizes (Figure 5b). At the same time, in the black mud sample, the largest number of particles are in the size range of 400-500 nm, while in the white mud sample – 200–600 nm, which is slightly shifted towards smaller sizes. This confirms the quantitative data on the granulometric and mineralogical composition of the samples. In white mud, the content of silt (<0.001mm) is slightly higher, while the fraction of sand (<0.01mm) is lower (Figure 5c). A higher content of halite (Table

2), in the case of the white peloid of Shoshkala, can cause an increase in the content of the clay fraction and affect the textural features of the peloid (Cara, 2000). Both samples are distinguished by the highest content of the sand fraction and they can be attributed to the "sand" type (Shepard, 1954). Samples contain significant amounts of coarse sand fraction (1–0.25 mm) in their composition, which exceeds the accepted norm for use in peloid therapy (Adilov et al. 2000). This indicates the need to screen out this fraction with the potential use of these muds in pelotherapy. The low percentage of the clayey fraction of both peloids may indicate a coastal nature of continental origin. The studied samples have a similar mineralogical composition. Sample 1 is enriched to a greater extent with fine-grained quartz and sample 2 with albite mineral. The mineral composition of the white mud of Shoshkala is also characterized by a high content of calcite and halite. The presence of calcite may be responsible for the therapeutic effect since carbonates stimulate subcutaneous circulation and epidermal renewal (Karakaya et al., 2010).

Table 2. Mineralogical composition of peloid samples from Shoshkaly Lake, %

	Sample 1	Sample 2
Quartz low (SiO ₂)	57.2	25.8
Plagioclase-Albite (Na[AlSi ₃ O ₈])	36.1	59.1
Zeolite X (Na ₈₈ Al ₈₈ Si ₁₀₄ O ₃₈₄ ·220H ₂ O, Mn,Rb-exchanged, dehydrated)	-	3.4
Calcite (CaCO ₃)	2.6	6.3
Halite (NaCl)	2.3	5.4
Magnetite (FeO·Fe ₂ O ₃)	1.8	-

It is also distinguished by the presence of a small amount of zeolite X. Zeolites can enhance the sorption activity of this peloid in terms of active radicals, solar radiation, ecotoxicants, and pathogenic microbes (Pesando, 2022). Since sample 2 is distinguished by a large value of total mineralization, concentrations of molybdenum, silver, and arsenic, this may show the potential relationship and affinity of this mineral to these elements. The black peloid contains the mineral magnetite which has magnetic properties and opens up prospects for the complex use of Shoshkala black mud in magnetotherapy.

Conducting a detailed study of the physical and chemical composition of black and white sapropels of the Shoshkaly salt lake was carried out for the first time, its rich mineral composition makes it possible to scientifically substantiate the conditions for its integrated use in balneology and also promotes new developments to expand the range of its use and obtain products based on it.

Conclusion

Physicochemical and mineralogical analysis of the black and white natural mud of the Shoshkala lakes showed that these peloids belong to alkaline, salt-saturated sulfide muds with a low content of humus carbon. They have a homogeneous finely dispersed colloidal mass of dark gray color for black mud and light gray color for white mud. Shoshkala muds are of the "sand" type and have a similar mineralogical composition. The black peloid of Shoshkala is distinguished by a high content of fine-grained quartz

and also contains albite, halite, calcite, and magnetite, which opens up prospects for its use in magnetotherapy. Analysis of surface morphology confirmed the higher content of silicates and aluminum and iron oxides in black mud, and calcium and magnesium carbonates in white mud. A sample of white mud contains a slightly larger amount of silt and a smaller amount of sand fraction, it contains large amounts of albite, calcite, halite, and zeolite X, which can enhance its sorption properties. This may cause greater mineralization of the composition of white mud and the manifestation of a greater physiological effect on the human skin biome. Analysis of the total content of elements in both muds showed a significant content of lead, silver, antimony, cadmium, and bismuth in comparison with their abundances in Continental Crust. Most of these metals belong to chalcophiles and have a natural barrier in a weakly alkaline adsorption medium. The distribution of elements with a concentration of more than 2000 mg/kg in both types of mud corresponds to the geochemical specification, with the exception of lower values for iron and manganese, and elements with a concentration of less than 100 mg/kg are largely absent. A study of the mobile forms of the main cations and anions of natural mud shows that both peloids can be associated with sodium-ammonium chloride-sulfate disease, which has a complex anti-inflammatory and antioxidant effect in the fight against skin diseases. The analysis of the physicochemical composition of the black and white mud of the salt lake Shoshkaly was carried out for the first time. The rich mineral composition, on the one hand, makes it possible to scientifically substantiate the complex conditions for the use of these peloids in the research field, with other research monitoring requirements to determine various sources and characteristics of the conditions for the content of active ingredient research and extensive research. The results of the study show that the development of the virus may be associated with the distribution and production of concentrate products based on them.

REFERENCES

- Adilov V.B., Berezhnov E.S., Bobrovnikskiy I.P., Gusarov I.I., Davydova O.B., Dubovskoy A.V. et al. (2000). Classification of Mineral Waters and Therapeutic Muds for the Purposes of Their Certification: The Guidelines [Klassifikatsiya mineralnyh vod i lechebnyh gryazey dlya celey ih sertifikatsii: metodicheskie ukazaniya]. Moscow: Russian Scientific Center for Restorative Medicine and Balneology (in Russ.).
- Akhmedenov K.M., Khalelova R.A. (2021). Salt lakes of the West Kazakhstan region as objects of medical tourism. *Geo Journal of Tourism and Geosites*, — 36(2), — 637–645. — DOI: <https://doi.org/10.30892/gtg.362sp111-693> (in Eng.).
- Baricz A., Levei E.A., Şenilă M. (2021). Comprehensive mineralogical and physicochemical characterization of recent sapropels from Romanian saline lakes for potential use in pelotherapy. *Sci Rep.*, 11, — 18633. — DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97904-1> (in Eng.).
- Cara S., Cargangiu G., Padalino G., Palomba M., Tamanini M. (2000). *M. The bentonites on pelotherapy: Chemical, mineralogical and technological properties of materials from Sardinia deposits (Italy)*. *Appl. Clay Sci.*, — 16, — 117–124 (in Eng.).
- Carretero M.I. (2002). Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Appl. Clay Sci.*, — 21(3–4), — 155–163. — DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00085-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00085-0) (in Eng.).
- Dzhetimov M.A., Mazbayev O.B., Asubayev B.K., Yesengabylova A., Tokpanov E.A. (2014). Physical and chemical microbiological analysis of the therapeutic mud of “Kossor” deposit of Alakol lake. *Life Sciences*, — 11(5), — 217–221 (in Eng.).
- Gomes de Melo B.A., Motta F.L., Santana M.H.A. (2016). Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Mater. Sci. Eng.*, — 62, — 967–974. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001> (in Eng.).

- Greener B., Hughes A.A., Bannister N.P., Douglass J. (2005). Proteases and pH in Chronic Wounds Proteolytic. *J. Wound Care*, 14, — 59–61. — DOI: <https://doi.org/10.12968/jowc.2005.14.2.26739> (in Eng.).
- Khalelova R.A., Kalyuzhnaya I.Yu. (2022). Towards the balneological suitability of peloids of some salt lakes of the Caspian region [K voprosu o bal'neologicheskoy otsenke peloidov nekotorykh solenykh ozer Prikaspiyskogo regiona]. *Proceedings from III International Conference: Sustainable environmental management: traditions and innovations.* — October 20–22. — Moscow: Moscow State University (in Russ.).
- Karnaikhova G.A. (2016). Cyclicality of sedimentation and physical properties of the bottom sediments in artificial reservoirs. *Doklady Earth Science*, — 471 (2), — 1230–1233. — DOI: <https://doi.org/10.1134/S1028334X16120102> (in Eng.).
- Karakaya C.M., Karakaya N., Sarioglan S., Koral M. (2010). Some properties of thermal muds of some spas in Turkey. *Appl. Clay Sci.* — 48, — 531–537 (in Eng.).
- Martínez-Villegas N., Suárez Muñoz M., González-Hernández P., Melián Rodríguez C., Barrios Cossio J., Hernández Díaz R., Fagundo Castillo J. R., Gelen Rudnikas A., Díaz López C., Pérez-Gramatges A., Díaz Rizo O. (2020). Inorganic and organic characterization of Santa Lucía salt mine peloid for quality evaluations. *Environ Sci Pollut Res.* — 27, — 15944–15958. — DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04790-2> (in Eng.).
- Myazina N.G. (2019). Formation and extent of peloid deposits in the Caspian Plain [Formirovaniye i rasprostraneniye mestorozhdeniy lechebnykh gryazey v Prikaspiyskoy nizmennosti]. *Problems of balneology, physiotherapy, and exercise therapy.* — 96, 6, — 56–60. — DOI: <https://doi.org/10.17116/kurort20199606156> (in Russ.).
- Odabasi E., Gul H., Macit E., Turan M., Yildiz O. (2007). Lipophilic Components of Different Therapeutic Mud Species. *The Journal of Alternative and Complementary Medicine.* — V.13. — Issue 10. — 1115–1118. — DOI: <http://doi.org/10.1089/acm.2007.0504> (in Eng.).
- Pesando M., Bolzon V., Bulfoni M., Nencioni A., Nencioni E. (2022). Exploring the Adsorption Properties of Zeolite in a New Skin Care Formulation. *Cosmetics.* — 9(1):26. — DOI: <https://doi.org/10.3390/cosmetics9010026> (in Eng.).
- Potpara Z., Pantovic S., Duborija-Kovacevic N., Tadic V., Vojinovic T., Marstijepovic N. (2017). The Properties of the Ulcinj Peloid make it Unique Biochemical Laboratory Required for the Treatment of Problematic Skin and Health Care. *Natural Product Communications.* — Vol. 12 (6), — 911–914 (in Eng.).
- Rzetala M., Babicheva V.A., Rzetala M.A. (2019). Composition and physico-chemical properties of bottom sediments in the southern part of the Bratsk Reservoir (Russia). *Sci Rep.* — 9(1), — 12790. — <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49228-4> (in Eng.).
- Shepard F.P. (1954). Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology.* — V. 24. — 151–158. (in Eng.).
- Sherene T. (2010). Mobility and Transport of Heavy Metals in Polluted Soil Environment. *Biological Forum—An International Journal.* — 2, — 112–121. (in Eng.).
- Suarez M., Melián C., Rudnikas A., Diaz Rizo O., Martínez-Santos M., Ruiz-Romera E., González-Hernández P. (2015). Physicochemical characterization, elemental speciation and hydrogeochemical modeling of river and peloid sediments used for therapeutic uses. *Applied Clay Science.* — 104, — 36–47. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.029> (in Eng.).
- Tokpanov E.A. (2016). Hydromineral recreational resources of lake Zhalanashkol [Gidromineral'nyye rekreatsionnyye resursy ozera Zhalanashkol']. *KazNU Bulletin, Geography series.* — №2 (43), — 305–309 (in Russ.).
- Tokpanov Y., Atasoy E., Mendiybayev E., Abdimanapov B., Andasbayev Y., Mukhitdinova R., Inkarova Zh. (2021). Prospects for the development of health tourism on lake Ray in the Almaty region of the Republic of Kazakhstan. *Geo Journal of Tourism and Geosites.* — 37(3), — 888–893. — DOI: <https://doi.org/10.30892/gtg.37320-722> (in Eng.).
- Tsourelis-Nikita E., Menchini G., Ghersetich I., Hercogova J. (2002). Alternative treatment of psoriasis with balneotherapy using Leopoldine spa water. *J Eur Acad Dermatol Venereol.* — 16, — 3, — 260–262. — DOI: <https://doi.org/10.1046/j.1468-3083.2002.00452.x> (in Eng.).
- Vinogradov A.P. (1962). Average Content of Chemical Elements in Main Types of Igneous Rocks of the Earth's Crust. *Geochemistry.* — 7, — 641–664 (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224–5286

Volume 4. Number 457 (2023), 44–53

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.191>

УДК 547.1.661.123:542.941.7:547.36

МРПТИ 31.15.28:31.21.21

© A.S. Auyezkhanova^{1*}, D.E. Zhanuzak², A.I. Jumekeyeva¹, Zh.K. Korganbaeva³,
A.A. Naizabayev², 2023

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

² Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan;

³ Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: a.assemgul@mail.ru

CHITOSAN-STABILIZED CATALYSTS FOR CYCLOHEXANE OXIDATION TO KA-OIL

Auyezkhanova Assemgul Seitkhanovna — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Leading researcher, Laboratory of Organic Catalysis, JSC “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan

E-mail: a.assemgul@mail.ru. ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-8999-2864>;

Zhanuzak Dilnaz Ergalikyzy — Master's student, Kazakhstan-British Technical University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: di_zhanuzak@kbtu.kz. ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0008-2918-1171>;

Jumekeyeva Aigul Iembergenovna — Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of Organic Catalysis, JSC “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan

E-mail: jumekeyeva@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8084-6070>;

Korganbayeva Zhanar Kozhamberdikyzy — Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer, Department of Chemistry, Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: korganbaeva.zhan@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8046-9586>;

Naizabayev Akzhol Armanovich — Master's student, Kazakhstan-British Technical University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: a_naizabayev@kbtu.kz. ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0001-5317-9070>.

Abstract. The present study proposes the development of polymer-metal complexes supported on aluminosilicates for the liquid-phase oxidation of cyclohexane to valuable oxygen-containing compounds (cyclohexanone and cyclohexanol) under mild conditions. Fe-, Cr- and Fe-Cr catalysts deposited on polymer-modified Siral-40 aluminosilicate were prepared by adsorption method by sequential deposition of polymer and metal salts on the carrier surface. Chitosan (Chit), which has high sorption activity towards transition metal ions, was chosen as a polymer-modifier. Chitosan is a natural polysaccharide with easily modifiable hydroxyl and amino groups in its

structure. Available metals (Fe and Cr) are used as the active phase. Preparation of catalysts excludes high-temperature stages of calcination and reduction. The synthesized catalysts were tested in the oxidation reaction of cyclohexane (CN) to cyclohexanone (CON) and cyclohexanol (COL) under mild conditions. The mixture of CON and COL, referred to in the literature as KA-oil, is a valuable intermediate in the production of caprolactam and adipic acid. Hydrogen peroxide, an environmentally safe reagent whose decomposition produces oxygen and water, was used as an oxidizing agent. The obtained results indicate the promising application of the developed catalysts based on metal ions (Fe and Cr) and natural polymer (chitosan) in the liquid-phase oxidation of cyclohexane under mild condition. The monometallic 5 %Cr-Hit/Siral-40 and 5 %Fe-Chit/Siral-40 catalysts exhibited higher activity selectivity compared to the bimetallic system. In the oxidation of DH under mild conditions (50 °C, 0.1 MPa) on monometallic 5 %Fe-Chit/Siral-40 and 5%Cr-Chit/Siral-40 catalysts, the degree of substrate conversion was 15.2 % and 12.4 %, respectively. The KA-oil selectivity in the presence of all mono- and bimetallic catalysts reaches 100 %.

Key words: oxidation; cyclohexane; supported catalysts; KA-oil; polymer-modifier

© А.С. Ауезханова^{1*}, Д.Е. Жанұзақ², А.И. Джумекеева¹, Ж.Қ. Қорғанбаева³,
А.А. Найзабаев, 2023

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

²Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан;

³ Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан.
E-mail: a.assemgul@mail.ru

КА-ОЙЛҒА ДЕЙІН ЦИКЛОГЕКСАНДЫ ТОТЫҒУДЫҢ ХИТОЗАН- ТҰРАҚТАНДЫРЫЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ

Аннотация. Ұсынылған зерттеуде бағалы оттегі бар қосылыстарға дейін (циклогексанон және циклогексанол) жұмсақ жағдайда циклогексанның сұйық-фазалы тотығу процесі үшін алюмосиликатқа отырғызылған полимер-металл кешендер әзірлеу ұсынылды. Тасымалдаушының бетіне полимер мен металл тұздарын дәйекті отырғызу арқылы адсорбция әдісімен полимермен модификацияланған Siral-40 алюминий силикатына бекітілген Fe-, Cr- және Fe-Cr катализаторлары дайындалды. Өтпелі металл иондарына қатысты жоғары сорбциялық белсенділігі бар хитозан (Хит) полимері модификатор ретінде таңдалды. Хитозан – ол табиғи полисахарид, оның құрылымында оңай өзгертілетін гидроксил және амин топтары бар. Белсенді фаза ретінде қол жетімді металдар (Fe және Cr) қолданылды. Катализаторлардың дайындалуы қыздыру мен тотықсыздандырудың жоғары температуралық кезеңдерісіз жүреді. Синтезделген катализаторлар жұмсақ жағдайда циклогексанон (ЦОН) мен циклогексанолға (ЦОЛ) дейін циклогексанның (ЦН) тотығу реакциясында сыналды. Әдебиетте КА-ойл деп аталатын ЦОН мен ЦОЛ қоспасы капролактam мен адипин қышқылының

өндірісінде құнды аралық өнім болып табылады. Тотықтырғыш ретінде сутегінің асқын тотығы қолданылды. Ол экологиялық таза реагент болып саналады. Сутегінің асқын тотығы ыдырау кезінде оттегі мен су түзіледі. Алынған нәтижелер жұмсақ жағдайда циклогексанның сұйық фазалық тотығу процесінде металл иондары (Fe және Cr) және табиғи полимер (хитозан) негізінде жасалынған катализаторларды қолдану перспективасын көрсетеді. Монометалды 5 %Cr-Хит/Siral-40 және 5 %Fe-Хит/Siral-40 катализаторлары биметалл жүйемен салыстырғанда жоғары белсенділік пен селективтілікті көрсетті. Монометалды 5 % Fe-Хит/Siral-40 және 5 % Cr-Хит/Siral-40 катализаторларында жұмсақ жағдайда (50 °С, 0,1 МПа) ЦГ тотығу кезінде субстраттың конверсиясы сәйкесінше 15,2 % және 12,4 % құрады. Барлық моно- және биметалдық катализаторлардың қатысында КА-ойл бойынша селективтілік 100% дейін жетеді.

Түйін сөздер: тотығу; циклогексан; бекітілген катализатор; КА-ойл; полимер-модификатор

© А.С. Ауезханова^{1*}, Д.Е. Жанузак², А.И. Джумекеева¹, Ж.К. Корманбаева³,
А.А. Найзабаев, 2023

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

²Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан;

³Казахский национальный педагогический университет имени Абая,
Алматы, Казахстан.

E-mail: a.assemgul@mail.ru

ХИТОЗАН-СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА ДО КА-ОЙЛА

Аннотация. В настоящем исследовании предлагается разработка полимерметаллических комплексов, закрепленных на алюмосиликат, для жидкофазного процесса окисления циклогексана до ценных кислородсодержащих соединений (циклогексанон и циклогексанол) в мягких условиях. Методом адсорбции путем последовательного нанесения полимера и солей металлов на поверхность носителя были приготовлены нанесенные на алюмосиликат Siral-40, модифицированный полимером Fe-, Cr- и Fe-Cr катализаторы. В качестве полимера-модификатора был выбран хитозан (Хит), обладающий высокой сорбционной активностью по отношению к ионам переходных металлов. Хитозан является природным полисахаридом, в структуре которого имеются легко модифицируемые гидроксильные и аминогруппы. В качестве активной фазы применены доступные металлы (Fe и Cr). Приготовление катализаторов исключает высокотемпературные стадии прокаливания и восстановления. Синтезированные катализаторы были испытаны в реакции окисления циклогексана (ЦН) до циклогексанона (ЦОН) и циклогексанола (ЦОЛ) в мягких условиях. Смесь ЦОН и ЦОЛ, называемая в литературе КА-ойл, является ценным промежуточным продуктом в производстве

капролактама и адипиновой кислоты. В качестве окислителя был использован пероксид водорода – экологически безопасный реагент, при разложении которого образуется кислород и вода. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения разработанных катализаторов на основе ионов металлов (Fe и Cr) и природного полимера (хитозан) в жидкофазном процессе окисления циклогексана в мягких условиях. Монометаллические 5 %Cr-Хит/Siral-40 и 5 %Fe-Хит/Siral-40 катализаторы проявили более высокую активность селективность по сравнению с биметаллической системой. При окислении ЦГ в мягких условиях (50 °С, 0,1 МПа) на монометаллических 5 %Fe-Хит/Siral-40 и 5 %Cr-Хит/Siral-40 катализаторах степень превращения субстрата составила 15,2 % и 12,4 %, соответственно. Селективность по КА-ойлу в присутствии всех моно- и биметаллических катализаторов достигает 100 %.

Ключевые слова: окисление; циклогексан; нанесенные катализаторы; КА-ойл; полимер-модификатор

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (Грант NoAP09259638).

Введение

Продукты окисления циклогексана — циклогексанон и циклогексанол, смесь которых в литературе называют КА-ойл, являются важнейшим сырьем для получения ϵ -капролактама (мономера нейлона-6) и адипиновой кислоты (мономера нейлона-66) (Fu, 2023; Wang, 2016; Graça, 2018). Селективное окисление циклогексана в промышленных условиях осуществляется в жидкой фазе при температуре 150–160 °С и давлении кислорода или воздуха 10–20 бар с использованием в качестве гомогенных катализаторов солей кобальта или марганца (Graça, 2018; Li, 2012; Khirsariya, 2014). Одним из недостатков процесса является высокая загрязняемость гомогенного катализатора и его дорогостоящее отделение от продуктов. Поэтому, учитывая растущий спрос на эти продукты окисления и негативное воздействие этого процесса на окружающую среду, предпринимаются постоянные попытки заменить традиционные гомогенные катализаторы на эффективные и более экологически безопасные гетерогенные катализаторы (Graça, 2018). Для селективного окисления циклогексана использовались гетерогенные катализаторы на основе переходных металлов Cr, Co, Mn, Fe (Khirsariya, 2014; Huang X.-F., 2019; Huang G., 2017; Riley, 2012; Vomeri, 2022; Jian, 2020), нанесенные на алюмосиликаты и оксиды (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2) и др. (Huang G., 2017; Riley, 2012; Vomeri, 2022; Jian, 2020; Bhandari, 2020; Feng, 2015; Zhou, 2014). Гетерогенные катализаторы обладают невысокой стабильностью из-за выщелачивания металлов с поверхности носителя.

Большой интерес представляет применение полимер-металлических комплексов, нанесенных на неорганические подложки, в качестве катализаторов окисления углеводов. Катализатор, химически связанный с носителем, обладает повышенной стабильностью и облегчает отделение продуктов после реакции. Последние исследования показали перспективность применения

природных полисахаридов при дизайне катализаторов (Dohendou, 2021; Zharmagambetova, 2019; Nasrollahzadeh, 2020). Большое количество работ посвящены каталитическим системам на основе хитозана (Хит) (Nasrollahzadeh, 2020; Zheng, 2023; Molnár, 2019; Zharmagambetova, 2021; Kumar, 2015). Присутствие легко модифицируемых гидроксильных и аминогрупп в структуре хитозана, высокая сорбционная активность по отношению к ионам переходных металлов и его нерастворимость в органических растворителях делают его очень привлекательным.

В настоящей работе представлены результаты исследований каталитических свойств хитозан-стабилизированных катализаторов железа и хрома, закрепленных на алюмосиликат марки Siral-40, в реакции жидкофазного окисления циклогексана пероксидом водорода до смеси КА-ойл в мягких условиях.

Материалы и основные методы

Катализаторы готовили адсорбционным методом путем последовательного нанесения полимера, а затем солей металлов ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) на поверхность неорганического носителя (алюмосиликат Siral-40 с содержанием SiO_2 40 %). В качестве полимера-стабилизатора был выбран водорастворимый азотсодержащий природный полимер — Хитозан (Хит). В качестве активной фазы использованы доступные металлы (Cr, Fe). Содержание металлов в катализаторе составлял 5 %. В случае биметаллического катализатора была синтезирована система следующего состава: 5 %Cr:Fe(1:3)-Хит/Siral-40.

При комнатной температуре и постоянном перемешивании в водную суспензию твердого носителя добавляли водный раствор полимера. Полученную смесь перемешивали в течение 2 часов. Затем прикапыванием добавляли водный раствор ферроцианида калия (нитрата хрома). Смесь перемешивали снова в течение 3-х часов. Катализатор оставляли в маточном растворе на 17 часов. Затем трехкратно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Количество полимера для приготовления катализатора брали из расчета 1 атом переходного металла (Cr, Fe) на одно макромолекулярное звено.

Окисление проводили в стеклянном термостатированном реакторе, соединенном с бюреткой в среде ацетонитрила при постоянном перемешивании. В качестве окислителя использовали 30 % водный раствор пероксида водорода. В реактор последовательно добавляли ацетонитрил (5 мл), катализатор (0,03 г), субстрат (1,8 моль/л), а затем пероксид водорода ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л). Температура реакции 40 °С, давление атмосферное. Продолжительность реакции - 240 мин.

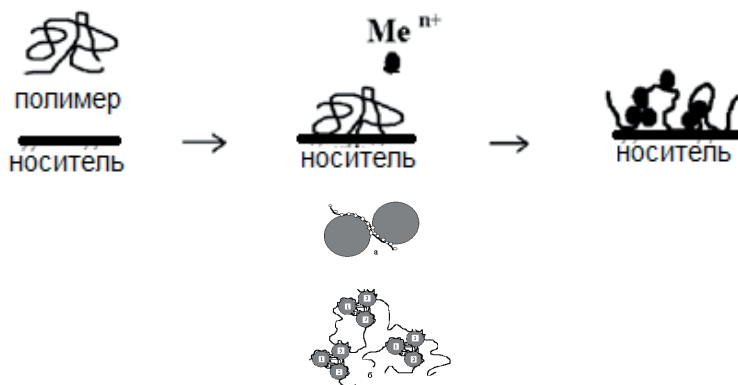
Качественный и количественный анализ продуктов реакции окисления проводили на хроматографе Хромос ГХ-1000 (Россия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме с использованием капиллярной колонки ВР21 (FFAP) с полярной фазой (ПЭГ, модифицированный нитротерефталатом) длиной 50 м и внутренним диаметром 0,32 мм. Температура колонки составляла 90 °С, температура инжектора – 200 °С, газом-носителем служил гелий, объем

вводимой пробы - 0,2 мкл. Селективность по циклогексанону оценивалась как доля целевого продукта в продуктах реакции при заданной степени конверсии.

Результаты и обсуждение

Были приготовлены полимермодифицированные моно- и биметаллические катализаторы, нанесенные на алюмосиликат с содержанием активной фазы 5 %.

В качестве активной фазой использованы ионы переходных металлов (Fe, Cr), которые образуют с полимерным лигандом полимерметаллические комплексы. При взаимодействии макролиганда с ионами металлов образуются небольшие клубки металлополимерного комплекса, которые связываются между собой полимерными цепями или гидрофобными взаимодействиями:



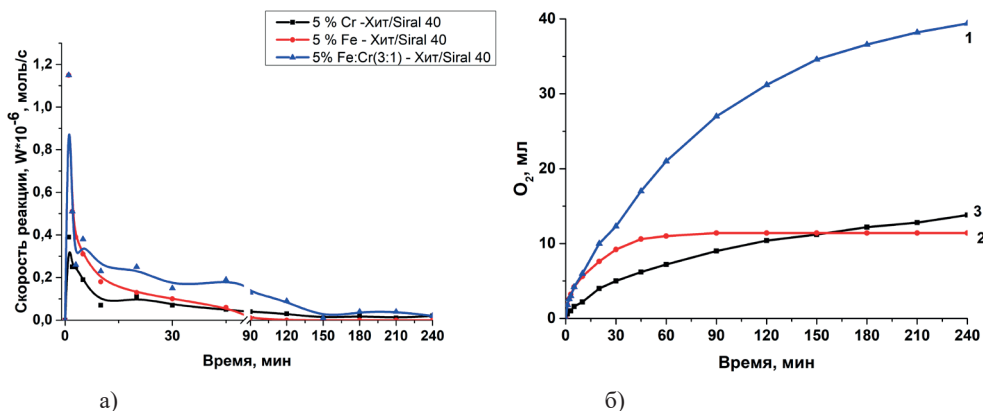
При модификации поверхности носителей макролигандами наблюдается их прочная, необратимая адсорбция. При нанесении активной фазы на модифицированный макролигандом алюмосиликат ионы переходных металлов распределяются вокруг функциональных групп полимерной матрицы и таким образом происходит формирование наночастиц активной фазы. Полимерная матрица предотвращает агрегацию активной фазы и ее вымывание во время процесса, а носитель способствует легкому отделению катализатора из реакционно смеси.

Приготовленные 5 % Cr-, Fe-, Fe-Cr катализаторы, нанесенные на алюмосиликат марки Siral-40 с содержанием SiO_2 40 %, модифицированный хитозаном, были исследованы в реакции жидкофазного окисления циклогексана (ЦН) пероксидом водорода. Основными условиями осуществления процесса окисления углеводов пероксидом водорода является скорость и полнота его разложения, поэтому была изучена активность синтезированных катализаторов в данной реакции.

По увеличению скорости разложения пероксида и количеству выделенного кислорода при разложении пероксида водорода разработанные катализаторы располагаются в следующий ряд: 5 %Cr:Fe(1:3)-Хит/Siral-40 > 5 %Fe-Хит/Siral-40 > 5 %Cr-Хит/Siral-40.

Из эксперимента следует (рисунок 1), что в идентичных условиях скорость

выделения кислорода и количество выделенного кислорода в присутствии биметаллического катализатора 5 %Cr:Fe(1:3)-Хит/Siral-40 выше, чем на монометаллических железо- и хромовых системах и составляет $1,1 \cdot 10^{-6}$ моль/с и 39,4 мл, соответственно.



а) б)
Рисунок 1. Скорость выделения кислорода и количество выделенного кислорода при разложении пероксида водорода на хитозан-модифицированных катализаторах: 1 – 5 %Cr:Fe(1:3)-Хит/Siral-40; 2–5 %Fe-Хит/Siral-40; 3–5 %Cr-Хит/Siral-40.

Данные хроматографического анализа показали, что продуктами реакции окисления ЦН является смесь циклогексанона (ЦОН) и циклогексанола (ЦОЛ), часто называемых в литературе КА-ойл, т.е. селективность по КА-ойлу составляет 100 %. Установлено, что в зависимости от природы активной фазы катализатора изменяется только соотношение компонентов смеси. Более высокими значениями конверсии ЦГ и селективности по кетону обладает 5 %Cr-Хит/Siral-40 катализатор – 8 % и 65 %, соответственно. Монометаллические катализаторы оказались более активны, в сравнении с биметаллической системой. На 5 %Cr:Fe(1:3)-Хит/Siral-40, который показал более высокую активность при разложении пероксида водорода, наблюдается небольшой выход продуктов реакции, что, видимо, обусловлено вымыванием активной фазы (Cr, Fe) в реакционную смесь при окислении. Цвет катализата в ходе процесса окрашивался в темно-бурый цвет.

Таблица 1 - Окисление циклогексана пероксидом водорода на 5% Cr-, Fe- и Cr:Fe хитозан-модифицированных катализаторах

Катализатор	Продукты реакции, %		Конверсия, %	$S_{\text{ЦОН}}$, %	$S_{\text{КА-ойл}}$, %
	ЦОН, %	ЦОЛ, %			
5% Cr-Хит/Siral-40	5,2	2,8	8,0	65,0	100
5% Fe-Хит/Siral-40	2,0	3,4	5,4	37,0	100
5%Cr:Fe(1:3)- Хит/Siral-40	1,9	1,9	3,8	50,0	100
Условия опыта: T- 40 °С, P – 0,1 МПа, субстрат – ЦН 0,3 мл, растворитель – CH_3CN 5 мл, окислитель – 30% H_2O_2 0,9 мл.					

При повышении температуры реакции окисления циклогексана до 50 °С увеличивается скорость разложения пероксида водорода (Рисунок 2, а). Количество выделенного O₂ так же растет. Максимальная скорость разложения пероксида водорода наблюдается в присутствии 5 %Fe-Хит/Siral-40 и составляет 2,6·10⁻⁶ моль/с. На биметаллической системе скорость реакции составила 2,2·10⁻⁶ моль/с. В случае значений количества выделенного кислорода наблюдается аналогичная зависимость (Рисунок 2, б).

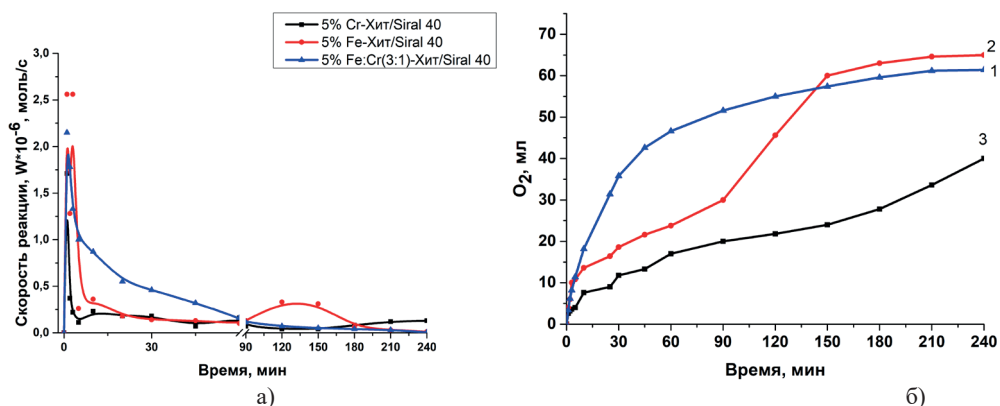


Рисунок 2. Скорость выделения кислорода и количество выделенного кислорода при разложении пероксида водорода на хитозан-модифицированных катализаторах: 1 - 5%Cr:Fe(1:3)-Хит/Siral-40; 2 - 5%Fe-Хит/Siral-40; 3 - 5% Cr-Хит/Siral-40.

Хроматографический анализ продуктов реакции окисления ЦГ свидетельствует об увеличении значений степени превращения субстрата и селективности по циклогексанону на примере активного 5 % Fe-Хит/Siral-40 катализатора с 5,4 % и 37,0 % (при температуре 40 °С) до 15,2 % и 60,5 % (при температуре 50 °С), соответственно (таблица 2).

Таблица 2 - Окисление циклогексана пероксидом водорода на Cr-, Fe- и Cr:Fe хитозан-модифицированных катализаторах при температуре 50 °С.

Катализатор	Продукты реакции, %		Конверсия, %	S _{ЦОН} , %	S _{КА-ойл} , %
	ЦОН, %	ЦОЛ, %			
5% Cr-Хит/Siral-40	8,0	4,4	12,4	64,5	100
5% Fe-Хит/Siral-40	9,2	6,0	15,2	60,5	100
5%Cr:Fe(1:3)- Хит/Siral-40	1,8	2,4	4,2	42,9	100

Условия опыта: T- 50 °С, P- 0,1 МПа, субстрат – ЦН 0,3 мл, растворитель – CH₃CN 5 мл, окислитель – 30% H₂O₂ 0,9 мл.

Заключение

Адсорбционным методом синтезированы моно- и биметаллические нанесенные на алюмосиликат марки Siral-40 хитозан-стабилизированные Cr, Fe, Cr-Fe катализаторы с содержанием активной фазы 5 %. Показано, что монометаллические катализаторы проявляют активность и селективность в реакции окислительного

превращения циклогексана в мягких условиях. Селективность по КА-ойлу на разработанных катализаторах составляет 100 %. При окислении ЦГ в мягких условиях (50 °С, 0,1 МПа) в присутствии монометаллических катализаторов состава 5 %Fe-Хит/Siral-40 и 5 %Cr-Хит/Siral-40 конверсия циклогексана составила 15,2 % и 12,4 %, соответственно.

Таким образом, применение хитозана в дизайне каталитических систем позволяет рассматривать полисахарид-содержащие катализаторы, как перспективные для низкотемпературного окисления циклогексана пероксидом водорода.

REFERENCES

Bhandari S., Khatun R., Poddar M.K., Kothari A.C., Bal R. (2022). Direct oxidation of cyclohexane to adipic acid in air over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ nanostructured catalyst, *Molecular Catalysis*, — 528: — 112473. — DOI: 10.1016/j.mcat.2022.112473 (in Eng.).

Dohendou M., Pakzad K., Nezafat Z., Nasrollahzadeh M., Dekamin M.G. (2021) Progresses in chitin, chitosan, starch, cellulose, pectin, alginate, gelatin and gum based (nano)catalysts for the Heck coupling reactions: A review, *International Journal of Biological Macromolecules*, — 192: — 771–819. — DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.09.162 (in Eng.).

Fu S., You K., Ni W., Chen Z., Zhao F., Yan D., Zhang X., Luo H. (2023). One-step highly selective catalytic oxidation of cyclohexane to KA-oil over functional $\text{CeMn}_0.5\text{Co}_0.5\text{O}_x$ composite oxide: Synergistic effects between Mn and Co species with different valences and metal ion ratios, *Chemical Engineering Science*, — 277: — 118878. — DOI: 10.1016/j.ces.2023.118878 (in Eng.).

Feng Z., Xie Y., Hao F., Liu P., Luo H. (2015). Catalytic oxidation of cyclohexane to KA oil by zinc oxide supported manganese 5,10,15,20-tetrakis(4-nitrophenyl)porphyrin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, — 410: — 221–225. — DOI: 10.1016/j.molcata.2015.09.027 (in Eng.).

Graça I., Al-Shihri S., Chadwick D. (2018). Selective oxidation of cyclohexane: Ce promotion of nanostructured manganese tungstate, *Applied Catalysis A: General*, — 568: — 95–104. — DOI: 10.1016/j.apcata.2018.09.025 (in Eng.).

Huang X.-F., Yuan G.-P., Huang G., Wei S.-J. (2019). Study on maximizing catalytic performance of cobalt (II) 5,10,15,20-tetrakis(4-pyridyl)porphyrin for cyclohexane oxidation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, — 77: — 135–145. — DOI: 10.1016/j.jiec.2019.04.028 (in Eng.).

Huang G., Liu Y., Li J., Xiang C., Chen F., Kai S., Yong Zh., Guo A., Wei S.J., Li X. (2017). Heterogeneous biomimetic catalysis using iron porphyrin for cyclohexane oxidation promoted by chitosan, *Applied Surface Science*, — 402: — 436–443. — DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.01.082 (in Eng.).

Jian J., Kuang D., Wang X., Zhou H., Gao H., Sun W., Yuan Z., Zeng J., You K., Luo H. (2020). Highly dispersed Co/SBA-15 mesoporous materials as efficient and stable catalyst for partial oxidation of cyclohexane with molecular oxygen, *Materials Chemistry and Physics*, — 246: — 122814. — DOI: 10.1016/j.matchemphys.122814 (in Eng.).

Khirsariya P., Mewada R. (2014). Review of a Cyclohexane Oxidation Reaction Using Heterogenous Catalyst, *IJEDR*, — 2: — 3911–3914 (in Eng.).

Kumar S., Singhal, N., Singh R.K., Gupta P., Singh R., Jain S.L. (2015). Dual catalysis with magnetic chitosan: Direct synthesis of cyclic carbonates from olefins with carbon dioxide using isobutyraldehyde as the sacrificial reductant, *Dalton Trans*, — 44: — 11860–11866. — DOI: 10.1039/C5DT01012H (in Eng.).

Li H., She Y., Wang T. (2012). Advances and perspectives in catalysts for liquid-phase oxidation of cyclohexane, *Front. Chem. Sci. Eng*, — 6: — 356–368. — DOI: 10.1007/s11705-012-0903-3 (in Eng.).

Molnár Á. (2019). The use of chitosan-based metal catalysts in organic transformations, *Coordination Chemistry Reviews*, — 388: — 126–171. — DOI: 10.1016/j.ccr.2019.02.018 (in Eng.).

Nasrollahzadeh M., Shafiei N., Nezafat Z., Bidgoli N.S.S., Soleimani F. (2020). Recent progresses in the application of cellulose, starch, alginate, gum, pectin, chitin and chitosan based (nano)catalysts in sustainable and selective oxidation reactions: A review, *Carbohydrate Polymers*, — 241: — 116353. — DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116353 (in Eng.).

Riley C.R., Montgomery N.E., Megally N.N., Gunn J.A., Davis L.S. (2012). Oxidation of Cyclohexane by Transition Metal Oxides on Zeolites, *The Open Catal. J.*, — 5: — 8–13 (in Eng.).

Vomeri A., Stucchi M., Villa A., Evangelisti C., Beck A., Prati L. (2022). New insights for the catalytic oxidation of cyclohexane to K-A oil, *Journal of Energy Chemistry*, — 70: — 45–51. — DOI: 10.1016/j.jechem.2022.02.008 (in Eng.).

Wang T., She Y., Fu H., Li H. (2016). Selective cyclohexane oxidation catalyzed by manganese porphyrins and co-catalysts, *Catalysis Today*, — 264: — 185–190. — DOI: 10.1016/j.cattod.2015.07.034 (in Eng.).

Zharmagambetova A.K., Auyezkhanova A.S., Talgatov E.T., Jumekeyeva A.I. (2021). Chitosan-Modified Palladium Catalysts in Hydrogenation of n-Hex-2-yne, *Theoretical and Experimental Chemistry*, — 57: — 371–376. — DOI: 10.1007/s11237-021-09707-0 (in Eng.).

Zharmagambetova, A. K., Usmanova M M., Auyezkhanova A. S., Akhmetova S. N., Talgatov E.T., Tumabayev N.Zh, Dyusenalin B.K. (2019). Synthesis and catalytic properties of composites with Pd-(2-Hydroxyethylcellulose) on bentonite, *News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*, — 5: — 22–29. — DOI: 10.32014/2019.2518-1491.49 (in Eng.).

Zheng X., Li Y., Li W., Pei X. Ye D. (2023). Chitosan derived efficient and stable Pd nano-catalyst for high efficiency hydrogenation, *International Journal of Biological Macromolecules*, — 241: — 124615. — DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124615 (in Eng.).

Zhou J., Yang X., Wang Y., Chen W. (2014). An efficient oxidation of cyclohexane over Au@TiO₂/MCM-41 catalyst prepared by photocatalytic reduction method using molecular oxygen as oxidant, *Catalysis Communications*, — 46: — 228–233. — DOI: 10.1016/j.catcom.2013.12.026 (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 4. Number 457 (2023), 54–68

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.192>

UDC 544.188+548.736+538.911

© **Ya.A. Vissurkhanova**^{1,2*}, **L.K. Abulyaissova**², **N.M. Ivanova**¹,
B.F. Minaev^{3,4}, 2023

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

²Academician E.A. Buketov Karaganda University, Karaganda Kazakhstan;

³Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine;

⁴Uppsala University, Department of Physics and Astronomy, Uppsala, Sweden.

E-mail: yakhavisurkhanova@bk.ru

MOLECULAR SIMULATION OF THE INTERACTION OF POLYVINYL ALCOHOL WITH POTENTIAL ACTIVE CENTERS OF COPPER (II) OXIDE SURFACE

Vissurkhanova Ya.A. — Researcher of the laboratory of Electrocatalysis and Quantum chemical research, Institute of Organic Synthesis and Chemistry of Coal of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan, PhD student of the Academician E.A. Buketov Karaganda University

E-mail: yakhavisurkhanova@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7279-1145>;

Abulyaissova L.K. — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Physical and Analytical Chemistry, Academician E.A. Buketov Karaganda University, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: lyazzat.kz07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7530-3378>;

Ivanova N.M. — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the laboratory of Electrocatalysis and Quantum chemical research, Institute of Organic Synthesis and Chemistry of Coal of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: nmiva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8564-8006>;

Minaev B.F. — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Honored Worker of Science and Technology of Ukraine, Head of the Department of Chemistry and Nanomaterials Science, Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine, Senior Researcher of the Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, Uppsala, Sweden

E-mail: bfmin43@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-9165-9649>.

Abstract. In our previous studies on the synthesis of copper ferrite by co-precipitation, the effect of a polymer stabilizer (PVA) on the reduction of copper and iron cations during heat treatment, as well as on the ability of copper ferrite to be reduced in an electrochemical system, was established. One of the precursors for the formation of copper ferrite is copper (II) oxide, which interacted with the PVA polymer in the co-precipitation reaction medium. In this work, molecular modeling of this interaction was carried out by means of quantum chemical calculations of the adsorption of a

model PVA molecule on potential active centers of $(\text{CuO})_n$ ($n=1-4$) clusters of different spin multiplicity, simulating the local structure of the copper (II) oxide surface. On the simplest systems, such as atoms, cations and diatomic molecules of copper(II) and iron(III), quantum chemical methods of Hartree-Fock (HF), coupled clusters (CCSD), second-order perturbation theory (MP2) and Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP), Becke-Perdew-Wang (B3PW91), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functionals using basis sets 6-31+G(d), cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ and pseudopotential LanL2DZ within the Gaussian16 program were tested. PVA was modeled with a 1,3-diol oligomer. A comparison of the theoretical results with the literature experimental values of the ionization potentials and electron affinities of atoms, as well as the internuclear distances of diatomic metal molecules, showed that the methods either overestimate the structural parameters and energy quantities or underestimate them. For clusters with $n>1$, it was found that the lowest values of the total electronic energy correspond to the high-spin states of copper oxide. The calculation results showed that the adsorbate and substrate, regardless of the initial orientation and size of the cluster, exhibit *di*-bonding, and the role of van der Waals and coordination interactions, and of intramolecular hydrogen bonding is important in the stabilization of the adsorbate.

Keywords: clusters of copper oxide (II), polyvinyl alcohol, molecular modeling, quantum-chemical calculation methods

Financing: *This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Kazakhstan Republic (Scientific and Technical Program No. BR10965230).*

© Я.А. Висурханова^{1,2*}, Л.К. Абуляисова², Н.М. Иванова¹,
Б.Ф. Минаев^{3,4}, 2023

¹Қазақстан Республикасының Органикалық Синтез және Көмір Химиясы
Институты, Қарағанды, Қазақстан;

²Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды Университеті,
Қарағанды, Қазақстан;

³Богдан Хмельницкий атындағы Черкасск Ұлттық Университеті,
Черкасск, Украина;

⁴Уппсала Университеті, Физика және Астрономия Институты, Уппсала,
Швеция.

E-mail: yakhavisurkhanova@bk.ru

ПОЛИВИНИЛ СПИРТІНІҢ МЫС (II) ОКСИДІ БЕТІНІҢ ПОТЕНЦИАЛДЫ БЕЛСЕНДІ ОРТАЛЫҚТАРЫМЕН ӘРЕКЕТТЕСУІН МОЛЕКУЛАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ

Висурханова Я.А. — Электрокатализ және кванттық-химиялық зерттеулер зертханасының ғылыми қызметкері, Қазақстан Республикасының Органикалық Синтез және Көмір Химиясы Институты, Қарағанды, Қазақстан, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университетінің PhD докторанты.

E-mail: yakhavisurkhanova@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7279-1145>;

Абуляисова Л.К. — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессоры, физикалық және аналитикалық химия кафедрасының профессоры, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан.

E-mail: lyazzat.kz07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7530-3378>;

Иванова Н.М. — химия ғылымдарының докторы, профессоры, Электрокатализ және кванттық-химиялық зерттеулер зертханасының меңгерушісі, Қазақстан Республикасының Органикалық Синтез және Көмір Химиясы Институты, Қарағанды, Қазақстан.

E-mail: nmiva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8564-8006>;

Минаев Б.Ф. — химия ғылымдарының докторы, профессоры, Украинаның еңбек сіңірген ғылым және техника қайраткері, Химия және наноматериалдар ғылымы кафедрасының меңгерушісі, Богдан Хмельницкий атындағы Черкас Улттық Университеті, Черкас, Украина, Физика және Астрономия Институтының аға ғылыми қызметкері, Уппсала Университеті, Уппсала, Швеция.

E-mail: bfm43@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-9165-9649>.

Аннотация. Біздің алдыңғы зерттеулерімізде мыс ферритін бірге тұндыру әдісімен синтездеу, полимерлі тұрақтандырғыш поливинил спиртінің (ПВС) термиялық өңдеу кезінде мыс және темір катиондарының тотықсыздануына әсері, сонымен қатар мыс ферритінің электрохимиялық жүйеде тотықсыздандырылуы белгіленді. Мыс ферритінің пайда болуының прекурсорларының бірі мыс (II) оксиді болып табылады, ол ПВА полимерімен бірге преципитация реакциясы ортасында әрекеттеседі. Осы жұмыста сондай әрекеттесуді молекулалық модельдеу мыс (II) оксидінің бетінің локальды құрылымын имитациялайтын әртүрлі спинді $(\text{CuO})_n$ ($n=1-4$) кластерлерінің потенциалды белсенді орталықтарында модельдік ПВС молекуласының адсорбциясының кванттық-химиялық есептеулері арқылы жүзеге асырылды. Мыс (II) және темір (III) атомдары, катиондары және екі атомды молекулалары сияқты қарапайым жүйелерге негізделіп, Хартри-Фоктың кванттық-химиялық (HF), біріктірілген кластерлер (CCSD), екінші ретті ұйытқу теориясы (MP2) әдістері және Бекке-3-Ли-Янг-Парр (B3LYP), Бек-Пердью-Ванг (B3PW91), Пердью-Берк-Эрнзерхоф (PBE/PBE) функционалдарымен бірге 6-31+G(d), cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ базистік жиындары мен LanL2DZ псевдопотенциалының Gaussian16 бағдарламасы аясында тестілеу жүргізілді. ПВС 1,3-диолды олигомермен модельденді. Теориялық нәтижелерді иондану потенциалдары мен атомдардың электронға бейімділігін, сондай-ақ екі атомды металдар молекулаларының ядроаралық арақашықтықтарының әдебиеттегі тәжірибелік мәндерімен салыстыруы, әдістердің құрылымдық параметрлері мен энергия шамаларын асыра бағалайтынын немесе оларды төмендететінін көрсетті. $n>1$ Кластерлер үшін жалпы электрондық энергиясының ең төменгі мәндері мыс оксидінің жоғары спиндік күйлеріне сәйкес келетіні анықталды. Есептеу нәтижелері адсорбат пен субстраттың кластердің бастапқы бағыты мен өлшеміне қарамастан *ди*-байланысты көрсететінін және адсорбатты тұрақтандыруда ван-дер-Ваальс пен координациялық әрекеттесуінің және молекулаішілік сутегі байланысының рөлі маңызды екенін көрсетті.

Түйін сөздер: мыс (II) оксидінің кластерлері, поливинил спирті, молекулалық модельдеу, кванттық-химиялық есептеу әдістері

Қаржыландыру: Бұл зерттеу Қазақстан Республикасы Ғылым және Жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті арқылы (ғылыми-техникалық бағдарлама № BR10965230) қаржыландырылды.

© Я.А. Висурханова^{1,2*}, Л.К. Абуляисова², Н.М. Иванова¹,
Б.Ф. Минаев^{3,4}, 2023

¹Институт Органического Синтеза и Углекислотной Химии Республики Казахстан,
Караганда, Казахстан;

²Карагандинский Университет имени академика Е.А. Букетова,
Караганда, Казахстан;

³Черкасский Национальный Университет им. Богдана Хмельницкого,
Черкассы, Украина;

⁴Университет Уппсала, Институт Физики и Астрономии, Уппсала, Швеция.
E-mail: yakhavisurkhanova@bk.ru

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ПОТЕНЦИАЛЬНЫМИ АКТИВНЫМИ ЦЕНТРАМИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА МЕДИ (II)

Висурханова Я.А. — научный сотрудник лаборатории Электрокатализа и квантово-химических исследований Института органического синтеза и углекислотной химии Республики Казахстан, Караганда, Казахстан, PhD докторант Карагандинского университета им. Е.А. Букетова.

E-mail: yakhavisurkhanova@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7279-1145>;

Абуляисова Л.К. — кандидат химических наук, ассоциированный профессор, профессор кафедры физической и аналитической химии Карагандинского университета им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан.

E-mail: lyazzat.kz07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7530-3378>;

Иванова Н.М. — доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией Электрокатализа и квантово-химических исследований Института органического синтеза и углекислотной химии Республики Казахстан, Караганда, Казахстан.

E-mail: nmiva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8564-8006>;

Минаев Б.Ф. — доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки и техники Украины, заведующий кафедрой химии и наноматериаловедения Черкасского национального университета им. Богдана Хмельницкого, Черкассы, Украина, Старший научный сотрудник Института физики и астрономии, Университет Уппсала, Уппсала, Швеция.

E-mail: bfmin43@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-9165-9649>.

Аннотация. В выполненных нами ранее исследованиях по синтезу феррита меди методом соосаждения было установлено влияние полимерного стабилизатора (ПВС) на осуществление восстановления катионов меди и железа в ходе термической обработки, а также на способность феррита меди к восстановлению в электрохимической системе. Одним из прекурсоров образования феррита меди является оксид меди (II), взаимодействующий в реакционной среде соосаждения с полимером ПВС. В данной работе проведено молекулярное моделирование такого взаимодействия посредством квантово-химических расчетов адсорбции модельной молекулы ПВС на потенциальных активных центрах кластеров (CuO)_n (n=1–4) различной спиновой мультиплетности, моделирующих локальную структуру поверхности оксида меди (II). На простейших системах, таких как атомы, катионы и двухатомные молекулы меди (II) и железа (III), было проведено тестирование квантово-химических методов Хартри-Фока (HF), связанных кластеров (CCSD), теории возмущений второго порядка (MP2) и функционалов

Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP), Becke-Perdew-Wang (B3PW91), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) с использованием базисных наборов 6-31+G(d), cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ и псевдопотенциала LanL2DZ в рамках программы Gaussian16. ПБС моделировали 1,3-диольным олигомером. Сравнение теоретических результатов с литературными экспериментальными значениями потенциалов ионизации и сродства атомов к электрону, а также межъядерных расстояний двухатомных молекул металлов показало, что методы либо переоценивают структурные параметры и энергетические величины, либо недооценивают. Для кластеров с $n > 1$ установлено, что наиболее низкие значения полной электронной энергии соответствуют высокоспиновым состояниям оксида меди. Результаты расчетов показали, что адсорбат и субстрат независимо от исходной ориентации и размера кластера проявляют *di*-связывание, и важной в стабилизации адсорбата является роль ван-дер-ваальсовых, координационных взаимодействий и внутримолекулярной водородной связи.

Ключевые слова: кластеры оксида меди (II), поливиниловый спирт, молекулярное моделирование, квантово-химические методы расчета

Финансирование: работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (научно-техническая программа № BR10965230).

Введение

Ферриты – это магнитные соединения, состоящие из оксидов железа (III) и переходных металлов, и обладающие ферромагнитными полупроводниковыми свойствами. На сегодняшний день ферриты переходных металлов исследуются многими учёными и находят широкое применение в создании высокоплотных носителей информации, средств доставки лекарств, магнитно-резонансной томографии, газовых датчиков, ферромагнитных жидкостей, катализаторов в гетерогенном катализе и в электрокатализе, электронных и магнитных устройствах и других отраслях науки и техники (Cruz et al., 2018; Nandanwar et al., 2020; Farhan et al., 2023).

Феррит меди (II) CuFe_2O_4 является одним из распространенных представителей ферритовых систем, имеющий структуру обращенной шпинели: 8 катионов меди Cu^{2+} занимают октаэдрическое (B) положение, а остальные 16 катионов железа Fe^{3+} находятся в равном количестве в тетраэдрическом (A) и октаэдрическом (B) положении (Rocha et al., 2019). Феррит меди может существовать в двух модификациях: кубической $Fd\bar{3}m$ (при высокой температуре, $a = 8,379 \text{ \AA}$) и тетраэдрическо-искаженной $I4/amd$ (при комнатной температуре, $c/a = 1,059 \text{ \AA}$) формах структуры шпинели (Plyasova et al., 2015; Zhuravlev et al., 2017). Структурно-фазовый переход между этими модификациями происходит за счет эффекта Яна-Теллера, благодаря чему возникает искажение октаэдрической кислородной сферы вокруг ионов меди Cu^{2+} (Balagurov et al., 2015). Следует отметить, что тип структуры феррита меди напрямую зависит от расположения ионов в октаэдрическом и тетраэдрическом положении. На расположение ионов

в составе феррита меди оказывает влияние методика синтеза и температура термической обработки.

Нами на основе феррита меди (II) путём его термического и электрохимического восстановления были получены биметаллические Fe-Cu композиты, обладающие электрокаталитическими свойствами в синтезе органических соединений (Ivanova et al., 2020; Vissurkhanova et al., 2022, Vissurkhanova et al., 2023). Было установлено, что проведение синтеза феррита меди (II) методом соосаждения катионов металлов из их солей в водно-щелочном растворе с добавлением полимера, поливинилового спирта (ПВС), приводит к тому, что при последующей термической обработке осаждённых оксидов меди и гидроксида железа (III) формирующийся феррит меди частично разлагается с образованием меди в нуль-валентном состоянии, а при 700 °С – обоих металлов Cu^0 и Fe^0 . При соосаждении катионов металлов без использования полимера подобные превращения в ходе термической обработки не наблюдаются. Был сделан вывод о влиянии полимера ПВС на формирование Fe-Cu композитов в ходе термической обработки феррита меди (II) и его последующего дополнительного электрохимического восстановления. Такое влияние может быть вызвано межмолекулярным взаимодействием полимера с частицами оксида меди, а также с гидроксидом железа.

Непосредственное квантово-химическое моделирование химических процессов в сложных системах довольно затруднительно, поэтому часто проводится расчет отдельных модельных фрагментов, и исследуются отдельные взаимодействия, которые определяют протекание процесса. Обычно при моделировании соединений металлов применяется молекулярный, кластерный или периодический подход, а наиболее распространенным квантово-химическим методом для исследования переходных металлов является метод теории функционала плотности (ТФП).

Целью данной работы является квантово-химическое моделирование взаимодействия поливинилового спирта с поверхностью оксида меди с использованием имеющегося арсенала методов, функционалов и базисов атомных орбиталей в рамках программы Gaussian16 (Frisch et al., 2016).

Материалы и основные методы

Для моделирования молекулярных систем было проведено тестирование квантово-химических методов Хартри-Фока (HF), многочастичной теории возмущений второго порядка (MP2), метода связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений (CCSD) и функционалов ТФП Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP), Becke-Perdew-Wang (B3PW91), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) с использованием базисных наборов 6-31+G(d), 6-31+G(d, p), cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ и псевдопотенциала LanL2DZ из библиотеки программы Gaussian16. В качестве модельных систем переходных металлов были использованы ионы, атомы и двухатомные молекулы меди (II) и железа (III), а также кластеры меди. Структуру ПВС моделировали 1,2- и 1,3-диольными олигомерами.

Результаты и их обсуждение

Тестирование методов расчета и функционалов плотности. Как известно, ферриты металлов являются объектами, широко исследуемыми не только

экспериментально, но и с помощью методов вычислительной химии (Zuo et al., 2006; El Maazouzi et al., 2019). Однако при постановке «твердотельной» задачи особенно остро встает вопрос выбора моделей и методов расчета. Поэтому сначала на примере таких простейших систем, как атомы, катионы и двухатомные молекулы меди (II) и железа (III) было проведено тестирование квантово-химических методов расчета и функционалов плотности.

В таблице 1 приведены рассчитанные различными методами значения потенциала ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ) для атомов меди и железа в сравнении с экспериментальными значениями (Lurie, 1975; Hotop et al., 1985).

Таблица 1 – Расчетные и экспериментальные данные атомов меди и железа

Метод	ПИ, эВ		СЭ, эВ	
	Fe	Cu	Fe	Cu
Эксперимент	7,90	7,72	0,163	1,228
HF/6-31+G(d)	5,03	6,60	-0,24	-0,90
HF/cc-pVTZ	4,99	7,86	-0,63	-1,33
HF/aug-cc-pVTZ	5,10	7,86	-0,25	-0,67
B3LYP/6-31+G(d)	5,34	5,41	3,73	0,49
B3LYP/cc-pVTZ	5,26	5,25	3,66	0,35
B3LYP/aug-cc-pVTZ	5,26	5,33	3,66	0,54
B3LYP/ LanL2DZ	5,41	5,18	3,82	0,47
B3PW91/LanL2DZ	5,24	5,18	3,47	0,44
PBEPBE/ LanL2DZ	–	4,61	–	0,84
MP2/LanL2DZ	7,26	6,54	-0,74	-0,95
CCSD/LanL2DZ	7,26	6,54	-0,74	-0,95

В таблице 2 представлены вычисленные и экспериментальные значения потенциалов ионизации катионов меди (II) и железа (III) в спиновых состояниях 2D и 6S , соответственно (Lurie, 1975).

Таблица 2 – Сравнение расчетных и экспериментальных ПИ ионов меди (II) и железа (III)

Метод	ПИ, эВ	
	Cu ²⁺	Fe ³⁺
Эксперимент	36,830	56,000
HF/6-31+G(d)	38,352	52,492
HF/cc-pVTZ	38,316	52,517
HF/aug-cc-pVTZ	38,325	52,518
B3LYP/6-31+G(d)	31,062	45,271
B3LYP/cc-pVTZ	31,089	45,161
B3LYP/aug-cc-pVTZ	31,047	45,161
B3LYP/ LanL2DZ	31,413	46,723
B3PW91/LanL2DZ	31,173	46,622
PBEPBE/ LanL2DZ	29,151	45,769
MP2/LanL2DZ	38,476	53,724
CCSD/LanL2DZ	38,476	–

В таблице 3 приведены квантово-химические данные по межъядерным расстояниям для молекул Cu_2 и Fe_2 в основных состояниях и соответствующие экспериментальные значения (Morse, 1986; Plyasova et al., 2015).

Таблица 3 – Экспериментальные и теоретические значения межъядерных расстояний двухатомных молекул меди (II) и железа (III)

Метод	R, Å	
	Cu_2	Fe_2
Эксперимент	2,219	2,800
HF/6-31+G(d)	2,429	1,585
HF/cc-pVTZ	2,447	1,556
HF/aug-cc-pVTZ	2,448	1,555
B3LYP/6-31+G(d)	2,272	1,687
B3LYP/cc-pVTZ	2,276	1,666
B3LYP/aug-cc-pVTZ	2,277	1,664
B3LYP/ LanL2DZ	2,260	1,721
B3PW91/LanL2DZ	2,254	1,713
PBEPBE/ LanL2DZ	2,241	–
MP2/LanL2DZ	2,338	–
CCSD/LanL2DZ	2,364	–

Сравнение результатов расчетов квантово-химическими методами с экспериментальными значениями потенциалов ионизации и сродства атомов к электрону (Lurie, 1975; Hotop et al., 1985), а также межъядерных расстояний двухатомных молекул металлов (Morse, 1986; Plyasova et al., 2015) показало, что все методы, в основном, переоценивают структурные параметры, а методы HF, MP2/LanL2DZ, CCSD/LanL2DZ – энергетические величины, тогда как теория функционала плотности недооценивает последние, но в меньшей степени переоценивает межъядерные расстояния молекул.

Расчёты оксида меди (II) и его кластеров. Для определения наиболее энергетически стабильной структуры оксида меди (II) были построены кластеры $(\text{CuO})_n$ ($n = 1-4$) с различной спиновой мультиплетностью, моделирующие локальную структуру поверхности оксида меди: синглетные и триплетные состояния для $n = 2, 4$, дублетные и квартетные состояния – для $n = 1, 3$. Квантово-химические расчеты выполнены с использованием методов теории функционала плотности, являющихся, как было указано выше, наиболее распространенными методами для исследования переходных металлов. Поскольку псевдопотенциал LanL2DZ показал один из лучших результатов проведенного выше тестирования, далее для выбора метода моделирования оксида меди нами были проведены расчеты с функционалами B3LYP, B3PW91, PBEPBE в сочетании с псевдопотенциалом LanL2DZ для металла и базисным набором 6-31+G(d, p) для остальных атомов.

Среди протестированных комбинаций функционалов и базисов псевдопотенциальный базис LanL2DZ показал триплетное состояние кластера Cu_2O_2 как более низкое по энергии по сравнению с синглетным, а сочетание его с функционалом B3PW91 дало наименьшую энергию кластера в сравнении с

другими методами. (Функционалы B3LYP и B3PW91 с набором базисных функций 6-31+G(d, p) приводят к синглетному состоянию кластера как основному). Литературные источники подтвердили (Legge F.S. et all., 2001), что сочетание B3PW91 функционала и базиса LanL2DZ дает наиболее точное воспроизведение молекулярных геометрий, колебательных частот и энергий диссоциации золото- и серебросодержащих, а также медьсодержащих молекул и кластеров.

На основании полученных выше результатов квантово-химические расчеты остальных кластеров оксида меди и других систем, моделирующих адсорбцию молекулы поливинилового спирта на поверхности CuO, выполнены на уровне приближения B3PW91/LanL2DZ с последующей проверкой стабильности волновой функции. Для кластеров с $n > 1$ (рисунок 1, таблица 4) найдено, что наиболее низкие значения полной электронной энергии соответствуют высокоспиновым состояниям оксида меди, которые характеризуются также отсутствием мнимых (отрицательных) силовых констант. Эти структуры далее были использованы для исследования адсорбции поливинилового спирта на поверхности оксида меди.

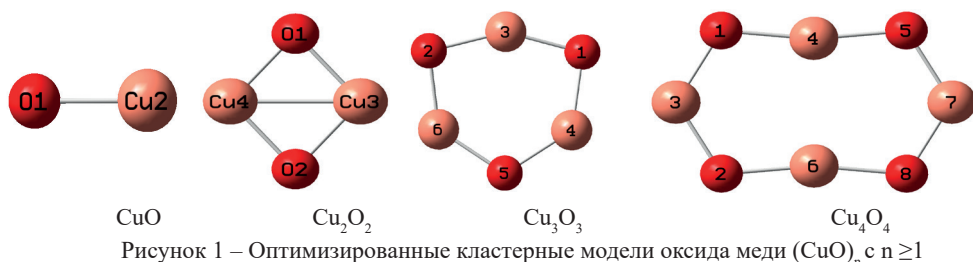


Таблица 4 – Полные энергии (а.е.) и энергетическая щель кластеров меди с различной мультиплетностью (метод B3PW91/LANL2DZ)

Спиновое состояние кластера	CuO	Cu ₂ O ₂	Cu ₃ O ₃	Cu ₄ O ₄
Синглет	–	-542,684057	–	-1085,4850184
Дублет	-271,295418	–	-814,111539	–
Триплет	–	-542,689633	–	-1085,513411
Квартет	-271,231250	–	-814,117573	–
ΔE, эВ	3,29	2,06	1,93	1,35

Стабильность кластеров оксида меди была определена на основе рассчитанной энергетической щели ΔE между верхней занятой (ВЗМО) и нижней вакантной (НВМО) молекулярными орбиталями (таблица 4). Величина запрещенной зоны для CuO как полупроводника *p*-типа варьируется в пределах 1,2 – 2,1 эВ (Kidowaki et all., 2012).

Теоретические значения щели для высокоспиновых кластеров оксида меди с $n > 1$ хорошо согласуются с приведенным экспериментальным интервалом, уменьшаясь с ростом кластера, как и следовало ожидать.

В таблице 5 приведены структурные параметры высокоспиновых кластеров меди, изображенных на рисунке 1. В целом можно отметить сокращение валентных связей и увеличение валентных углов с ростом размера кластера.

Таблица 5 – Структурные параметры кластеров меди (метод V3PW91/LANL2DZ)

Параметр	Cu ₂ O ₂	Cu ₃ O ₃	Cu ₄ O ₄	Эксп.
Длина связи, Å				
O ₁ -Cu ₃	1,900	1,828	1,792	1,951 1,961
O ₁ -Cu ₄	1,900	1,861	1,803	
O ₂ -Cu ₃	1,899	1,828	1,792	
O ₂ -Cu ₄₍₆₎	1,899	1,861	1,803	
O ₅ -Cu ₄	–	1,832	1,803	
O ₅ -Cu ₆₍₇₎	–	1,832	1,792	
O ₈ -Cu ₆	–	–	1,803	
O ₈ -Cu ₇	–	–	1,792	
O ₁ -O ₂	2,892	3,539	3,124	2,625 2,620
O ₁₍₂₎ -O ₅₍₈₎	–	3,344	4,759	
O ₅ -O ₈	–	–	3,124	
Cu-Cu	2,464	2,749-3,054	2,787-3,013	2,90
Валентный угол, град				
O ₁ -Cu ₃ -O ₂	99,14	150,89	121,37	–
O ₁ -Cu ₄ -O ₂₍₅₎	99,15	129,84	169,26	–
Cu ₃ -O ₁ -Cu ₄	80,85	96,39	113,95	–
Cu ₄ -O ₅ -Cu ₆₍₇₎	–	112,97	113,95	–

Как видно из таблицы 5, расчетные значения длин связей Cu-O занижены, а значения межъядерных расстояний O...O завышены по сравнению с экспериментальными данными для кристаллографической структуры CuO (Ghijssen et al., 1988).

Моделирование ПВС. Микроструктура ПВС в основном состоит из фрагментов 1,3-диола и небольшого количества 1,2-диолов. Поэтому для моделирования ПВС были использованы низкомолекулярные аналоги – олигомеры, состоящие из двух и трех звеньев в виде 1,3-диола и 1,2-диола. Полная оптимизация структурных параметров была выполнена методом функционала плотности V3LYP с базисом поляризационных и диффузных функций 6-31+G(d), при этом локальная симметрия метильных и метиленовых групп не учитывалась. В результате были определены равновесные геометрические конфигурации мономера ПВС и возможных конформаций положения гидроксильной группы в димерах и тримерах. Согласно выполненным расчетам, оптимальным является расположение OH-групп по одну сторону плоскости цепи, что находится в соответствии с PCA-структурой (Sau et al., 2021). При этом атомы водорода ориентированы по направлению к соседним атомам кислорода с возможностью образования внутримолекулярной водородной связи (рисунок 2). Наиболее энергетически выгодные (устойчивые) конформеры (1,3-диольные олигомеры) были использованы далее для построения модельных молекулярных комплексов. Полная энергия с учетом нулевых колебаний (E_p) и структурные параметры 1,3-диольных олигомеров представлены в таблице 6 (нумерация атомов соответствует рисунку 2).

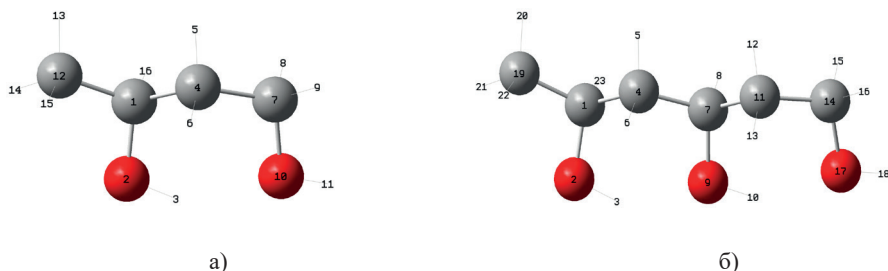


Рисунок 2 – Минимально-энергетические конформации модельных димера (а) и тримера (б) ПВС с нумерацией атомов (метод B3LYP/6-31+G(d))

Таблица 6 – Электронные энергии и структурные параметры модельных молекул ПВС (метод B3LYP/6-31+G(d))

Характеристика	Димер	Тример
E_{el} , а.е.	-308,753515	-462,542813
Межъядерное расстояние, Å		
C_1-O_2	1,429	1,427
$C_7-O_{9(10)}$	1,440	1,437
$C_{14}-O_{17}$	–	1,441
O_2-H_3	0,974	0,975
$O_{9(10)}-H_{10(11)}$	0,969	0,975
$O_{17}-H_{18}$	–	0,969
C_1-C_4	1,539	1,540
C_4-C_7	1,525	1,531
C_7-C_{11}	–	1,537
$H_3 \dots O_{9(10)}$	1,983	1,940
$H_{10} \dots O_{17}$	–	1,945
Межъядерный угол, град		
$C_1-O_2-H_3$	107,56	107,06
$C_7-O_{10(9)}-H_{11(10)}$	109,71	108,02
$C_{14}-O_{17}-H_{18}$	–	109,87
$O_2-H_3 \dots O_{10(9)}$	140,31	139,84
$O_9-H_{10} \dots O_{17}$	–	140,21

Структурные параметры обеих молекул близки по значениям, однако заметно различаются расстояния между атомами водорода и кислорода водородной связи: в тримере они короче.

Молекулярное моделирование взаимодействия ПВС с оксидом меди. Для выявления оптимальных условий взаимодействия ПВС с оксидом меди на молекулярном уровне выполнены квантово-химические расчеты адсорбции модельной молекулы ПВС (адсорбат), состоящей из двух звеньев, на потенциальных активных центрах кластеров $(CuO)_n$ ($n = 1-4$), моделирующих локальную структуру поверхности оксида меди (II). Исходные и результирующие модели наиболее стабильных адсорбционных комплексов и их энергии приведены в таблице 7 и на рисунке 3, соответственно.

В результате оптимизации конфигураций комплексов была определена

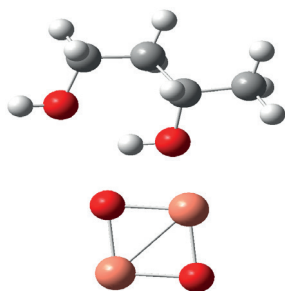
энергетически наиболее устойчивая геометрия фрагментов при адсорбции модели ПВС на оксиде меди. Энергия адсорбции была рассчитана следующим образом:

$$E_{\text{адс}} = E_{\text{кл-адсорбат}} - (E_{\text{кл}} + E_{\text{адсорбат}}),$$

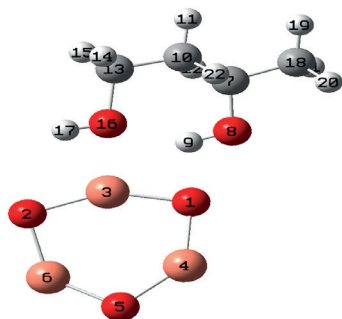
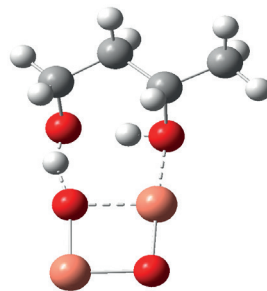
где $E_{\text{кл-адсорбат}}$ – полная энергия системы «адсорбат – субстрат (кластер)», $E_{\text{кл}}$ – энергия кластера оксида меди, $E_{\text{адсорбат}}$ – энергия изолированной модельной молекулы ПВС. Отрицательные значения энергии, согласно этой формуле, указывают на экзотермичность процесса молекулярной адсорбции, а также на термодинамическую стабильность адсорбированного состояния по сравнению с исходным несвязанным состоянием и стабильность по отношению к десорбции.

Таблица 7 – Энергии и геометрические параметры адсорбции модельной молекулы ПВС на высокоспиновых кластерах меди (метод B3PW91/LANL2DZ)

Система	$E_{\text{адс}}$ ($E_{\text{вдв}}$), кДж/моль	$r(\text{O}_{\text{адс}} \dots \text{Cu})$, Å	$r(\text{H} \dots \text{O}_{\text{кл}})$, Å	$R(\text{O}_{\text{адс}} - \text{H})$, Å	$R(\text{O} - \text{H}_{\text{адс}})$, Å	$r(\text{O}_{\text{кл}} - \text{Cu})$, Å
Cu_2O_2 – адсорбат	-240,52 (-64,79)	1,944	1,434	1,055	1,065	1,975
Cu_3O_3 – адсорбат	-137,76 (-79,76)	2,006	1,743	0,974	1,002	1,843
Cu_4O_4 – адсорбат	-246,23 (-84,86)	2,020	1,865 1,996	0,9997 0,992	–	1,901 1,897
$E_{\text{адсорбат}} = -308,716474$ а.е.						



Cu_2O_2 – адсорбат



Cu_3O_3 – адсорбат

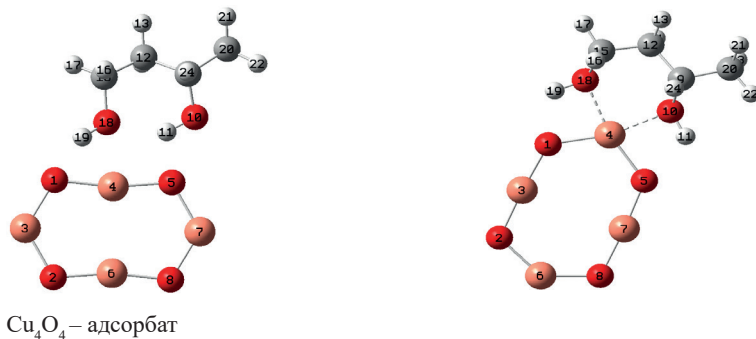


Рисунок 3 – Наиболее стабильные адсорбционные комплексы
(слева – исходная конфигурация, справа – результирующая)

Энергетически наиболее стабильная геометрия фрагментов наблюдается при адсорбции модели ПВС на Cu_4O_4 с образованием хелатной конфигурации с двумя атомами кислорода, связанными с одним атомом меди ($E_{\text{адс}} = -246,23$ кДж/моль). Взаимодействие модельной молекулы ПВС с кластером не приводит к непосредственному образованию химической связи с атомом меди субстрата (аналогичная ситуация наблюдается и для других кластеров). Последнее свидетельствует о важной роли ван-дер-ваальсовых и координационных взаимодействий в стабилизации адсорбата, вклад которых составляет $-84,86$ кДж/моль ($E_{\text{вдв}}$) в случае Cu_4O_4 -адсорбат. Расстояния между атомами кислорода и меди $\text{O}_{\text{адс}} \dots \text{Cu}$ для обеих ОН-групп практически одинаковы (таблица 7). Модельная молекула ПВС не изменяет конфигурацию углеродного остова, за исключением разворота одной гидроксильной группы с незначительным растяжением связей $\text{C}-\text{O}_{\text{адс}}$, удлинением связей $\text{O}_{\text{адс}}-\text{H}$ и соответствующим увеличением/уменьшением колебательных частот по сравнению с изолированной молекулой.

Во всех трех рассмотренных системах предполагалась структурная релаксация CuO , поэтому наряду с оптимизацией органической молекулы оптимизировались геометрические параметры оксида меди. В системе Cu_4O_4 -адсорбат кластер радикально перестраивается и вытягивается по направлению к молекуле, удлиняя при этом более короткие связи и, наоборот, сокращая более длинные (рисунок 3).

Две другие устойчивые адсорбционные конфигурации – квазибидентатные, в которых модельная молекула ПВС связана с поверхностным атомом кислорода водородной связью и собственным атомом O – с атомом меди. В системе Cu_2O_2 -адсорбат молекула сохраняет первоначальную конформацию, несмотря на близость к кластеру. Вследствие последней довольно сильно растягиваются связи ОН-групп. В этом случае силы Ван-дер-Ваальса наиболее слабые. Стабилизации способствует, по-видимому, образование внутримолекулярной водородной связи. Наименьшее взаимодействие предсказывается расчетами для системы Cu_3O_3 -адсорбат, в которой модельная молекула в адсорбционном состоянии изменяет конформацию, но вклад сил Ван-дер-Ваальса больше, чем в Cu_2O_2 -адсорбат. Изменение длин связей и валентных углов также отмечено для кластера оксида меди.

Заключение

Проведенными исследованиями по тестированию квантово-химических методов, функционалов и базисных наборов атомных орбиталей в рамках программы Gaussian на примере простейших систем меди и железа установлено, что методы HF, MP2/LanL2DZ, CCSD/LanL2DZ переоценивают значения потенциалов ионизации и сродства атомов к электрону, все методы переоценивают межъядерные расстояния двухатомных молекул металлов, тогда как методы теории функционала плотности недооценивают энергетические величины, но в меньшей степени переоценивают структурные параметры молекул. Выполненными методом ВЗРW91/LANL2DZ квантово-химическими расчетами адсорбции модельной молекулы ПВС на потенциальных активных центрах кластеров $(\text{CuO})_n$ ($n=1-4$), моделирующих локальную структуру поверхности оксида меди (II), показано, что адсорбат и субстрат независимо от исходной ориентации и размера кластера проявляют *di*-связывание, и важной в стабилизации адсорбата является роль ван-дер-ваальсовых и координационных взаимодействий, а также внутримолекулярной водородной связи.

REFERENCES

- Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Pomjakushin V.Yu., Sheptyakov D.V., Yushankhai V.Yu. (2015). Interplay between structural and magnetic phase transitions in copper ferrite studied with high-resolution neutron diffraction, *J. Magn. Magn. Mater.*, — 374: — 591–599. — DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.08.092 (in Eng.).
- Cruz I.F., Freire C., Araújo J.P., Pereira C., Pereira A.M. (2018). Multifunctional Ferrite Nanoparticles: From Current Trends Toward the Future, *Magn. Nanostruct. Mater.*, — 59–116. — DOI: 10.1016/b978-0-12-813904-2.00003-6 (in Eng.).
- El Maazouzi A., Masrouf R., Jabar A., Hamedoun M. (2019) Computational study of inverse ferrite spinels, *Chin. Phys. B.*, 28: 057504-057511. DOI: 10.1088/1674-1056/28/5/057504 (in Eng.).
- Farhan A., Arshad J., Rashid E.U., Ahmad H., Nawaz S., Munawar J., Zdarta J., Jesionowski T., Bilal M. (2023). Metal ferrites-based nanocomposites and nanohybrids for photocatalytic water treatment and electrocatalytic water splitting, *Chemosphere.*, — 310: — 136835. — DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136835 (in Eng.).
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. (2016). — Gaussian 16, Revision A.03, Wallingford: CT, — 2016 (in Eng.).
- Ghijsen J., Tjeng L.H., van Elp J.V., Eskes H., Westerink J., Sawatzky G.A., Czyzyk M.T. (1988). Electronic Structure of Cu_2O and CuO , *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, — 38:16: — 11322–11330. — DOI: 10.1103/physrevb.38.11322 (in Eng.).
- Hotop H., Lineberger W.C. (1985). Binding Energies in Atomic Negative Ions: II, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, — 14:3: — 731–750. — DOI: 10.1063/1.555735 (in Eng.).
- Ivanova N.M., Soboleva E.A., Visurkhanova Ya.A., Muldakhmetov Z. (2020). Electrochemical Synthesis of Fe-Cu Composites Based on Copper (II) Ferrite and Their Electrocatalytic Properties, *Russ. J. Electrochem.*, — 56:7: — 533–543. — DOI: 10.1134/S1023193520070034 (in Eng.).
- Kidowaki H., Oku T., Akiyama T., Suzuki A. (2012). Fabrication and Characterization of CuO -based Solar Cells, *J. Mater. Sci. Res.*, — 1:138. — DOI: 10.5539/jmsr.v1n1p138 (in Eng.).
- Legge F.S., Nyberg G.L., Peel J.B. (2001) DFT calculations for Cu-, Ag-, and Au-containing molecules, *J. Phys. Chem. A.*, — 105:33: — 7905–7916. — DOI: 10.1021/jp0101918 (in Eng.).
- Lurie Yu. (1975). Handbook of Analytical Chemistry. Izd. Khimia, Moscow. (in Russ.)
- Morse M.D. (1986). Clusters of Transition-metal Atoms, *Chem. Rev.*, — 86:6: — 1049–1109. — DOI: 10.1021/cr00076a005 (in Eng.).
- Nandanwar A.K., Rewatkar K.G. (2020). Multifunctional Ferrites: Synthesis, Behavior and Biomedical

Applications, Materials Research Foundations, — 83: — 193–232. — DOI: 10.21741/9781644900970-9 (in Eng.).

Plyasova L.M., Zaikovskii V.I., Kustova G.N., Minyukova T.P., Molina I.Yu., Shtertser N.V., Yurieva T.M. (2015). Structural features of copper ferrite-chromites, *J. Struct. Chem.*, — 56:4: — 642–649. — DOI: 10.1134/s0022476615040058 (in Eng.).

Rocha A.K.S., Magnago L.B., Pegoretti V.C.B., de Freitas M.B.J.G., Lelis M.F.F., Fabris J.D., Porto A.O. (2019). Copper local structure in spinel ferrites determined by X-ray absorption and Mössbauer spectroscopy and their catalytic performance, *Mater. Res. Bull.*, — 109: — 117–123. — DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.09.017 (in Eng.).

Sau S., Pandit S., Kundu S. (2021) Crosslinked poly(vinyl alcohol): Structural, optical and mechanical properties, *Surfaces and Interfaces*, — 25:101198. — DOI:10.1016/j.surfin.2021.101198 (in Eng.).

Vissurkhanova Ya.A., Ivanova N.M., Soboleva Y.A., Abulyaissova L.K., Minaev B.F. (2022). Electrocatalytic Properties of Fe-Cu Composites Prepared on the Basis of the Reduced Copper (II) Ferrite, *J. Solution Chem. Model.*, — 11: — 20–25. — DOI: 10.6000/1929-5030.2022.11.05 (in Eng.).

Vissurkhanova Ya.A., Ivanova N.M., Soboleva Ye.A., Muldakhmetov Z.M., Abulyaissova L.K., Minaev B.F. (2023). Fe-Cu composites preparation using Cu-Zn ferrite and their electrocatalytic application, *Mater. Lett.* — 333:133521. — DOI: 10.1016/j.matlet.2022.133521 (in Eng.).

Zhuravlev V.A., Minin R.V., Itin V.I., Lilenko I.Y. (2017). Structural parameters and magnetic properties of copper ferrite nanopowders obtained by the sol-gel combustion, *J. Alloys Compd.*, — 692: — 705–712. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.09.069 (in Eng.).

Zuo X., Yang A., Vittoria C., Harris V.G. (2006). Computational study of copper ferrite (CuFe_2O_4), *Journal of Applied Physics*, — 99:8: — 909–911. — DOI:10.1063/1.2170048 (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 4, Number 457 (2023), 69–78

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.193>

УДК 637.1

© E.A. Gabrilyants¹, R.S. Alibekov¹, G.E. Orymbetova^{2*}, 2023

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

²South Kazakhstan Medical Academy, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: orim_77@mail.ru

DEVELOPMENT OF CAMEL MILK CHEESE TECHNOLOGY AND RESEARCH OF QUALITATIVE CHARACTERISTICS

Gabrilyants Eleonora Artyunovna — doctoral student. M. Auezov South Kazakhstan university. Textile and Food Engineering higher school. Shymkent, Kazakhstan

E-mail: gabrilyants@mail.ru. ORCID: 0000-0001-5568-5674;

Alibekov Ravshanbek Sultanbekovich — candidate of chemical science, professor. M. Auezov South Kazakhstan university. Textile and Food Engineering higher school. Shymkent, Kazakhstan

E-mail: ralibekov@hotmail.com. ORCID:0000-0002-0723-3101;

Orymbetova Gulbagi Emitovna — candidate of technical science, associate professor. South Kazakhstan Medical Academy. Faculty of Pharmacy. Shymkent, Kazakhstan

E-mail: orim_77@mail.ru. ORCID:0000-0001- 8987-3366.

Abstract. Recently, interest in the production of camel milk and products from it has increased due to its nutritional and medicinal properties, including camel milk cheeses. In this study, the technology of cheese from non-pasteurized camel milk using mesophilic and thermophilic starter cultures was developed. The composition of camel milk and its microbiological safety indicators were studied. Next, three experimental types of camel milk cheese were prepared, where the physico-chemical composition, cheese yield, mineral composition and organoleptic parameters were determined. Thus, the content of the mass fraction of fat in the studied samples ranged from 25.45 to 22.13 %. The mass fraction of solids for all samples was in the range of 50.50–62.30 %; ash content was 3.05–3.65 %; and the mass fraction of proteins was 17.49, 22.19 %, respectively, in the control sample, cheese using mesophilic and thermophilic starter cultures. The cheese yield ranged from 115.20g/l to 137.98 g/l. The mineral composition of camel milk cheese showed that macronutrients such as Na, Mg, Ca, K, P. predominate in all samples. Also, all experimental samples of camel milk cheese had high organoleptic characteristics.

Keywords: camel milk, cheese technology, starter cultures, cheese yield, qualitative characteristics

© Э.А. Габрильянц¹, Р.С. Алибеков¹, Г.Э. Орымбетова^{2*}, 2023

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

²Оңтүстік Қазақстан медицина академиясы, Шымкент, Қазақстан.

E-mail: gabrilyants@mail.ru

ТҮЙЕ СҮТІНЕН ЖАСАЛҒАН ІРІМШІКТІҢ САПАЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

Габрильянц Элеонора Артюновна — докторант. М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті. Тоқыма және тамақ инженериясы жоғары мектебі. Шымкент, Қазақстан

E-mail: gabrilyants@mail.ru. ORCID: 0000-0001-5568-5674;

Алибеков Равшанбек Султанбекович — химия ғылымдарының кандидаты, профессор. М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті. Тоқыма және тамақ инженериясы жоғары мектебі. Шымкент, Қазақстан

E-mail: ralibekov@hotmail.com. ORCID:0000-0002-0723-3101;

Орымбетова Гулбаги Эмитовна — техника ғылымдарының кандидаты, доцент. Оңтүстік Қазақстан медицина академиясы. Фармация факультеті. Шымкент, Қазақстан

E-mail: orim_77@mail.ru. ORCID:0000-0001- 8987-3366.

Аннотация. Жақында түйе сүтін және одан жасалған өнімдерді өндіруге деген қызығушылық оның тағамдық және емдік қасиеттеріне, соның ішінде түйе сүтінен жасалған ірімшіктерге байланысты артты. Бұл зерттеуде мезофильді және термофильді ашытқы дақылдарын қолдана отырып, пастерленбеген түйе сүтінен жасалған ірімшік технологиясы жасалды. Түйе сүтінің құрамы және оның микробиологиялық қауіпсіздік көрсеткіштері зерттелді. Әрі қарай түйе сүтінен ірімшіктің үш тәжірибелік түрі дайындалды, онда физика-химиялық құрамы, ірімшіктердің шығымы, минералды құрамы және органолептикалық көрсеткіштері анықталды. Сонымен, зерттелетін үлгілердегі майдың массалық үлесінің мөлшері 25,45-тен 22,13 % - ға дейін болды. Барлық үлгілер үшін қатты заттардың массалық үлесі 50,50–62,30 % аралығында болды; Күл 3,05–3,65 % құрады; ал ақуыздардың массалық үлесі бақылау үлгісінде тиісінше 17,49, 22,19 %, мезофильді және термофильді ашытқы дақылдарын қолданатын ірімшік болды. Түйе сүтінен жасалған ірімшіктің минералды құрамы барлық үлгілерде Na, Mg, Ca, K, P сияқты макронутриенттер басым екенін көрсетті.

Түйе сөздер: түйе сүті, ірімшік технологиясы, ашытқы дақылдары, ірімшік өнімділігі, сапалық сипаттамалары

© Э.А. Габрильянц¹, Р.С. Алибеков¹, Г.Э. Орымбетова^{2*}, 2023

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

²Южно-Казахстанская медицинская академия, Шымкент, Казахстан.

E-mail: gabrilyants@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СЫРА ИЗ ВЕРБЛЮЖЬЕГО МОЛОКА

Габрильянц Элеонора Артюновна — докторант. Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова. Высшая школа Текстильной и пищевой инженерии. Шымкент, Казахстан

E-mail: gabrilyants@mail.ru. ORCID: 0000-0001-5568-5674;

Алибеков Равшанбек Султанбекович — кандидат химических наук, профессор. Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова. Высшая школа Текстильной и пищевой инженерии. Шымкент, Казахстан

E-mail: ralibekov@hotmail.com. ORCID:0000-0002-0723-3101;

Орымбетова Гулбаги Эмитовна — кандидат технических наук, доцент. Южно-Казахстанская медицинская академия. Факультет фармации. Шымкент, Казахстан

E-mail: orim_77@mail.ru. ORCID:0000-0001- 8987-3366.

Аннотация. В последнее время интерес к производству верблюжьего молока и продуктов из него возрос благодаря его питательным и лечебным свойствам, включая сыры из верблюжьего молока. В данном исследовании была разработана технология сыра из не пастеризованного верблюжьего молока с использованием мезофильных и термофильных заквасочных культур. Был изучен состав верблюжьего молока и его микробиологические показатели безопасности. Далее были приготовлены три экспериментальных вида сыра из верблюжьего молока, где был определен физико-химический состав, выход сыров, минеральный состав и органолептические показатели. Так, содержание массовой доли жира в исследуемых образцах составляло от 25,45 до 22,13 %. Массовая доля сухих веществ для всех образцов находилась в пределах 50,50–62,30 %; зольность составляла 3,05–3,65 %; а массовая доля белков составляла 17,49, 22,19 % соответственно у контрольного образца, сыра с использованием мезофильных и термофильных заквасочных культур. Выход сыра варьировался от 115,20г/л до 137,98 г/л. Минеральный состав сыра из верблюжьего молока показал, что во всех образцах преобладают такие макроэлементы как Na, Mg, Ca, K, P. Также все экспериментальные образцы сыра из верблюжьего молока обладали высокими органолептическими показателями.

Ключевые слова: верблюжье молоко, технология сыра, заквасочные культуры, выход сыра, качественные характеристики

Введение

Казахстан славится традициями, и огромными степными просторами, где преобладает развитие верблюдоводства с давних времен. В Казахстане насчитывается около 300 тысяч поголовья верблюдов породы дромадеров. Верблюжье молоко уже давно признано белым золотом степных и пустынных регионов, благодаря своим ценным питательным и лечебным свойствам

(Elhosseney et al., 2018). А также является настоящим суперфудом для организма человека (Mohammadabadi et al., 2023). Из функциональных свойств верблюжьего молока можно выделить антиоксидантную, биологическую, противоопухолевую активность и гипоаллергенность (Habib et al., 2013). Однако, верблюжье молоко уникально тем, что его нелегко перерабатывать в различные молочные продукты, которые характерны для коровьего молока. В нем отсутствует β -лактоглобулин и низкое содержание к-казеина, что затрудняет переработку верблюжьего молока в различные молочные продукты (Yirda et al., 2020). Многими учеными были уже исследованы свойства верблюжьего молока, переработка молока в йогурт, напитки, сыр (Dikhanbayeva et al., 2021). Также, огромный вклад в научное развитие по теме получения сыра из верблюжьего молока были проделаны учеными (Konuspayeva et al., 2014; Konuspayeva et al., 2021) были изучены технологические свойства, параметры свертывания молока. Передача лабораторных результатов, уже относительно многочисленных для промышленного масштаба, по-прежнему недостаточна, особенно для таких продуктов, как сыры из верблюжьего молока, и это требует дополнительных технических и экономических анализов (Bekele et al., 2018). Актуальным и до конца не изученным считается и эффективность влияния стартерных культур на конечные свойства сыра из верблюжьего молока. Поэтому очень важно понимание различных заквасочных культур для дальнейшей разработки сыров из верблюжьего молока.

Целью данной статьи является исследование сыра из верблюжьего молока с использованием комбинаций мезофильных и термофильных заквасочных культур на качественные характеристики конечного продукта.

Материалы и методы

Лиофилизированные бактериальные заквасочные культуры содержали как мезофильные (*Lactococcus cremoris*, *Lactococcus deacetylactis*, *lactobacillus plantarum*), так и термофильные (*Lactococcus lactis*, *lactobacillus helveticus*, *lactobacillus bulgaricus*, *streptococcus thermophilus*).

Для свертывания верблюжьего молока использовали специальный жидкий химозин “Chu-Max M 1000” компании Hansen A/S (Херсхольм, Дания).

Подготовка молока. Свежее цельное верблюжье молоко породы *C. dromedarius* было получено из местной фермы Туркестанской области. Молоко немедленно охлаждали и выдерживали при температуре 4 ± 2 °C.

Сыр из верблюжьего молока с использованием мезофильных и термофильных заквасочных культур выработан следующим образом:

Сырое молоко подвергают фильтрации, нагревают до температуры 32-34 °C для использования мезофильной культуры, и до 38-42 °C для использования термофильной культуры, вносят 40 % раствор соли кальция и смесь мезофильных или термофильных бактериальных культур, доводят молоко до достижения кислотности Ph 5,8–6, затем вносят молокосвертывающий фермент Chu-max 1000 (СН Hansen, Дания) из расчета 1г на 1000 кг молока сквашивают, получают сгусток, отделяют сыворотку, подвергают самопрессованию, и формованию сырной головки. Полученную сыворотку нагревают до 85–95 °C при непрерывном перемешивании.

Проводят тепловую обработку сырных головок первоначально находившиеся на дне чана до достижения их поверхности. Затем головки сыров охлаждают на сыром столе и солят в рассоле, содержащем 10 % раствор NaCl при 20 °C.

Состав молока. Содержание сухого вещества, жира, золы, общего количества сухих веществ, сомо, лактозы и белка в образцах молока измеряли с помощью MilkoScan™Mars (Дания).

Измерение pH образцов сыра измеряли с помощью pH-метра Hanna HI98103, где pH-метр был откалиброван с использованием стандартных буферных значений pH 4 и 7.

Микробиологические показатели безопасности верблюжьего молока проводили согласно СТ- 32901–2014 «Молоко и молочная продукция. Методы микробиологического анализа».

Содержание белка в образцах сыра определяли по методу Кьельдаля согласно ГОСТ Р 54662-2011 Сыры и сыры плавленные. Определение массовой доли белка методом Кьельдаля.

Содержание жира определяли согласно ГОСТ 5867–90 «Молоко и молочные продукты. Методы определения жира».

Сухие вещества контролировали по ГОСТ 3626–73-Молоко и молочные продукты. Методы определения влаги и сухого вещества.

Зольность определяли согласно ГОСТ 15113.8-77.

Концентраты пищевые. Методы определения золы.

Полученный сыр взвешивали с помощью цифровых весовых весов. Регистрировали вес образца сыра и рассчитывали выход по формуле:

$$\text{Выход сыра}\% = \frac{\text{вес сыра}}{\text{вес молока}} \times 100$$

Определение минерального состава определяли с помощью РЭМ (Растровый низковакуумный электронный микроскоп) JEOL JSM-6490LV(Япония).

Органолептическую оценку сыров проводили по 100 бальной шкале, где 10 квалифицированных экспертов оценивали вкус и запах сыра (45), консистенцию (25), рисунок(10), цвет теста (10) и внешний вид (10) в соответствии с Nelson and Trout, где общая оценка составила 100 баллов.

Результаты и обсуждения

Перед выработкой сыра проводили физико-химический состав верблюжьего молока представленный в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-химические показатели верблюжьего молока

Параметры	Значение верблюжьего молока
Жиры	4,14 + 0,006*
Белки	3,20 + 0,01
Лактоза	4,13 + 0,005
Сомо	8,62+ 0,01
Сухие вещества	12,74 + 0,01
Точка замерзания	-0,531 + 0,001
pH	6,43+0,011

*Mean values (±SD). value of between milks≤0.05

Контролировали микробиологические показатели безопасности приведенные в таблице 2.

Наименование	Результаты исследования	Норма
Количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов	4,5 x 10 ⁵ КОЕ /см ³ (г)	5 x 10 ⁵ КОЕ /см ³ (г)
Патогенная флора, включая сальмонеллу	Не обнаружены	Отсут
Соматические клетки, см3 (г)	9x10 ⁴	7,5x10 ⁵
Антибиотики	Не обнаружены	Не обнаружены

В молоке количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ) должно быть не более 5 x 10⁵ КОЕ/см³(г), патогенная флора, в том числе сальмонеллы должны отсутствовать, соматические клетки см³ (г) не более 7,5x10⁵. присутствие антибиотиков не допускается.

Согласно авторам работы (Bintsis et al., 2017) у крупного рогатого скота свертывание молока происходит быстрее, поскольку мицеллы белка казеина очень малы по размеру и приводят к свертыванию в течение короткого периода времени, однако верблюжье молоко не обладает такими свойствами из-за более низкой концентрации к-казеина, что вызывает трудности с достижением свертываемости (Hailu et al., 2018; Konuspayeva et al., 2017). А также верблюжье молоко обладает очень низкой термостабильностью при высоких температурах из-за денатурации и осаждения белка (Ho et al., 2022; Kamal-Eldin et al., 2022) и не позволяют иметь больший выход конечного продукта. Однако использование сырого молока, сохраняет нативные белки верблюжьего молока и способствует увеличению выхода продукта. Физико-химические параметры сыров с использованием заквасочных культур показаны в таблице 4.

Таблица 4 – Показатели полученных сыров из верблюжьего молока

Образец	Жиры г/100г	Белки г/100 г	Сухие вещества,%	Зола, %	Выход, г/100 л
Контроль	24,38	20,58	50,50	3,05	115,20
Мезофильные культуры	25.45	22.19	55 ,18	3,21	137.98
Термофильные культуры	22.13	17.49	62,30	3,65	124.53

Согласно таблице 4, содержание массовой доли жира в исследуемых образцах составляло от 25.45 до 22,13 %. Массовая доля сухих веществ для всех образцов находилась в пределах 50,50–62,30 %; зольность составляла 3,05–3,65 %; а массовая доля белков составляла 17,49, 22,19 % соответственно у мезофильных и термофильных заквасочных культур.

Содержание влаги составило 55,18 % для сыра с использованием мезофильных культур, этот результат соответствует результатам, полученным Haider (Khan et al., 2004), которые составили 55,64–58,8 % для сыра из чистого верблюжьего молока, в то время как для контроля и и сыра с использование термофильных культур оно составило 50,50 % и 62,30 % соответственно.

Более высокий выход сыра (137,98г/1л) был получен для сыра, изготовленного с использованием комбинаций мезофильных культур, по сравнению с сыром с

термофильными культурами (124,53 г/л). С другой стороны, Baig и соавт. сообщили, что термофильные закваски более полезны при подкислении верблюжьего молока, и для сгустка из верблюжьего молока рекомендуется более высокая температура приготовления, чтобы улучшить выход сыра (Baig et al., 2022).

Содержание белка зависело от типа закваски, используемой для производства сыра, что означает, что сыр, приготовленный с использованием мезофильных и термофильных культур, значительно отличается более высокой ценностью белка (г/100 г): 22.19 и 17.49 соответственно, 20,58 у контрольного образца.

Значительно более низкое содержание золы (2,65г/100 г) наблюдался в сыре на основе верблюжьего молока, приготовленном с использованием термофильной культуры. Более высокое содержание золы (3,21г/100 г) в сыре, приготовленном с использованием мезофильной культуры. Многие факторы могут быть ответственны за эти вариации зольности сыра: например, природа ингредиентов, используемых в процессе производства сыра, содержание золы в используемом сырье (Hailu et al., 2014).

Как известно употребление молочных продуктов особенно сыра славится высоким содержанием минеральных веществ, т.к. кальция, магния, фосфора, которые полезны для организма как детей, так взрослых и пожилых людей. В данном исследовании был определен минеральный состав исследуемых сыров на основе верблюжьего молока. В таблице 5 представлен Минеральный состав сыров на основе верблюжьего молока.

Таблица 5 - Минеральный состав сыров на основе верблюжьего молока

Наименование элемента	Образцы сыра, %/100г		
	Контроль	Мезофильные культуры	Термофильные культуры
Na / Натрий	7.35	7.04	7.61
Mg / Магний	0.72	0.78	0.88
P / Фосфор	16.85	17.17	15.70
K / Калий	0.32	0.28	0.43
Ca / Кальций	26.15	29.19	26.55
S / Сера	0.42	0.37	0.65
Cl / Хлор	0.14	0.17	0.84
Total	100	100	100

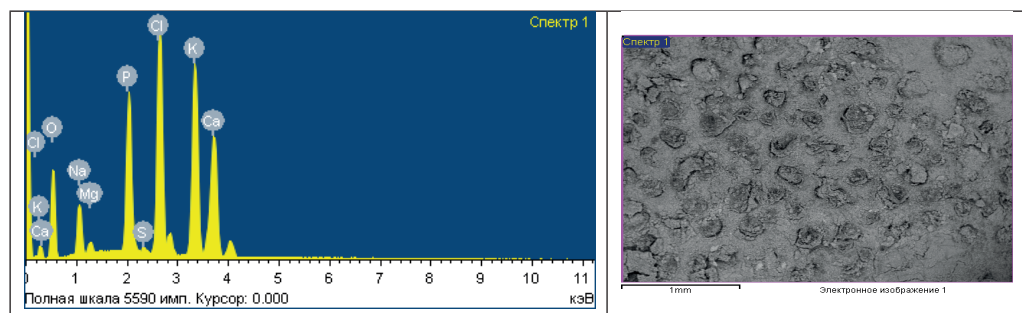


Рисунок 1 Гистограмма минерального состава и микроструктура сыра из верблюжьего молока(контроль)

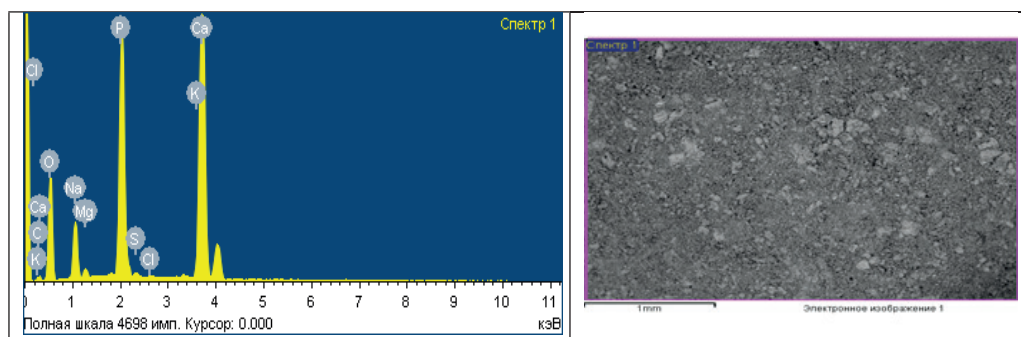


Рисунок 2 Гистограмма минерального состава и микроструктура сыра из верблюжьего молока (с мезофильными культурами)

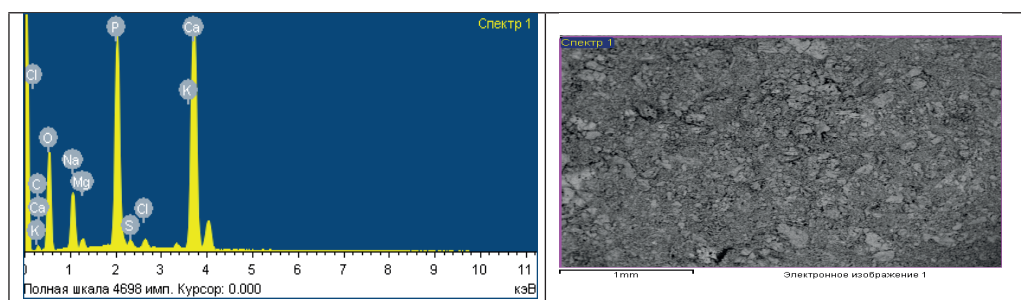


Рисунок 3. Гистограмма минерального состава и микроструктура сыра из верблюжьего молока (с термофильными культурами)

Исходя из таблицы был определен минеральный состав в образцах сыров с термофильными и мезофильными бактериальными культурами. А также в контрольном образце. Уровень Na и Mg превышал в сырах с термофильными культурами по сравнению с контролем и мезофильными культурами.

Уровень фосфора и кальция повышается у образца сыра с мезофильными заквасочными культурами, тогда как у образцов контрольного и с термофильными заквасочными культурами понижается до 16,85 и 26,15 и 15,70 и 26,55 соответственно. С другой стороны, уровень калия оказался ниже у образца сыра с мезофильными культурами по сравнению с контрольным образцом-0,32, и сыром с использованием с термофильными культурами-0,43.

Органолептическая оценка исследования мягких сыров из верблюжьего молока отличается по внешнему виду, аромату, вкусу и общему восприятию образцов сыра и за счет свойства различных используемых заквасочных культур. Органолептическая оценка мягких сыров из верблюжьего молока представлена в таблице 6.

Таблица – 6 Органолептическая оценка мягких сыров из верблюжьего молока

Parameter	Коэффициент оценивания	Control	Мезофильные	Термофильные
Вкус и запах	45	42	45	43
Консистенция	25	24	23	24

Рисунок	10	10	10	10
Цвет теста	10	10	10	10
Внешний вид	10	9	9	8
Суммарное значение	100	92	96	94

Исходя из таблицы 6 наибольший балл по вкусу и запаху имел образец сыра с использованием мезофильных заквасочных культур с добавлением *Lct planturum*, наиболее низким оказалось у контрольного образца. Различия во вкусе можно отнести к неотъемлемым свойствам мезофильных и термофильных заквасочных культур в высвобождении ароматических соединений, таких как диацетил. Диацетил естественным образом вырабатывается молочнокислыми бактериями, из цитрата при совместном брожении с лактозой (Papagianni et al., 2012). Рисунок и цвет сыров из верблюжьего молока во всех образцах соответствовал коэффициенту оценивания и составил по 10 баллов соответственно. Кроме того, соединения такие вещества, как диацетил и ацетальдегид, возможно, способствовали развитию у сыра отчетливых текстурных и вкусовых свойств (Papagianni et al., 2012; Walstra et al., 2006).

Сыр, полученный с использованием мезофильных заквасочных культур, имел более низкие баллы по консистенции по сравнению с контрольным образцом и сыром с использованием термофильных заквасочных культур. С другой стороны, все сыры из верблюжьего молока обладали хорошим внешним видом и имели 9 баллов из 10 по внешнему виду.

Выводы

Таким образом, исходя из представленных исследований было выявлено, что получение сыра с использованием заквасочных культур повышали качественные характеристики сыров из верблюжьего молока. Так, содержание массовой доли жира в исследуемых образцах составляло от 25,45 до 22,13 %. Массовая доля сухих веществ для всех образцов находилась в пределах 50,50–62,30 %; зольность составляла 3,05–3,65 %; а массовая доля белков составляла 17,49, 22,19 % соответственно у контрольного образца, сыра с использованием мезофильных и термофильных заквасочных культур. Выход сыра варьировался от 115,20 г/л до 137,98 г/л. Минеральный состав сыра из верблюжьего молока показал, что во всех образцах преобладают такие макроэлементы как Na, Mg, Ca, K, P. Наиболее приемлемым был сыр, приготовленный из верблюжьего молока с использованием мезофильных заквасочных культур, т. к. имел более высокий выход 137,98 г/л, более высокую ценность белка: 22,19 г/100 г, а также высокий уровень фосфора 17,17 % и кальция 29,19 %. По органолептическим показателям все сыры обладали высокими оценками.

REFERENCES

- Baig D., Sabikhi L., Khetra Y., Shelke P. A. (2022). Technological challenges in production of camel milk cheese and ways to overcome them — A review. *International Dairy Journal*. — P. 129. (2022)
- Bekele B., Hansen E. B., Eshetu M., Ipsen R., and Hailu Y. (2018). Effect of starter cultures on properties of soft white cheese made from camel (*Camelus dromedarius*) milk. *Journal of Dairy Science*, December (2018)

Bintsis T., Papademas P. (2017). An overview of the cheese making process. In: P. papademas and T. Bintsis (eds). *Global cheese making Technology*. — Pp. 120–156 (2017)

Dikhanbayeva F., Zhaxybayeva E., Dimitrov Z., Yessirkep G., Bansal N. (2021). Studying the effect of the developed technology on the chemical composition of yogurt made from camel milk. *Eastern-European journal of enterprise technologies*, — 3(11-111). — Pp. 36–48. (2021)

Elhosseney M., Gwida M., Elsherbini M., Samra R.A., Al Ashmawy M. (2018). Evaluation of physicochemical properties and microbiological quality of camel milk from Egypt. — V. 7. — Issue 3. (2018)

Habib H.H., Ibrahim W.H., Schneider-Stock R., Hassan M.H. (2013). Camel milk lactoferrin reduces the proliferation of colorectal cancer cells and exerts antioxidant and DNA damage inhibitory activities. *Food Chemistry*, — 141. — Pp.148–152 (2013)

Hailu Y., Hansen E.B., Seifu E., Eshetu M., Petersen M.A., Lametsch R., Rattray F. and Ipsen R. (2018). Rheological and sensorial properties and aroma compounds formed during ripening of soft brined cheese made from camel milk. *Int. Dairy J.* — 81: — 122–130 (2018)

Hailu Y., Seifu E., and Z. Yilma (2014). Physicochemical properties and consumer acceptability of soft unripened cheese made from camel milk using crude extract of ginger (*Zingiber officinale*) as coagulant. *Afr. J. Food Sci.* — 8: — 87–91. (2014)

Kamal-Eldin A., Ayyash M., Sobti B. & Nagy P. (2022). Non-bovine milks: Camel milk. In P.L.H. McSweeney & J.P. McNamara (Eds.), *Encyclopedia of dairy science*. 3rd ed. — Pp. 504–513.

Khan H., Athar I.H., and Aslam M. (2004). Evaluation of cheese by processing camel milk. *Pak. J. Zool.* — 36: — 323–326.

Konuspayeva G., Camier B., Gaucheron F., Faye B. (2014). Some parameters to process camel milk into cheese. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, — 26 (4)

Konuspayeva G., Faye B. *Recent Advances in Camel Milk Processing* (2021). — *Animals*. 11. — P.1045

Konuspayeva G., Nasser B., Aleilawi, M. Al-Shumeimyri, K. Al-Hammad, K. Algruin, F. Alshammari, E. Beaucher, B. Faye. (2017). Manufacture of dry- and brine-salted soft camel cheeses for the camel dairy industry. *International journal of dairy technology*. — V.70. — Issue1 (2017)

M.Ho T., Zou Z., Bansal N. (2022). Camel milk: A review of its nutritional value, heat stability, and potential food products. *Food Research International*. — Pp.153. (2022)

Mohammadabadi T. (2023). Camel Milk; A Nutritious Superfood for Health Complications. (2023). *Milk Science International* — 76. — Pp. 35–43.

P. Walstra, J.T.M. Wouters and T.J. Geurts (2006). *Dairy Science and Technology*. 2nd ed. Taylor and Francis Group, CRC Press, Boca Raton, FL. — P. 808 (2006.)

Papagianni M. (2012). Metabolic engineering of lactic acid bacteria for the production of industrially important compounds. *Comput. Struct. Biotechnol. J.* — V. 3. — Issue: 4. — Pp.1–8 (2012)

Yirda A., Eshetu M., Babege K. (2020). Current status of camel dairy processing and technologies: A Review., — 2020 — *Open Journal of Animal Sciences*. — Vol.10. — No. 3.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224–5286

Volume 4, Number 457 (2023), 79–91

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.194>

УДК 31.25

© G.T. Yelemessova^{1*}, L.K. Orazzhanova¹, A.N. Klivenko^{1,2}, N.N. Nurgaliyev¹,
A.Ye. Ayazbayeva², A.V. Shakhvorostov², 2023

¹Shakarim University of Semey, Republic of Kazakhstan, Semey;

²Institute of Polymer Materials and Technology, Republic of Kazakhstan, Almaty.

E-mail: kussainova_g91@mail.ru

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PREFORMED PARTICLE GELS (PPG) TO INCREASE OIL RECOVERY

Gulnur Yelemessova — PhD student of the department «Chemical technology and ecology»; Shakarim University of Semey, Republic of Kazakhstan

E-mail: kussainova_g91@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1074-7111>;

Lazzyat Orazzhanova — candidate of chemical Sciences, associate professor at the department «Chemical technology and ecology»; Shakarim University of Semey, Republic of Kazakhstan

E-mail: lyazzat.7070@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7881-0589>;

Alexey Klivenko — PhD, senior teacher at the department «Chemical technology and ecology»; Shakarim University of Semey, Republic of Kazakhstan

E-mail: alexeyklivenko@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8971-686X>;

Nurzhan Nurgaliyev — PhD, senior teacher at the department «Chemical technology and ecology»; Shakarim University of Semey, Republic of Kazakhstan

E-mail: n.nurgaliyev@semgu.kz. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1216-7150>;

Aigerim Ayazbayeva — PhD, Researcher of the Institute of Polymer Materials and Technologies. Almaty, Republic of Kazakhstan

E-mail: ayazbayeva.aigerim@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1313-895X>;

Alexey Shakhvorostov — PhD, Researcher of the Institute of Polymer Materials and Technologies. Almaty, Republic of Kazakhstan

E-mail: alex.hv91@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3502-6123>.

Abstract. Excessive water generation is a major challenge in oil and gas production. This problem can lead to reduced production efficiency and increased operating costs. To solve this problem, the oil industry employs several techniques. One of these is the use of preformed particle gels (PPG). Many hydrogels have limited mechanical strength and tend to degrade under reservoir conditions characterized by high salinity, temperature and pH. This article presents experimental results on the application of composite hydrogels composed of acrylamide (AAm), sodium acrylate (SA), and bentonite as a capping agent. The polymer composition was prepared by radical polymerization in the presence of a crosslinking agent, N,N-methylenebisacrylamide (MBAA). Consequently, a series of PPGs with different compositions were prepared. These samples were characterised

by FTIR, mechanical analysis and thermogravimetric analysis. The swelling ability of the hydrogels was investigated both in water and in brine with different salinity. The effect of AAm/SA concentration on the mechanical properties and degree of swelling of the hydrogels was investigated. The results indicate that the degree of swelling in the hydrogels increases with higher sodium acrylate content. Moreover, the hydrogel particles show favorable swelling capacity when used in saline solutions. The diffusion mechanism was studied using the model proposed by Yavari and Azizyan, and it was found that the relaxation process predominates. These hydrogels show both thermal and mechanical stability with elastic modulus ranging from 62 to 85 Pa. The results confirm that PPGs based on AAm/SA/MBAA can serve as effective plugs that are temperature and salt resistant and exhibit high mechanical strength.

Keywords: hydrogels, PPG, oil recovery, water cut, sodium acrylate, acrylamide

Acknowledgements *This work was financially supported by Science Committee of the Ministry of Science and High Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No.AP13068286).*

© Г.Т. Елемесова^{1*}, Л.К. Оразжанова¹, А.Н. Кливенко^{1,2}, Н.Н. Нургалиев¹,
А.Е. Аязбаева², А.В.Шахворостов², 2023

¹КеАҚ «Шәкәрім атындағы университеті» Қазақстан Республикасы, Семей;

²«Полимерлі материалдар және технологиялар институты» ЖМ, Қазақстан Республикасы, Алматы.

E-mail: kussainova_g91@mail.ru

МҰНАЙ ӨНДІРУДІ ЖОҒАРЛАТУ ҮШІН ГИДРОГЕЛЬ БӨЛШЕКТЕРІН (PPG) СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Мұнай және газды өндіру барысындағы, судың артық мөлшерде түзілуі өзекті мәселелердің бірі болып табылады. Осы жағдай өндірістің қарқындылығын түсіріп, керісінше операциялық шығындарды арттырады. Бұл мәселені мұнай өндіру саласында шешу үшін әр түрлі әдістерді қолданады, соның ішінде алдын ала қалыптасқан гидрогель бөлшектерін (PPG) қолдану әдісі де бар. Көптеген гидрогельдер әлсіз механикалық қасиеттерге ие, сонымен қоса су қоймасы жағдайында (жоғары тұздылық, жоғары температура және рН) жойылады. Бұл мақалада акриламид (AAm), натрий акрилаты (SA) және бентонит негізіндегі құрама гидрогельдерді жабу агенттері ретінде пайдалану бойынша тәжірибелік мәліметтер келтіріледі. Полимерлік композиция айкастырғыш агент ретінде — N,N-метиленбисакриламида (MBAA) колданып, бос радикалды сополимерлену жолымен алынған. Үлгілер FTIR, механикалық және термогравиметриялық талдау арқылы сипатталды. Гидрогельдердің ісіну қасиетін суда және әртүрлі тұздылықтағы тұзды ерітінділерде анықтады. Сонымен қоса гидрогельдердің ісіну дәрежесі температураның өзгергенде зерттелді. AAm/SA концентрациясының гидрогельдердің механикалық қасиеттері мен ісіну дәрежесіне әсері зерттелді. Алынған нәтижелер гидрогельдердің ісіну дәрежесі натрий акрилатының

мөлшерінің өсуімен артатынын көрсетті. Сонымен қоса, гидрогель бөлшектер тұзды ерітінділерде қанағаттанарлық ісіну қабілетін көрсетті. Явари және Азизян ұсынған модель көмегімен диффузия механизмі зерттелді. Релаксация процесі басым екені анықталды. Гидрогельдер механикалық және термиялық тұрақты. Юнг модульы 62 мен 85 Па арасында өзгереді. Алынған нәтижелер ААm/SA/МВАА негізіндегі РРG термо және тұзды тұрақты, сонымен қоса жоғары механикалық берік жабу агенті ретінде пайдалануға болатынын көрсетті.

Түйін сөздер: гидрогельдер, РРG, мұнай өндіру, сулану, натрий акрилаты, акриламид

Қаржыландыру: Бұл жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитетінің қаржылық қолдауымен орындалды (грант №AP13068286).

© Г.Т. Елемесова^{1*}, Л.К. Оразжанова¹, А.Н. Кливенко^{1,2}, Н.Н. Нургалиев¹,
А.Е. Аязбаева², А.В.Шахворостов², 2023

¹НАО «Университет имени Шакарима города Семей»,
Республика Казахстан, Семей;

²ЧУ «Институт полимерных материалов и технологии»,
Республика Казахстан, Алматы.

E-mail: kussainova_g91@mail.ru

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОГЕЛЕВЫХ ЧАСТИЦ (PPG) ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

Аннотация. Образование избыточного количества воды является серьезной проблемой в процессе добычи нефти и газа. Это может снижать эффективность добычи и увеличивать операционные расходы. Для решения этой проблемы в нефтедобывающей отрасли используют различные методы, включающие применение предварительно сформованных гидрогелевых частиц (PPG). Многие гидрогели обладают слабыми механическими свойствами, а также разрушаются в пластовых условиях (высокая соленость, повышенная температура и рН). В этой статье приводятся экспериментальные данные по использованию композитных гидрогелей на основе акриламида (ААm), акрилата натрия (SA) и бентонита, в качестве закупоривающих агентов. Полимерная композиция была получена путем свободнорадикальной сополимеризации в присутствии сшивающего агента – N,N-метиленбисакриламида (МВАА). В результате была получена серия РРG с различным составом. Образцы были охарактеризованы с помощью FTIR, механического и термогравиметрического анализа. Набухающую способность гидрогелей определяли в воде и рассоле с различной соленостью, также была изучена степень набухания гидрогелей при изменении температуры. Исследовано влияние концентрации ААm/SA на механические свойства и степень набухания гидрогелей. Результаты показали, что степень набухания гидрогелей повышается с повышением содержания акрилата натрия. Также гидрогелевые частицы показали

удовлетворительные набухающие способности при использовании в соленых растворах. Исследован механизм диффузии с помощью модели, предложенной Явари и Азизьяном. Установлено, что преобладает процесс релаксации. Гидрогели обладают термической и механической устойчивостью. Модуль Юнга варьирует от 62 до 85 Па. Полученные результаты продемонстрировали, что PPG на основе AAm/SA/MBAA может быть использован в качестве закупоривающего агента, обладающего термо-, солеустойчивостью и высокой механической прочностью.

Ключевые слова: гидрогели, PPG, нефтеотдача, обводненность, акрилат натрия, акриламид

Финансирование: Данная работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант №AP13068286).

Introduction

Polymer gels consist of interconnected polymer chains that swell greatly in a solvent but do not dissolve in it. Their ability to significantly change their volume depending on environmental variables such as pH, ionic strength, temperature, and other factors offers promising opportunities for their application in various fields, including medicine, agriculture, pharmacology, ecology, and catalysis (Abilova, 2020). For more than four decades, polymer flooding technology has been widely used in methods for enhanced oil recovery (Liu et al., 2010; Qiu et al., 2017). In the context of polymer flooding, polymers improve the cleanup efficiency, i.e., the fraction of the reservoir volume between the injection and production wells that comes into contact with the injected fluids. This is achieved by increasing the viscosity of the fluids, which ultimately leads to an increase in oil production (Xua et al., 2019). However, there is a problem that the injected polymer solutions seek preferential pathways and pass through layers with high permeability, which contributes to high water content (Amaral CNR et al., 2019). Therefore, the primary goal is to address the problem of channel flooding, as it leads to problems such as channel corrosion and a reduction in oil production, among others (Sth'efany et al., 2022). Most hydrogel systems used to enhance oil recovery are limited in their application to high temperature, acidity, and salinity (Pereira Kaio et al., 2020). Currently, hydrogel composites are used with various fillers, including silica, clay, and coal fly ash (Bai et al., 2015). In-situ gels using microgels and PPG are also commonly used. (Sun L. et al., 2019; Mehrabianfar et al., 2020).

PPG are particularly noteworthy for their role in controlling compliance. In the preparation of PPG, a gel is first synthesized from a polymer and a crosslinking agent. Then, this gel is broken down into particles of specific sizes. These gel particles are customizable in both size and strength. They are insoluble but easily dispersible in water, exhibit remarkable swelling ability, are environmentally benign, provide long-term stability, and have excellent plugging properties (Yu et al., 2018).

This article presents data on the synthesis and characterization of composite hydrogels based on AAm/SA/MBAA, which can be used as promising materials for enhanced oil recovery.

Materials

The following monomers were used to synthesize the hydrogel particles: Acrylamide (AAm) and sodium acrylate (SA). N,N'-methylenebisacrylamide (MBAA) served as a crosslinking agent. All reagents are produced by Sigma Aldrich and used without additional purification. Analytical grade ammonium persulfate (APPS) and sodium metabisulfite (SMB) from Reachim (Russia) were used as polymerization initiators. The bentonite clay (Zhejiang Qinghong New Material Co., Ltd.) was incorporated to improve the mechanical properties of the hydrogel particles.

Synthesis of hydrogels based on AAm/SA/MBAA

Hydrogel samples were synthesized by free radical polymerization with different starting molar ratios of monomers. The primary outline of the polymerization process is illustrated in Figure 1. The content of reagents used for the synthesis of hydrogels is listed in Table 1.

Table 1 – Monomer masses for synthesis of PPG

Aam/SA ratio, %	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25
Composition of initial monomer compound	Mass, g				
Bentonite	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Water	9	9	9	9	9
MBAA	0,0107	0,0107	0,0107	0,0107	0,0107
AAm	0,4645	0,4151	0,4068	0,3903	0,2430
SA	0,0248	0,0742	0,0825	0,0990	0,2464

Briefly, to prepare a hydrogel sample with a molar ratio of [AAm/SA] of [95/5] 0.0107 g of MBAA were added to 9 g of water and stirred until completely dissolved. Next, 0.4645 g of AAm were added to the mixture and thoroughly mixed into the solution. After that, 0.0248 g of SA were added and mixed for 2–3 minutes. Following, 0.5 g of dry bentonite were added into the mixture. The resulting solution was stirred on a magnetic plate for 2 hours to ensure complete mixing and to allow the bentonite to swell. The solution was then poured into cylindrical syringes with a 10 mL volume and purged with argon for 10 minutes to create an inert atmosphere. Subsequently, 0.1 mL of the first initiator solution containing 0.1 g/mL of APS was added and mixed using a metal spatula. Then, 0.1 mL of the second initiator solution containing 0.01 g/mL of SMB was added and mixed again. The syringe was sealed with a plastic cap and placed in a thermostat at a temperature of 60 °C for 2 hours for polymerization. Hydrogels of other compositions were prepared in a similar manner using the mass ratios of the monomers given in Table 1.

Investigation of AAm/SA/MBAA hydrogel properties

FTIR-spectroscopy

The functional groups of the hydrogels were analyzed using Cary 660 FTIR spectroscopy, manufactured by Agilent in the USA, and equipped with a pike MIRacle ATR accessory operating in Attenuated Total Reflection mode. To obtain the FTIR spectra, the hydrogels were immersed in 10 mL of deionized water and then freeze-dried for 24 hours to remove any residual moisture. The FTIR spectra were recorded at room temperature, covering the range of wavenumbers from 700 cm⁻¹ to 4000 cm⁻¹.

Swelling kinetics study

Determination of the kinetics of hydrogel swelling based on AAm/SA/MBAA was carried out by the gravimetric method, in which the mass of the hydrogel is measured before and after swelling.

The swelling kinetics was carried out by the gravimetric method (Gussenov et al., 2023). A dried hydrogel sample was placed in a glass of water with a volume of 100 mL. After 5 minutes, it was removed, the excess liquid was removed and weighed. Then the sample was re-placed in the same glass. The mass of the sample was measured through 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 1440, 2880 min., etc. until the constant mass of the sample is reached. The kinetics of swelling was calculated by the formula:

$$SD = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (1)$$

where

SD is the degree of swelling, g/g

m is the mass of the swollen hydrogel at a time, g

m_0 is the mass of the dry hydrogel, g

The degree of swelling of hydrogels was also carried out by gravimetric method. The dried hydrogel sample was placed in a glass of water for a day. A day later, the sample was extracted, the excess liquid was removed and it was weighed. The degree of swelling of the hydrogels was assessed under various conditions, including:

- Ambient Temperature: Measurements were taken at different temperature, specifically 20 °C, 40 °C, 60 °C, and 80 °C.
- Salt Concentrations in Solution: Swelling experiments were conducted in solutions with varying salt concentrations, ranging from 1, 10, 25, 50, 75, 100, to 150 g/L.

Mechanical properties of hydrogels

Mechanical analysis was conducted using a TEXT plus computer analyzer, which is a product of Stable Microsystems based in the UK. For the analysis, cylindrical hydrogel particles were used, with dimensions of a height of 10 mm and a contact area of 78 mm². These samples were positioned on a test table and subjected to compression using an upper loading cylinder probe (P/10) at a speed of 0.1 mm/s in compression mode. The power target mode was consistently applied throughout all the experiments.

Young's modulus, a measure of stiffness, was determined by analyzing the initial sections of the stress/strain curves. The magnitude of stress, denoting the force per unit area, was calculated based on the maximum force value recorded during the tests (2).

$$Stress = \frac{Force (g)}{Area(mm^2)} \quad (2)$$

Thermal analysis of hydrogels

The thermal stability of hydrogels was evaluated using the ThermoGravimetric Analyzer TGA1250 (FPI inc. China). Heating was carried out in the temperature range from room temperature to 600 °C with a heating rate of 10 °C/min in a nitrogen atmosphere.

Results and discussion

The copolymerization of AAm and SA proceeds in accordance with Figure 1.

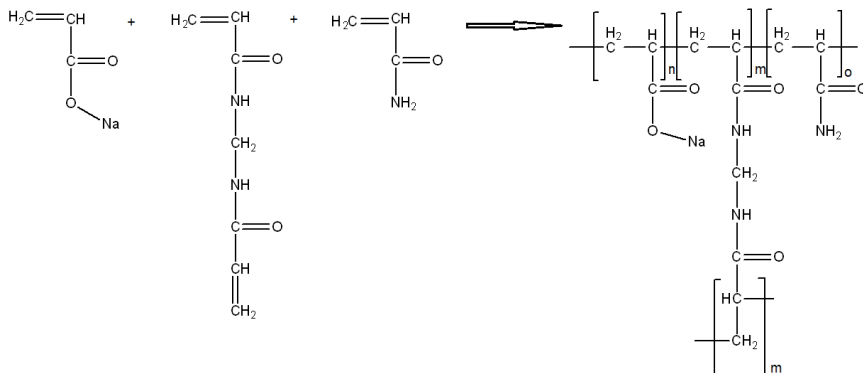


Figure1 - Scheme for synthesis PPG based on AAm/SA/MBAA

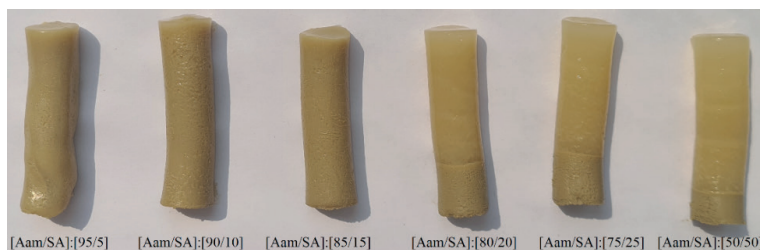


Figure 2 - Samples of synthesized hydrogels based on AAm/SA/MBAA

Figure 2 shows samples of synthesized hydrogel particles based on AAm/SA/MBAA. Due to the heterogeneity of the samples [AAm/SA]:[80/20], [AAm/SA]:[75/25], [AAm/SA]:[50/50], only the samples [AAm/SA]:[95/5], [AAm/SA]:[90/10], [AAm/SA]:[85/15] were used for the experiments.

The hydrogels obtained were studied by IR spectroscopy, thermogravimetry and mechanical analysis.

Figure 3 shows the IR spectra of the hydrogel composition.

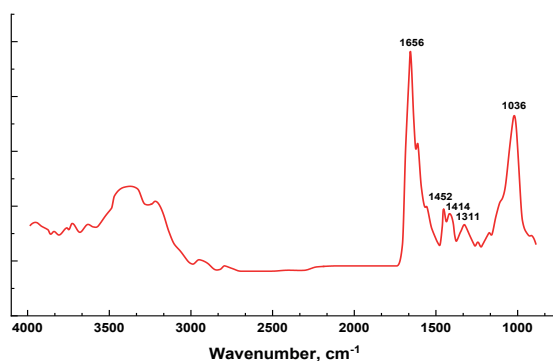


Figure 3 - IR spectra of AAm/SA/MBAA hydrogel

The IR spectra of the samples of synthesized hydrogels show several characteristic peaks. The absorption bands in the range 2800–3000 cm^{-1} correspond to the asymmetric and symmetric vibrations of the CH groups. The absorption bands at 1656 and 1590 cm^{-1} belong to the oscillations of the N-substituted groups, which are the groups of amide I and amide II, respectively. The absorption band at 1452 cm^{-1} is characteristic of the bending oscillations of the C-H groups of hydrogels. The absorption band at 14 cm^{-1} corresponds to the fluctuations of the C-N groups. Thus, the IR spectra indicate the formation of a composite hydrogel based on AAm/ SA.

The swelling ability and rate of hydrogels are influenced by a range of parameters owing to the capacity to retain water within their three-dimensional (3D) polymer mesh. These parameters include ionic strength, temperature, the degree of crosslinking in the gel structure, the type of monomer groups, and pH, among others. In efforts to describe the kinetics of swelling in gels, several kinetic models are employed, but many of these primarily focus on either diffusion or the relaxation of the polymer as the predominant process governing the swelling rate.

Here, a novel model, as proposed by Yavari and Azizyan (Yavari et al., 2022), has been explored. This innovative mixed model is designed to comprehensively describe the swelling process across the entire spectrum of swelling degrees and to determine whether the dominant mechanism is diffusion or polymer relaxation. The model is based on a straight forward Equation 3, which considers the kinetics of swelling and provides the means to assess the influences of both diffusion and polymer relaxation on the process.

$$S_t = S_e \left[1 - e^{(-k_1 t - k_2 t^{1/2})} \right] \quad (3)$$

S_t is the swelling of the hydrogel (g/g) at time t ,

S_e is the equilibrium swelling of the hydrogel (g/g),

k_1 and k_2 are the constants of the swelling rate.

According to this model, the relaxation of polymer chains is the most important factor in the swelling rate of gels when $k_1 \gg k_2$. On the other hand, when $k_1 \ll k_2$, the swelling rate is mainly influenced by diffusion. In cases where the values of k_1 and k_2 are relatively close, both the diffusion and relaxation modes contribute to the determination of the swelling rate. The kinetic curves of hydrogel swelling based on AAm/SA/MBAA are shown in Figure 4, and the data are listed in Table 2.

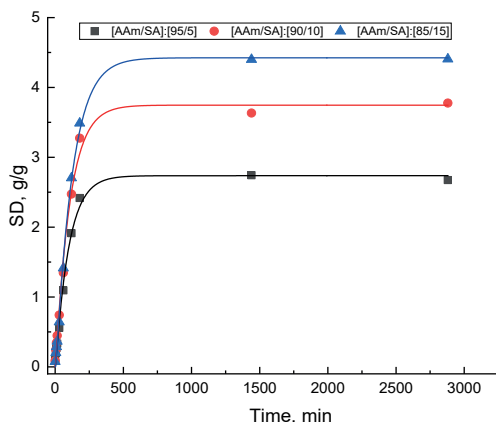


Figure 4 - Dependence of hydrogels SD on time

Table 2 - Data on the swelling of hydrogels

Sample	S_e	k_1	k_2	R^2	Main process
[AAm]/[SA]:[95]/[5]	4,42	0,0091	-0,0152	0,99	Relaxation
[AAm]/[SA]:[90]/[10]	3,47	0,0119	-0,0150	0,97	Relaxation
[AAm]/[SA]:[85]/[15]	2,74	0,0109	-0,0104	0,99	Relaxation

As can be seen from Figure 4 and Table 2, the points on the curve, the model developed by Yavari and Azizyan, describe the experimental data very well, as evidenced by the high value of the correlation coefficient ($R^2=0.99$). According to the obtained results, the swelling of hydrogels based on AAm/ SA is determined by the relaxation of the polymer chains.

As can be seen from Figure 4, equilibrium swelling of the hydrogel is reached on the second day. Also, in his research, the author (Wanli at al., 2019) chooses the swelling time of hydrogel particles during the subsequent oil displacement test equal to 2 days.

Moreover, the degree of swelling itself varies significantly depending on the composition of the monomer. With increasing sodium acrylate content, an increase in the degree of swelling of the hydrogel particles is observed (Figure 5)

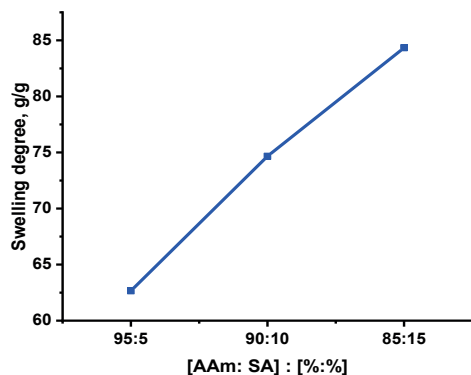


Figure 5 – Dependence of SD on the composition of the hydrogels

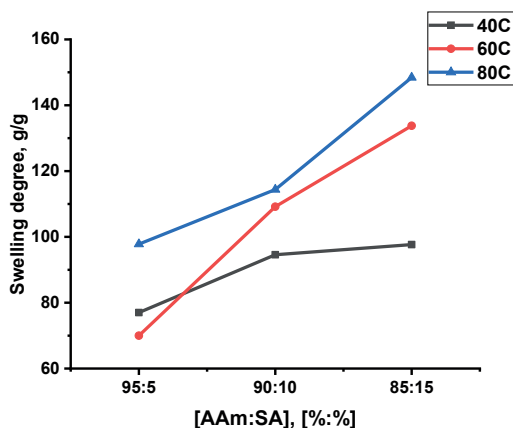


Figure 6 – Dependence of SD of hydrogels on the monomers content during temperature changes

Figure 6 shows the effect of temperature on the swelling of PPG. At higher temperatures, the amide group ($-\text{CONH}_2$) of acrylamide is hydrolyzed to the carboxyl group ($-\text{COOH}$). The ability to swell hydrogels increases with increasing temperature. A significant increase in swelling ability occurs at a temperature of 80°C . A similar effect was observed by the author (Suleimenov et al., 2020) in his work.

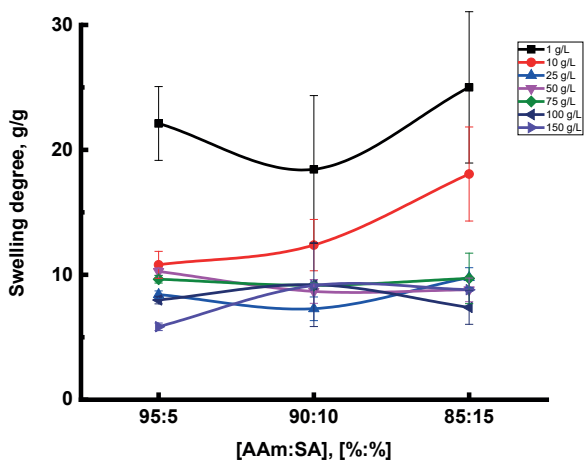


Figure 7 - The SD of hydrogels as a function of the ionic strength

The investigation of hydrogel swelling in saline water was conducted with the objective of assessing the degree of swelling under realistic conditions, as oil field reservoir waters often have elevated salinity levels. In Figure 7, it can be noted that hydrogels show a high degree of swelling at low concentrations of salt, at high concentrations there is a weak swelling, while the degree of swelling does not change significantly. This indicates the possibility of using these hydrogels in reservoir conditions. Similar results were obtained by Mehrabianfar P. (Mehrabianfar et al., 2020).

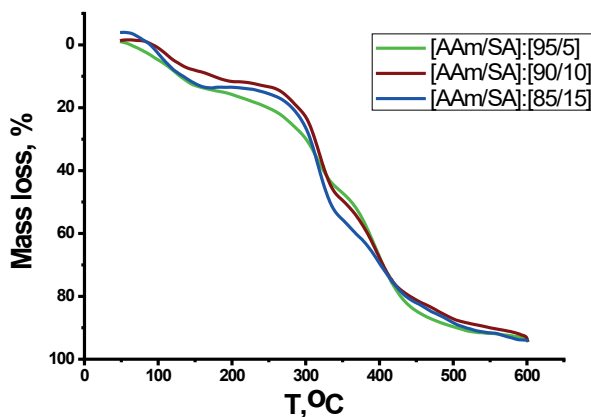


Figure 8 - TG curves of hydrogels

Thermogravimetric analysis showed that all samples exhibited remarkable stability in the temperature range from 25°C to 200°C, as shown in Figure 8. A significant loss of mass of the hydrogel particles was only observed at temperatures above 250 °C. This degree of temperature stability of the samples is more than sufficient for injection into oil-bearing formations, since temperatures in these formations do not usually exceed 80 °C.

The mechanical properties of hydrogels do not differ significantly in their strength (Figure 9, Table 3).

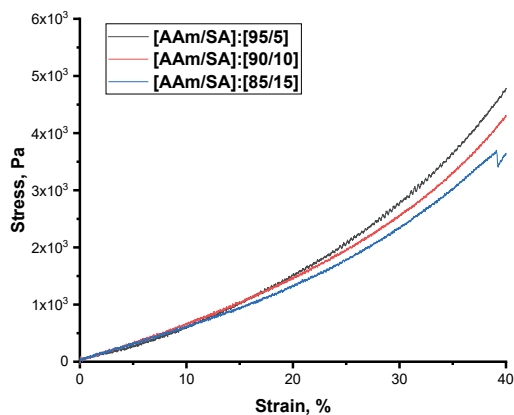


Figure 9 -Strain-Stress curves of hydrogels

Table3 - Dependence of the Young's modulus of hydrogels on the composition

Hydrogel composition [AAm/SA]	[95/5]	[90/10]	[85/15]
Young's modul, Pa	85,13 ± 0,36	82,58 ± 0,25	68,58 ± 0,19

As the concentration of sodium acrylate increases, the mechanical properties of the hydrogels tend to deteriorate. Conversely, an increase in the concentration of acrylamide results in an elevation of Young's modulus, indicating improved mechanical strength.

Conclusion

A series of hydrogels consisting of AAm/SA/MBAA with different component ratios were successfully synthesized. The interaction between these monomers in the hydrogel synthesis process is confirmed by the FTIR results. The resulting hydrogels exhibit favorable mechanical properties and a considerable degree of swelling. Moreover, they show remarkable swelling ability even at high temperatures and high salinity. The results of the thermogravimetric analysis indicate that these hydrogels are suitable for use in reservoirs with elevated temperatures.

Overall, the results indicate that these hydrogel particles have great potential to serve as an effective material for PPG, with the goal of enhancing oil recovery in oil fields.

REFERENCES

- Abilova G.K., Mahaeva D.N., Irmuhametova G.S., Khutoryanskiy V.V. (2020). Gidrogelinaosnovhitozanaiihprimenenie v medicine. Chemical Bulletin of Kazakh National University, — 2: — 16–28. — <https://doi.org/10.15328/cb1100> (in Russ.)
- Amaral CNR, Oliveira PF, Roman IO, Mansur SRE. (2019). Preformed particle gels with potential applicability for conformance control of oil reservoirs. *J ApplPolymSci*, — 137; — 48554
- Bai B., Zhou J., Yin M.A (2015). Comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for control. *Petroleum exploration and development*, — 42 (4): — 525–532.
- Gussenov I., Shakhvorostov A., Ayazbayeva A., Gizatullina N., Klivenko A., Kudaibergenov S. (2023). Preparation and Characterization of a Preformed Polyampholyte Particle Gel Composite for Conformance Control in Oil Recovery. *Polymers*, — 15(20): — 4095. — <https://doi.org/10.3390/polym15204095>
- Kang W., ShaoSh, Yang H, ChenCh, Hou X, Huang Z., Zhao H., Aidarova S., Gabdullin M. (2019). The effect of stepwise increasing of water injection rates on enhanced oil recovery after preformed particle gel treatment. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, — 182: — 106239. — <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106239>
- Liu Yu., Bai B., WangY. (2010). Applied technologies and prospects of conformance control treatments in China. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energiesnouvelles*, — 6(65): — 859–878. — <https://doi.org/10.2516/ogst/2009057>
- Mehrabianfar P., Malmir P., Soulgani B., Hashemi A. (2020). Study on the optimization of the performance of preformed particle gel (PPG) on the isolation of high permeable zone, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, — 195: — 1–13. — <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107530>
- Pereira Kaio, Pereira Kaique, Oliveira P.F., Mansur C.R.E. (2020). Behavior of partially hydrolyzed polyacrylamide/ polyethyleneimine reinforced with coal fly ash for preformed particle hydrogels. *J ApplPolymSci*, — 1:13.
- Qiu Yu., Wei M., Bai B. (2017). Descriptive statistical analysis for the PPG field applications in China: Screening guidelines, design considerations, and performances. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, — 153: — 1–11. — <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.03.030>
- Sth'efany Z.S., Cl'audia K.B., Aline I.A.R. Almeida, Laryssa E.B. Sena, Meiriane C.F.S. Lima, Felipe S. Medeiros, ViniciusCaliman, Glaura G. Silva, Marcelo M. Viana. (2022). Microwave-assisted synthesis of PAM preformed particle gels reinforced with carbon nanomaterials for conformance control in oil recovery. *Fuel*, — 330:125650. — <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125650>
- Sun L., Han Q., Li D., Zhang X., Pu W., Tang X., Zhang Y, Bai B. (2019). Water Plugging Performance of Preformed Particle Gel in Partially Filled Fractures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, — 58: — 6778–6784. — <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00128>
- Xua L., QiuaZh., Gong H., Zhu Ch., Sang Q., Li Ya., Dong M. (2019). Synergy of microbial

polysaccharides and branched-preformed particle gel on thickening and enhanced oil recovery. *Chemical Engineering Science*, — 208: — 1–11. — <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.056>

Yavari N., Azizian S. (2022). Mixed diffusion and relaxation kinetics model for hydrogels swelling. *Journal of Molecular Liquids*, — 363: —119861. — <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119861>

Yu L., Sang Q., Dong M. (2018). Enhanced oil recovery ability of branched preformed particle gel in heterogeneous reservoirs. *Oil Gas Sci. Technol. Rev. d'IFP Energies nouvelles*, — 65(73): — 1–14. — <https://doi.org/10.2516/ogst/2018062>

Suleimanov B., Veliyev E. Naghiyeva N. (2020). Preformed particle gels for enhanced oil recovery. *International Journal of Modern Physics*, — 2050260.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224–5286

Volume 4. Number 457 (2023), 92–102
<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.195>

УДК: 665.6/.7

МРТНИ: 61.51.15

© E.A. Zhakmanova^{1*}, G.Zh. Seytenova¹, R.M. Dyusova², 2023

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan;

²Toraigyrov University NCJSC, Pavlodar, Kazakhstan.

E-mail: Katerina_1998z@mail.ru

REVIEW OF THE CURRENT STATE OF APPLICATION OF MATHEMATICAL MODELING METHODS FOR THE PURPOSE OF OPTIMIZING REFINERIES IN KAZAKHSTAN AND ABROAD

Zhakmanova YE.A. — PhD student, N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan
<https://orcid.org/0000-0003-0545-5912>;

Seytenova G. Zh. — Candidate of Chemical Sciences, Professor, N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan
<https://orcid.org/0000-0001-6202-3951>;

Dyusova R.M. — Postdoctoral researcher, Toraigyrov University NCJSC, Pavlodar, Kazakhstan
<https://orcid.org/0000-0003-3083-5255>.

Annotation. Petroleum refining is an important sector of the economy of many countries and plays a significant role in supplying energy and fuel to various industrial sectors. The current challenges faced by the oil refining industry are primarily driven by product quality, market demands and environmental regulations. In the face of declining quality of raw materials and changes in their properties, the plant must produce higher quality products, paying special attention to more environmentally friendly ones. One of the solutions to these problems is the use of mathematical modeling methods in order to optimize and predict processes occurring at oil refineries. The promise of mathematical modeling in the petroleum industry is broad and important. This tool is becoming increasingly valuable and necessary for solving complex problems and optimizing processes in this industry. Mathematical modeling allows you to optimize the processes of production, refining and transportation of oil and petroleum products, which will lead to increased productivity and reduced costs, helps reduce the negative impact on the environment by optimizing processes and controlling greenhouse gas emissions and pollution. With the development of artificial intelligence and machine learning, mathematical models are becoming the basis for automation and control of production processes, which increases the reliability and safety of operations. This article highlights modern methods for optimizing oil refineries using the method of

mathematical modeling and their integration with methods of artificial intelligence and machine learning, and notes their application in the management of an oil refinery. Petroleum refining is an important sector of the economy of many countries and plays a significant role in supplying energy and fuel to various industrial sectors. The current challenges faced by the oil refining industry are primarily driven by product quality, market demands and environmental regulations. In the face of declining quality of raw materials and changes in their properties, the plant must produce higher quality products, paying special attention to more environmentally friendly ones. One of the solutions to these problems is the use of mathematical modeling methods in order to optimize and predict processes occurring at oil refineries. The promise of mathematical modeling in the petroleum industry is broad and important. This tool is becoming increasingly valuable and necessary for solving complex problems and optimizing processes in this industry. Mathematical modeling allows you to optimize the processes of production, refining and transportation of oil and petroleum products, which will lead to increased productivity and reduced costs, helps reduce the negative impact on the environment by optimizing processes and controlling greenhouse gas emissions and pollution. With the development of artificial intelligence and machine learning, mathematical models are becoming the basis for automation and control of production processes, which increases the reliability and safety of operations. This article highlights modern methods for optimizing oil refineries using the method of mathematical modeling and their integration with methods of artificial intelligence and machine learning, and notes their application in the management of an oil refinery.

Keywords: mathematical modeling, oil refining, optimization, resource efficiency, petrochemistry

© Е.А. Жакманова^{1*}, Г. Ж. Сейтенова¹, Р.М. Дюсова², 2023

¹Л.Н. Гумилев Атындағы Еуразия Ұлттық Университеті, Астана, Қазақстан;

²Торайғыров университеті КЕАҚ, Павлодар, Қазақстан.

E-mail: Katerina_1998z@mail.ru

ҚАЗАҚСТАНДАҒЫ ЖӘНЕ ШЕТЕЛДЕГІ МҰНАЙ ӨНДЕУ ЗАУЫТТАРЫН ОҢТАЙЛАНДЫРУ МАҚСАТЫНДА МАТЕМАТИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ ӘДІСТЕРІН ҚОЛДАНУДЫҢ АҒЫМДАҒЫ ЖАҒДАЙЫНА ШОЛУ

Аннотация. Мұнай өңдеу көптеген елдер экономикасының маңызды саласы болып табылады және әртүрлі өнеркәсіп салаларын энергиямен және отынмен қамтамасыз етуде маңызды рөл атқарады. Мұнай өңдеу өнеркәсібінің қазіргі кездегі қиындықтары ең алдымен өнім сапасымен, нарықтық талаптармен және қоршаған ортаны қорғау ережелерімен байланысты. Шикізат сапасының төмендеуі және олардың қасиеттерінің өзгеруі жағдайында зауыт экологиялық таза өнімге ерекше назар аудара отырып, жоғары сапалы өнім шығаруы керек. Бұл мәселелерді шешудің бірі мұнай өңдеу зауыттарында болып жатқан процестерді оңтайландыру және болжау мақсатында математикалық модельдеу әдістерін

қолдану болып табылады. Мұнай өнеркәсібінде математикалық модельдеудің уәдесі кең және маңызды. Бұл құрал күрделі мәселелерді шешу және осы саладағы процестерді оңтайландыру үшін барған сайын құнды және қажетті болып келеді. Математикалық модельдеу мұнай және мұнай өнімдерін өндіру, өңдеу және тасымалдау процестерін оңтайландыруға мүмкіндік береді, бұл өнімділікті арттыруға және шығындарды азайтуға әкеледі, процестерді оңтайландыру және парниктік газдар шығарындылары мен ластануын бақылау арқылы қоршаған ортаға теріс әсерді азайтуға көмектеседі. Жасанды интеллект пен машиналық оқытудың дамуымен математикалық модельдер өндірістік процестерді автоматтандыру мен басқарудың негізіне айналуға, бұл операциялардың сенімділігі мен қауіпсіздігін арттырады. Бұл мақалада математикалық модельдеу әдісін қолдана отырып, мұнай өңдеу зауыттарын оңтайландырудың заманауи әдістері және оларды жасанды интеллект және машиналық оқыту әдістерімен біріктіру қарастырылады және олардың мұнай өңдеу зауытын басқаруда қолданылуын атап өтеді.

Түйін сөздер: математикалық модельдеу, мұнай өңдеу, оңтайландыру, ресурс тиімділігі, мұнай химиясы

© Е.А. Жакманова^{1*}, Г.Ж. Сейтенова¹, Р.М. Дюсова², 2023

¹Евразийский Национальный Университет Им. Л. Гумилева, Казахстан, Астана;

²НАО Торайгыров Университет, Казахстан, Павлодар.

E-mail: Katerina_1998z@mail.ru

ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ЦЕЛЯХ ОПТИМИЗАЦИИ НПЗ В КАЗАХСТАНЕ И ЗА РУБЕЖОМ

Аннотация. Нефтепереработка является важной отраслью экономики многих стран и играет значительную роль в снабжении энергией и топливом различных секторов промышленности. Текущие проблемы, с которыми сталкиваются нефтеперерабатывающая промышленность в первую очередь обусловлены качеством продукции, требованиями рынка и экологическими нормами. В условиях снижения качества сырья и изменения его свойств завод должен производить более качественную продукцию, уделяя особое внимание более экологически чистой. Одним из решений данных проблем служит применение методов математического моделирования в целях оптимизации и прогнозирования процессов, протекающих на нефтеперерабатывающих заводах. Перспективы математического моделирования в нефтяной промышленности являются обширными и важными. Этот инструмент становится все более ценным и необходимым для решения сложных задач и оптимизации процессов в данной отрасли. Математическое моделирование позволяет оптимизировать процессы добычи, переработки и транспортировки нефти и нефтепродуктов, что приведет к увеличению производительности и снижению издержек, помогает снижать негативное воздействие на окружающую среду, оптимизируя процессы и

контролируя выбросы парниковых газов и загрязнение. С развитием искусственного интеллекта и машинного обучения математические модели становятся основой для автоматизации и управления производственными процессами, что повышает надежность и безопасность операций. В данной статье выделены современные методы оптимизации нефтеперерабатывающих производств при помощи метода математического моделирования и их интеграцию с методами искусственного интеллекта и машинного обучения, отмечено их применение в управлении нефтеперерабатывающего предприятия.

Ключевые слова: математическое моделирование, нефтепереработка, оптимизация, ресурсоэффективность, нефтехимия

Финансирование: *В рамках проекта Проект «Жас галым» AP19175752 «Научно-техническое обеспечение энергосбережения и ресурсоэффективности технологии приготовления высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов»*

Введение

Математическая модель — это абстрактное описание процессов, связанных с извлечением и переработкой нефти, с использованием математических уравнений и формул [1]. Фундаментальные основы моделирования процессов нефтепереработки включают в себя знания в области термодинамики, кинетики реакций, массопереноса, физической и коллоидной химии, механических и электрических свойств материалов и сенсорики. Также важно иметь понимание различных видов реакций: катализаторные, газообразные, жидкофазные и многие другие [2],[3]. Математическая модель может быть реализована в виде компьютерной программы, которая позволяет проводить численное моделирование процессов переработки нефти с различными параметрами. Это позволяет анализировать процесс на различных этапах, оптимизировать его и проводить виртуальные эксперименты, что существенно ускоряет и удешевляет разработку и оптимизацию технологических процессов в нефтепереработке [4]. Ниже представлены примеры применения методов математического моделирования в процессах переработки нефти [5],[6],[7]:

- Прогнозирование сырья и производственных процессов. Математические модели могут использоваться для прогнозирования поставок сырья (сырой нефти) и спроса на нефтепродукты (бензин, дизельное топливо и др.), что позволяет оптимизировать запасы и производственные планы.

- Оптимизация процессов. Моделирование различных процессов, может помочь оптимизировать температурные режимы, давления и другие параметры, чтобы достичь максимального выхода продукции с минимальными затратами энергии.

- Моделирование реакторов. В процессах каталитической переработки нефти используются реакторы. Математическое моделирование таких реакторов помогает оптимизировать условия реакции, выбрать подходящие катализаторы и улучшить выход продукции.

- Управление процессами. Математические модели используются для управления процессами нефтепереработки, позволяя регулировать параметры в реальном времени для обеспечения стабильной и высокоэффективной работы оборудования.

- Прогнозирование качества продукции. Моделирование может помочь предсказать качество и характеристики конечных продуктов на основе параметров сырья и условий производства.

- Оптимизация экологических показателей: Моделирование может использоваться для уменьшения негативного воздействия процессов нефтепереработки на окружающую среду, например, путем оптимизации выбросов в атмосферу или обработки отходов.

Материалы и методы

Существует множество методов математического моделирования для оптимизации различных процессов и систем.

Метод линейного программирования LP (Linear Programming) применяется в различных аспектах нефтепереработки для решения задач оптимизации, которые можно сформулировать как линейные. Он основывается на работе с линейными функциями и линейными ограничениями. Формулируется в виде задачи оптимизации, где необходимо найти такие значения переменных, которые максимизируют или минимизируют линейную целевую функцию при соблюдении линейных ограничений. Линейная целевая функция может быть выражена в виде линейной комбинации переменных, где коэффициенты являются коэффициентами при переменных, а сама функция определяет целевую величину, которую необходимо оптимизировать. Линейные ограничения задаются в виде линейных неравенств или уравнений, ограничивающих значения переменных [8]. Они могут быть связаны с ресурсами, требованиями или ограничениями, которые влияют на решение задачи оптимизации. Преимуществами метода являются его эффективность и применимость к широкому классу задач. Однако метод имеет и недостатки, такие как ограничение на линейность функции цели и ограничение на линейность ограничений [9]. Для решения задач оптимизации, используются различные программные пакеты и инструменты. Выбор конкретного инструмента зависит от сложности задачи оптимизации, доступности ресурсов и предпочтений в использовании программного обеспечения.

Метод смешанного-целочисленного линейного программирования MILP (Mixed-Integer Linear Programming) — метод, который широко используется в нефтепереработке и других отраслях. Данный метод позволяет учитывать, как линейные, так и целочисленные (целые числа) переменные в задаче оптимизации. Несмотря на множество преимуществ, метод MILP имеет некоторые ограничения и недостатки. MILP-задачи могут быть вычислительно сложными, особенно когда задача имеет большое количество переменных и ограничений. Нахождение оптимального решения может потребовать значительного времени и вычислительных ресурсов, особенно для больших задач [10].

Метод смешанного-целочисленного нелинейного программирования MINLP

(Mixed-Integer Nonlinear Programming) — это математический метод оптимизации, который сочетает в себе как непрерывные (нецелочисленные), так и целочисленные переменные и позволяет решать задачи оптимизации, в которых могут присутствовать как линейные, так и нелинейные функции. В нефтепереработке метод MINLP может быть использован для решения более сложных и точных задач оптимизации, которые учитывают нелинейные зависимости между переменными и имеют дискретные решения [11]. Использование метода MINLP требует более сложных и вычислительно ресурсоемких алгоритмов, чем линейное программирование (MILP) [12]. Для решения задач MINLP часто применяются специализированные программные пакеты и библиотеки, такие как BARON, Bonmin и другие, которые спроектированы для эффективного решения нелинейных и целочисленных задач оптимизации [13].

Trust-region метод (TRM) - является одним из самых важных численных методов оптимизации в решении проблем нелинейного программирования (MLNP). Метод базируется на определении региона вокруг лучшего решения, в котором квадратичная модель аппроксимирует целевую функцию. Trust-region методы надежны и устойчивы, могут быть применены к плохо обусловленным задачам и имеют очень хорошие свойства сходимости. Один из главных недостатков trust-region методов — это сложность выбора параметров, таких как размер начального радиуса trust region и критерии его увеличения или сокращения на каждой итерации. Неправильный выбор этих параметров может замедлить сходимость или привести к неудачному решению задачи оптимизации. Необходимо тщательно анализировать конкретную задачу оптимизации и ее характеристики, чтобы определить, подходят ли trust-region методы для данной задачи, и какие могут возникнуть ограничения и сложности в процессе оптимизации [14].

Генетические алгоритмы (Genetic Algorithms) генетические алгоритмы вдохновлены процессами естественного отбора и эволюции. Они применяются для поиска оптимальных решений в пространствах параметров, которые могут быть сложными и многомерными. Генетические алгоритмы могут оптимизировать функции, которые не являются дифференцируемыми, что делает их полезными для задач, связанных с дискретными переменными [15]. Генетические алгоритмы предлагают мощный инструмент для оптимизации производственных процессов, особенно в случаях, когда пространство поиска решений большое и сложное. Недостатком генетических алгоритмов является их вычислительная сложность. Генетические алгоритмы требуют большого количества вычислительных ресурсов, особенно при работе с большими популяциями и сложными задачами [16].

Random Forest (случайный лес) — это алгоритм машинного обучения, основанный на композиции «деревьев» решений. Он использует метод ансамбля, позволяющий комбинировать результаты нескольких алгоритмов для достижения более точных результатов. В методе Random Forest строится большое количество решений, каждое из которых обучается на подмножестве обучающих данных, выбранном случайным образом. Для каждого узла в дереве выбирается

случайный поднабор признаков, по которым будет проводиться разделение. Затем каждое дерево создает решение, и окончательное решение получается путем усреднения всех [17]. Главным преимуществом данного метода является возможность обрабатывать большое количество признаков без предварительного их отбора. Недостатком же является возможное возникновение корреляции между решениями, что может снижать эффективность модели [18].

Результаты

В последнее время использование фундаментальных основ математического моделирования для оптимизации процессов нефтепереработки на предприятиях Казахстана и стран СНГ широко заинтересовало исследователей. Выбор конкретного метода зависит от характера задачи оптимизации, доступных данных и вычислительных ресурсов. В некоторых случаях может потребоваться комбинировать несколько методов или применять многокритериальную оптимизацию для учета нескольких целей одновременно.

Например, в ряде работ были предложены кинетические математические модели, которые учитывают физико-химические закономерности процессов каталитического крекинга, дезактивацию катализатора и свойства сырья в конкретном групповом и структурно-групповом составе нефти. В работе [19] модель позволяет подобрать подходящее сырье для исследуемого катализатора. В будущем применение модели позволит прогнозировать оптимальные технологические условия при вовлечении в переработку различных видов сырья. Что особенно актуально в условиях интенсификации нефтепереработки. Прогнозные расчеты позволили увеличить выход основных продуктов, а именно бензиновой фракции и газов крекинга. В другой работе, [19] разработанная модель каталитического крекинга, позволяет прогнозировать изменение скорости реакции по коксу на каждом шаге расчета и дает количественную оценку влияния каждого обсуждаемого параметра на степень дезактивации катализатора. Полученные результаты дополнительно облегчают оптимизацию состава сырья и теплового баланса процесса, в целях увеличения желаемых конечных продуктов и сохранения ресурсов катализатора.

В центре внимания данного исследования [20] представлено моделирование гидродинамики химического реактора так как, химические превращения, происходящие внутри реактора, часто игнорируются. Модель построена на базе программного обеспечения ANSYS Fluent. Полученные данные могут служить руководством для пересмотра и оптимизации промышленного агрегата.

Отечественные авторы [21], разработали универсальные моделирующие программы в целях повышения ресурсоэффективности установки каталитического крекинга, риформинга и изомеризации, выхода продуктов с установки, группового состава и октанового числа бензина, а также определения оптимального режима работы реактора. В результате, математическая модель процесса каталитического риформинга позволила решить большой спектр задач: от анализа данных, для текущей переработки сырья до прогнозирования энергоэффективной работы всей установки в целом.

Ранее нами [22] за счет моделирования процессов производства бензинов расчетов по оптимизации установок каталитического риформинга и изомеризации было установлено влияние состава перерабатываемого сырья на получаемые продукты. Так же установлена зависимость технологических параметров процессов переработки на состав продуктов каталитического риформинга и изомеризации легких бензиновых фракции. Физико-химическая модель процесса позволила определять оптимальные технологические условия и углеводородный состав перерабатываемого сырья что обеспечило повышение эффективности за счет сбалансированности кислотной и металлической активности катализатора. Позднее осветили проблему производства сжиженного нефтяного газа [23] предложили общий подход математического программирования MILP, который рассматривает рабочие условия (температуру, давление) технологических установок, но не каждую из них как отдельную переменную, а как комбинацию рабочих условий, которые могут быть выбраны или нет. Особенностью данной модели является учет неопределенности уровня примесей во входном сырье. Эти значения могут быть неизвестны, например, из-за отсутствия датчиков. Модель устраняет эту неопределенность, формулируя соответствующие ограничения как случайные ограничения, что также позволяет обрабатывать естественную изменчивость.

Работа [24] представляет собой использование альтернативного метода под названием Random Forest (RF) для моделирования процессов жидкого крекинга, включающую адаптивный генетический алгоритм (AIGA) в качестве стратегии выбора переменных. В этом исследовании предлагается подход к моделированию на основе машинного обучения, который объединяет стратегию интеллектуального выбора переменных для моделирования процессов. Предложенный гибридный подход к моделированию был применен к конкретному случаю, взятому на нефтеперерабатывающем заводе на северо-западе Китая. Модель применяется для прогнозирования выхода конечного продукта. дизельное топливо, бензин и т.д. Хотя предложенный гибридный подход компетентен в выборе подходящих характеристик процесса и прогнозировании продукта, он все еще ряд недостатков. Во-первых, модель можно постоянно обновлять, чтобы реализовать самообучение модели. Кроме того, вычислительная эффективность модели требует дополнительной оптимизации. Позднее, [25] авторами был предложен новый подход оптимизации в режиме реального времени для действующего нефтеперерабатывающего завода. В целях уменьшения вычислительной нагрузки была реализована стратегию оптимизации TRF. Драйвер TRF написан на Python и интегрируется с моделью Aspen-EO RECAP и оптимизатором Aspen RTO. Однако, данная модель еще не тестировался в режиме реального времени и требует дополнительны х исследований с целью ее полной автоматизации.

Прогноз качества нефти так же крайне важен для правильного планирования и оптимизации процессов переработки, в результате авторы [26] предложили новый подход к решению проблемы планирования производства на НПЗ в условиях неопределенности качества сырой нефти. В этой работе используется модель

для определения оптимального выбора сырой нефти с помощью двухэтапного стохастического программирования. Неопределенность свойств качества сырой нефти определяется через неопределенность кривых температур кипения (ТВР) которые описываются неопределенными параметрами бета-функций. Это позволяет определить наилучший подбор сырой нефти, за короткий промежуток времени. Методология обеспечивает оптимальный подбор сырой нефти. Это первое исследование, в котором учитываются неопределенности кривых ТВР сырой нефти для стохастической оптимизации всего нефтеперерабатывающего завода и подбора сырой нефти.

Модель молекулярного уровня для процесса каталитического крекинга [27] была создана для исследования влияния расширенного реактора на распределение продукта с использованием программного обеспечения MATLAB была создана реакционная сеть, состоящая из 118 272 реакций. Модель показала, что реактор может усилить реакции переноса водорода и изомеризации с молекулярного уровня, чтобы снизить содержание олефинов и увеличить содержание парафинов в бензине. Модель может быть использована для описания распределения продуктов на молекулярном уровне от входа в реактор до выхода.

Обсуждение

Нами было исследовано несколько методологий с различными переменными, структурой и целями. Однако, применение методов математического моделирования в Казахстане и странах СНГ ограничено и представлено скудно. Это может быть вызвано различными факторами такими как: финансовые ограничения, недостаток квалифицированных специалистов, отсутствие доступа к программным средствам, сложность и неопределенность протекаемых процессов. Так же большинство моделей имеют под собой исключительно теоритическую значимость. Следовательно, необходимо либо пересмотреть структуру модели, либо разработать схему адаптации. Ввиду этого определенным направлениям следует уделить дополнительное внимание для устранения этих пробелов. В дальнейшем нами будет изучен потенциал гибридных и комплексных методов для увеличения возможностей экстраполяции и обобщения данных. Еще одна область, требующая дальнейшей работы, — это разработка моделей на основе нейронных сетей и искусственного интелкта. поскольку применение искусственного интеллекта создаст огромные возможности для использования машинного обучения в качестве мощного инструмента прогнозирования и эффективного решения очень сложных химических процессов, а также достижения оптимизации в реальном времени.

Заключение

За последние 5 лет представлено огромное количество исследований, касающихся применению различных методов математического моделирования в целях оптимизации нефтеперерабатывающего производства. Потенциальные преимущества оптимизации и контроля в реальном времени на основе математических моделей еще полноценно не отражены в работах отечественных исследователей. Исследование и применение методов математического

моделирования в нефтепереработке будет способствовать улучшению эффективности процессов, снижению затрат, повышению качества продукции и сокращению воздействия на окружающую среду, что делает его важным инструментом для развития в этой отрасли. Использование математического моделирования в нефтяной промышленности будет продолжать развиваться и играть важную роль в обеспечении эффективности, устойчивости и конкурентоспособности этой отрасли.

REFERENCES

- Максимова Н.Н. (2019). Математическое моделирование. Учебно-методическое пособие. — 88 p.
- Andersson B., Andersson R., Rasmuson A., Olsson L. (2014). *Mathematical Modeling in Chemical Engineering* New York: Cambridge University Press, —183 p.
- Hattikudur, Umesh & Nagarkatte, Umesh. (1996). *Mathematical Modeling in Chemical Engineering*. — UMAP. 17.
- Шемелова О. В. (2018). Математическое моделирование в процессах химической технологии Бюллетень науки и практики.
- Г.Р. Бурумбаева, Г.Ж. Сейтенова (2019). Каталитикалық крекинг процесінің математикалық моделін қолданыстағы қондырғыға бейімдеу Научный журнал «Вестник Евразийского национального университета имени Л.Н.Гумилева», серия химии, география и экология. – Астана: изд-во ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. — №4 (129). — С. 59–63.
- Г.Ж. Сейтенова, Э.Д. Иванчина, В.А. Чузлов (2019). Катализатордың қышқылды және металдық белсенділігінің теңгерімділігі жағдайында каталитикалық риформинг қондырғысы жұмысының мониторингісі Научный журнал «Вестник Евразийского национального университета имени Л.Н.Гумилева», серия технические науки и технологии. – Астана: изд-во ЕНУ им. Л.Н.Гумилева — №1. — (126) — Pp. 28–31.
- Symonov Denys (2020). *USAGE OF MATHEMATICAL MODELING ON THE INDUSTRIAL ENTERPRISES*. — <https://doi.org/10.36074/09.10.2020.v3.02>.
- Иваницкий А.В., Гребенник О.Г. (2018). МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЗАДАЧ ЛИНЕЙНОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ // Теория и практика современной науки. — №1 (31)
- Ammar E. & Emsimir A. (2020). A mathematical model for solving integer linear programming problems. *African Journal of Mathematics and Computer Science Research*. — 13. — 39–50. — <https://doi.org/10.5897/AJMCSR2019.0804>
- Christodoulos A. Floudas, Xiaoxia Lin (2005). Mixed Integer Linear Programming in Process Scheduling: Modeling, Algorithms, and Applications. *Annals of Operations Research* — 139, — 131–162.
- L. Liberti (2009). Reformulations in Mathematical Programming: Definitions and Systematics. *RAIRO-OR*, — 43(1): — 55–86.
- C. Audet, P. Hansen, B. Jaumard, and G. Savard (1997). Links between linear bilevel and mixed 0–1 programming problems. *Journal of Optimization Theory and Applications*, — 93(2): — 273–300.
- Fernandes, Florbela & Costa, M. Fernanda & Fernandes, Edite. (2009). Overview on Mixed Integer Nonlinear Programming Problems. *AIP Conference Proceedings*. — 1168. — 10.1063/1.3241342.
- Shujun Li, Zhenhai Liu (2004). A new trust region filter algorithm, *Applied Mathematics and Computation*. — V.204. — Pp. 485–489, — <https://doi.org/10.1016/j.amc.2008.07.007>.
- Sivanandam S.N. & Deepa S.N. (2008). *Introduction to genetic algorithms*. Springer Science & Business Media.
- Eiben A.E. & Smith J.E. (2015). *Introduction to evolutionary computing*. Springer.
- Probst P., Boulesteix A.L. & Bischl B. (2019). Tunability: Importance of hyperparameters of machine learning algorithms. *Journal of Machine Learning Research*, — 20(25), — 1–32.
- Montagna S., Serpico S.B. & Rizzo R. (2019). Random Forests for Classification in Remote Sensing: A Review. *IEEE Geoscience and Remote Sensing Magazine*, — 7(1), — 71–84.
- Nazarova G.Y., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Mezhdova, M.Y. (2022). *A Model of Catalytic Cracking*:

Catalyst Deactivation Induced by Feedstock and Process Variables. — *Catalysts* 12, — 98. — <https://doi.org/10.3390/catal12010098>

Nazarova G.Y., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Vosmerikov A.V., Vosmerikova L.N., Antonov A.V. (2021). A Model of Catalytic Cracking: Product Distribution and Catalyst Deactivation Depending on Saturates, Aromatics and Resins Content in Feed. *Catalysts* 11, — 701. — <https://doi.org/10.3390/catal11060701>

Vorobev, A., Antonov, A., Nazarova, G., Ivashkina, E., Ivanchina, E., Chuzlov, V. and Kaliyev, T. (2022). Development of a Two-Fluid Hydrodynamic Model for a Riser Reactor. *Chem. Eng. Technol.*, — 45: — 709–716. — <https://doi.org/10.1002/ceat.202100596>

Г.Ж. Сейтенова, Р.М. Дюсова, Г.Р. Бурумбаева (2023). Математическое моделирование процессов нефтепереработки как метод ресурсосбережения и энергоэффективности Научно-технический журнал «Нефть и газ» — 1 (133). — Рр. 144–154

Р.М. Дюсова, Г.Ж. Сейтенова, В.А. Чузлов, Э.Д. Иванчина (2019). Прогнозирование работы установки риформинга на Павлодарском НПЗ Международной междисциплинарный симпозиум "Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций", Томск: Национальный исследовательский Томский государственный университет. — Р. 768.

Pavlos Eirinakis, Gregory Koronakos (2022). A mathematical programming approach for optimizing on-specs production for industrial processes under input uncertainty, *IFAC-PapersOnLine*. — Volume 55. — Issue 10. — Pp. 2822–2827. — ISSN 2405–8963. — <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2022.10.158>.

Chen Chen & Zhou Li & Ji Xu & He Ge & Dai Yiyang & Dang Yagu. (2020). An adaptive modeling strategy integrating feature selection and random forest for fluid catalytic cracking processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01409>.

Xinhe Chen, Kai Wu, Andrew Bai, Cornelius M. Masuku, Jacques Niederberger, Fábio S. Liporace, Lorenz T. Biegler (2022). Real-time refinery optimization with reduced-order fluidized catalytic cracker model and surrogate-based trust region filter method, *Computers & Chemical Engineering*. — ISSN 0098–1354, — <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107455>

Li, Fupei & Qian, Feng & Du, Wenli & Yang, Minglei & Long, Jian & Mahalec, Vladimir. (2021). Refinery production planning optimization under crude oil quality uncertainty. *Computers & Chemical Engineering*. — 151. — 107361. — <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107361>.

Xinglong Qin, Jichang Liu, Cheng Wang, Lei Ye, Biao Xing, Wenxin Yu, Jinqian Xie, Hangzhou Wang, Ye Ji, Diannan Lu (2021). Molecular level analysis on performance of diameter expanding reactor to improve gasoline quality in FCC process, *Fuel*, — Volume 290. — 119978. — ISSN 0016–2361, — <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119978>.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 4, Number 457 (2023), 103–115

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.196>

ӨОК 665.71

© **M. Zhumabek¹, K. Kassymkhan¹, R.O. Sarsenova^{1,2*}, Zh. Tynybek²,
S.A. Tungatarova, Z.T. Zheksenbaeva^{1,2}, 2023**

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

²«Abai Kazakh National Pedagogical University», Almaty, Kazakhstan.
E-mail: rabinur@mail.ru

INVESTIGATION OF CATALYSTS OF THE CATALYTIC PROCESSING OF NATURAL GAS METHANE INTO SYNTHESIS GAS VIA TEMPERATURE-PROGRAMMED DESORPTION

Zhumabek M. — PhD. D.V. Sokolsky" at. Senior Researcher, Laboratory of oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan
E-mail: manapkhan86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2026-0577>;

Tungatarova S.A. — Chief Researcher, Doctor of Chemical Sciences, Laboratory of oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” Almaty, Kazakhstan
E-mail: tungatarova58@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6005-747X>;

Kasymkan K. — D.V. Sokolsky. JSC" Institute of fuel, catalysis and electrochemistry". researcher of the laboratory of oxidative catalysis. Almaty, Kazakhstan
E-mail: kaysar_007@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5563-0462>

Tynybek Zh. — master's student of Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan
E-mail: Zhaydar.tynybek@mail.ru;

Sarsenova R.O. — D.V. Sokolsky. JSC" Institute of fuel, catalysis and electrochemistry". researcher of the oxide catalysis laboratory, PhD student of the Abai Kazakh National Pedagogical University; Almaty, Kazakhstan
E-mail: rabinur@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5669-8178>

Zheksenbayeva Z.T. — Leading Researcher, Candidate of Chemical Sciences, Laboratory of oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan
E-mail: Zheksenbaeva07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8227-5710>.

Abstract. In this article, the catalysts prepared by solution combustion and impregnation methods are studied by temperature- programmed oxygen desorption (TPD). The interaction of oxygen with catalysts by the TPD method was considered, where oxygen was adsorbed on Co-Mg-Al-Mn catalysts, which include elements with different ratios and concentrations at 300 °C. According to the TPD data obtained, 2 types of adsorbed oxygen were determined, differing in the strength of their bond after the interaction of the catalyst 20 % Co – 5 % Mg – 20 % Al – 5 % Mn/50% urea with O₂. Physically adsorbed O₂ (Edes = 28.1 kJ/mol) can be attributed to the first form,

while strongly bound oxygen ($E_{des} = 59.6$ kJ/mol) to the second. For the 20 % Co – 5 % Mg – 20 % Al – 5 % Mn/50 % urea catalyst obtained after the experiment, 2 peaks were identified: in the low temperature region 400–675 °C, T_{1max} for weakly bound oxygen was 550 °C, and in the high temperature region 650–900 °C T_{2max} for strongly bound oxygen was 772 °C. Thus, it was determined that Co-Al-Mg-Mn catalysts have two oxygen adsorbed centers, which can play an important role in the reactions of oxidation processes, using the TPD oxygen method. In partial oxidation reactions, the strongly bound form of oxygen (the peak in the high-temperature region) is capable of reacting. The state of oxygen on the surface of the Ni-Al-Mg catalysts was studied by changing the water concentration (from 15 ml to 100 ml) after oxygen adsorption at 300 °C according to the oxygen method of the TPD. For 10 % Ni + 35 % Al + 5 % Mg/50 % urea + 50 ml H₂O catalysts, a significant increase in weakly bound oxygen in the low temperature region and strongly bound oxygen in the high temperature region was observed.

Keywords: methane; synthesis gas; catalyst; thermoprogrammed desorption

© М. Жумабек¹, К. Касымхан¹, Р.О. Сарсенова^{1,2*}, Ж. Тыныбек²,
С.А. Тунгатарова¹, З.Т. Жексенбаева^{1,2}, 2023

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

²«Абай атындағы Қазақ Ұлттық педагогикалық университеті», Алматы, Қазақстан.
E-mail: rabinur@mail.ru

ТАБИҒИ ГАЗ МЕТАНЫН СИНТЕЗ-ГАЗҒА КАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАЙТА ӨНДЕУ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫН ТЕРМОБАҒДАРЛАМАЛАНҒАН ДЕСОРБЦИЯ ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ

Жұмабек М. — Ph.D. Д.В. Сокольский" ат. "Жанармай, катализ және электрохимия институты" АҚ тотығу катализ зертханасының аға ғылыми қызметкері. Алматы, Қазақстан

E-mail: manapkhan_86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2026-0577>;

Тунгатарова С.А. — химия ғылымдарының докторы, профессор, Д.В. Сокольский ат. "Жанармай, катализ және электрохимия институты" АҚ тотығу катализі зертханасының меңгерушісі. Алматы, Қазақстан

E-mail: tungatarova58@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6005-747X>;

Қасымқан К. — Д.В. Сокольский ат. «Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ тотығу катализ зертханасының ғылыми қызметкері. Алматы, Қазақстан

E-mail: : kaysar_007@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5563-0462>;

Тыныбек Ж. — Абай атындағы Қазақ Ұлттық педагогикалық университетінің магистранты, Алматы, Қазақстан

E-mail: Zhaydar.tynybek@mail.ru;

Сарсенова Р.О. — Д.В. Сокольский ат. «Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ тотығу катализ зертханасының ғылыми қызметкері, Абай атындағы Қазақ Ұлттық педагогикалық университетінің PhD докторанты; Алматы, Қазақстан

E-mail: rabinur@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5669-8178>;

Жексенбаева З.Т. — химия ғылымының кандидаты; Д.В. Сокольский ат. «Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ тотығу катализ зертханасының жетекші ғылыми қызметкері; Алматы, Қазақстан

E-mail: Zheksenbaeva07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8227-5710>.

Аннотация. Берілген мақалада катализаторлар ерітіндіде жану әдісімен және тасымалдағыштарға сіндіру әдісімен дайындалған катализаторлар оттегінің термобағдарламаланған десорбциялану әдісімен (ТБД) зерттелді. 300°C-та құрамындағы элементтердің қатынасы мен концентрациясы әр түрлі Co- Mg - Al -Mn катализаторлары оттегімен адсорбцияланғаннан кейін ТБД әдісімен оттегінің катализаторлармен әрекеттесуі қарастырылды. Алынған ТБД мәліметтері бойынша 20 % Co – 5 % Mg – 20 % Al – 5 % Mn/50% карбамид катализаторы O₂ - мен өзара әрекеттескеннен кейін байланысының беріктігімен ерекшеленетін адсорбцияланған оттегінің 2 түрі анықталды. Бірінші формаға физикалық адсорбцияланған O₂-ні (Едес = 28,1 кДж/моль), ал екіншісіне тығыз байланысқан оттегіні (Едес = 59,6 кДж/моль) жатқызуға болады. Тәжірибеден кейінгі алынған 20 % Co – 5 % Mg – 20 % Al – 5 % Mn/50% карбамид катализаторы үшін 2 шың анықталды: төмен температура аймағында 400–675 °С аралығында әлсіз байланысқан оттегі үшін T¹макс. = 550 °С, ал жоғары температура аймағында 650–900 °С тығыз байланысқан оттегі үшін T²макс. = 772°C екендігі анықталды. Сонымен, ТБД оттегі әдісімен Co-Al-Mg-Mn катализаторларында тотығу үрдістерінің реакцияларында маңызды рөл атқара алатын оттегінің адсорбцияланатын екі орталығы бар екендігі анықталды. Парциалды тотығу реакцияларында оттегінің берік байланысқан түрі (жоғары температуралы аймақтағы шың) реакцияға түсуге қабілетті болып табылады. Оттегінің ТБД әдісі бойынша 300°C температурада оттегінің адсорбциясынан кейін судың концентрациясын өзгерту (15 мл-ден 100 мл-ге дейін) арқылы Ni-Al-Mg катализаторларының бетіндегі оттегінің күйі зерттелді. 10 % Ni + 35 % Al + 5 % Mg/50 % карбамид + 50 мл H₂O катализаторлары үшін төмен температуралы аймақта әлсіз байланысқан оттегінің және жоғары температура аймақта берік байланысқан оттегінің айтарлықтай өсуі байқалды.

Түйін сөздер: метан; синтез-газ; катализатор; термобағдарламаланған десорбция

© М. Жумабек¹, К. Касымхан¹, Р.О. Сарсенова^{1,2*}, Ж. Тыныбек²,
С.А. Тунгатарова¹, З.Т. Жексенбаева^{1,2}, 2023

¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии» им. Д.В. Сокольского
Алматы, Казакстан;

²«Казахский Национальный педагогический университет имени Абая»,
Алматы, Казакстан.

E-mail: rabinur@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ - ГАЗ МЕТОДОМ ТЕРМОПРОГРАММИРОВАННОЙ ДЕСОРБЦИИ

Жумабек М. — Ph.D. старший научный сотрудник, лаборатории окислительного катализа АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». Алматы, Казакстан
E-mail: manarkhan_86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2026-0577>;

Тунгатарова С.А. — главный научный сотрудник, доктор химических наук, заведующий

лабораторий окислительного катализа АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» Алматы, Казахстан

E-mail: tungatarova58@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6005-747X>;

Касымхан Ж. — научный сотрудник лаборатории окислительного катализа АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». Алматы, Казахстан

E-mail: kaysar_007@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5563-0462>;

Тыныбек Ж. — магистрант Казахского национального педагогического университета имени Абая, Алматы, Казахстан

E-mail: Zhaydar.tynybek@mail.ru;

Сарсенова Р.О. — научный сотрудник, лаборатории окислительного катализа АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». Алматы, Казахстан. PhD докторант Казахского национального педагогического университета имени Абая; Алматы, Казахстан

E-mail: rabinur@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5669-8178>;

Жексенбаева З.Т. — ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук, лаборатории окислительного катализа АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

E-mail: Zheksenbaeva07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8227-5710>.

Аннотация. В данной статье исследованы катализаторы приготовленные методом горения в растворе и пропитки на воздухе. Данные катализаторы исследовались методом термопрограммированной десорбции кислорода (ТПД). При 300 °С исследовалось взаимодействие кислорода с катализаторами с различными соотношениями и концентрациями содержащихся в составе Co-Mg - Al - Mn элементов методом ТПД. Из полученных данных ТПД 20 % Co – 5 % Mg – 20 % Al – 5 % Mn/50% карбамид катализатора после взаимодействия с O₂ выявлены 2 вида адсорбированного кислорода, отличающиеся прочностью связи. К первой форме можно отнести физически адсорбированный O₂ (Едес= 28,1 кДж/моль), а ко второй-плотно связанный кислород (Едес = 59,6 кДж/моль). Для катализатора состава 20 % Co – 5 % Mg – 20 % Al – 5 % Mn/50 % карбамид полученного после эксперимента были определены 2 пика: для слабо связанного кислорода в диапазоне 400–675 °С в зоне низких температур T_{макс}¹ = 550 °С, а в зоне высоких температур 650–900 °С с T_{макс}² = 772 °С для плотно связанного кислорода. Методом ТПД установлено, что катализаторы Co-Al-Mg-Mn имеют два центра адсорбции кислорода, которые могут играть важную роль в окислительных реакциях. В реакциях парциального окисления прочно связанная форма кислорода (пик в высокотемпературной зоне) способна вступать в реакцию. Исследовано состояние кислорода на поверхности катализаторов Ni-Al-Mg путем изменения концентрации воды (от 15 мл до 100 мл) после адсорбции кислорода при температуре 300 °С методом ТПД кислорода. Для катализаторов 10 % Ni + 35 % Al + 5 % Mg/50 % карбамид + 50 мл H₂O наблюдалось значительное увеличение слабо связанного кислорода в низкотемпературной зоне и прочно связанного кислорода в высокотемпературной зоне.

Ключевые слова: метан; синтез-газ; катализатор; термопрограммированная десорбция

Кіріспе

Әлемдегі халық санының өсуімен қатар экономиканың да қарқынды дамуы жаһандық энергияны тұтынуға деген қажеттіліктің артуына әкелуде (Fouquet, 2016). Қазіргі уақытта жыл сайын өндірілетін негізгі энергияның ~ 80% өндіру үшін қазба отындарының барлық түрлері (мысалы, мұнай, көмір және табиғи газ) қолданылады (Davidson және т.б., 2019). Қазба отындарын тотықтыру арқылы өндірілетін энергияны тұтыну кезінде көмірқышқыл газының едәуір мөлшері түзіледі, ал бұл өз кезегінде жаһандық жылыну мен климаттың өзгеруі сияқты экологиялық мәселелердің туындауына әкеледі (Allen және т.б., 2009; Matthews және т.б., 2009). Экологиялық қауіпсіз, балама және тиімділігі жоғары энергия жүйелерін зерттеу мемлекеттік саясаттың бір бөлігіне, соның ішінде өнеркәсіптік және ғылыми зерттеулердің басты тақырыбына айналды (Nakawati және т.б., 2017).

Табиғи газ өзінің орасан зор қорлары мен барлау технологияларының жылдам дамуының арқасында келешекте мұнайға балама көзі ретінде қолданылатын болады (Lu, 2015). Қазіргі уақытта метанды кәдеге жарату арқылы бағалы өнімдерді алу бағытындағы үрдістер қарқынды дамуда. Бүгінгі таңда табиғи газдың әлемдік қорының үздіксіз өсу тенденциясы байқалады және әлем бойынша жалпы қоры шамамен 198,8 трлн текше метрге бағаланады (Statistical Review of World Energy, 2020). Осыған байланысты әлемнің көптеген ғылыми-зерттеу ұйымдары химия және мұнайхимия өнеркәсібіндегі негізгі өнім болып табылатын табиғи газды синтез-газға түрлендіруде белсенділігі жоғары және селективті катализдік жүйелерді жасауға қызығушылық танытуда. Соңғы онжылдықтың көлемінде тақтатас газын өндірудің артуы метанды құнды химиялық заттарға немесе сұйық отынға айналдыруға деген қызығушылықтың қайта жандануына себеп болды. Метанды катализдік өңдеу арқылы сұйық отын мен химиялық заттарды өндіруде қолдануға болатын аралық өнім ретіндегі синтез-газды алу метанды кәдеге жаратудың маңызды жолдарының бірі болып табылады. Сутегі мен көміртегі монооксидінің қоспасы (H_2 және CO) болып табылатын синтез-газ спирттер, пластмассалар және ұзын тізбекті көмірсутектер сияқты көміртек негізіндегі әртүрлі отын мен химиялық заттарды синтездеуде химиялық компонент ретінде қолданылады (Koo және т.б., 2018). Басқа отын көздерімен салыстырғанда табиғи газ сутек өндірісінде қолданылатын бастапқы ең арзан шикізат түрлерінің бірі болып табылады (Ghareghashi және т.б., 2017).

Тәжірибелік бөлім. Жүргізілген зерттеулер барысында катализаторлар тасымалдағышқа отырғызу және ерітіндіде жану әдістерімен дайындалды (Tungatarova және т.б., 2019; Zhumabek және т.б., 2021; Tungatarova және т.б., 2019).

Катализаторлар ерітіндіде жану әдісімен (шетелдік журналдарда solution combustionsynthesis (SCS) деген атпен белгілі) дайындалды. Дайындалған үлгілердің құрамында әр түрлі мөлшерде металл нитраттары бар катализаторлардың сериясы дайындалды. Бұл тұздар алдын-ала ұнтақталып, содан кейін фарфор ыдысында араластырылды. Араластырылған тұздың қоспасына 80 °С-қа дейін қыздырылған

10 мл дистилденген суды біртіндеп қостық. Бастапқы 10 мл дистилденген су қосылған тұздардың қоспасы толығымен ерігенше бірнеше минут бойы ауада араластырылды.

Катализаторды синтездеу үшін муфель пеші алдын-ала қажетті температураға дейін (біздің жағдайда 500 °С) қыздырылды. Дайындалған ерітіндінің қоспасы фарфор ыдысынан 250 мл ыстыққа төзімді шыны стаканға құйылды және қыздырылған муфель пешінің ішіне енгізілді, синтез кезінде температураның өзгеруін бақылау үшін термопаралар орнатылды. Жану барысында пештегі қоспа стаканның қабырғаларымен көтеріледі. Содан кейін стакан ауада салқындатылып, дайын болған катализатор арнайы жабылатын шыны ыдыстарға салынды.

Катализаторларды тасымалдағыштарға сіндіру әдісімен дайындау үшін металдардың азот қышқылды тұздарының ерітінділері, ал тасымалдағыш ретінде әртүрлі табиғи және синтетикалық тасымалдағыштар қолданылды. Тасымалдағыштар алдын-ала 300 °С температурада 2 сағат бойы кептіріліп, содан кейін олардың ылғал сыйымдылығы анықталды.

Термобағдарламаланған десорбция әдісі алдын-ала зонд молекулаларының адсорбциясы жүзеге асырылған қатты заттардың бетіндегі әртүрлі сипаттағы қышқылды-негізді орталықтарды сандық сипаттауға мүмкіндік береді. Оттегінің термодесорбциясы термиялық бағдарламаланған тотығуға қарама-қарсы процеске негізделген, бұл әдіспен белсенді беттің тотығу-тотықсыздану қасиеттері сипатталады. Әртүрлі өнімдердің адсорбцияланған молекулаларының конверсиясының термодесорбциясы катализаторлардың әсер ету механизмдерін зерттеу үшін қолданылды.

ТБД модельінде, оның ішінде сандық есептеулер жүргізгенде, әр хемосорбцияланған зонд молекуласының бетінде бір қышқылды-негізді орталық орналасады деген болжамға негізделген. Осындай орталықтанған беттегі X(бет) зонд молекулаларының десорбциясын Y(g) жалпы түрде (1) теңдеумен өрнектеуге болады:

$$X-Y_{(бет)} = X_{(бет)} + Y_{(г)} \quad (1)$$

Десорбциялану мүмкіндігінің термодинамикалық өлшемі - Гиббс энергиясының теріс шамасы болып табылады:

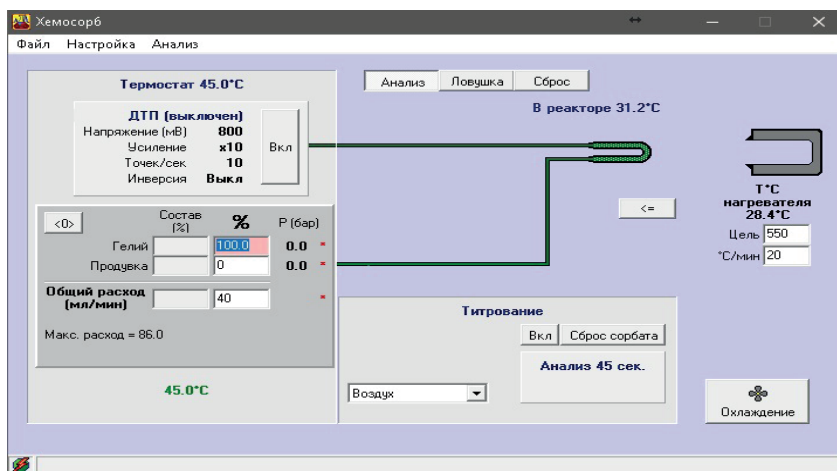
$$\Delta_{дес}G = \Delta_{дес}H_0 - T \times \{\Delta_{дес}S_0 - R \cdot \ln pY\} < 0 \quad (2)$$

Адсорбциялану сатысында үрлегеннен кейін және ТБД басталғанға дейін жүйедегі қалдық қысым Y(г) физикалық адсорбцияланған молекулалардың десорбциясымен байланысты, ол үшін термиялық белсендіру жүргізу қажет емес, ал қыздыру барысында – хемосорбцияланған зонд молекулаларының десорбциясы кезінде қажет болады.

Термобағдарламаланған десорбциялану әдісімен негізінен атмосферада сутегі тотықсыздандырылғаннан кейін изотермиялық жағдайда реакциялық

газбен (аммиак, көміртегі оксиді және басқа да газдармен) қаныққан алдын ала дайындалған үлгілер зерттеледі. Қанықтыру үрдісі таза реакциялық газды да, инертті сұйылтылған реакциялық газды да қолдана отырып жүргізілуі мүмкін. Белгілі бір уақыт ішінде қаныққаннан кейін үлгіні инертті газбен, әдетте гелиймен үрлеп, алдын ала белгіленген қыздыру жылдамдығымен қыздырады. Үлгінің бетінде десорбцияланатын газ жылуөткізгіштік бойынша детектормен тіркеліп отырады.

ТБД қондырғысының негізгі бөліктері пешке орналастырылған құбырлы реактор және катарометрден тұрады. Үлгілерді зерттеу Ресейлік автоматтандырылған «Хемосорб» анализаторында жүргізілді. тәжірибенің жүргізілу шарттары туралы мәліметтерді енгізуге арналған «Хемосорб» анализаторы бағдарламасының терезесі 1-суретте көрсетілген.



Сурет 1 - «Хемосорб» анализаторы бағдарламасының негізгі терезесі

Анализатордың жұмыс істеуінің шарттары келесі жағдайларға арналған: қоршаған ауаның температурасы 288-ден 303 К-ға дейін (15-тен 30 °С-қа дейін); атмосфералық қысым 84-тен 106,7 кПа-ға дейін (630-дан 800 мм сын.бағ.); 25 °С температурада қоршаған ортаның салыстырмалы ылғалдылығы 98 % - дан жоғары болмайды; ауада коррозия тудыратын агрессивті газдар мен булардың болуы жабық үй-жайлар үшін белгіленген санитарлық нормалардан аспайды; кеңістіктік жағдайы – көлденең (горизонтальды) болуы керек; тікелей күн сәулелерінің әсері болмауы тиіс; Айнымалы тоқ желісімен қоректендіру кернеулігі (220 ± 22–33), ал жиілігі (50 ± 1) Гц аралығында болады.

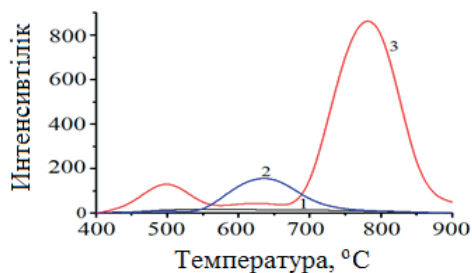
Нәтижелер және талқылау

Оттегінің температуралы-бағдарламаланған десорбциясы (ОТБД) әдісімен 300°C кезінде оттегімен адсорбцияланғаннан кейінгі келесі катализаторлардың бетіндегі оттегінің жағдайы зерттелді:

3 % Со – 41 % Mg – 3 % Al – 3 % Mn/50 % карбамид,
20 % Со – 5 % Mg – 20 % Al – 5 % Mn/50 % карбамид,

41 % Co – 3 % Mg – 3 % Al – 3 % Mn/50 % карбамид.

Оттегінің термодесорбциялану әдісін қолдана отырып, элементтердің қатынасы мен концентрациясы өзгертілген Co-Al-Mg-Mn катализаторларымен оттегінің өзара әрекеттесуінің зерттеу нәтижелері 2-суретте және 1-кестеде келтірілген. Суреттен 3 % Co + 3 % Al + 41 % Mg + 3 % Mn/50 % карбамид катализаторынан оттегінің аз мөлшерде бөлінуі температураның кең аймағында (420–850 °C) жүзеге асқандығын көруге болады.



1) 3 % Co – 41 % Mg – 3 % Al – 3 % Mn/50 % карбамид, 2) 20 % Co – 20 % Al – 5 % Mg – 5 % Mn/50 % карбамид, 3) 41% Co – 3 % Mg – 3 % Al – 3 % Mn/50 % карбамид.

Сурет 2 - Катализаторлар оттегімен адсорбцияланғаннан кейінгі (T=300°C) оттегінің термодесорбциялық спектрлері

Катализатордың құрамындағы Co концентрациясын 3 % - дан 20 % - ға дейін жоғарылатқан кезде оттегі катализатормен бір шың түрінде, 20 % Co – 3 % Al – 3 % Mg – 3 % Mn/50 % карбамид катализаторында 525–850 °C аралығында, ал ең жоғары $T_{\text{макс.}}^1 = 635$ °C температурада бір шың түрінде десорбцияланды.

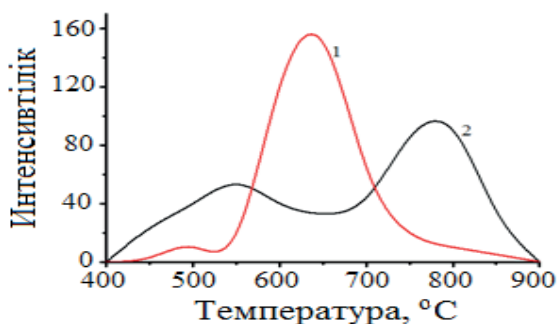
Ары қарай, катализатордың құрамындағы Co концентрациясын 41%-ға дейін жоғарылатқанда төмен температуралы (425–575 °C) аймақта ең жоғары $T_{\text{макс.}}^1 = 495$ °C болатын әлсіз байланысқан оттегі мөлшерінің едәуір артуына, ал жоғары температуралы (675–890 °C) аймақта ең жоғары $T_{\text{макс.}}^2 = 795$ °C болатын тығыз байланысқан оттегі мөлшерінің едәуір артуына әкелді. Сонымен бірге, 41 % Co - 3% Al – 3 % Mg – 3 % Mn катализаторында десорбцияланған оттегінің мөлшері екінші жоғары температуралы десорбция аймағында өсті және сонымен бірге максималды десорбция жылдамдығының температурасы жоғары температура аймағына 160 °C -ға ауысты. 20 % Co – 5 % Mg – 20 % Al – 5 % Mn/50 % карбамид катализаторына қарағанда катализатора 41 % Co – 3 % Mg – 3 % Al -3 % Mn катализаторында десорбцияланған оттегінің мөлшері жоғары болды.

Кесте 1 – Оттегімен адсорбцияланған катализаторлардың термодесорбциялық және энергетикалық сипаттамалары

Катализаторлар	$T_{\text{адс.}}^?$ °C	$T_{\text{интервал}}^?$ °C	$T_{\text{макс.}}^?$ °C	Адсорбцияланған оттегінің мөлшері, 1×10^6 мкл/г	$E_{\text{дес.}}^?$ кДж/моль
3% Co - 41% Mg - 3% Al - 3% Mn	300	420-680	537	0,044	41,03
		435-735	595	0,048	
		600-850	700	0,037	

20% Co - 5% Mg - 20% Al - 5% Mn	300	525-850	635	0,5	28,1
				0,6	
41% Co - 3% Mg - 3% Al 3% Mn	300	425-575	495	0,12	35,2
		675-890	795	0,13	
20% Co - 5% Mg - 20% Al - 5% Mn (тәжірибеден кейінгі)	300	400-675	550	0,45	25,2
		650-900	772	0,49	

Сонымен, алынған ТБД мәліметтері бойынша 20 % Co – 5 % Mg – 20 % Al – 5 % Mn/50 % карбамид катализаторы O_2 — мен өзара әрекеттескеннен кейін байланысының беріктігімен ерекшеленетін адсорбцияланған оттегінің 2 түрі анықтады. Бірінші формаға физикалық адсорбцияланған O_2 -ні ($E_{\text{дес}} = 28,1$ кДж/моль), ал екіншісіне тығыз байланысқан оттегіні ($E_{\text{дес}} = 59,6$ кДж/моль) жатқызуға болады.



- 1) 20 % Co – 5 % Mg – 20 % Al – 5 % Mn/50 % карбамид (бастапқы), 2) 20 % Co – 5 % Mg – 20 % Al – 5 % Mn/50% карбамид (тәжірибеден кейінгі).

Сурет 3 - Катализаторлар оттегімен адсорбцияланғаннан кейінгі ($T=300$ °C) оттегінің термодесорбциялық спектрлері

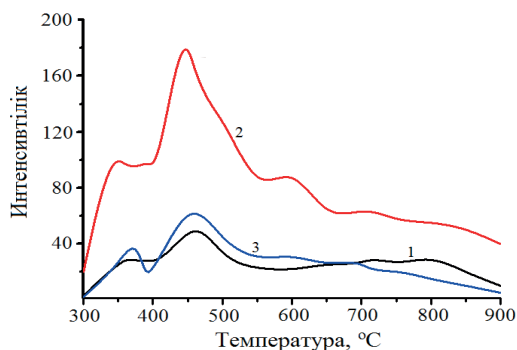
Термодесорбция әдісін қолдана отырып 300 °C-та оттегінің катализаторлармен (20 % Co – 5 % Mg – 20 % Al – 5 % Mn/50 % карбамид (бастапқы) және 20 % Co – 5 % Mg – 20 % Al – 5 % Mn/50 % карбамид (тәжірибеден кейінгі) өзара әрекеттесіп, адсорбциялануының нәтижелері 3 – суретте көрсетілген. Тәжірибеден кейінгі алынған катализатор үшін 2 шың анықталды: төмен температура аймағында 400–675 °C аралығында әлсіз байланысқан оттегі үшін $T^1_{\text{макс.}} = 550$ °C, ал жоғары температура аймағында 650–900 °C тығыз байланысқан оттегі үшін $T^2_{\text{макс.}} = 772$ °C екендігі анықталды. Десорбцияның екінші жоғары температуралы аймағында пайдаланылған катализаторда десорбцияланған оттегінің мөлшері артты және бір мезгілде десорбциялану температурасы жоғары температуралы аймаққа ауысты.

Сонымен, ТБД оттегі әдісімен Co-Al-Mg-Mn катализаторларында тотығу үрдістерінің реакцияларында маңызды рөл атқара алатын оттегінің адсорбцияланатын екі орталығы бар екендігі анықталды. Парциалды тотығу реакцияларында оттегінің берік байланысқан түрі (жоғары температуралы аймақтағы шың) реакцияға түсуге қабілетті болып табылады.

Оттегімен температуралы-бағдарламаланған әдіс бойынша 300 °С температурада оттегінің адсорбциясынан кейін судың концентрациясын өзгерту (15 мл-ден 100 мл-ге дейін) арқылы келесі катализаторлардың бетіндегі оттегінің күйі зерттелді:

- 10 % Ni – 35 % Al – 5 % Mg/50 % карбамид + 15 мл H₂O,
- 10 % Ni – 35 % Al – 5 % Mg/50 % карбамид + 50 мл H₂O,
- 10 % Ni – 35 % Al – 5 % Mg/50 % карбамид + 100 мл H₂O.

Алынған нәтижелер 4-суретте және 2 кестеде келтірілген:



а) 15 мл H₂O, б) 50 мл H₂O, в) 100 мл H₂O.

Сурет 4 - Катализаторлардың 300°С-та оттегімен адсорбциялағаннан кейінгі оттегімен термодесорбциялық спектрлері

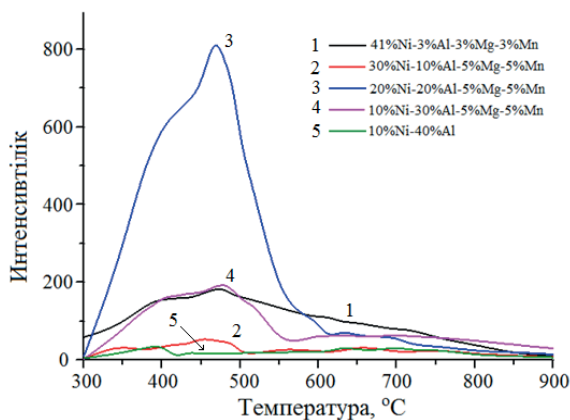
10 % Ni + 35 % Al + 5 % Mg/50 % карбамид (15 мл және 100 мл H₂O) катализаторларында жасалынған оттегінің ТБД спектрлері бірдей екенін көруге болады. Алынған спектр нәтижелерінен 295–450 °С ($T_{\text{макс.}}^I = 355$ °С) және 350–590 °С ($T_{\text{макс.}}^{II} = 455$ °С) аралығында әлсіз шыңдарды байқауға болады. 10 % Ni + 35 % Al + 5 % Mg/50 % карбамид катализаторына 50 мл H₂O қосқан кезде десорбцияланған оттегінің мөлшері күрт артады және ең жоғары шыңдар 358, 453 °С-та сақталатындығын 4-суреттен көруге болады.

Кесте 2 – Катализаторлардағы адсорбцияланған оттегінің термодесорбциялық және энергетикалық сипаттамалары

Катализаторлар	T _{алс.} , °С	T _{интервал} , °С	T _{макс.} , °С	Адсорбцияланған оттектің мөлшері, 1×10 ⁶ мкл/г
10% Ni - 35% Al - 5% Mg + 15 мл H ₂ O	300	295-380	355	0,5
		400-550	455	1,7
10% Ni - 35% Al - 5% Mg + 50 мл H ₂ O	300	300-450	358	4,1
		375-590	453	6,4
10% Ni - 35% Al - 5% Mg + 100 мл H ₂ O	300	290-400	355	1,4
		375-575	455	1,7
10% Ni - 35% Al - 5% Mg + 15 мл H ₂ O (тәжірибеден кейінгі)	300	330-575	413	3,3
		610-800	750	3,5

10 % Ni + 35 % Al + 5 % Mg/50 % карбамид + 50 мл H₂O катализаторлары үшін төмен температуралы аймақта әлсіз байланысқан оттегінің және жоғары температура аймақта берік байланысқан оттегінің айтарлықтай өсуі байқалады. Десорбцияланған оттегінің мөлшері 2,2–3,1-ден $10,5 \times 10^6$ мкл/г-ға дейін артады. Төмен температуралы аймақтағы десорбция әлсіз байланысқан оттегіге жатады, ал жоғары температуралы аймақта кездесетін шын оксидтердің ыдырауымен байланысты.

Құрамындағы элементтердің қатынасы мен концентрациясы өзгертілген Ni-Al-Mg-Mn катализаторлары 300 °C-та оттегімен адсорбцияланғаннан кейін оттегімен термодесорбциялану әдісін қолдана отырып катализаторлардың оттегімен әрекеттесуін зерттеу нәтижелері 5-суретте және 3-кестеде көрсетілген.



Сурет 5 - 300°C-та оттегімен адсорбцияланғаннан кейінгі катализаторлардан термодесорбцияланған оттегінің спектрлері

Зерттеу барысында 10 % Ni – 40 % Al және 30 % Ni – 10 % Al – 5 % Mg – 5 % Mn катализаторларында оттегінің ең аз мөлшері десорбцияланғандығын 350 °C және 450 °C температурада әлсіз максимумдар түрінде бейнеленгенін 5 - суреттен көруге болады. Катализаторлардың құрамындағы алюминийдің концентрациясын 40 %-дан 3 %-ға дейін азайтқанда, десорбцияланған оттегінің мөлшері 3,1-ден $14,6 \times 10^6$ мкл/г-ға дейін едәуір артады. 300 °C-та оттегімен адсорбцияланғаннан кейін оттегінің ең көп мөлшері 20 % Ni + 20 % Al + 5 % Mg + 5 % Mn катализаторында десорбцияланғаны анықталды.

Адсорбцияланған оттегінің десорбциялануы 300–575 °C аралығында жүрді, ал температура 410 °C және 465 °C болғанда максимум арқылы өтті. Жалпы десорбцияланған оттегінің мөлшері $57,9 \times 10^6$ мкл/г құрады.

Кесте 3 – Катализаторлардағы адсорбцияланған оттегінің термодесорбциялық және энергетикалық сипаттамалары

Катализаторлар	$T_{\text{адс.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{интервал}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$	Адсорбцияланған оттегінің мөлшері, 1×10^6 мкл/г
41% Ni - 3% Al - 3% Mg - 3% Mn	300	275-500	400	6,8
		350-640	475	7,4
30% Ni - 10% Al - 5% Mg - 5% Mn	300	275-440	350	1,3
		360-550	450	1,8
20% Ni - 20% Al - 5% Mg - 5% Mn	300	300-525	410	26,8
		355-575	465	31,1
10% Ni - 30% Al - 5% Mg - 5% Mn	300	300-500	410	7,2
		310-600	470	7,9

Қорытынды

Сонымен, 300°C -та құрамындағы элементтердің қатынасы мен концентрациясы әр түрлі Ni - Al - Mg - Mn катализаторлары оттегімен адсорбцияланғаннан кейін ТБД әдісімен оттегінің катализаторлармен әрекеттесуі зерттелді. Ni - Al - Mg-Mn катализаторларымен адсорбцияланған оттегінің адсорбциялық және энергетикалық сипаттамалары анықталды. ТБД бойынша алынған мәліметтерден оттегімен адсорбцияланғаннан кейін катализаторлардан өнімдердің десорбциялануы бір-бірінен екі шың түрінде: негізінен $T_{\text{макс}}$ және десорбцияның температуралық аралықтарымен ерекшеленетін болады. SCS әдісімен дайындалған катализаторлар метанның тотығу және көмірқышқылды конверсиялануы үрдісінде жоғары нәтижелер көрсетті. Алынған физика-химиялық нәтижелерді жинақтап, мәліметтерді талдау нәтижесінде үрдістің көрсеткіштерін арттыру мақсатында одан әрі тереңірек зерттеулер жүргізу үшін мүмкіндіктер бар екендігі анықталды. SCS әдісімен дайындалған катализаторларда шпинельдердің түзілуі ерітіндіде жану әдісі барысында температура мен суыту жылдамдығының жоғары болуынан катализаторлардың белсенді орталықтары ретінде әрекет ететін SCS катализаторларында дефектілі құрылымының пайда болуына әкеледі.

REFERENCES

- Allen M.R., Frame D.J., Huntingford C., Jones C.D., Lowe J.A., Meinshausen M., Meinshausen N. (2009). Warming caused by cumulative carbon emissions towards the trillionth tonne. — *Nature*. 458, — 1163–1166. (in Eng.), — <https://doi:10.1038/nature08019>
- Davidson D.J. (2019). Exnovating for a renewable energy transition. — *Nature Energy*. 4, — 254–256. (in Eng.), — <https://doi:10.1038/s41560-019-0369-3>
- Fouquet R. (2016). Historical energy transitions: Speed, prices and system transformation. *Energy Research Social Science*. 22, — 7–12. (in Eng.), — <https://doi:10.1016/j.erss.2016.08.014>
- Ghareghashi A., Shahraki F., Razzaghi K., Ghader S., Torangi M.A. (2017). Enhancement of gasoline selectivity in combined reactor system consisting of steam reforming of methane and Fischer-Tropsch synthesis. *Korean Journal of Chemical Engineering*. — 34, — 87–99. (in Eng.), — <https://doi:10.1007/s11814-016-0242-z>
- Hakawati R., Smyth B.M., McCullough G., De Rosa F., Rooney D. (2017). What is the most energy

- efficient route for biogas utilization: Heat, electricity or transport. *Applied Energy*. — 206. — 1076–1087. (in Eng.), — <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.068>
- Koo H.M., Park M.J., Moon D.J., Bae J.W. (2018). Kinetic models of Fischer-Tropsch synthesis reaction over granule-type Pt-promoted Co/Al₂O₃ catalyst. *Korean Journal of Chemical Engineering*. — 35, — 1263–1273. (in Eng.), — <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0032-x>
- Lu S-M. (2015). A global survey of gas hydrate development and reserves: specifically in the marine field. *Renewable and sustainable energy reviews*. — 41. — 884–900. (in Eng.), — <https://doi:10.1016/j.rser.2014.08.063>
- Matthews H.D., Gillett N.P., Stott P.A., Zickfeld K. (2009). The proportionality of global warming to cumulative carbon emissions. *Nature*. — 459. — 829–832. (in Eng.), — <https://doi:10.1038/nature08047>
- Statistical Review of World Energy. (2020). 69th edition. 65. Full report – BP Statistical Review of World Energy — 2020
- Tungatarova S., Baizhumanova T., Zheksenbaeva Z., Zhumabek M., Kaumenova G., Aubakirov Y., Begimova G. (2019). Nanosized Composite Pt-Ru Catalysts for Production of Modern Modified Fuels. *Chemical Engineering Technology*. — 42 (4), — 918–924. (in Eng.), — <https://doi:10.1002/ceat.201800522>
- Tungatarova S., Xanthopoulou G., Baizhumanova T., Zhumabek M., G. Kaumenova G., Massalimova B., Shorayeva K. (2019). Catalytic methane reforming into synthesis-gas over developed composite materials prepared by combustion synthesis. *Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis*. — 126 (2). — 645–661. (in Eng.), — <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01541-9>
- 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 (2), — 1–16. (in Eng.), — <https://doi:10.3390/catal11020274>

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 4. Number 457 (2023), 1116–123

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.197>

UDC 547.972

© **M. Ibrayeva**^{1*}, **N. Duzbayeva**², **Zh. Mukazhanova**², **K. Kabdysalym**²,
Achyut Adhikari³, 2023

¹Caspian University of Technology and Engineering named after Sh. Yessenov,
Aktau, Kazakhstan;

²S. Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan;

³Tribhuvan University, Kritipur, Kathmandu, Nepal.

E-mail: ibrayevamanshuk@mail.ru

ISOLATION OF FLAVONOIDS BY HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY FROM PLANT OF GENUS *THYMUS SERPYLLUM L.*

Ibrayeva Manshuk — PhD, acting associate professor Department of Natural sciences, Caspian University of Technology and Engineering named after Sh. Yessenov, Aktau, Kazakhstan

E-mail: ibrayevamanshuk@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4074-5499>;

Duzbayeva Nurbanu — PhD student Department of Chemistry, S. Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

E-mail: nurbanu.87@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0005-3064-6085>;

Mukazhanova Zhazira — PhD, senior-lector Department of Chemistry, S. Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

E-mail: mukazhanovazhb@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4635-8000>;

Kabdysalym Kulaigul — Senior lecturer Department of Chemistry, S. Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

E-mail: kun_ai_gul@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3737-616X>;

Achyut Adhikari — PhD, Assistant Professor Department of Chemistry, Tribhuvan University, Kritipur, Kathmandu, Nepal

E-mail: achyutraj05@gmail.com. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1065-5727>.

Annotation. Plant species of the genus *Thymus Serpyllum L.* are recognized in the scientific literature as the richest sources of secondary metabolites. The purpose of this study is isolation the chemical composition of plant materials and develop a method for obtaining new sources of biologically active substances, establishing their chemical structure. This article presents the results of a study of the chemical composition of the aerial parts of plants of the genus *Thymus Serpyllum L.* of the *Lamiaceae* family, collected during the fruiting period in the Altai region of Kazakhstan. A result of the studies, the content of the complex of flavonoids of the plant was determined by extraction methods (maceration 70 % EtOH, 72 hours, 1:9) and adsorption column chromatography with silica gel from a plant of the genus *Thymus Serpyllum L.* The

quantitative content of flavonoids is 1.02–1.13 %. Using paper chromatography and thin layer chromatography, a qualitative analysis was carried out and a pure substance, cynaroside, was isolated by high-performance liquid chromatography (RP-HPLC) with an ODS-H80 sorbent. The structure of the obtained individual substance was identified by modern physical and chemical methods on the basis of chemical transformations and results, the studied data of IR, UV, ^1H - NMR and ^{13}C - NMR, mass-spectrometry.

Keywords: *Lamiaceae*, *Thymus Serpyllum L.*, extraction, adsorption column chromatography, silica gel, high-performance liquid chromatography, flavonoids, cinaroside

© М. Ибраева^{1*}, Н. Дузбаева², Ж. Мукажанова², К. Қабдысалым²,
Achyut Adhikari³, 2023

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

²С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті,
Өскемен, Қазақстан;

³Трибхуван Университеті, Критипур, Катманду, Непал.

E-mail: ibrayevamanshuk@mail.ru

THYMUS SERPYLLUM L. ТЕКТІ ӨСІМДІК ҚҰРАМЫНАН ЖОҒАРЫЭФФЕКТИВТІ СҰЙЫҚТЫҚ ХРОМАТОГРАФИЯ ӘДІСІМЕН ФЛАВОНОИДТАРДЫ АНЫҚТАУ

Аннотация. Ғылыми әдебиеттерде *Thymus Serpyllum L.* текті өсімдік түрлері екіншілік метаболиттердің ең бай көздері ретінде танылған. Зерттеудің мақсаты өсімдік шикізатының химиялық құрамын зерттеу және биологиялық белсенді заттардың жаңа көздерін алу әдісін жасау, олардың химиялық құрылымын анықтау. Бұл мақалада Қазақстанның Алтай өңірінде өсетін жеміс беру кезеңінде жиналған *Lamiaceae* тұқымдасына жататын *Thymus Serpyllum L.* текті өсімдігінің жер үсті бөліктерінің химиялық құрамының зерттеу нәтижелері берілген. Зерттеу нәтижесі бойынша *Thymus Serpyllum L.* текті өсімдіктің флавоноидты кешендер құрамы экстракция (мацерация 70% EtOH, 72 сағ, 1:9) әдістерімен және силикагелді адсорбциялық бағаналы хроматография әдісімен анықталды. Флавоноидтардың сандық мөлшері 1,02–1,13 %. Қағазды және жұқа қабатты хроматографияларды қолдана отырып, сапалық талдау жүргізілді және ODS-H80 сорбенті бар жоғары өнімді сұйық хроматография (RP-HPLC) арқылы таза зат цинарозид бөлініп алынды. Бөлінген жеке заттың құрылысы заманауи физика-химиялық әдістердің: ИҚ, УК, ^1H - ЯМР және ^{13}C – ЯМР, масс-спектрометрия мәліметтері бойынша анықталды.

Түйін сөздер: *Lamiaceae*, *Thymus Serpyllum L.*, экстракция, адсорбционды бағаналы хроматография, силикагель, жоғары эффективті сұйықтық хроматографиясы, флавоноидтар, цинарозид

© М. Ибраева¹, Н. Дузбаева², Ж. Мукажанова², К. Қабдысалым²,
Achyut Adhikari³, 2023

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

²Восточно-Казахстанский университет имени С. Аманжолова,
Усть-Каменогорск, Казахстан;

³Университет Трибхувана, Критипур, Катманду, Непал.
E-mail: ibrayevamanshuk @mail.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ИЗ РАСТЕНИИ РОДА *THYMUS SERPYLLUM L.*

Аннотация. Виды растений рода *Thymus Serpyllum L.* в научной литературе признаны богатейшими источниками вторичных метаболитов. Цель данного исследования – изучение химического состава растительного сырья и разработка способа получения новых источников биологически активных веществ, установление их химического строения. В данной статье приведены результаты исследования химического состава надземных частей растений рода *Thymus Serpyllum L.* семейства *Lamiaceae*, собранных в период плодоношения в Алтайском краю Казахстана. В результате проведенных исследований установлено содержание комплекса флавоноидов методами экстракции (мацерация 70 % EtOH, 72 ч., 1:9) и адсорбционной колоночной хроматографии с силикагелем из растений рода *Thymus Serpyllum L.* Количественное содержание флавоноидов составляет 1,02–1,13 %. С помощью бумажной и тонкослойной хроматографии проведен качественный анализ и выделен чистое вещество — цинарозид методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (RP-HPLC) с сорбентом ODS-H80. Структура полученного индивидуального вещества идентифицирована современными физико–химическими методами на основании химических превращений и результатов, изученных данных ИК, УФ, ¹H – ЯМР и ¹³C – ЯМР, масс-спектрометрия.

Ключевые слова: *Lamiaceae*, *Thymus Serpyllum L.*, экстракция, адсорбционная колоночная хроматография, силикагель, высокоэффективная жидкостная хроматография, флавоноиды, цинарозид

Introduction

More than six thousand plant species are found on the territory of the Republic of Kazakhstan, most of which can produce the necessary medicines. Until this time, only 130 species of them were used as raw materials for the production of medicines. The flora of Kazakhstan is very rich in useful plants, including medicinal plants, which are especially important. Among the drugs used in medical practice, herbal products occupy an important place (Pavlov, 1960: 10).

From this point of view, plants of genus *Thymus L.* of *Lamiaceae* family are of

undoubted interest In Kazakhstan, the official plants of the *Thymus* genus are 15 species, which are recommended for use as an expectorant, antioxidant, antimicrobial and analgesic (Arti, 1998: 8; Duzbayeva, 2020: 10).

Currently, in modern medicine, *Thymus* is used as a liquid extract, showing anti-inflammatory, antibacterial activity and treating respiratory diseases. The basis of all the listed therapeutic effects are polyphenolic compounds (flavonoids) contained in the plant. Flavonoids are present in plants and are responsible for many biological properties, including antioxidant activity (Mata, 2007: 8). In the course of quantitative and qualitative analysis, investigation of secondary methobolytes in the chemical composition of *Thymus* revealed that plant raw materials are rich in various phenolic compounds. For the most part, the composition of essential oils with a terpene compound mixture containing simple phenols - thymol and carvacrol - has been studied a lot. The types and importance of the pharmacological effects of *Thymus* essential oils have been proven by many studies. (Aziz, 2008: 9). In recent years, the study of polyphenolic compounds, especially plant raw materials containing flavonoids, has increased, because the effects of biological activity of flavonoids are diverse and harmless to the body. One of the plants rich in polyphenolic compounds is *Thymus Serpyllum L.* of family *Lamiaceae* (Jia, 2010: 6).

Thymus serpyllum L.s.l. — a perennial plant, the shoots in the lower part are lignified with creeping stems and erect peduncles up to 15 cm high. The leaves are opposite, short-petioled, oblong-oval. The flowers are collected at the ends of the branches in a capitate inflorescence. It is confined mainly to the steppe zone, rocks, rocky and gravelly slopes (Klokov, 1954: 7).

Methods and materials

Objects of research are aboveground parts of family *Lamiaceae* of genus *Thymus Serpyllum L.* during the fruiting period in September 2020, East-Kazakhstan. Raw materials are dried in dry air and stored in a paper box. A herbarium sample of the plant is stored at the Department of Chemistry of the East Kazakhstan University named after S. Amanzholov.

70 % alcohol was used as an extract to separate the flavonoid complex from the raw materials. 1 kg of raw materials is extracted by simple maceration for 72 hours with aqueous - alcohol in a ratio of 1:9. The resulting extract was washed with hexane, chloroform, ethyl acetate and butanol as the polarity increased and four working extracts were obtained. Butanol extraction for the separation of polyphenolic compounds was studied by silica gel sorbent-based adsorption column chromatography (fractions 18–87).

Determination of the quantitative content of flavonoids by quercetin

1 g ground the plant *Thymus Serpyllum L.* is placed in a flask with a capacity of 150 ml and 30 ml of 90 % aqueous alcohol with 1 % HCl is poured on top. The flask is connected to the reverse refrigerator and boiled in a water bath for 30 minutes. After cooling, it is filtered into a flask with a capacity of 100 ml. The extraction is repeated twice with the same solution and the solution in the flask is brought to the mark with 90 % alcohol (solution A).

We take 2 ml of Solution A in a flask with a capacity of 25 ml, pour 1 ml of 1 % solution of aluminum chloride in 95 % alcohol and bring the volume of the solution to the mark with alcohol. After 20 minutes, the optical density of the solution is measured on a 10 mm thick cuvette, a spectrophotometer at a wavelength of 430 nm. As a comparative solution, 2 ml of a solution supplied with 95 % alcohol in a flask with a capacity of 25 ml is used (Muzychkina, 2004: 11).

The content of flavonoids in absolute dry raw materials is calculated by quercetin using the formula:

$$X = \frac{D \times 3 \times 100 \times 100}{764.6 \times 2 \times M \times (100 - W)}$$

where:

D - optical density of the solution,

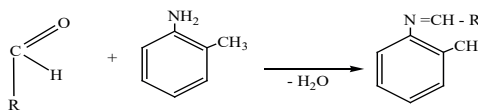
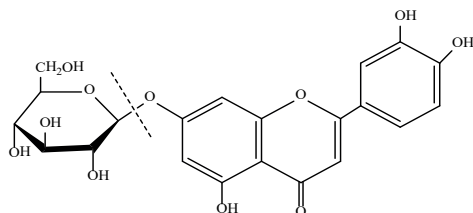
M - raw material weight, g;

W - lost mass during drying of raw materials, %.

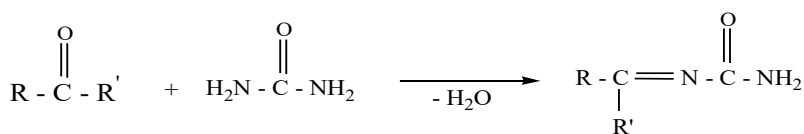
764.6 – Absorption rate of quercetin complex in the presence of aluminum chloride at 430 nm.

Acid hydrolysis on glycosides of flavonoids:

Dissolve 10 mg of the substance in 5 ml of 2 % HCl aqueous or alcohol solution, connect the flask to the refrigerator and heat it in an aqueous bath for 2 hours. Then we cool the solution and bring the reaction mixture with water to a neutral medium. Aglycone is extracted and separated by ethyl acetate and sugars remain in the aqueous part. To determine which sugars are present, the aqueous part is performed in a single — system chromatography in the Butanol-ethyl acetate-water system, using j-toluidine and urea as determinants. The aqueous part is placed on paper chromatography (Harborne, 1965: 14).



o-toluidine



urea

Flavonoids carried out by thin layer chromatography on Sorbfil plates in hexane-ethyl acetate solvent relations 9:1, 8:2, 7:3, 1:1. After processing chromatograms with 5 % alcohol aluminum chloride, the presence of flavonoids at a wavelength of 365 nm of UV light was detected. Flavonoid compounds were separated by system MEOH-H₂O (1:1) solution in the column with sorbent ODS-H80 (150 × 20 nm × 5 microns) in preparative recycling HPLC (Tokyo, Japan).

Results and Discussion

According to the methodology of the I edition of the state Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan, the quantitative content of flavonoids in the composition of plant raw materials was determined by the method of spectrophotometry, as a result of which the composition of the plant collected during flowering was 1.02 % and during fruiting – 1.13 %.

Butanol extract from plant raw materials chromatography in column chromatography with silica gel sorbent and washed with hexane-ethyl acetate by gradually increasing the polar eluent (9:1, 9,5:0,5, 8:2, 7:3, 6:4, 1:1) system, were obtained fractions consisting of flavonoid complexes. In qualitative analysis of fractions, thin layer chromatography was analyzed by observing yellow spots with UV-light, Ce(SO₄)₂ detectors and similar fractions with the same R_f values were combined. As a result, 38–42 fractions (DM) were examined in the ratio of methanol-water (1:1) solvents in the ODS-H80 column by the method of rotational phase high- performance liquid chromatography (RP-HPLC) and obtained a pure substance (Figure 1) (Ramesh, 2017: 15).

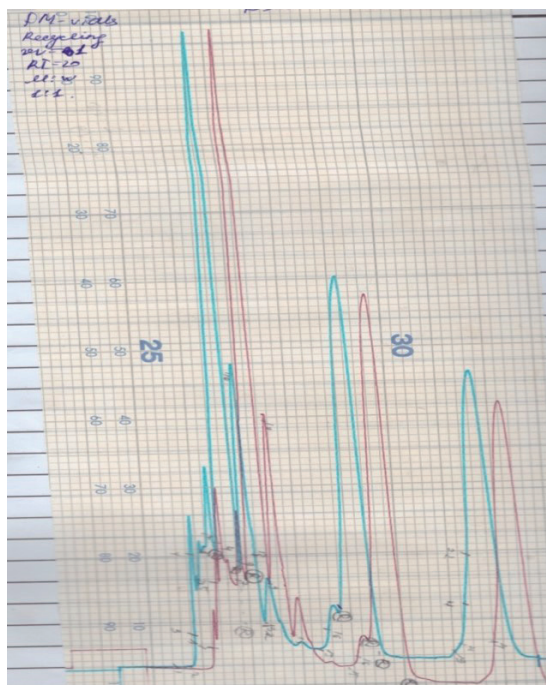


Figure 1 - Chromatogram of pure matter separated by the method of rotational phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC)

Looking at the thin layer chromatography on n-butanol-acetic acid-water (4:1:5) system flavonoid was found that there was only one spot (Figure 2) (Wagner, 1996:7).

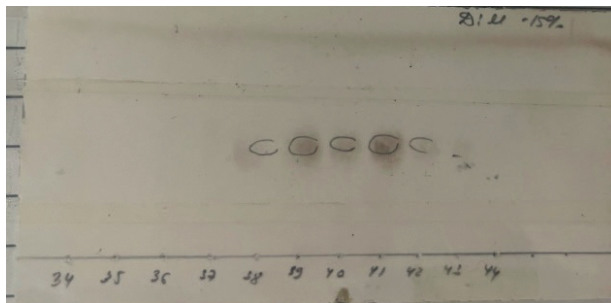
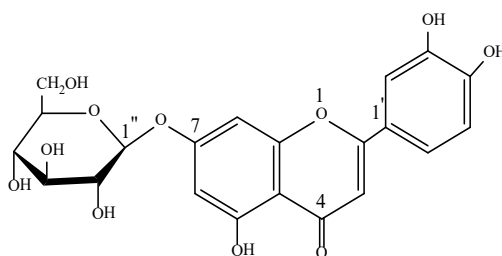


Figure 2 - Chromatogram of substances in thin layer chromatography

Table 1 – Chromatographic description of a flavonoid from the composition of a plant of the genus *Thymus Serpyllum L.*

№	Rf	Spot Color in the visible area	Spot Color in UV light	Fluorescence after 5 % aluminum chloride treatment	Conclusion
butanol-acetic acid-water (4:1:5)					
1	0,53	Dark yellow	Brown	Light yellow	Flavon or 7-glycoside of flavonol

The structure of the separated individual substance was identified using a modern physico-chemical method - NMR: ^1H , ^{13}C , 2D NMR: HMBC, HSQC, COSY, NOESY, according to NMR spectra and DEPT-135 in the lower region during the spin system anomeric proton resonance $\delta 5.05$ (1H, d, $J = 7.0$ Hz) showed that the compound is luteolin. The chemical shift of H-6 and H-8 (0.2+0.3 ppm respectively) proves that sugar is bound at C-7 place.



Cynaroside

^1H NMR (500 MHz, Pyridine, δ ppm.) 6.73 (1H, s, H-3), 6.60 (1H, s, H-6), 6.73 (1H, s, H-8), 7.41 (1H, s, H-2'), 6.78 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.79 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-6'), 5,15 (1H, d, $J=7.1$, H-1''), 3.19-3.46 (1H, t, H-2''), 3.19-3.46 (1H, t, H-3''), 3.26 (1H, t, $J=8.9$, H-4''), 3.08 (1H, m, H-5''), 3.81 (1H, d, $J=12.0$ Hz, H-6''a), 3.61 (1H, d, $J=12.8$ Hz, H-6''b).

^{13}C NMR (100 MHz, Pyridine, δ ppm) 164.8 (C-2), 103.8 (C-3), 181.9 (C-4), 160.2 (C-5), 102.6 (C-6), 164.5 (C-7), 96.1 (C-8), 162.2 (C-9), 106.1 (C-10), 123.5 (C-1'),

115.8 (C-2'), 147.7 (C-3'), 152.2 (C-4'), 118.2 (C-5'), 121.0 (C-6'), 100.9 (C-1''), 75.2 (C-2''), 76.1 (C-3''), 70.3 (C-4''), 77.2 (C-5''), 61.4 (C-6'') (Zoua, 2018:3).

As a result of acid hydrolysis, luteolin and β -glucose were released. In the course of analysis by physico-chemical methods, comparing with the literature, it was proved that the compound is cinaroside.

Conclusion

1 The quantitative content of the flavonoid complex was determined by the methods of extraction and adsorption column chromatography of silica gel sorbent from the plant of genus *Thymus Serpyllum L.* growing in the Altai region.

2 In thin layer chromatography with UV light and cerium sulfate, it showed the yellow spot and the RF value of the compounds belong to the flavonoid group.

3 The flavonoid complex was analyzed by the method of rotational phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) and it was observed that a separate substance was released on the chromatogram. As a result of the analysis by the physico-chemical methods (NMR: ^1H , ^{13}C , 2D NMR: HMBC, HSQC, COSY, NOESY, DEPT-135), it was proved that the individual substance is cinorazide.

REFERENCES:

- Arti A., Muraleedharan G.N., Gale M. (1998). Structure-activity relationships for antioxidant activities of a series of flavonoids in a liposomal system, *Free Radic. Biol. and Med.* — 24: — 1355–1363. — DOI: [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(97\)00458-9](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(97)00458-9) (in Eng).
- Aziz-Habib-Ur-Rehman S. (2008). Studies of the chemical constituents of *Thymus serpyllum*, *Turk. J. Chem.* — 32: — 605–614 (in Eng).
- Duzbayeva N.A., Sanyazova Sh.K., Kabdysalym K., Nykmukanova M.M., Adhikari A. (2020). Phytochemical composition of *Thymus Serpyllum L.* plants and study of antibacterial activity, *Bulletin of L.N. Gumilyov ENU*, — 1: — 68–78. — DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2019-130-1-68-75> (in Rus).
- Harborne J.B. (1965). Plant polyphenols XIV: Characterisation of flavonoid glycosides by acid and anisimatic hydrolyses, *Phytochemistry* — 4: — 107–121 (in Eng).
- Jia H.L., Ji Q.L., Xing S.L., Zhang P.H., Zhu G.L., Wang X.H. (2010). Chemical composition and antioxidant, antimicrobial activities of the essential oils of *Thymus marschallianus Will.* and *Thymus proximus Serg.* *J. Food Sci.*, — 75: — 59–65. — DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01413.x> (in Eng).
- Klokov M.V. (1954). *Flora of the USSR*. — 1: — 537–538 (in Rus).
- Mata A.T., Proenc C., Ferreira A.R., Serralheiro M.L.M., Nogueira J.M.F., Araujo M.E.M. (2007). Antioxydant and anticetylcholinesterase activities of five plants used as Portuguese food spices, *Food Chem.*, — 103: — 778–786. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.09.017> (in Eng).
- Muzychkina R.A., Korulkin D.Yu., Abilov Zh.A. (2004). Qualitative and quantitative analysis of the main groups of biologically active substances in medicinal plant raw materials and phytopreparations. *Chemistry of natural compounds*. — 4: — 288–299 (in Rus).
- Pavlov N.V. (1960). *Flora of Kazakhstan*. — ISBN: 978-5-458-53142-9. (in Rus).
- Ramesh Kumar B. (2017). Application of HPLC and ESI-MS techniques in the analysis of phenolic acids and flavonoids from green leafy vegetables, *Journal of Pharmaceutical Analysis* — 7: — 349–364. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpaha.2017.06.005> (in Eng).
- Wagner H., Blads S. (1996). *Plant Drug Analysis A Thin Layer Chromatography Atlas*. Springer, Germany. — ISBN: 978-3-540-58676-0 (in Eng).
- Zoua Y., Zhanga M., Zhanga T., Wua J., Wangb J., Liua K., Zhanc N. (2018). Antioxidant and Anti-inflammatory Activities of Cynaroside from *Elsholtzia bodinieri*, *Natural Product Communications*. —13: — 1501–1504. — DOI: <https://doi.org/10.1177/1934578X1801301122> (in Eng).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 4. Number 457 (2023), 124–143

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.198>

UDK 547.973

© **B. Imangaliyeva***, **B. Dossanova**, **G. Rakhmetova**, **A. Apendina**,
I. Nurlybaev, 2023

Aktobe Regional University named after K. Zhubanov, Republic of Kazakhstan,
Aktobe.

E-mail: nur_b_70@mail.ru

FEATURES AND CHEMICAL PROPERTIES OF ANTHOCYANINS

Bazarkhan Imangaliyeva — K. Zhubanov Aktobe Regional State University, Candidate of Pedagogical Sciences, Associate Professor, Aktobe, Kazakhstan

E-mail: nur_70@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3121-3135>;

B. Dossanova — K. Zhubanov Aktobe Regional State University, Candidate of Pedagogical Sciences, Aktobe, Kazakhstan

E-mail: b_dosanova@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-9723-7312>;

G. Rakhmetova — K. Zhubanov Aktobe Regional State University, senior teacher, Aktobe, Kazakhstan

E-mail: rak_g_62@mail.ru, <https://orcid.org/my-orkid?orkid=0009-0002-8152-2777>;

A. Apendina — K. Zhubanov Aktobe Regional State University, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Aktobe, Kazakhstan

E-mail: k.ajngul@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7618-1088>;

I. Nurlybaev — K. Zhubanov Aktobe Regional State University, Doctor of Technical Sciences, Professor, Aktobe, Kazakhstan

E-mail: nurl.i.n@mail.ru.

Abstract. The article describes the features of anthocyanins, coloring substances of plants belonging to the group of glycosides, the nature of pigments, biosynthesis of their compounds, and their study by various methods. Most anthocyanins are found in the outer cell layers of darkly pigmented plants, including the water-filled vacuoles in the peels of some fruits. They provide some benefit to the plants themselves and to the people and animals that eat them. Anthocyanins are a class of molecules widely distributed in plants responsible for the brilliant bright purple, red and blue coloration of flowers and various leaves. Anthocyanins are located in cell vacuoles, and the specific coloration of flowers is controlled by different genes. In addition to color, anthocyanin molecules are active in plant defense mechanisms against insect and fungal attacks, and in the recognition of nitrogen-fixing bacteria by legumes. Anthocyanins are water-soluble pigments of a class of compounds called flavonoids. They are found in water-filled cell compartments in almost all tissues of higher plants, including roots, stems, leaves, flowers, and fruits. Natural anthocyanins include cyanidin, delphinidin,

malvidin, pelargonidin, and petunidin. Anthocyanins in humans act as antioxidants to help protect against disease. They have antiviral, antibacterial and anti-inflammatory properties, which together provide a wide range of preventive measures. The chemical composition of flavins is close to catechins. The chemical properties of the indicators are explained in accordance with the protolith-ion theory. As a result of the experiment, changes in pH and sensitivity indicators were determined using natural indicators. The results of the experiment were analyzed and valuable recommendations were given.

Keywords: chemical composition of anthocyanins, photolytic ion theory, natural indicators, chemical experiment

© **Б. Имангалиева***, **Б. Досанова**, **Г. Рахметова**, **А.К. Апендина**,
И.Н. Нурлыбаев, 2023

Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, ҚР, Ақтөбе қаласы
E-mail: nur_b_70@mail.ru

АНТОЦИАНДАРДЫҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ МЕН ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Базархан Имангалиева — Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, педагогика ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, Ақтөбе, Қазақстан
E-mail: nur_70@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3121-3135>;

Бибігүл Досанова — Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, педагогика ғылымдарының кандидаты, Ақтөбе, Қазақстан
E-mail: b_dosanova@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-9723-7312>;

Гүлсім Рахметова — Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, аға оқытушы, Ақтөбе, Қазақстан
E-mail: rak_g_62@mail.ru, <https://orcid.org/my-orkid?orkid=0009-0002-8152-2777>;

Айнагүл Апендина — Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, химия ғылымдарының кандидаты, Ақтөбе, Қазақстан
E-mail: k.ajmagul@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7618-1088>

Исагай Нурлыбаев — Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, химия ғылымдарының докторы, профессор, Ақтөбе, Қазақстан
E-mail: nurl.i.n@mail.ru

Аннотация. Мақалада антоциандардың ерекшеліктері, гликозид тобына жататын өсімдіктердің бояғыш заттары, пигменттердің табиғаты, олардың қосылыстарының биосинтезі, түрлі әдістермен зерттеулері айтылған. Антоцианиндердің көпшілігі қара пигментті өсімдіктердің сыртқы жасуша қабаттарында, соның ішінде кейбір жемістердің қабығында суға толы вакуольдерде кездеседі. Олар өсімдіктердің өзіне де, оны жейтін адамдар мен жануарларға да белгілі бір пайда әкеледі. Антоциандар — гүлдер мен алуан жапырақтардың керемет ашық күлгін, қызыл және көк түстеріне жауап беретін өсімдіктерде кеңінен таралған молекулалар класы. Антоцианиндер жасуша вакуольдерінде орналасады, ал гүлдердің белгілі бір реңктері әртүрлі гендермен бақыланады. Түстен басқа, антоциан молекулалары өсімдіктерді жәндіктер мен саңырауқұлақтардың шабуылдарынан қорғау механизмдерінде, сондай-ақ бұршақ

тұқымдас өсімдіктердің азотты бекітетін бактерияларды тануында белсенді. Антоциандар — флавоноидтар деп аталатын қосылыстар класының суда еритін пигменттері. Олар жоғары сатыдағы өсімдіктердің барлық дерлік ұлпаларының жасушаларының суға толы бөлімдерінде, соның ішінде тамырлар, сабақтар, жапырақтар, гүлдер мен жемістер кездеседі. Табиғи антоциандарға цианидин, дельфинидин, малвидин, пеларгонидин және петунидин жатады. Адамдарда антоцианиндер аурудан қорғауға көмектесетін антиоксиданттар ретінде әрекет етеді. Олардың вирусқа қарсы, бактерияға қарсы және қабынуға қарсы қасиеттері бар, олар бірге профилактикалық шаралардың кең спектрін қамтамасыз етеді. Химиялық құрамы жағынан флавиндер катехиндерге жақын. Индикаторлардың протолиттік-иондық теориясына сәйкес химиялық қасиеттері түсіндірілген. Эксперимент нәтижесінде табиғи индикаторларды алып, рН көрсеткіштерінің өзгерістері, сезімталдығы анықталған. Тәжірибе нәтижелеріне талдау жасалып, құнды ұсыныстар берілген.

Түйін сөздер: антоциандардың химиялық құрамы, протолиттік-иондық теория, табиғи индикаторлар, химиялық эксперимент

© **Б. Иманғалиева***, **Б. Досанова**, **Г. Рахметова**, **А.К. Апендина**,
И.Н. Нурлыбаев, 2023

Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова, РК, Ақтобе.

E-mail: nur_b_70@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНТОЦИАНОВ

Базархан Иманғалиева — Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, кандидат педагогических наук, ассоциированный профессор, Ақтобе, Қазақстан

E-mail: nur_70@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3121-3135>;

Бибиғұл Досанова — Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, кандидат педагогических наук, Ақтобе, Қазақстан

E-mail: b_dosanova@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-9723-7312>;

Гүлсім Рахметова — Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, старший преподаватель, Ақтобе, Қазақстан

E-mail: rak_g_62@mail.ru, <https://orcid.org/my-орcid?орcid=0009-0002-8152-2777>;

Айнагүл Апендина — Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, кандидат химических наук, Ақтобе, Қазақстан

E-mail: k.ajnagul@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7618-1088>;

Исатай Нурлыбаев — Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, доктор технических наук, профессор, Ақтобе, Қазақстан

E-mail: nurl.i.n@mail.ru.

Аннотация. В статье описаны особенности антоцианов, красящих веществ растений, относящихся к группе гликозидов, природа пигментов, биосинтез их соединений, а также их исследование различными методами. Большинство антоцианов содержится во внешних слоях клеток темнопигментированных растений, включая заполненные водой вакуоли в кожуре некоторых фруктов. Они приносят определенную пользу, как самим растениям, так и людям и животным,

которые их едят. Антоцианы — это класс молекул, широко распространенных в растениях, отвечающих за блестящую ярко-фиолетовую, красную и синюю окраску цветов и различных листьев. Антоцианы расположены в клеточных вакуолях, а конкретная окраска цветков контролируется разными генами. Помимо цвета, молекулы антоциана активны в защитных механизмах растений от атак насекомых и грибков, а также в распознавании азотфиксирующих бактерий бобовыми. Антоцианы представляют собой водорастворимые пигменты класса соединений, называемых флавоноидами. Они обнаружены в заполненных водой отсеках клеток почти во всех тканях высших растений, включая корни, стебли, листья, цветки и плоды. Природные антоцианы включают цианидин, дельфинидин, мальвидин, пеларгонидин и петунидин. Антоцианы людям действуют как антиоксиданты, помогающие защититься от болезней. Они обладают противовирусными, антибактериальными и противовоспалительными свойствами, что в совокупности обеспечивает широкий спектр профилактических мер. По химическому составу флавины близки к катехинам. Химические свойства индикаторов объяснены в соответствии с теорией протолит-ионов.

Ключевые слова: химический состав антоцианов, протолитическая ионная теория, природные индикаторы, химический эксперимент

Кіріспе

Қазіргі уақытта өсімдіктерге химия, биология, экология, медицина сияқты ғылымның әртүрлі салаларында қолдануға байланысты қызығушылық артты. Мысалы, өсімдіктердің түсі мен қарқындылығы бойынша экологтер атмосфералық ауада және топырақта зиянды заттардың болуын анықтайды. Сатылымда табиғи қоспалардан сапалы түрде ерекшеленетін жаңа полимерлерден жасалған бояғыш тар, мыңдаған дәрі-дәрмектер бар. Табиғи өнімдерді терең химиялық өңдеу технологиясы негізінде тамақ индустриясы, сондай-ақ генетикалық өзгертілген дәнді дақылдар, көкөністер мен жемістер өндірісінде кең таралған (Balch, Phyllis, 2015).

Индикатор деп қышқылдық және сілтілік ортаның өзгерісін сипаттайтын заттарды айтады. Жалпы индикаторлардың қолданысқа ие негізгі үш түрін білеміз. Олардың рН ортаға сәйкес өзгерістері бар. Оларды төмендегі кестеден анықтап көруімізге болады:

1-кесте

Индикаторлардың рН ортаға сәйкес түстері

Индикатор/орта	Қышқылдық	Бейтарап	Сілтілік
Лакмус	қызыл	күлгін	көк
Метилоранж	қызғылт	қызғылт сары	сары
Фенолфталеин	түссіз	түссіз	таңқурай түсті

Индикаторлар латын тілінен аударғанда «көрсеткіш» деген мағынаны білдіреді. Бұл әртүрлі рН ортада, нақтырақ айтқанда қышқылдық, сілтілік немесе бейтарап ортаға түскеніне байланысты түстерін өзгеретін күрделі органикалық заттар болып табылады. Қышқылдық ортаға сәйкес ерітіндінің қышқыл дәмі болады және протолиттік теория бойынша сутегі катиондары артық болады, ал сілтілік

ортадағы ерітіндіде артық гидроксиді аниондары болады. Егер теорияға сәйкес сутегі катиондары мен гидроксиді аниондарының ерітіндісінде бірдей болса, онда орта бейтарап болып саналады.

Индикаторлардың ішінде ең көп қолданылатыны: лакмус, фенолфталеин және метилоранж.

Фенолфталеин дегеніміз дәмі мен иісі жоқ түссіз кристалдармен көрінетін индикатор. Балку температурасы – 259–263 °С. Сілтілік ортаға байланысты ол ашық қызыл түске боялады және бейтарап, сондай-ақ қышқыл ортада түсін жоғалтады. Фенолфталеин синтезін алғаш рет 1871 жылы неміс химигі, Болашақ Нобель сыйлығының лауреаты Адольф фон Байер жүзеге асырды.

Лакмус (лакмоид) — бұл қышқылдардың әсерінен қызыл түске, ал сілтілердің әсерінен көкке боялған индикатор.

Метилқызғылт сары-қышқыл негізді индикатор рөлін атқарады, Азо бояғыштар тобынан синтетикалық органикалық бояғыш. Қышқылдарда ол қызғылт түсті, ал сілтілерде — сары.

Алайда зертханалық тәжірибеде эмбебап индикатор жиі қолданылады, ол — бірнеше қышқылдық-негіздік индикаторлардың қоспасынан тұрады. Бұл қоршаған ортаның табиғатын (қышқыл, бейтарап, сілтілі) ғана емес, сонымен қатар қышқылдықтың мәнін де анықтауға мүмкіндік береді (Vattem, 2015).

Ерітіндінің қышқылдығын немесе сілтілігін ыңғайлы тәсілмен өрнектеу үшін ұсынылған сутектік көрсеткіш таңбасы (теріс мәнді көрсеткіші бар сандармен жұмыс жасау ыңғайсыз), оларды сутек катионының немесе гидроксид аниондарының теріс таңбасымен алынған, ондық логарифмдерімен көрсетеді. Ол сутек немесе гидроксил көрсеткіші деп аталып, рН және рОН арқылы белгіленеді:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$$

Ондық логарифм арқылы теріс таңбамен алынған сутегі катионының концентрациясы сутектік көрсеткіш деп аталады.

Теріс таңбамен алынған гидроксил анионының концентрациясының ондық логарифмі гидроксилдік көрсеткіш деп аталады (Passeri, 2016).

Сонымен, бейтарап ерітіндіде $\text{pH}=7$ болады, қышқыл ерітіндіде $\text{pH}<7$, сілтілі ерітіндіде $\text{pH} > 7$ тең, $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ тұрақты болады (Glinka N.L., 2018).

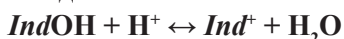
Мысалы, егер $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ моль/л болса, онда $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg [10^{-3}] = 3$; егер $[\text{H}^+] = 10^{-10}$ моль/л болса, онда $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg [10^{-10}] = 10$.

Зерттеудің мақсаты

Индикаторлардың өсімдік пен тамақ өнеркәсібіндегі негізгі бояғыштары туралы зерттеу. Анықталған индикаторлар бойынша тұрмыстық химиялық заттардың рН көрсеткіштерін анықтау, эксперимент жасау.

Материалдар мен әдістер

Протонды қосып алу қасиеті бар индикаторларды *негіздік индикаторлар* деп аталады. Олар *IndOH* деп өрнектеледі. Ал, *Ind* – индикатордың катионы болып табылады.



Протондарды беру қасиеті бар индикаторлар *қышқыл индикаторлар* деп аталады және $HInd$ деп белгіленеді. Индикатордың бұл молекуласы протон донорының рөлін атқарады, яғни диссоциация кезінде H^+ катионын және Ind^- анионын береді. Бір түсті (мысалы, фенолфталеин) және екі түсті (мысалы, метил қызғылт сары) индикаторлар бар (Tsuda, 2016).

В. Оствальд (1853–1932ж.) ұсынған протолиттік-иондық теорияға сәйкес индикатордың формалары бейтарап және иондалған түрге ие болады. Мысалы, индикатор — әлсіз $HInd$ қышқылы. Тепе - теңдік индикатордың сулы ерітіндісінде орнатылады:



Сутегі иондарының концентрациясы жоғарылағанда (ерітіндінің рН төмендеуі) индикатордың диссоциация тепе-теңдігі солға - индикатордың молекулалық формасына қарай ығысады, оның концентрациясы жоғарылайды және белгілі бір рН мәні ерітіндіде басым болады, сол себептен де қызыл түс береді. Керісінше, сутегі иондарының концентрациясы төмендегенде (рН жоғарылағанда), яғни ерітіндіге сілтіні қосқанда, индикатордың диссоциациялану тепе-теңдігі оңға — индикатордың иондалған түріне (Ind^-) қарай ығысады, оның концентрациясы рН мәні жоғарылайды және белгілі бір рН мәнінде ерітінді көк түске боялады - индикатордың иондалған түрі ерітіндіде басым болады. Төменде берілген кестеде кейбір индикаторлардың диссоциацияланбаған молекулалары мен иондарының түсі көрсетілген.

2-кесте

Кейбір индикаторлардың түсі

Индикатор	Диссоциацияланбаған молекулалар түсі	Иондар түсі
Метил - қызғылт	Қызыл	Сары
Метил - қызыл	Қызыл	Сары
Лакмус	Қызыл	Көк
Фенолфталеин	Түссіз	Таңқурай
Тимолфталеин	Түссіз	Көк
Бромтимол көгі	Сары	Көк

Өсімдіктер мен тамақ өнімдерінің құрамындағы бояғыштар. Табиғаттағы көрсеткіштер

Табиғат-ғаламның ерекше жаратылысы. Бұл әлем әдемі, жұмбақ және күрделі. Өсімдіктер патшалығы түрлі түстермен таң қалдырады. Түс палитрасы әртүрлі және әр өсімдіктің жасушалық құрамының химиялық құрамымен анықталады, оның құрамына пигменттер - биофлавоноидтар кіреді.

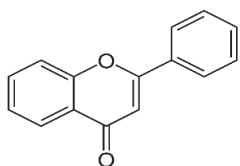
Көптеген өсімдіктердің пигменттері жасуша шырынын қышқылдығына байланысты түсін өзгерте алады. Сондықтан пигменттер басқа ерітінділердің қышқылдығын зерттеу үшін қолданылатын көрсеткіштер болып табылады. Пигменттер хромопласттарда орналасқан. Пигменттердің 150-ден астам түрі белгілі. Мұндай өсімдік пигменттерінің жалпы атауы флавоноидтар деп аталады. Бұл топқа жақсы индикаторлық қасиеттері бар антоцианиндер мен каротиноидтар кіреді.

Флавоноидтар — дегеніміз латын тілінен аударғанда «flavus»-сары деген мағынаны білдіретін өсімдіктетес полифенолдардың ірі тобы.

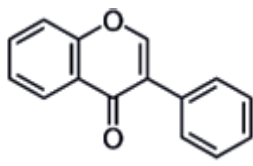
Химиялық тұрғыдан қарағанда бұлар екі фенилдік сақина мен бір гетероциклдік сақинадан тұратын, қаңқада өзара байланысқан 15 көміртегі атомы бар заттар жатады.

Флавоноидтарды келесідей болып жіктеледі:

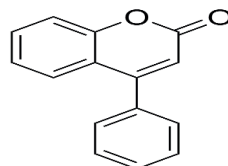
- флавоонның туындылары;
- флаванондар;
- изофлавоноидтар;
- неофлавоноидтар.



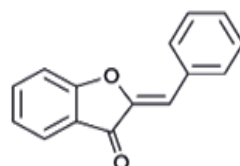
Флавоон



Изофлавоон



4-Фенилкумарин



Аурон

Флавоноидтар өсімдіктердің метаболизмі үшін үлкен маңызға ие, сондықтан олар өсімдіктердің көптеген түрлерінде кездеседі. Көп жағдайда олар гүлдер мен жемістердің түсін құрайды (сары, қызғылт сары, қызыл, күлгін). Флавоноидтар келесі тағамдарда көп мөлшерде кездеседі: ақжелкен, пияз, шай, жидектер, Банандар, цитрус жемістері, қызыл шарап, қарақұмық, какао. Көбінесе бұл кверцетин, кемпферол, мирицетин, апигенин, лютеолин болады.

Антоцианиндер грек тілінен тәжімалағанда "гүл" және "көк" деген мағынаға ие табиғи бояғыш заттар болып табылады. Антоцианиндер өсімдіктерге қызғылт түстен қою күлгінге дейін түс бере алады.

Антоцианиндердің құрылымын 1913 жылы неміс биохимигі Р. Вильстеттер келтірген. Алғашқы химиялық синтезді 1928 жылы ағылшын химигі Р. Робинсон жасап алды. Олар көбінесе жасуша шырынында ериді, кейде ұсақ кристалдар түрінде болады. Антоцианиндерді өсімдіктің кез-келген көк немесе қызыл бөліктерінен жеңіл алынады. Мысал ретінде туралған қызылша тамырын немесе қызыл қырыққабат жапырақтарын аз мөлшерде суға қайнатып көрсек, онда ол көп ұзамай антоцианнан күлгін түске өзгереді. Өсімдіктердің жасушалық шырынында антоцианиндердің болуы қоңырау гүлдері-көк, күлгін-күлгін, ұмытшақ-аспан көк, қызғалдақтар, пиондар, раушандар, дахлиялар – қызыл, ал қалампыр, флокс, гладиолі гүлдері – қызғылт түсті береді.

Каротиноидтар латынның "сәбіз" сөзінен шыққан, бұл жоғары өсімдіктер, саңырауқұлақтар, губкалар, маржандармен синтезделген сарыдан қызыл-қызылт сарыға дейінгі табиғи пигменттер рөлін атқарады. Каротиноидтар-полиқаньқаған қосылыстар, көп жағдайда молекулада 40 көміртегі атомы бар. Бұл заттар жарықта, қызған кезде, қышқылдар мен сілтілердің әсерінен тұрақсыз. Негізінен бактериялар, саңырауқұлақтар және жоғарғы сатылы өсімдіктермен

синтезделеді. Каротиноидтерге каротин және оған химиялық табиғи пигменттері бойынша туыстас болып келетін ксантофилл, ликопин, фукоксантин және т.б. жатады. Каротиноидтер сәбізде, итмұрында, қарапайым шетенде, қарақатта, қызанақта, өрікте, қырмызыгүл гүлдерінде жинақталады. Каротиноидтер фотосинтез процесінде маңызды рөл атқарып қана қоймай, сондай-ақ эпоксидация реакциясына қатысып, көптеген оттекті құрылымдар түзеді. Бұл пигменттің негізгі қызметтерінің бірі: өсімдіктің тыныс алу және өсу процестеріне қатысу, оттегіні тасымалдау, түсті фиксациялап, генеративті және тотығу–тотықсыздану процестерін ынталандыру. Каротиноидтер өсімдіктердің хромопласты мен хлоропластарында орнығады.

Ақ түсті көкөністер термиялық өңдеу кезінде сарғыш реңкке ие болады. Мысалы, картоп, қырыққабат, пияз және т.б. Бұл процесс олардың құрамында қантпен гликозидтер түзетін фенолды қосылыстар — флавоноидтар бар болуына байланысты жүреді. Термиялық өңдеу кезінде гликозидтер гидролизденіп, сары түсті агликон түзеді.

Көкөністердің қызғылт сары және қызыл түсі каротиноидты пигменттердің болуына байланысты: каротиндер — сәбізде, шалғамда; ликопендер — қызанақта; виолаксантин — асқабақта болады. Каротиноидтар термиялық өңдеуде өте төзімді. Олар суда ерімейді, бірақ майларда жақсы ериді, сәбіз, қызанақ қосылған кезде олардың майын алу процесі осыған негізделеді.

Бетанин - қызылшадан алынған гликозидік табиғи қызыл бояу. Ең көп таралған қолдану аймағы-кондитерлік тағам өнімдерінде. Бетанин жарыққа, ыстыққа және оттегіге ұшыраған кезде ыдырайды; сондықтан ол мұздатылған тағамдарда, сақтау мерзімі қысқа тағамдарда немесе құрғақ сатылатын тағамдарда қолданылады. Бетанин қант мөлшері жоғары тағамдарда пастерлеуге төтеп бере алады. Оның оттегіге сезімталдығы құрамында су мөлшері жоғары және / немесе құрамында металл катиондары бар өнімдерде (мысалы, темір мен мыс) жоғары; аскорбин қышқылы және секвестрлер сияқты антиоксиданттар бұл процесті қолайлы қаптамамен бірге баяулатуы мүмкін. Құрғақ түрінде бетанин оттегінің қатысуымен тұрақты болады.

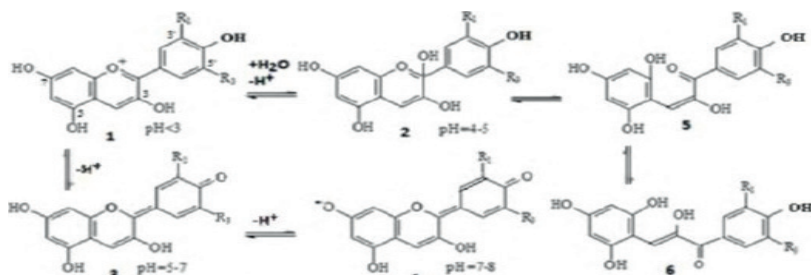
Хлорофилл (гр. chloros - жасыл және гр. phyllon - жапырақ) — Күн сәулесінің қуатымен фотосинтез процесін іске асыратын өсімдіктердің жасыл пигменті. Хлорофиллдің бірнеше типі (X. a, b, c, d) бар. Хлорофиллдің бұл типтері бактериялар, балдырлар, жоғары сатыдағы өсімдіктердің құрамында кездеседі. Фотосинтездеуші бактериялардың барлығына бактериохлорофилл пигменті тән. Оның қатысуымен фотосинтез жүреді. Химиялық құрылымы бойынша хлорофиллдер-эртүрлі тетрапирролдардың магний кешендері. Хлорофиллдер порфирин құрылымына ие және гемге жақын. Хлорофилл E140 тағамдық қоспасы ретінде тіркелген. Хлорофилл тамақ өнеркәсібінде тағамдық қоспалар ретінде қолданылады, алайда этанол ерітіндісінде, әсіресе қышқыл ортада сақталса, тұрақсыз, лас қоңыр-жасыл реңкке ие болады және оны табиғи бояғыш ретінде қолдануға болмайды. Табиғи хлорофиллдің суда ерімейтіндігі оның табиғи тағамдық бояғыш ретінде қолданылуын шектейді. Бірақ хлорофилл кондитерлік

өнімдерді өндіруде синтетикалық бояғыштарды табиғи алмастыру ретінде сәтті қолданылады.

Табиғи бояғыштар негізінен табиғи химиялық қосылыстардан, құрамы шикізат пен алыну технологиясына байланысты болады. Оның тұрақтылығы өте күрделі. Табиғи бояғыш ішінен ерекше каротиноидті, антоцианді, флавоноидті, хлорофиллді атаған жөн. Олар токсиндік қабілетке ие емес. Бірақ кейбір бояғыштарға тәуліктік қабылдау дозасы белгілеген. Табиғи бояғыш заттар биологиялық активті, тағамның тағамдық құндылығын жоғарлатады. Шикізат ретінде жабайы және мәдени өсімдіктер алынады, қалдықтарын қайта қалпына шарап жасау, шырындар жасау және консерві жасау саласында қолданады. Кейбіреулерін химиялық және микробиологиялық синтездеу жолмен алады. Табиғи бояғыштар соның ішінде модифицирленген бояғыштарда оттегіге (мысалы каротиноидтар), қышқыл мен сілтгіге (мысалы антоцилдер), температураға сезімталдығынан микробиологиялық бұзылуынаәкеп соқтырады.

Антоцианиндер әр түрлі рН деңгейінде түсін өзгертеді, өйткені олардың молекулалық құрылымы олар орналасқан ерітіндінің рН көрсеткішіне тәуелді. рН шамамен 3 болғанда, антоцианин молекуласы «протонданады». Бұл фенолдық ОН топтарында сутегі атомдары бар дегенді білдіреді. Яғни қышқылдық ортада бұл қосылыс катиондық қасиетке ие болады. Ол көк-жасыл спектрдегі жарықты сіңіреді (шамамен 450-560 нм) және адам көзіне қызыл болып көрінеді. Алайда, қоршаған ортаның рН жоғарылауымен антоцианин молекулалары "депротонға" айналады — протондар фенолдық топтардан шығарылады және молекуланың жарық сіңіруі өзгереді, енді ол сары-қызғылт спектрде (шамамен 570–620 нм) жарықты сіңіріп, адамның көзіне күлгін түсті болып көрінеді. РН-ты қайтадан төмендегіңіз, ал протондар молекуламен қайта қосыладысондықтан жарықтың сіңуін қайтадан өзгертеді және қайта түс бастапқы қызыл-қызғылт түске, содан кейін антоцианиндер сияқты қызғылт түске айналады.

Табиғи антоцианиндер-көмірсулар бар гликозидтер болып табылады. Олар 3-позициядағы ОН тобымен гликозидтік байланыс түзеді. Бұл позицияда алмастырылмаған ОН тобы бар заттар өте тұрақсыз және үзілуге оңай болып табылады. Антоцианиндер көбінесе табиғи көздерде кездеседі, гидроксил тобы 5-позицияда гликозилденген, ал басқаларында сирек кездеседі.

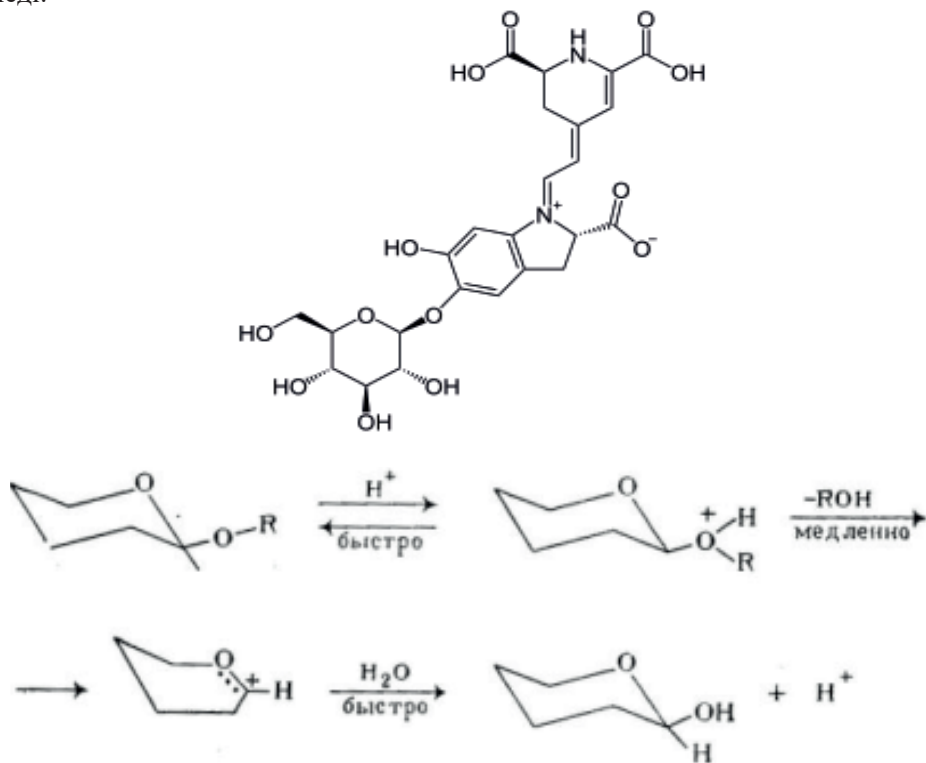


рН жоғарылаған кезде флавоноид формасының үлесі іс жүзінде төмендейді. Табиғи сығындыларда мономерлі заттардан басқа болуы мүмкін және полимерлі

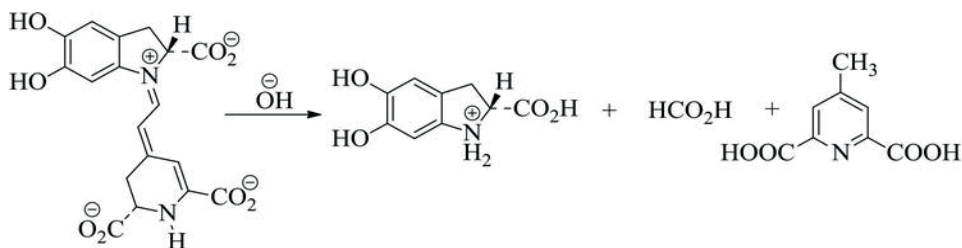
антоцианиндер, мұндай жағдай өзгерген кезде түсін өзгерте қоймайды, содан кейін полимер фонында мономерлі антоцианиндерді анықтау мүмкін дифференциалды спектрофотометриялық әдісті қолданылады.

Осылайша, антоцианиндер бірнеше түрлі болуы мүмкін, соның ішінде түс формалары, бірақ қазіргі уақытта қызыл флавоноид формасынан көк түстер алынады

Бетанин гликозиді-жарық пен жылуға сезімтал суда еритін бояғыш. Судағы қосылыс ерітіндісінің түсі рН мәніне байланысты, сондықтан рН индикаторы бола алады: қатты қышқыл рН 2-ге дейін, ерітінді күлгін түске айналады; рН 4-те түс қызылға өзгереді. Негізгі диапазонда гликозидтік байланыс гидролизі кезінде түс сарғыш-қоңырға өзгереді. Бұл жағдайда агликон, бетанидин мен глюкоза түзіледі.



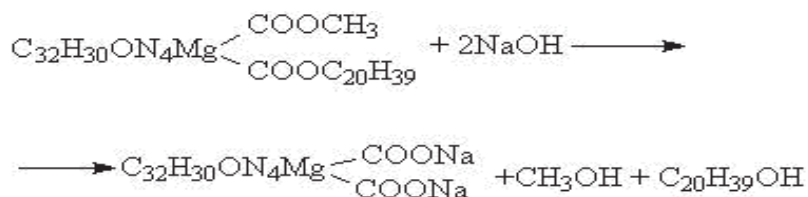
Гликозидтік байланыстың қышқыл гидролиз механизмі



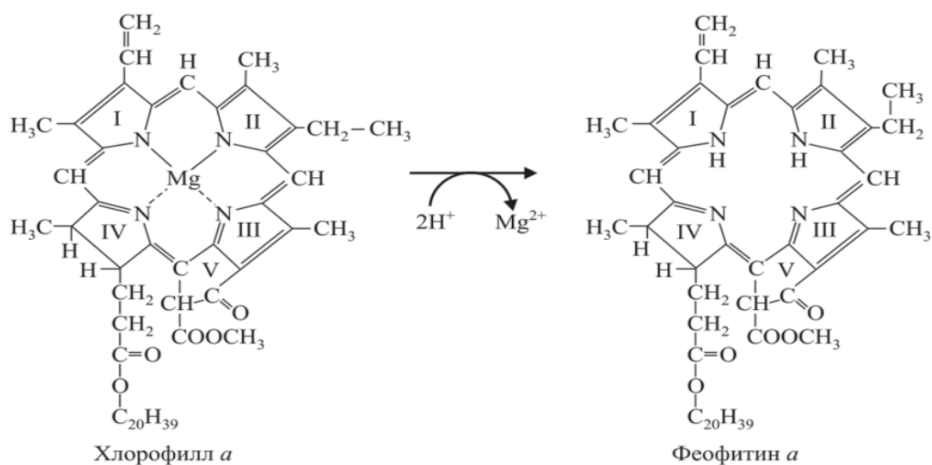
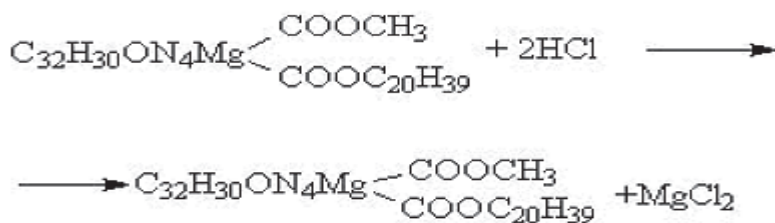
Бетанидиннің сілтілік ортадағы деградациясы.

Сілтінің хлорофиллге әсері. Химиялық құрамы бойынша хлорофилл хлорофиллиннің дикарбон қышқылының күрделі эфирі болып табылады. Хлорофиллин-құрамында магний-порфириндерге жататын азот бар металлорганикалық қосылыс. Хлорофилл молекуласының ортасында магний атомы орналасқан, ол пиррол топтарының төрт азотымен біріктірілген. Хлорофиллдің пиррол топтарында ауыспалы қос және қарапайым байланыстар жүйесі бар. Бұл хлорофиллдің хромофорлық тобы, оның түсін анықтайды.

Эфирлердің сілтілермен әрекеттесуі кезінде (сабындану реакциясы) эфир байланыстары үзіліп, осы қышқыл мен спирттердің тұзы түзіледі. Сабындану реакциясы нәтижесінде хлорофиллин тұзы мен 2 алкоголь түзіледі: метил және фитолizin.



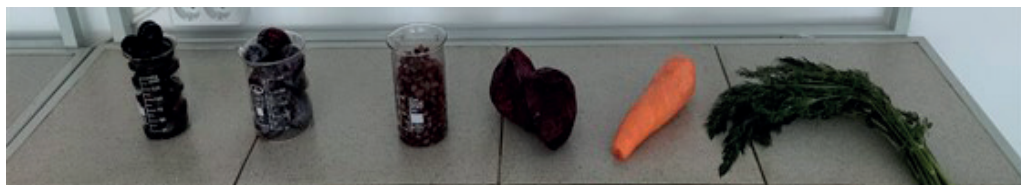
Магнийдің болуын оңай анықтауға болады. Ол үшін хлорофиллдің алкогольдік сығындысына тұздың немесе басқа қышқылдың әлсіз ерітіндісімен әсер ету керек. Бұл жағдайда түс өзгереді-сорғыш сары-қоңыр реңкке ие болады. Магнийсіз хлорофилл теофитин деп аталады.



Феофитин молекуласында металды қайтадан енгізу және металлоорганикалық байланысты қалпына келтіру салыстырмалы түрде оңай. Ол үшін мыс ацетаты немесе мырыш ацетаты теофитин ерітіндісіне қосылып, қыздырылады. Мырыш немесе мыс хлорофилл молекуласына енеді және сорғыш қайтадан жасыл болады.

Нәтижелер және талқылау. Табиғи индикаторларды алу

Антоцианин бояуын алу үшін шикізат ұсақталған шиі жемістері, қызылша, сәбіз, қара өрік, анар, аскөк және раушан жапырақтары болды. Экстрагент ретінде дистилденген су пайдаланылды.



1-сурет. Қолданылатын шикізаттар және индикатордың алыну барысы

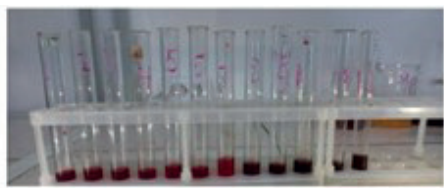
Зерттелетін шикізатты экстрагентке батырып, су моншасында 20–30 мин бойы қайнатып алынды. Осы кезде шикізаттардың құрамындағы бояғыш заттар экстрагентке өтіп, шикізат түссізденеді. Алынған экстракттарды фильтр қағазын пайдалана отырып сүзіп алып, фильтратты суыттып алынды.



2-сурет. Фильтраттарды сүзіп алу барысы

Алынған табиғи индикаторлардың рН көрсеткіштеріндегі өзгерісі

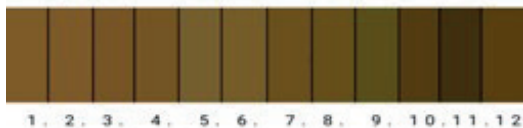
Индикаторлардың тиімділігін анықтау үшін, олардың қышқылдық және сілтілік ортадағы түс өзгерісі зерттелінді. Ол үшін әртүрлі рН көрсететін буферлік ерітінділерді дайындап алынды. рН 1–6 аралығын көрсету үшін, ацетаттық-буферлі ерітіндіні ($\text{CH}_3\text{COOH} \times \text{CH}_3\text{COONa}$) дайындап алынады. Ал сілтілік орта үшін аммиакты-буферлі ерітіндіні ($\text{NH}_4\text{OH} \times \text{NH}_4\text{Cl}$) пайдаланылды. Бейтарап орта үшін дистелденген су қолданылады. рН мәні 1-ден 12-ге дейін көрсететін ерітінділерді дайындап болғаннан кейін, 1–2 мл-ден табиғи индикаторды 12 бөлек сынауыққа құйып, үстіне буфелі ерітінділер қосылды.



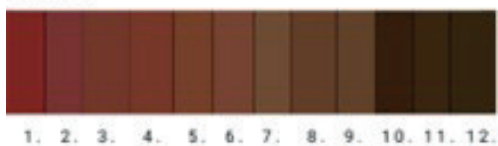
pH қызылша



pH укроп



pH анар



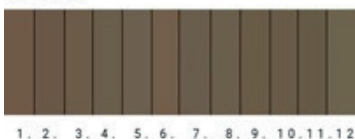
pH алхоры (слива)



3-сурет.Буферлі ерітінділерді дайындау барысы



pH сабіз



pH шие



4-сурет. Табиғи индикаторлардың әртүрлі ортадағы pH өзгерісі

Суретте көріп тұрғанымыздай табиғи индикаторлар әртүрлі рН ортада түстерін өзгертеді. Не себепті түс өзгеретінің жоғарыда түсіндіріп өткен болатынбыз. Бірақ, аскөк (укроп) пен сәбізден табиғи индикатор алу тиімсіз екен.

Тұрмыстық химиялық заттардың рН көрсеткіштерін анықтау

Табиғи индикаторлардың қышқылдық-сілтілік ортадағы сезімталдығын анықтап болған соң, күнделікті өмірде қолданатын, тұрмыстық химиялық заттардың рН анықтап көруді жөн саналды. Ол үшін “Haluk Price” гель-су сабының; “AZELIT” тазалағыш құралы; балаларға арналған “Моя Прелесть” су сабыны; “Keralaine” ұсынған Шаруашылық сұйық сабыны мен “FLO” кір жууға арналған кондиционерді және т.с.с заттар қолданылды. 1 мл ерітіндіні сынауыққа құйып, үстіне табиғи индикаторлар тамызылды.

Нәтижесін суреттерден көруге болады. Айта кетерлік зат, адам үшін $pH=5,5$ ең тиімді орта



5-сурет. “Haluk Price” гель-су сабының рН ортасының анықталуы

Біздің табиғи индикаторларымыз, бұл бұйымның рН көрсеткіші 7-6 аралығын көрсетіп тұр. Бұл су сабының құрамында ең көп кездесетін зат ол су, натрий лауретсульфаты, Cocamide DEA, PEG-7 және т.б., бұл заттар көбіне pH 6,5-7 аралығын көрсетеді немесе осы аралықты ұстап тұруға ат салысады.

Екінші зерттелетін затымыз ол “AZELIT” тазалағыш құралы. Бұл бұйымды көптеген адамдар тек қатқан майларды емес, сонымен қатар кетіруге қиын ластануларды жою үшін пайдаланады.



6-сурет. “AZELIT” тазалағыш құралының рН ортасының анықталуы

Біздің индикаторлар бұл тазалағыш заттың рН 10-12 аралығын көрсетеді, яғни сілтілік орта. Құрамында $\geq 30\%$ су, $< 5\%$: иондық емес баз, ЭДТА тұзы, натрий гидроксиді, калий гидроксиді, органикалық еріткіш, хош иістендіргіш қоспалар бар. Байқап тұрғандарыңыздай құрамында сілтілер бар, сондықтан пайдаланар алдында сақтандыру шараларың мұқият оқыңыздар.

Келесі зерттелетін затымыз ол балаларға арналған “Моя Прелесть” су сабыны

Құрамы:су, натрий Лауретсульфаты, DEA Кокаמידі, кокамидопропил бетаин, натрий лауретсульфосукцинаты, натрий хлориді, парфюмерлік су, поликватерниум10, лимон қышқылы, бутиленгликоль, кәдімгі түймедақ гүлінің сығындысы, дәрілік шалфей жапырағының сығындысы, дәрілік розмарин жапырағының сығындысы, қалақай сығындысы, лимон бальзамы жапырағының сығындысы, лупус гумулусының сығындысы, пропиленгликоль, кәдімгі түймедақ сығындысы, метилхлоризотиазолинон Метилизотиазолинон, DMDM-гидантоин.

Құрамында агрессивті орта көрсететін компонент болмағандықтан, су сабын бейтарап ортаға жақын.

Табиғи индикаторла рН 5–7 аралығын көрсетті.



7-сурет. “Моя Прелесть” су сабының рН ортасының анықталуы

Келесі рН ортасын анықтайтын затымыз:

“Keralaine” ұсынған Шаруашылық сұйық сабыны

Құрамы: 30 % және одан көп судан, 5 % және 15 % АПАВ және 5% төмен фосфонат, поликарбоксилат, лимон қышқылы және бояғыш заттар бар.



8-сурет. “Keralaine” ұсынған Шаруашылық сұйық сабының рН ортасының анықталуы
Бұл заттың рН ортасы 4-6 аралығын көрсетуде.

Келесі затымыз:

“FLO” кір жууға арналған кондиционері

Негізгі басты қасиеті киімге жағымды иіс беру болып табылады.

Құрамы: су, метилизотиазолинон, метилхлоризотиазолинон, парфюмерная отдушка, гексациннамал.



9-сурет. “FLO” кір жууға арналған кондиционерінің рН ортасының анықталуы

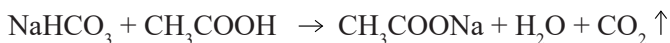
Бұл затымыз рН 6-7 аралығын көрсетеді.

3.4. Қолдан жасалған кондиционердің салыстырмалы түрде рН ортасын табиғи индикаторлар арқылы анықтау

Қажетті құрал – жабдықтар:

- 1) Су - 500 мл;
- 2) Сірке қышқылы (70 %) - 60 мл;
- 3) Ас содасы - 60 г;
- 4) Эфир майы – 3–5 тамшы;
- 5) Сабынды ерітінді - 10 мл.

Жұмыс барысы: әуелі бөлек ыдысқа сірке қышқылына ас содасын салып ерітеміз.

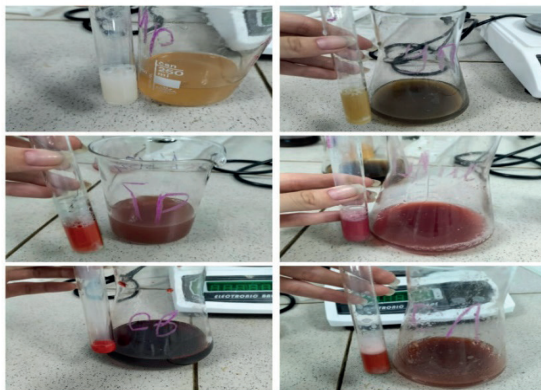


Ас содасының сірке суымен әрекеттесуі бейтараптану реакциясы деп аталады. Оның мәні мынада: сірке қышқылы сода болып табылатын сілтілермен әрекеттескенде, көмірқышқыл газын бөліп, бір-бірін бейтараптандырады.



10-сурет. Қолдан жасалған кондиционердің дайындалу барысы

Ерітінді бейтараптанып болғаннан кейін 500 мл суымызды құйып және сабынды ерітінді қосып жақсылап араластырылады. Ерітінді құрамындағы барлық қосылыс жақсы еруі үшін оны қыздырамыз, 5–8 мин қыздырғаннан кейін бөлме температурасында суығанын күтеміз. Содан кейін істеп жатқан өнімimizi тазарту мақсатында фильтрлеп аламыз.



11-сурет. рН ортасын анықтау

Алынған кондиционердің рН ортасын табиғи индикаторлар арқылы анықталды. Нәтижесі: рН көрсеткіші – 4.8–5.0 мәнін көрсетті.

Қорытынды

Қорытындылай келе, біз мынандай тұжырымдарға келдік

1. Табиғи индикаторларды үй жағдайында алу мүмкін және ең жақсы индикаторлар құрамында битацин, антрацин қосылыстар бар заттардан шығады. Мысалы, қызылша, шие, алхоры (слива) және анар.

2. Алынған табиғи индикаторлардың рН көрсеткіштеріндегі өзгерісі. Бұл тәжірибе арқылы, біз индикаторлардың әр-түрлі рН мәндеріндегі өзгерісімен қатар, олардың қаншалықты тиімді екенің анықтағымыз келді. Кесте-3 көрсетілгендей ең тиімді және ең жақсы нәтиже көрсеткен, ол қызылша мен шие қатысында алынған индикаторлар. Ал ең тиімсіз индикатор сәбіз бен аскөк. Аскөктің түсі өзгерсе де, түстердің реңдері өте ұқсас. Ал аскөк болса, тіпті түсін өзгертпеді.

3-кесте

Табиғи шикізаттардың рН ортаға сезімталдығы

Шикізат	рН көрсеткіштеріне байланысты ортасы		
	Қышқылдық	Бейтарап	Сілтілік
Қызылша	Қаныққан қызыл	Ашық қызыл	Қоңыр
Шие	Ашық қызыл	Солғын қызыл	Қоңыр
Алхоры(слива)	Қызғылт сары	Қызыл	Ашық қоңыр
Анар	Қызыл	Бозғылт -ашық қоңыр	Қоңыр
Аскөк	Бозғылт сары	Бозғылт қызғылт	Ашық қоңыр
Сәбіз	Түс өзгермейді	Бозғылт қызғылт сары	Түс өзгермейді

Тұрмыстық химиялық заттардың рН көрсеткіштерін анықтау.

Тұрмыстық заттардың рН көрсеткіштерін салыстыру

Атауы	рН көрсеткіші	Орташа бағасы
“Halyk Price” гель-су сабыны	6-7	850 тг
“AZELIT”тазалағыш құралы	10-12	1800-2000 тг
Балаларға арналған су сабын “Моя Прелесть ”	5-7	705 тг
“Keralaine” ұсынған Шаруашылық сұйық сабыны	4-6	685 тг
“ FLO” кондиционері	6-7	1410 тг

4-кестеден көріп тұрғандарыңыздай күнделікті өмірде қолданатын тұрмыстық заттардың көбі бейтарап органы көрсетеді. Алайда, “AZELIT” тазалағыш құралы сілтілік органы көрсетеді, сондықтан бұл затты тұрмыстық ортада арнайы сақтық шараларын қолдану арқылы пайдалануға кеңес беріледі. Бірақ та бұл затты тек қана қатқан май мен кетіруге қиын болатын заттарды жою үшін қолданылады.

Қолдан жасалынған кондиционердің рН ортасын анықталды және әлсіз қышқылдық органы көрсетті. Бұл өнімді кермек суда жуылған киімдердің дақтарын кетіруге қолдануға ұсынамыз.

ӘДЕБИЕТТЕР

Balch, Phyllis A. (2015). Prescription for Nutritional Healing: A Practical A-to-Z Reference to Drug-Free Remedies Using Vitamins, Minerals, Herbs & Food Supplements, 5th ed. — New York: Avery, — 2015.

Vattem Dhiraj A. and Vatsala Maitin (2015). Functional Foods, Nutraceuticals and Natural Products: Concepts and Applications. Lancaster, — PA: DEStech, — 2015.

Passeri V. (2016). “New Challenges for the Design of High Value Plant Products: Stabilization of Anthocyanins in Plant Vacuoles.” — Frontiers in Plant Science 7 (February 2016): — 153.

Tsuda T. (2016). “Recent Progress in Anti-obesity and Anti-diabetes Effect of Berries.” Antioxidants (Basel) 5 (April 2016): — E13.

2017 — The Gale Encyclopedia of Nutrition and Food Labels, — 2017.

2020 — The Gale Encyclopedia of Alternative Medicine, — 2020.

Glinka N.L. (2018). General chemistry: manual for graduate students: volume 3/N.L.Glinka, — 27 edition. — Almaty, — 2018. — 248 p.

2019 — "Waste Management Practices: Municipal, Hazardous, and Industrial" by John Pichtel (2019)

Saginayev A., Dосmurzina E., Apendina A., Dossanova B., Imangaliyeva B. (2023). Development of individual approaches to the use of the gasoline fraction as a raw material for the process of hydrocatalytic isomerization. Materials Science for Energy Technologies. — Volume 6. — 2023, — Pp. 158–165.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589299122000738>

Akhmetov N.S. (2021). General and inorganic chemistry. - M.: Krasnodar, 2021.-744p.

Egorov V.V. (2021). General chemistry: St. Petersburg: — Lan, — 2021. — 192 p.

Goncharov E.G., and others. (2017). A short course in theoretical inorganic chemistry. St. Petersburg; — 2017. — 464 p.

REFERENCES

Balch Phyllis A. (2015). Prescription for Nutritional Healing: A Practical A-to-Z Reference to Drug-Free Remedies Using Vitamins, Minerals, Herbs & Food Supplements, 5th ed. — New York: Avery, — 2015.

Vattem, Dhiraj A. and Vatsala Maitin (2015). Functional Foods, Nutraceuticals and Natural Products: Concepts and Applications. Lancaster, PA: DEStech, — 2015.

Passeri V. (2016) . “New Challenges for the Design of High Value Plant Products: Stabilization of Anthocyanins in Plant Vacuoles.” Frontiers in Plant Science 7 (February 2016): — 153.

- Tsuda T. (2016). "Recent Progress in Anti-obesity and Anti-diabetes Effect of Berries." *Antioxidants (Basel)* — 5 (April 2016): — E13.
- 2017 — *The Gale Encyclopedia of Nutrition and Food Labels*, — 2017.
- 2020 — *The Gale Encyclopedia of Alternative Medicine*, — 2020.
- Glinka N.L. (2018). *General chemistry: manual for graduate students: — volume 3 / N.L. Glinka*, — 27 edition. — Almaty, — 2018. — 248 p.
- 2019 — "Waste Management Practices: Municipal, Hazardous, and Industrial" by John Pichtel (2019)
- Saginayev A., Dosmurzina E., Apendina A., Dossanova B., Imangaliyeva B. (2023). Development of individual approaches to the use of the gasoline fraction as a raw material for the process of hydrocatalytic isomerization. *Materials Science for Energy Technologies*. — Volume 6. — 2023. — Pp. 158–165.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589299122000738>
- Akhmetov N.S. (2021). *General and inorganic chemistry*. — M.: Krasnodar, — 2021. — 744 p.
- Egorov V.V. (2021). *General chemistry: St. Petersburg: Lan*, — 2021. — 192 p.
- Goncharov E.G. and others (2017). *A short course in theoretical inorganic chemistry*. St. Petersburg; — 2017. — 464 p.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224–5286

Volume 4. Number 457 (2023), 144–157
<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.199>

УДК 665.637.6.092.5

© **B.Zh. Iskendirov**^{1*}, **G.F. Sagitova**¹, **S.B. Kurbanova**², **G.F. Aitimbetova**¹,
A.S. Sadyrbayeva, 2023

¹ «South Kazakhstan University named after M. Auezov», Shymkent, Kazakhstan;

² Branch of the Russian State University of oil and gas named after I. M. Gubkin in
Tashkent, Tashkent, Uzbekistan.

E-mail: Catemir_bula_8@mail.ru

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PROCESSING RESIDUES FROM THE DISTILLATION OF A MIXTURE OF OILS AND GAS CONDENSATES

Iskendirov B.Zh. — doctoral student of the department "Oil refining and petrochemistry" of M. Auezov South Kazakhstan university, Tauke-khan avenue, 5, Shymkent, Republic of Kazakhstan

E-mail: Catemir_bula_8@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4265-0429>;

Sagitova G.F. — Candidate of technical sciences, Assoc.Prof of the chair «Technology of inorganic and petrochemical industries» of M. Auezov South Kazakhstan university, Tauke-khan avenue, 5, Shymkent, Republic of Kazakhstan

E-mail: guzalita.f1978@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7913-7453>;

Kurbanova S.B — Doctor PhD, Senior Lecturer of the Department of General Chemistry and Chemistry of Oil and Gas, Russian State University of Oil and Gas named after I.M. Gubkin, Tashkent branch, 100125, Tashkent, Republic of Uzbekistan

E-mail: Cevara@mail.ru; <https://orcid.org/0009-0005-3472-8141>;

Aitimbetova G.F — doctoral student of the department "Oil refining and petrochemistry" of M. Auezov South Kazakhstan university, Tauke-khan avenue, 5, Shymkent, Republic of Kazakhstan

E-mail: liu_liu@mail.ru; <https://orcid.org/0009-0000-2228-2916>;

Sadyrbayeva A.S. — Candidate of technical sciences, Assoc.Prof of the chair «Oil and gas business» of M. Auezov South Kazakhstan university, Tauke-khan avenue, 5, Shymkent, Republic of Kazakhstan

E-mail: a.sadyrbaeva@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6819-388X>.

Abstract. The article proposes a technology for processing the residue from the distillation of a mixture of oils and gas condensates. As raw materials for further processing and production of commercial products with maximum selection, heavy high-paraffin and low-sulfur residues of the atmospheric column can be used after the rectification of the oil and gas condensate mixture of the Shymkent refinery (Petro Kazakhstan Oil Products LLP):

1. Straight-run gasoline fraction with an octane number of 63 points, low boiling – 130 °C, yield - 5.2 % (wt.); Fraction 130 -230°C, yield - 7.4 % (wt.) –jet fuel TC-1; Fraction 200–320 °C, yield – 16.5 % (wt.) – summer diesel fuel grade L–0.2–61; residue above >320°C, yield– 69.8 % (wt.) –low-sulfur fuel oil M–100.

2. Straight-run gasoline fraction with an octane number of 66 points, low boiling – 120 °C, yield – 4.2 % (wt.); Fraction 120–370°C, yield – 37.8 % (wt.) - summer diesel fuel grade L–0.2–40; residue above >370°C, yield - 56.9 % (mass.) – low-sulfur fuel oil M–100.

3. Straight-run gasoline fraction with an octane number of 63 points, low boiling – 130 °C, yield -5.2 % (wt.); Fraction 130–300 °C, yield - 20.4 % (wt.) –winter diesel fuel of the brand – Z–0.2, minus – 35; the residue is above >300 °C, the yield is 73.3 % (by weight) – low–sulfur fuel oil M–100.

4. Straight–run gasoline fraction, low boiling – 180 °C, yield – 10.7 % (wt.) –raw materials for catalytic cracking; Fraction 180–350 °C, yield –26.5 % (wt.) –summer diesel fuel grade L–0,2–61; residue above >350 °C, yield – 61.7 % (wt.) –low-sulfur fuel oil M–100.

The presence in the composition of 40% (wt.) distillates accompany the production of petroleum products from the total amount of raw materials in order to increase the coefficient of light petroleum products, indicating the modernization of the current distillation columns, ensuring the production of commercial petroleum products in these installations.

Keywords: oil, condensate, distillation columns, complex structural unit, asphaltenes, paraffin, hydrogenate, resin

© **Б.Ж. Искенди́ров^{1*}, Г.Ф. Сагитова¹, С.Б. Курбанова², Г.Ф. Айтимбетова¹, А.С. Садырбаева¹, 2023**

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

²Филиал РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина в г. Ташкенте, Ташкент, Казахстан.

E-mail: catemir_bula@mail.ru

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОСТАТКА ОТ ПЕРЕГОНКИ СМЕСИ НЕФТЕЙ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

Искенди́ров Б.Ж. — докторант кафедры "Технология неорганических и нефтехимических производств", Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова, Проспект Тәуке хана 5, г. Шымкент, РК

E-mail: Catemir_bula@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4265-0429>;

Сагитова Г.Ф. — кандидат технических наук, профессор кафедры "Технология неорганических и нефтехимических производств", Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова, Проспект Тәуке хана 5, г. Шымкент, РК

E-mail: guzalita.fl978@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7913-7453>;

Курбанова С.Б. — Доктор PhD, Старший преподаватель кафедры «Общая химия и химия нефти и газа» Филиал Российского государственного университета нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина в городе Ташкенте., РУ

E-mail: Sevara@mail.ru; <https://orcid.org/0009-0005-3472-8141>;

Айтимбетова Г.Ф. — докторант кафедры "Технология неорганических и нефтехимических производств", Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Проспект Тәуке хана 5, г. Шымкент, РК

E-mail: liu_liu@mail.ru; <https://orcid.org/0009-0000-2228-2916>;

Садырбаева А.С. — кандидат технических наук, профессор кафедры "Нефтегазовое дело", Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Проспект Тәуке хана 5, г. Шымкент, РК
E-mail: a.sadyrbaeva@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6819-388X>.

Аннотация. В статье предложена технология переработки остатка от перегонки смеси нефтей и газовых конденсатов. В качестве сырья для дальнейшей переработки и получения товарных продуктов с максимальным отбором можно использовать тяжелые высокопарафинистые и малосернистые остатки атмосферной колонны после ректификации нефтегазоконденсатной смеси Шымкентского НПЗ (ТОО «Петро Казахстан Ойл Продактс»):

1. Прямогонная бензиновая фракция октановым числом 63 пункта, н.к. – 130 °С, выходом – 5,2 % (масс.); Фракция 130–230 °С, выходом – 7,4 % (масс.) – реактивное топливо ТС-1; Фракция 200–320 °С, выходом – 16,5 % (масс.) – летнее дизельное топливо марки Л–0,2–61; остаток выше >320 °С, выходом – 69,8 % (масс.) – низкосернистый мазут М–100.

2. Прямогонная бензиновая фракция октановым числом 66 пункта, н.к. – 120 °С, выходом – 4,2 % (масс.); Фракция 120–370 °С, выходом – 37,8 % (масс.) – летнее дизельное топливо марки Л–0,2–40; остаток выше >370 °С, выходом – 56,9 % (масс.) – низкосернистый мазут М–100.

3. Прямогонная бензиновая фракция октановым числом 63 пункта, н.к. – 130 °С, выходом – 5,2 % (масс.); Фракция 130–300 °С, выходом – 20,4 % (масс.) – зимнее дизельное топливо марки – 3–0,2, минус – 35; остаток выше >300 °С, выходом – 73,3 % (масс.) – низкосернистый мазут М–100.

4. Прямогонная бензиновая фракция, н.к. – 180 °С, выходом – 10,7 % (масс.) – сырье для каталитического крекинга; Фракция 180–350 °С, выходом – 26,5 % (масс.) – летнее дизельное топливо марки Л–0,2–61; остаток выше >350 °С, выходом – 61,7 % (масс.) – низкосернистый мазут М–100.

Наличие в составе 40 % (масс.) дистиллятов способствует производству нефтепродуктов от общего количества сырья с целью повышения коэффициента светлых нефтепродуктов, указывая на модернизацию текущих ректификационных колонн, обеспечивая получению товарных нефтепродуктов в этих установках.

Ключевые слова: нефть, конденсат, ректификационные колонны, сложная структурная единица, асфальтены, парафин, гидрогенизат, смола

© Б.Ж. Искенди́ров^{1*}, Г.Ф. Сагитова¹, С.Б. Курбанова², Г.Ф. Айтимбетова¹,
А.С. Садырбаева¹, 2023

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

² И.М.Губкин атындағы Ресей мемлекеттік мұнай және газ университетінің
Ташкент қаласындағы филиалы, Ташкент, Өзбекістан.
E-mail: catemir_bula@mail.ru

МҰНАЙ МЕН ГАЗ КОНДЕНСАТЫ ҚОСПАСЫН АЙДАУДАН АЛЫНҒАН ҚАЛДЫҚТАРДЫ ҚАЙТА ӨНДЕУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ӘЗІРЛЕУ

Искенди́ров Б.Ж. — "Бейорганикалық және мұнайхимия өндірістерінің технологиясы" кафедрасының докторанты, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Тәуке хан даңғылы 5, Шымкент қ, ҚР

E-mail: Catemir_bula@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4265-0429>;

Сагитова Г.Ф. — техника ғылымдарының кандидаты, "Бейорганикалық және мұнайхимия өндірістерінің технологиясы" кафедрасының профессоры, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Тәуке хан даңғылы 5, Шымкент қ, ҚР

E-mail: guzalita.fl978@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7913-7453>;

Курбанова С.Б. — PhD докторы, "Жалпы химия және мұнай және газ химиясы" кафедрасының аға оқытушысы, И.М. Губкин атындағы Ресей мемлекеттік мұнай және газ университетінің (ФЗУ) Ташкент қаласындағы филиалы., Өзбекістан Республикасы

E-mail: Cevara@mail.ru; <https://orcid.org/0009-0005-3472-8141>;

Айтимбетова Г.Ф. — "Бейорганикалық және мұнайхимия өндірістерінің технологиясы" кафедрасының докторанты, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Тәуке хан даңғылы 5, Шымкент қ, ҚР

E-mail: liu_liu@mail.ru; <https://orcid.org/0009-0000-2228-2916>;

Садырбаева А.С. — техника ғылымдарының кандидаты, "Мұнай газ ісі" кафедрасының профессоры, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Тәуке хан даңғылы 5, Шымкент қ, ҚР.

E-mail: a.sadyrbaeva@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6819-388X>.

Аннотация. Мақалада мұнай мен газ конденсаттарының қоспасын айдаудан қалған қалдықтарын өңдеу технологиясы ұсынылған. Шымкент МӨЗ («Петро Казахстан Ойл Продактс» ЖШС) мұнай газ конденсат қоспасын ректификациялағаннан кейін атмосфералық колоннаның ауыр жоғары парафинді және аз күкіртті қалдықтарын барынша іріктеумен тауарлық өнімдерді одан әрі өңдеу және алу үшін шикізат ретінде пайдалануға болады:

1. Октан саны 63 пункт болатын тікелей айдау бензин фракциясы, б.қ. – 130 °С, шығысы-5,2 % (масса.); Фракциясы 130–230°С, шығымы - 7,4 % (масса.) - ТС-1 реактивті отыны; фракциясы 200–320 °С, шығымы-16,5 % (масса.)–Л–0,2 – 61 маркалы жазғы дизель отыны; қалдығы >320 °С жоғары, шығымы-69,8% (масса.)- төмен күкіртті мазут М-100.

2. Октан саны 66 пункт болатын тікелей айдау бензин фракциясы, б.қ. – 120 °С, шығысы-4,2 % (масса.); Фракциясы 120–370 °С, шығымы-37,8 % (масса.)–Л–0,2 – 40 маркалы жазғы дизель отыны; қалдығы >370 °С жоғары, шығымы-56,9 % (масса.)- төмен күкіртті мазут М-100.

3. Октан саны 63 пункт болатын тікелей айдау бензин фракциясы, б.к. – 130 °С, шығысы -5,2 % (масса.); Фракциясы 130–300 °С, шығымы-20,4 % (масса.) – 3–0,2, минус - 35 маркалы қысқы дизель отыны; қалдығы >300 °С жоғары, шығымы – 73,3 % (масса.)- төмен күкіртті мазут М-100.

4. Тікелей айдайтын бензин фракциясы, б.к. – 180 °С, шығымы-10,7% (масса.)- каталитикалық крекингке арналған шикізат; фракциясы 180–350 °С, шығымы -26,5 % (масса.)–Л–0,2 – 61 маркалы жазғы дизель отыны; қалдығы >350 °С жоғары, шығымы-61,7 % (масса.)- төмен күкіртті мазут М-100.

Құрамында 40% (масса.) дистилляттар осы қондырғыларда тауарлық мұнай өнімдерін алуды қамтамасыз ете отырып, ағымдағы ректификациялық колонналардың жаңғыртылуын көрсете отырып, жеңіл мұнай өнімдерінің коэффициентін арттыру мақсатында шикізаттың жалпы санынан мұнай өнімдерін өндірумен қатар жүреді.

Түйін сөздер: мұнай, конденсат, ректификациялық колонналар, күрделі құрылымдық бірлік, асфальтендер, парафин, гидрогенизат, шайыр

Введение

Одним из перспективных направлений дальнейшего улучшения показателей процессов перегонки нефти в данных реалиях является научно обоснованный подход к подготовке сырья, в качестве которого широко используются многокомпонентные смеси нефтей с газоконденсатом (Косарева, 2022).

Известно (Карабаев, 2014; Манушкин, 2015), что при перегонке смеси нефтей различной природы в оптимальном соотношении суммарный выход светлых нефтепродуктов больше, чем при раздельной перегонке этих нефтей. Аналогичное неаддитивное изменение выхода продуктов присуще и для смесей нефтей с газоконденсатом, однако обычно при переработке таких смесей не учитывается формирование дисперсий в системе: смешение осуществляется произвольно, исходя из максимально допустимой нагрузки установки и из требований, предъявляемых к качеству выпускаемой продукции.

Нефти различной природы, состоящие из смеси полярных и неполярных соединений, взаимодействуют с надмолекулярными структурами и образуют на их поверхности сольватные оболочки различной толщины. Образовавшаяся дисперсная частица сложного строения, способна к самостоятельному существованию. Характерной ее особенностью является разница поверхностных энергий между надмолекулярной структурой и сольватным слоем и между сольватным слоем и дисперсионной средой (Чешкова и др., 2018).

На границе раздела фаз формируются адсорбционно-сольватные слои за счет некомпенсированной поверхностной энергии. Эти слои уменьшают межфазное натяжение и препятствуют коагуляции частиц дисперсной фазы. Совокупность ядра (надмолекулярной структуры) и адсорбционно-сольватного слоя составляет сложную структурную единицу (Справочник химика 21).

Оптимальное соотношение компонентов в сырье перегонки обеспечивает формирование сложных структурных единиц с экстремальными значениями

размеров радиуса надмолекулярной структуры и толщины сольватной оболочки, что обусловлено изменением баланса сил межмолекулярного взаимодействия между дисперсионной средой и дисперсной фазой.

В связи с этим представляет интерес исследование процесса переработки нефтегазоконденсатных смесей с целью определения оптимального соотношения компонентов в смеси, которое обеспечит более эффективное использование ресурсов нефтяного происхождения.

На Шымкентском нефтеперерабатывающем заводе сырьем для производства моторных топлив служит стабилизированная смесь Южно-Казахстанской (Тузкольской, Кумкольской) и Западно-Казахстанских (Жаназольской) нефтей.

В последние годы в Республике Казахстан введены в эксплуатацию перспективные месторождения нефти и газовых конденсатов (Тенгизский, Карашыганакский, Жаназольский, Кумкольский и др.), открыты на прикаспийском шельфе крупные месторождения: Кашаган, Курмангазы и другие.

Нефти и газоконденсаты новых месторождений РК в основном представляют собой высоковязкое углеводородное сырье со значительным содержанием парафиновых углеводородов, меркаптановых сернистых соединений, металпорфиринов, которые требуют нетрадиционных подходов к их переработке (Рахимов и др., 2015).

Разработка рациональных вариантов переработки различных фракций нефтей и газоконденсатов новых месторождений как смеси нефтей Южно-Казахстанской (Тузкольской, Кумкольской) и Арыскумского, Амангелдинского газовых конденсатов позволяет эффективно решать задачу удовлетворения потребности страны в высококачественных моторных топливах и в сырье для нефтехимического синтеза.

Остаток атмосферной ректификационной колонны до сих пор не находит рационального использования. Его физико-химические характеристики: плотность при 20^oC - 870,9 кг/м³; вязкость при 30, 40, 50 и 60 ^oC соответственно 16; 55; 7,91; 5,59 и 4,3 мм²/с; температура застывания – 20 ^oC, вспышки в открытом тигле - 31^oC, в закрытом тигле ниже 35^oC; содержание, % (масс.): воды - отсутствует, асфальтенов – следы, смол (силикагелевых) - 3,5, парафинов - 10,1, серы (общей) - 0,17; коксуемость - 0,5 % (масс.) Отличительными особенностями данного сырья являются высокий потенциал светлых фракций и крайне низкая концентрация сероорганических и смолисто-асфальтеновых соединений (Капустин и др., 2015).

Стабильный конденсат на установке по производству моторных топлив разделяется на бензиновые и средние фракции. На базе этих фракций смешиванием получают автомобильные бензины и дизельные топлива разных марок.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования рассматривали сырье месторождения Арыскум, Амангелды и остаток атмосферной ректификационной колонны: мазут Южно-Казахстанской (Тузкольский, Кумкольский) нефти. Перед анализом сырую нефть нагревали до 40-50^oC, перемешивали в различных соотношениях и остановились на соотношении 25/25/50 и определили физико-химические свойства. Физико-химические свойства Арыскумского, Амангелдинского газовых конденсатов и мазута Кумкольской нефти приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-химические свойства Арыскупского, Амангелдинского газовых конденсатов и мазута Кумкольской нефти

Показатели	Исследуемые образцы нефти и их смеси*			
	Амангелды 25%масс.	Арыскуп 25 % масс.	Кумкольский мазут +50% масс.	Смесь нефтей
Плотность, кг/м ³	802,3	805,2	870,9	817,7
Вязкость, мм ² /с	3,47	6,7	10,5	5,2
Температуры застывания, °С	-35	-21	+5	-20
Температура вспышки, °С	26	28	35	31
Содержание, % мас.:				
Общая сера	0,57	0,53	0,17	0,27
Асфальтенов	0,73	3,4	0,69	0,89
Смол силикагелевых	2,2	8,6	3,5	3,44
Парафинов	3,49	7,12	10,1	7,5
Температура плавления парафина, °С	+52	+54	+53	+50,5
Коксуемость, % мас.	0,45	0,22	0,5	0,8

*- соотношение нефти в нефтесмеси было взято с учетом потенциального запаса и объем их добычи.

Фракционирование смесей нефти проводили на типовом аппарате АРН-2 при загрузке куба нефтью в объеме 3,0 литра согласно ГОСТ 11011–85. Перед анализом нефть нагревали до 40–50 °С, перемешивали и отбирали образец массой 792,95 г в перегонную колбу, согласно ГОСТ 11011-85 (ГОСТ 11011–85, 1990).

Перегонку вели со скоростью 3–4 см³/мин., отбор фракций при атмосферном давлении производили до 350 °С, затем атмосферную перегонку прекращали и начинали вакуумную перегонку. Остаточное давление поддерживали в диапазоне 10–12 мм рт.ст. при отборе фракций до 320°С, и 1–2 мм рт.ст. свыше 320 °С (Капустин и др., 2015).

Дистилляция показывает, что до 350 °С подвергается перегонке лишь 37,2 % от общей массы нефти. Полученные данные свидетельствуют о том, что в исследуемой нефти содержится существенное количество тяжелого высокопарафинистого и малосернистого остатка атмосферной колонны после ректификации нефтегазоконденсатной смеси.

С увеличением температуры массовая доля последовательных десяти градусных фракций увеличивается вплоть до температуры 340–350 °С, при которой зафиксирована максимальная массовая доля среди всех десятиградусных фракций (Гаджиева и др., 2009).

Для определения выхода светлых нефтепродуктов для будущей технологии были приняты следующие температурные пределы отбираемых фракций:

- Бензиновые фракции с низким октановым числом и содержанием серы;
- Керосиновая фракция определяющая низкотемпературные и вязкостные характеристики товарному продукту;
- Дизельные фракции по физико-химическим характеристикам соответствующая требованиям на малосернистое летнее дизельное топливо.

Как видно из данных таблицы 1, концентрация соединений серы и смолисто-

асфальтеновых в остатке низкая. Наличие н-парафиновых углеводородов обуславливает высокую температуру его застывания. Выделенная из остатка смесь этих углеводородов имеет среднюю температуру плавления – (+)52°C, что предполагает присутствие генэйкозана (углеводород, алканы линейного строения, содержащий 21 атом углерода, органическое соединение) и более высокомолекулярных н-парафинов.

Низкая температура вспышки обусловлена конструктивными особенностями обвязки основной колонны ректификации.

Атмосферно-вакуумная разгонка исследуемой смеси в аппарате АРН-2 по общепринятой методике показала (таблица 2) средний коэффициент отбора целевых фракций в основной колонне ректификации.

Содержание в нем дистиллятов до >350 °С достигает 37,2 % (масс.). Потенциальное содержание базовых масел с индексом вязкости 90 в кубовом остатке и остатке выше 350 °С его атмосферно-вакуумной перегонки составляет соответственно 36,5 и 59,1 % (масс.). Таким образом, согласно технологической классификации, индекс кубового остатка - 1.3.1.2.3 (Кистер, 2019).

Таблица 2. Физико-химические характеристики остатка от перегонки смеси нефтей и газовых конденсатов

Физико-химические показатели	Остаток атмосферной перегонки смеси нефтей и газовых конденсатов
Плотность при 20°C, кг/м ³	870,9
Содержание, % масс.	
серы(общей)	0,17
воды	отсутствует
асфальтенов	следы
смола (силикагелевых)	3,5
парафинов	10,1
Коксуемость, % масс.	0,5
Вязкость, мм ² /с:	
при 30°C	16,55
при 40°C	7,91
при 50°C	5,59
при 60°C	4,3
Температура, °C:	
застывания	– 20°C
вспышки в открытом тигле	31°C
вспышки в закрытом тигле	< 35°C
Содержание дистиллятов до 350°C, % (масс.).	40,2
Потенциальное содержание базовых масел с индексом вязкости 90, % (масс.):	
в кубовом остатке	38,2
в остатке выше 350°C	61,1

Данные о фракционном составе, выхода светлых фракции, плотности, показателей преломления, молекулярная масса, вязкостные характеристики, температура застывания и содержание серы приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Атмосферно – вакуумная разгонка в аппарате АРН-2

Фракции, °С	Выход, % (масс.)	Плотность при 20°С, кг/м ³	Показатель преломления	Молекулярная масса	Вязкость, мм ² /с			Температура застывания, °С	Содержание серы. % (масс.)
					20°С	50°С	100°С		
начало кипения - 62	0,45	679,3	1,3830	-	-	-	-	-	-
62-85	0,82	722,8	1,4000	-	-	-	-	-	-
85-100	1,14	735,1	1,4100	98	-	-	-	-	-
100-120	1,83	749,8	1,4178	106	-	-	-	-	-
120-140	1,89	765,5	1,4270	116	-	-	-	-	-
140-150	0,82	775,0	1,4324	124	1,01	-	-	-	След
150-160	0,89	780,4	1,4360	131	1,16	0,82	-	-	0,01
160-180	2,84	793,2	1,4421	141	1,46	0,96	-	<60	0,02
180-200	1,94	806,7	1,4490	154	1,75	1,15	-	-58	0,03
200-230	2,66	820,4	1,4576	171	2,32	1,51	-	-43	0,03
230-240	1,18	830,5	1,4640	183	2,81	1,80	0,99	-34	0,03
240-250	1,18	936,2	1,4672	190	3,18	1,93	1,12	-29	0,04
250-260	2,41	842,6	1,4710	197	3,72	2,12	1,21	-24	0,04
260-280	2,37	845,4*	1,4728	213	4,72	2,54	1,32	-18	0,05
280-300	3,14	848,2	1,4740	228	6,00	3,01	1,49	-12	0,06
300-320	3,53	850,2	1,4754	247	7,80	3,65	1,68	-4	0,07
320-340	8,89	852,5	1,4790	270	11,38	4,68	1,92	4	0,10
340-350	2,21	856,8	1,4804	279	15,03	5,70	2,16	11	0,13
350-360	2,50	859,2	1,4808	283	17,05	6,40	2,31	14	0,14
360-380	5,63	862,5	1,4830	290	-	7,78	2,69	19	0,16
380-400	5,78	865,5	1,4890	325	-	10,48	3,44	26	0,20
>400	47,80	910,7	-	-	-	-	-	39	0,24
Потери:	1,10	-	-	-	-	-	-	-	-

Бензиновые фракции (таблица 4), выход которых составляет 10,7 % (масс.) на кубовый остаток, имеют октановое число 57 (по моторному методу) и содержат менее 0,003 % (масс.) общей серы. По групповому углеводородному составу они являются благоприятным сырьем каталитического риформинга с блоком адсорбционной очистки от гетероатомных соединений Пусурманова и др., 2016).

Таблица 4. Физико-химическая свойства бензиновой фракции

Показатели	Бензиновая фракция, °С					
	62–85	62–180	85–120	85–180	120–140	140–180
Плотность при 20°С, кг/м ³	722,8	766,8	744,8	770,6	765,5	788,7
Содержание общей серы. % (масс.)	отсутствует					0,018
Групповой углеводородный состав, % (масс.)						
парафиновые	50	42	41	42	41	43
нафтеновые	47	42	46	42	43	39
ароматические	3	16	13	16	16	18

Физико-химические характеристики керосиновых фракций приведены в таблице 5. Фракции 120–230 и 130–200 °С (выход - соответственно 11,1 и 7,4 % масс. на остаток) по основным эксплуатационным характеристикам соответствуют требованиям на реактивные топлива марки ТС-1 первой категории (ГОСТ 10227). Фракция 140–250 °С (выход - 11,5 % масс.) отвечает требованиям ТУ 38.401-58-10-90 и может быть использована в качестве осветительного керосина марки КО-20 (Танашев и др., 2013).

Таблица 5. Физико - химическая свойства керосиновой фракции

Показатели	Керосиновая фракция, °С		
	120–230	130–200	140–250
Плотность при 20°С, кг/м ³	797,8	871,5	809
Вязкость, мм ² /сек			
при 20°С	1,52	1,38	1,88
при -40°С	<8	<0,8	-
Температура, °С			
вспышки	28	28	>40
кристаллизации	-60	-55	-
Содержание серы. % (масс.)			
общей	0,03	0,02	0,03
меркаптановой	отсутствует		
теплота сгорания(низшая), кДж/кг	43041	42950	-
высота некопящего пламени, мм	24	25	21

Дизельные фракции 140–360, 180–350 и 200–320 °С по физико-химическим характеристикам (таблица 6) соответствуют требованиям ГОСТ 305 на малосернистое летнее дизельное топливо марки Л-0,2–61, фракция 120–370 °С на топливо зимнее, марки Л-0,2–40. Максимальный выход летнего дизельного топлива может составить 37,8 % (масс.) (Танашев и др., 2017).

Таблица 6. Физико-химическая свойства дизельной фракции

Показатели	Фракция дизельного топлива, °С					
	130–300	120–370	140–320	140–360	180–350	200–320
Плотность при 20°С, кг/м ³	827,8	847,2	838,2	846,9	848,2	845
Вязкость при 20 °С, мм ² /сек	2,6	5,58	3,32	5,46	6	4,58
Температура, °С						
вспышки	>35	>40	54	>61	>61	>61
помутнения	<-25	<-5	-21	<-5	-9	-16
застывания	-36	<-10	-26	<-10	-15	19
Содержание серы. % (масс.)						
общей	0,03	0,06	0,04	0,05	0,06	0,05
меркаптановой	отсутствует					
Цетановое число	43	46	47	46	53	52

Фракция 130–300 °С (выход-20,4 % масс.) по всем характеристикам, за исключением цетанового числа (по ГОСТ 305- не менее 45), соответствует малосернистому дизельному топливу марки 3–0,2 - минус 35. Однако по ТУ 51–28 и проекту нового ГОСТа (взамен ГОСТ 305) допускается вырабатывать зимнее дизельное топливо с цетановым числом не менее 40.

Вакуумный газойль (350–500 °С) - малосернистый (0,22 % масс. серы) весьма низкой коксуемости (0,23 % масс.). Его плотность при 20 °С -893,5 кг/м³, молекулярная масса-360, вязкость при 50 и 100°С - соответственно 20,1 и 5,2мм²/с, температура застывания -34 °С. По физико-химическим характеристикам и фракционному составу он является благоприятным сырьем каталитического крекинга (Искендиоров и др., 2023), гидрокрекинга или гидроизомеризации в зависимости от конъюнктуры рынка топлив.

Результаты и их обсуждение

Плотность смеси исследуемых нефтей при 20 °С равна 817,7 кг/м³, а кинематическая вязкость при этой же температуре – 5,2 мм²/с. Содержание общей серы 0,27 % масс., асфальтенов и смол силикагелевых 0,89 % и 3,44 % масс. соответственно, а парафинов – 7,5 %. Суммарный выход фракций из смеси нефтей выкипающих до 200 °С, составляет 38,2 % и до 350 °С – 61,1 % масс. (таблица 2).

Исследования показали, что в составе фракций, 350 °С имеются следы асфальтенов, силикагелевых смол 3,5 % и парафина 10,1% данная фракция соответствует требованиям ГОСТа на топочный мазут марки 100, но целесообразно их использовать в качестве сырья каталитического крекинга. Во фракции 350–470 °С суммарный выход масляного дистиллята из смеси нефтей составляет 38,2 % и может служить в качестве сырья для производства базовых масел так как индекс вязкости находятся в пределах 65–95 пунктов.

Такие химические изменения состава нефтяного сырья показывает, что надмолекулярные взаимосвязь между углеводородами образует на их поверхности сольватные оболочки различной толщины. Зарождённая дисперсная частица сложного строения направляется к самостоятельному существованию. Оно характеризуется разницей поверхностных энергий между надмолекулярной

структурой и сольватным слоем и между сольватным слоем и дисперсионной средой. Формированный адсорбционно-сольватный слой уменьшает межфазное натяжение и препятствуют коагуляции частиц дисперсной фазы. Надмолекулярная структура и адсорбционно-сольватный слой составляет сложную структурную единицу, в итоге, по нашему мнению, происходит расслоение и перераспределения группово-углеводородного состава нефти и оптимизация сырья.

Результаты исследования физико-химических свойств смеси нефтей Арыскуп, Амангелды и Кумкольского мазута показывает, что смеси могут служить сырьем для Шымкентского и Павлодарского НПЗ, то есть заменить Российское сырье. При условии осуществления соответствующей модернизации перерабатывающих установок появляется возможность получить товарные нефтепродукты, отвечающие требованиям ГОСТа на конечный продукт переработки.

В связи с достаточно высоким содержанием светлых фракции в смеси Арыскуп, Амангелды и Кумкольского мазута (до 61,1 %) и наличия серы свыше 0,17 % и парафина более 10,1 % следует предусмотреть следующий вариант переработки сырья: 1) процесс предварительной гидроочистки широкой бензиновой фракции для удаления общей и меркаптановой серы; 2) изомеризация пентан-гексановой фракции с целью получения высокооктанового компонента автобензинов; 3) гидроочистка керосиновой и дизельной фракции; 4) предусмотреть процессов по глубокой переработки высококипящих фракций и тяжелого нефтяного остатка.

Таким образом, результаты данного исследования показывает, что нефтесмеси состоящие из нефтей месторождения Арыскуп, Амангелды и Кумкольского мазута позволят полностью обеспечить необходимым сырьем существующие технологические мощности Шымкентского и Павлодарского НПЗ, получить обогащенное сырье для установки каталитического крекинга. После завершения проводимых модернизации новых технологических производств, на базе стабильного местного сырья нашей стране будет решена проблема обеспечения потребности соответствующими горючесмазочными материалами.

Вывод

На основе полученных экспериментальных данных установлено, что тяжелый высокопарафинистый и малосернистый остаток атмосферной колонны после ректификации нефтегазоконденсатной смеси Шымкентского НПЗ можно использовать для дальнейшей переработки и возможно получения товарных продуктов с максимальным отбором:

1. Прямогонная бензиновая фракция октановым числом 63 пункта, н.к. – 130 °С, выходом – 5,2 % (масс.); Фракция 130–230 °С, выходом – 7,4 % (масс.) – реактивное топливо ТС-1; Фракция 200–320 °С, выходом – 16,5 % (масс.) – летнее дизельное топливо марки Л–0,2–61; остаток выше >320 °С, выходом – 69,8 % (масс.) – низкосернистый мазут М–100.

2. Прямогонная бензиновая фракция октановым числом 66 пункта, н.к. – 120 °С, выходом – 4,2 % (масс.); Фракция 120–370 °С, выходом – 37,8 % (масс.) – летнее дизельное топливо марки Л–0,2–40; остаток выше >370 °С, выходом – 56,9 % (масс.) – низкосернистый мазут М–100.

3. Прямогонная бензиновая фракция октановым числом 63 пункта, н.к. – 130 °С,

выходом – 5,2 % (масс.); Фракция 130–300 °С, выходом – 20,4 % (масс.) – зимнее дизельное топливо марки – 3–0,2, минус - 35; остаток выше >300 °С, выходом – 73,3 % (масс.) – низкосернистый мазут М–100.

4. Прямогонная бензиновая фракция, н. к. – 180 °С, выходом – 10,7 % (масс.) – сырье для каталитического крекинга; Фракция 180–350 °С, выходом – 26,5 % (масс.) – летнее дизельное топливо марки Л–0,2–61; остаток выше >350 °С, выходом – 61,7 % (масс.) – низкосернистый мазут М–100.

Наличие в составе 40% (масс.) дистиллятов сопутствует производству нефтепродуктов от общего количество сырья с целью повышения коэффициента светлых нефтепродуктов, указывая на модернизацию текущих ректификационных колонн, обеспечивая получению товарных нефтепродуктов в этих установках.

ЛИТЕРАТУРЫ

- Справочник химика 21, Химия и химическая технология, <https://chem21.info/info/1859057/>
- Чешкова Т.В., Сергун В.П., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. (2018). Структура асфальтенов нефтей различной химической природы // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, — . — DOI <https://doi.org/10.18799/24131830/2018/9/2089>
- Гаджиева С.Р., Аминбеков А.Ф., Алиева Т.Н., Гурбанпур Ш.Б., Исмаилзаде К.Ф. (2009). Определение фракционного состава остаточной нефти // Нефть и газ. — 2009. — №5. — С. 56–57.
- Искендеров Б.Ж., Сагитова Г.Ф., Танашев С.Т., Сарсенбаева А.У. (2023). Исследование влияния тяжелых нефтяных остатков на выходы продуктов каталитического крекинга // — Нефть и газ, 2023, — 1(133), — С.126–133 — <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2023-1.11>
- Капустин Б.М., Танашев С.Т., Досмыратов Д.Е. (2015). Исследование процесса каталитического крекинга тяжелых вакуумных газойлей // Научно-технический журнал «Мир нефтепродуктов». Вестник нефтяных компаний». — Москва, 2015. — №1. — С.24–27.
- Карабаев Ж.А. (2014). Разработка технологии получения светлых и масляных фракций из малосернистых нефтей. Дисс... на соискание ученой степени доктора философии PhD, Шымкент, РК, — 2014, — 126 р.
- Кистер Г. (2019). Выявление и устранение проблем дистилляции в нефтепереработке и нефтехимии // Перевод с английского. (Distillation Troubleshooting) под редакцией Ю.У. Белокопя, О. Ф. Глаголевой. — Санкт–Петербург — 2019. — С.551–558.
- Косарева М.А. (2022). Базовые технологии переработки нефтегазового сырья: учебное пособие / М. А. Косарева, С. Г. Стахеев, Н.А. Третьякова; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет. — Екатеринбург : Уральское книжное издательство. ун-та, — 2022. — 110 с. : иллюстрации — библиогр.: — с. 108. — 30 экз. — ISBN 978-5-7996-3575-6.
- Манушкин И.А. (2015). Способ и установка стабилизации нестабильного газового конденсата, смешанного с нефтью / И.А. Манушкин, Т.Х. Рахимов: патент 2546668 Российской Федерации, В01D3/14, С10G7/02. 2013159039/04; заявка. 30.12.2013; опубл. — 10.04.2015. — Бюл. № 10. — 18 с.
- ГОСТ 11011-85, 1990 — Нефть и нефтепродукты. Способ определения фракционного состава в аппарате АРН-2;. Группа А 29, — Вместо ГОСТ 11011-64. — Введен 1986-01-01. — Издание с поправкой № 1, — утвержденное в июне 1990 г. (IUS 10-90)
- Пусурманова Г.Ж., Танашев С.Т. (2016). Рациональные методы переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков. // Учебное пособие. Под ред.каждого. — Алматы, — 2016. — С. 232.
- Рахимов Т.Х., Абдулминев К.Г., Манушкин И.А. (2015). Получение товарных соединений серы // Нефтегазовое дело: электрон. журнал. — научный журнал 2015. — № 4. — С. 186–198
- Танашев С.Т., Капустин В.М., Султанханов Н.С., Налибаев М.И. и др. (2013). К вопросу переработки тяжелого вакуумного газойля процессом каталитического крекинга // Материалы Международной научно–практической конференции "Переработка нефти и газа" — Уфа, 2013. — С. 78–80.

Танашев С.Т., Карабаев Ж.А., Мусаханов О.М. (2017). Производство зимнего дизельного топлива из смеси легкопарафинистого газоконденсата Амангельди и высокопарафинистой кумкольской нефти. // Материалы международной научной конференции «Наука и цивилизация». // том 10. // ШЕФФИЛД. — г. Шеффилд-Англия, 2017. — №2. — С.53–57.

REFERENCES

Chemist's Handbook 21, Chemistry and Chemical Technology, <https://chem21.info/info/1859057/> (in Russ.).

Cheshkova T.V. et al. (2018). The structure of asphaltenes of oils of various chemical nature // *Izvestiya Tomsk Polytechnic University. Georesource engineering*. — 2018. — Vol. 329. — No. 9. — 61–71. — DOI <https://doi.org/10.18799/24131830/2018/9/2089> (in Russ.).

Gadzhieva S.R., Aminbekov A.F., Alieva T.N., Gurbanpur Sh.B., Ismailzade K.F. (2009). Determination of the fractional composition of residual oil // *Oil and gas*. — 2009. — №5. — Pp. 56–57. (in Russ.).

GOST 11011-85, Oil and petroleum products. Method for determining the fractional composition in the ARN-2 apparatus: Group A 29, Instead Of GOST 11011-64. — Introduced 1986-01-01. Edition with amendment. — No. 1. — approved in June 1990 (IUS 10-90) (in Russ.).

Iskenderov B.Zh., Sagitova G.F., Tanashev S.T., Sarsenbaeva A.U., 2023 - Study of the influence of heavy oil residues on the yields of catalytic cracking products // *Oil and gas*, — 2023, — 1(133). — Pp.126–133. — <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2023-1.11> (in Russ.).

Kapustin B.M., Tanashev S.T., Dosmyratov D.E. (2015). Study of the process of catalytic cracking of heavy vacuum gas oils // *Scientific and technical journal, «World of petroleum products. Bulletin of oil companies»*. — Moscow, — 2015. — №1, — Pp. 24–27. (in Russ.).

Karabaev Zh.A. (2014). Development of technology for the production of light and oil fractions from low-sulfur oils. Diss... for the degree of Doctor of Philosophy PhD, Shymkent, RK, — 2014, — 126 p. (in Russ.).

Kister G. (2019). Identification and elimination of distillation problems in oil refining and petrochemicals // *Translation from English. (Distillation Troubleshooting)* edited by Y.U. Belokonya, O.F. Glagolevoy. — Saint Petersburg — 2019. — Pp. 551–558. (in Russ.).

Kosareva M.A. (2022). Basic technologies of oil and gas raw materials processing: textbook / M.A. Kosareva, S.G. Stahev, N.A. Tretyakova; Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Ural Federal University. — Yekaterinburg : Ural Publishing House. un-ta, — 2022. — 110 p. : — illustrations — bibliogr.: — p. 108. — 30 copies. — ISBN 978-5-7996-3575-6. (in Russ.).

Mnushkin I.A. (2015). Method and installation of stabilization of unstable gas condensate mixed with oil / I.A. Mnushkin, T.H. Rakhimov: pat. 2546668 Russian Federation, B01D3/14, C10G7/02. 2013159039/04; application. 30.12.2013; publ. 10.04.2015. Byul. — No. 10. — 18 p. (in Russ.).

Pusurmanova G.Zh., Tanashev S.T. (2016). Rational methods of processing heavy oils and oil residues. // *Textbook. Ed. Evero*. — Almaty, — 2016. — P. 232. (in Russ.).

Rakhimov T.H., Abdulminev K.G., Mnushkin I.A. (2015). Obtaining commodity sulfur compounds // *Oil and gas business: electron. — scientific journal* 2015. — No. 4. — Pp. 186–198 (in Russ.).

Tanashev S.T., Kapustin V.M., Sultankhanov N.S., Nalibayev M.I. et al. (2013). On the issue of processing heavy vacuum gas oil by the process of catalytic cracking // *Materials of the International scientific and practical conference "Oil and Gas Processing — Ufa, 2013*. — Pp. 78–80. (in Russ.).

Tanashev S.T., Karabaev Zh.A., Musakhanov O.M. (2017). Production of winter diesel fuel from a mixture of little paraffin Amangeldi gascondensate and high paraffin Kumkol oil. // *Materialy mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsiy, «Science and civilization»*. // — volume 10. // SHEFFILD. — g. Sheffield-Angliya, — 2017. — №2, — Pp.53–57. (in Russ.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 4. Number 457 (2023), 158–172

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.200>

UDC621.31:535.215

IRSTI44.41.35

© **X.A. Leontyeva**^{1,2*}, **D.S. Puzikova**^{1,2}, **G.M. Khussurova**¹, **P.V. Panchenko**¹,
A.K. Galeyeva^{2,3}, 2023

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

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

³Center of Physical-Chemical Methods of Research and Analysis, Al-Farabi Kazakh
National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: leontyeva.xeniya@mail.ru

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF BISMUTH SULFIDE THIN FILMS

Leontyeva Xeniya Alexandrovna — PhD-student. “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” JSC. 050010. Almaty, Kazakhstan. Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Chemistry and Chemical Technology. 050040. Almaty, Kazakhstan

E-mail: leontyeva.xeniya@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4740-1720>;

Puzikova Darya Sergeevna — PhD-student. “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” JSC. 050010. Almaty, Kazakhstan. Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Physics and Technology. 050040. Almaty, Kazakhstan

E-mail: d.s.puzikova@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5275-4769>;

Khussurova Gulinur Marsovna — Master of chemistry. “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” JSC. 050010. Almaty, Kazakhstan

E-mail: gulinur_k@bk.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8700-7472>;

Panchenko Polina Vyacheslavovna — Master of engineering. “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” JSC. 050010. Almaty, Kazakhstan

E-mail: p_p_97@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2002-1637>;

Galeyeva Alina Kulbaevna — Candidate of Chemical Sciences, PhD. Dean of the Faculty of Chemistry and Chemical Technology of Al-Farabi Kazakh National University. 050040. Almaty, Kazakhstan. Center of Physical-Chemical Methods of Research and Analysis, Al-Farabi Kazakh National University. 010000. Almaty, Kazakhstan

E-mail: alina.galeyeva@kaznu.kz. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9303-5277>.

Abstract. An urgent task is the development of methods for the synthesis of compounds of metals and semiconductors with mixed anions (for example, chalcogenides or sulfur halides) with an advanced morphology, capable of absorbing a wide range of solar radiation. An important task is the fabrication of photoelectrodes for the

implementation of photoelectrochemical, photocatalytic reactions in liquid media (PEC cells). This paper describes the effect of the electrolyte solution, the concentration of the initial reagents and the substrate material on the electrochemical behavior of bismuth and sulfur ions. Cyclic voltammetry, XRD, SEM, photoelectrochemical measurements were used for characterization. The optimal conditions for the electrochemical synthesis of bismuth sulfide thin films are determined. The surface morphology and composition of Bi_2S_3 were dependent on the synthesis potentials. Bi_2S_3 thin films, obtained at $E = -750$ mV, possessed a continuous surface and high crystallinity, and demonstrate the photocurrent density $22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ under AM1.5G illumination. The achieved photoelectrochemical characteristics prove the applicability of the synthesized bismuth sulfide thin films in photoelectrochemical devices.

Keywords: thin films, bismuth semiconductor compounds, bismuth sulfide, electrodeposition

Acknowledgments. *The authors are grateful to the staff of the Laboratory of physical and chemical research methods (D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry).*

© К.А. Леонтьева^{1,2*}, Д.С. Пузикова^{1,2}, Г.М. Хусурова¹, П.В. Панченко¹,
А.К. Галеева^{2,3}, 2023

¹«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, Катализ және Электрхимия Институты»
АҚ, Алматы, Қазақстан;

²әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан;

³Физика-химиялық әдістерді талдау және зерттеу орталығы, әл-Фараби атындағы
Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: leontyeva.xeniya@mail.ru

ВИСМУТ СУЛЬФИДІНІҢ ЖҰҚА ҚАБЫРШАҒЫНЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТҮНДІРУУ

Аннотация. Күн радиациясының кең спектрін сіңіруге қабілетті морфологиясы дамыған аралас аниондармен (мысалы, халкогалидтер немесе күкіртгалогенидтері) металдар мен жартылай өткізгіштердің қосылыстарын синтездеу әдістерін әзірлеу өзекті мәселе болып табылады. Сондай-ақ сұйық ортада фотоэлектрхимиялық, фотокаталитикалық реакцияларды жүзеге асыру үшін фотоэлектродтарды жасау маңызды міндет болып табылады (PEC жасушалар). Бұл мақалада электролит ерітіндісінің, бастапқы реагенттер концентрациясының және төсеніш материалының висмут пен күкірт иондарының электрохимиялық әрекетіне әсері сипатталған. Сипаттама үшін циклдік вольтметрия, РФА, SEM және фотоэлектрхимиялық өлшемдер қолданылды. Висмут сульфидінің жұқа қабықшаларының электрохимиялық синтезінің оңтайлы шарттары анықталды. Bi_2S_3 бетінің морфологиясы мен құрамы синтез потенциалдарына байланысты болды. $E = -750$ мВ кезінде алынған Bi_2S_3 жұқа қабықшалары үздіксіз бетке және жоғары кристалдылыққа ие болды, AM 1,5G жарықтандыру кезінде $0,5$

М Na_2SO_4 ішінде 22 мкА/см^2 фототок тығыздығын көрсетті. Қол жеткізілген фотоэлектрохимиялық сипаттамалар висмут сульфидінің синтезделген жұқа қабықшаларының фотоэлектрохимиялық құрылғыларда қолданылуын дәлелдейді.

Түйін сөздер: жұқа қабықшалар, висмут жартылай өткізгіш қосылыстары, висмут сульфиді, электротұндыру

© К.А. Леонтьева^{1,2*}, Д.С. Пузикова^{1,2}, Г.М. Хусурова¹, П.В. Панченко¹,
А.К. Галеева^{2,3}, 2023

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

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

³Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахский
национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан.

E-mail: leontyeva.xeniya@mail.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ВИСМУТА

Аннотация. Актуальной задачей является разработка методик синтеза соединений металлов и полупроводников со смешанными анионами (например, халькогалогениды или галогениды серы) с развитой морфологией, способных сорбировать широкий диапазон солнечного излучения. Важной задачей также является изготовление фотоэлектродов для осуществления фотоэлектрохимических, фотокаталитических реакций в жидких средах (РЕС ячейки). В данной статье описано влияние раствора электролита, концентрации исходных реагентов и материала подложки на электрохимическое поведение ионов висмута и серы. Для характеристики использовались циклическая вольтамперометрия, рентгенография, СЭМ, фотоэлектрохимические измерения. Определены оптимальные условия для электрохимического синтеза тонких пленок сульфида висмута. Морфология поверхности и состав Bi_2S_3 зависели от потенциалов синтеза. Тонкие пленки Bi_2S_3 , полученные при $E = -750 \text{ мВ}$, обладали сплошной поверхностью и высокой кристаллическостью, демонстрировали плотность фототока 22 мкА/см^2 в $0,5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$ при освещении АМ 1,5G. Достигнутые фотоэлектрохимические характеристики доказывают применимость синтезированных тонких пленок сульфида висмута в фотоэлектрохимических устройствах.

Ключевые слова: тонкие пленки, полупроводниковое соединение висмута, сульфид висмута, электроосаждение

Introduction

One of the most urgent tasks of modern science is the development of methods and devices for converting of solar radiation into thermal and electrical energy. Various thermal systems, solar collectors and concentrators are used to generate heat energy. The ability of some semiconductor compounds and their combinations with nonmetals/

metals convert the energy of absorbed photons into electricity is used to generate electricity.

Among the wide variety of semiconductor materials investigated for use in solar cells and photoelectrochemical cells (PEC cells), bismuth compounds attract attention because they are non-toxic, cheap to produce, and capable of absorbing most of the visible spectrum. Bismuth compounds, due to its qualities, are used in various photovoltaic and energy storage devices (Devi & Ray, 2020; Sun et al., 2015), in the manufacture of photocatalytic materials (Xu et al., 2019), gas sensors, in systems for photocatalytic decomposition of organic pollutants and phenol red, in X-ray and γ -ray detection systems (Frutos, 2017).

Bismuth double chalcogenides (Bi_2X_3 , where $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) are characterized by high stability, photosensitivity, and thermoelectric properties (Riahi et al., 2017). Bismuth sulfide, is n-type semiconductor with a plate structure, the band gap lies in the range between 1.5 and 1.9 eV (Gao et al., 2011). Bi_2S_3 is characterized by electrical conductivity about 10^{-6} – $10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ and a high radiation absorption coefficient $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ in the visible region (Cruz-Gómez et al., 2022), which makes it possible to consider this compound a promising material for use in optoelectronic, photovoltaic and photoelectrochemical devices, and also as anodes for all-solid-state lithium-ion batteries (Kumari et al., 2019). In addition to its utilization in various photoelectrochemical devices, this compound has found application in systems for the photocatalytic reduction of CO_2 and Cr(IV) (Jin & He, 2017; Luo et al., 2017).

Bi_2S_3 crystallizes in the orthorhombic space group Pnma with lattice parameters $a = 4.025$, $b = 11.170$, $c = 11.735 \text{ \AA}$, $z = 4$ (Fig. 1.) (Jain et al., 2013). The structure is three-dimensional, with 4 molecules per unit cell (Persson, 2014).

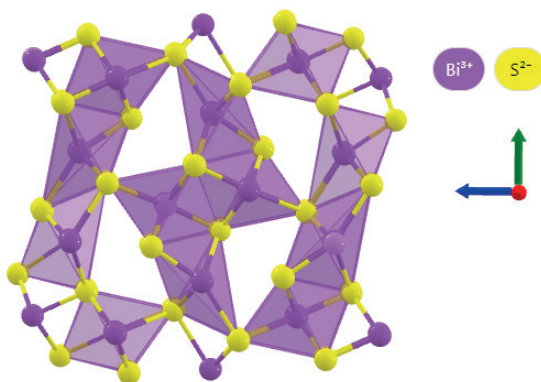


Fig. 1. Structure of bismuth sulfide Bi_2S_3 (Jain et al., 2013)

Bismuth sulfide thin films are obtained by various methods, such as spray pyrolysis (Medles et al., 2006), chemical bath deposition (Moreno-García et al., 2014), solvothermal synthesis (Jin & He, 2017), vacuum thermal evaporation (Ten Haaf et al., 2013). The disadvantages of these methods are the use of complex equipment, the process duration, the need to use high temperatures.

For the synthesis of semiconductor thin-film coatings, electrochemical methods are popular and actively studied. Such methods are distinguished by the process simplicity, the cheapness of the equipment, the possibility of controlling the surface morphology and the composition of the resulting films by varying the deposition conditions, the possibility of modifying the films surface. The advantage of electrochemical processes is the possibility of obtaining thin films at room temperature on substrates of any area.

Among the electrochemical methods for Bi_2S_3 thin films synthesis, the most commonly used method is cathodic electrodeposition onto ITO/glass substrates (glass/indium tin oxide) (Yan Wang et al., 2009), FTO/glass (glass/fluorinated tin oxide) (Shinde et al., 2009), or carbon fiber (Jagadish et al., 2016). New methods are also being developed, for example, rectangular voltammetry method (Chahkandi & Zargazi, 2019), ultrasonic cathode electrodeposition (Y. Wang et al., 2011). A significant disadvantage of these works is the lack of detailed studies on the electrochemical behavior of Bi^{3+} and S^{2-} ions in various electrolytes, as well as the effect of the initial reagents ratio on the type of I-V curves.

The aim of this work is to study the influence of the substrate material, the composition of electrolytes and the concentration of initial reagents on the voltage dependences and the process of electrochemical deposition of Bi_2S_3 thin films.

Materials and methods

The study of the electrochemical behavior of Bi^{3+} and S^{2-} ions in different electrolyte solutions was carried out in a standard three-electrode cell at room temperature. A glass-carbon disk electrode ($S = 0.07 \text{ cm}^2$) and an electrode made of glass coated with conductive fluorinated tin oxide (FTO/glass) with an area of $1.5\text{--}2.0 \text{ cm}^2$ were used as working electrodes to obtain current-voltage curves. A platinum spiral with a surface area $\approx 1.5 \text{ cm}^2$ was used as a counter electrode. A silver chloride electrode (Ag/AgCl) in a 3 M KCl solution was used as a reference electrode. All experimentally obtained potential values are given relative to the silver chloride reference electrode. AP-45X potentiostat-galvanostat (Electrochemical Instruments) was used to obtain current-voltage dependences and electrodeposition of bismuth sulfide thin films.

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (c.p.) were used to prepare electrolytes. Three electrolyte solutions were studied - based on nitric acid, EDTA-Na and water. To prepare the first electrolyte, bismuth nitrate was dissolved in 10% HNO_3 , $\text{pH} = 1$. The use of nitric acid as an electrolyte during the electrodeposition of Bi_2S_3 is complicated by the fact that $\text{Bi}(\text{III})$ bismuth salts in strongly acidic solutions ($\text{pH} > 1.8$) undergo hydrolysis ($\text{pK}_g = 1.58$) with the formation of both single-core particles $[\text{BiOH}]^{2+}$, $[\text{Bi}(\text{OH})_2]^+$, and more complex particles of cluster type (Petrova, 2012). Therefore, the second electrolyte was prepared by dissolving bismuth nitrate in $9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ EDTA-Na at room temperature. An electrolyte with $\text{pH} = 4$ was obtained. The third electrolyte was distilled water, where bismuth nitrate was dissolved using ultrasonic stirring. A solution of sodium thiosulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ was used as a source of sulfur ions.

Electrochemical deposition of Bi_2S_3 was carried out on FTO/glass from electrolyte with EDTA-Na, $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ($\text{pH}=4$), during 30 minutes, with stirring of the electrolyte. The electrodeposition potential was varied from -525 mV to -750 mV to study its effect on the morphology and composition of bismuth sulfide thin films.

Before electrodeposition, the FTO/glass substrates were washed with ethanol, soap solution, distilled water. Then the substrates were boiled for 10 minutes in a solution of $0.8 \text{ M H}_2\text{O}_2 + 0.6 \text{ M NH}_4\text{OH}$. After boiling, the substrates were repeatedly washed with distilled water and dried in an air stream.

The morphology of Bi_2S_3 films was determined using an electron microscope JSM 6610 LV (JEOL). The phase composition of electrodeposited films was analyzed using a DRON-4-07 diffractometer in the 25 kV, 25 mA mode, using a tube with a cobalt anode. The parameters of the crystal lattice were determined by comparing experimental calculated data with known reference data.

Photoelectrochemical measurements were carried out in an aqueous solution $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ at 25°C using GillAC potentiostat-galvanostat (ACM Instruments). A Xenon Solar simulator XSS-5XD with a 500 W xenon lamp (AM1.5G) was used to generate chopped illumination for PEC study. The light power density was 100 mW/cm^2 . The determination of the photopotential was carried out by measuring the open circuit potential E_{OC} , without applying an external voltage, when the electrode was illuminated in a solution of $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$.

Results and discussion

Analysis of current-voltage curves

The study of the electrochemical behavior of Bi(III) and S(II) ions was carried out on a glass-carbon electrode at different concentrations of bismuth and sulfur ions in electrolytes with different pH.

In order to study the effect of the supporting electrolyte composition on the reduction and oxidation of Bi(III) ions, I-V curves were obtained. An aqueous acidic electrolyte based on 10% HNO_3 and an electrolyte with additives of $9 \cdot 10^{-3} \text{ M EDTA-Na}$ complexing agent was investigated at different concentrations of bismuth ions, at a potential sweep rate 20 mV/s .

The current-voltage curves of supporting electrolytes without addition Bi(III) and S(II) ions are demonstrated in Fig. 2.

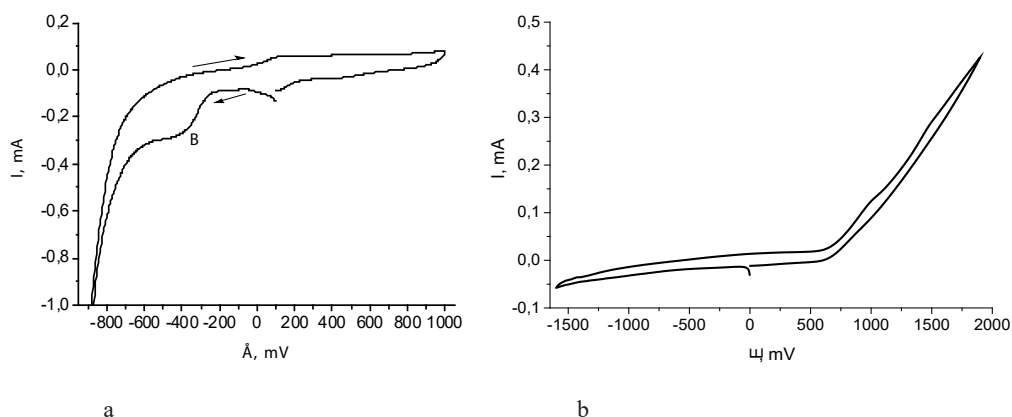


Fig. 2. Current-voltage curves of supporting electrolytes: a) 10% HNO_3 ; b) $5 \cdot 10^{-3} \text{ M EDTA-Na}$

A small reduction peak is observed at $E = -345$ mV in the cathode area on the I-V curve of 10 % HNO_3 (Fig. 2, a). During scanning the potential to the anode region, no oxidative processes are observed. In EDTA-Na electrolyte (Fig. 2, b), a significant increase in the anode current is observed at high positive potentials ($E = 750$ mV). During scanning the potential into the cathode region, no reduction processes are observed.

The effect of bismuth ions concentration on the I-V curves at 10% HNO_3 is investigated (Fig. 3.).

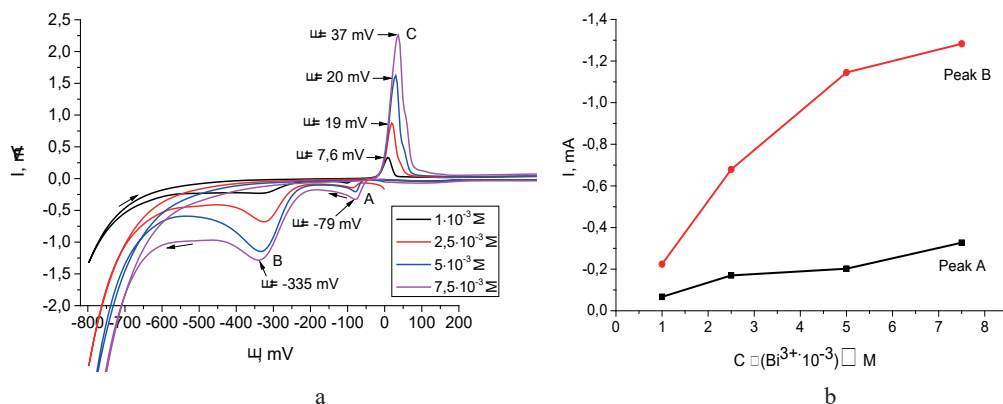
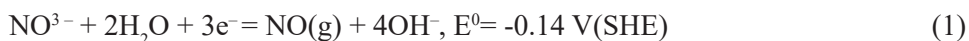


Fig. 3. a) I-V curves of Bi(III) ions in 10% HNO_3 ; b) the dependence of the reduction current peaks on the concentration of bismuth ions in the solution

In the nitric acid electrolyte, the Bi(III) I-V curve has two reduction peaks at $E = -79$ mV (peak A) and $E = -335$ mV (peak B) in the cathode area and one oxidation peak at $E = 7.6 \sim 37$ mV in the anode area (fig. 3, a). At the potential $E = -78 \sim 80$ mV (the first reduction peak A), two reactions can occur - the deposition of bismuth on the electrode at undervoltage or the reduction of nitrate ions according to reactions (1 and 2) (Bilican et al., 2017; Petrova, T.P., Shapnik, A.M., Rakhmatullina, 2012):



At a potential $E = -335$ mV, Bi(III) ions are reduced via reaction (3):



With an increase in the concentration of bismuth nitrate, there is a sharp increase in the reduction currents (peak B) and oxidation currents (Fig. 3, a). The dependence of the Bi(III) ions reduction currents on their concentration in the electrolyte is shown, that the value of the peak A current slightly depends on the concentration of Bi(III) ions (Fig. 3, b). This confirms the assumption that this peak refers to the reduction of nitrate ions. On the contrary, peak B currents increase in proportion to the concentration of Bi(III)

ions. With an increase the amount of deposited bismuth on the electrode, a slight shift in the potentials of its oxidation peaks is observed in the anodic scan.

In order to confirm that the reduction of nitrate ions occurs on a glassy carbon electrode in a nitric acid electrolyte at potentials $E = -78 \sim 80$ mV (Fig. 3, a.), the electrochemical reduction and oxidation of bismuth ions in water and in an aqueous electrolyte with the addition of the EDTA-Na complexing agent (Fig. 4, a, b.). The dissolution of bismuth nitrate in water was carried out in an ultrasonic bath.

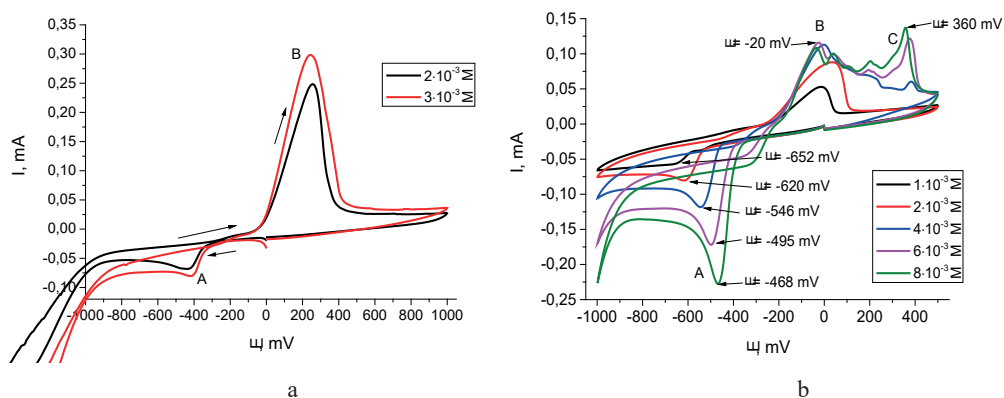


Fig. 4. I-V curves of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ reduction-oxidation in: a) aqueous electrolyte; b) $9 \cdot 10^{-3}$ M EDTA-Na electrolyte

Analysis of the I-V curves of bismuth ions determined in two different electrolytes showed the presence of one reduction peak (peak A), at $E = -400$ mV in aqueous solution (Fig. 4, a.) and at $E = -468 \sim -652$ mV, in EDTA-Na electrolyte (Fig. 4, b.). In this case, the reduction of $\text{Bi}(\text{III})$ ions shifts towards negative potentials. In both electrolytes, a shift in the reduction peak potential to the positive region is observed with an increase in the concentration of bismuth nitrate (Fig. 4, a, b.). In the two studied solutions, no reduction peaks are observed at potentials $E = -78 \sim 80$ mV, which may indicate that reactions (1 and 2) of nitrate reduction proceed in a nitric acid solution at this potential. The oxidation peaks are different for bismuth deposits obtained by reduction on a glassy carbon electrode from various electrolytes. In the first electrolyte, one oxidation peak (peak B) is observed at $E = 245 \sim 255$ mV (Fig. 3, a.). In the EDTA-Na electrolyte, two oxidation peaks are observed at potential $E = -20$ mV (peak B) and at $E = 350 \sim 360$ mV (peak C) (Fig. 3, b.). There is an increase in oxidation currents with an increase of bismuth concentration from $1 \cdot 10^{-3}$ to $8 \cdot 10^{-3}$ M. The appearance of these peaks is associated with the formation of bismuth complexes with EDTA-Na in solution.

The joint reduction of $\text{Bi}(\text{III})$ and $\text{S}(\text{II})$ ions on a glassy carbon electrode in order to determine the Bi_2S_3 electrodeposition potential was studied by recording the current-voltage curves in $9 \cdot 10^{-3}$ M EDTA-Na electrolyte (Fig. 5.).

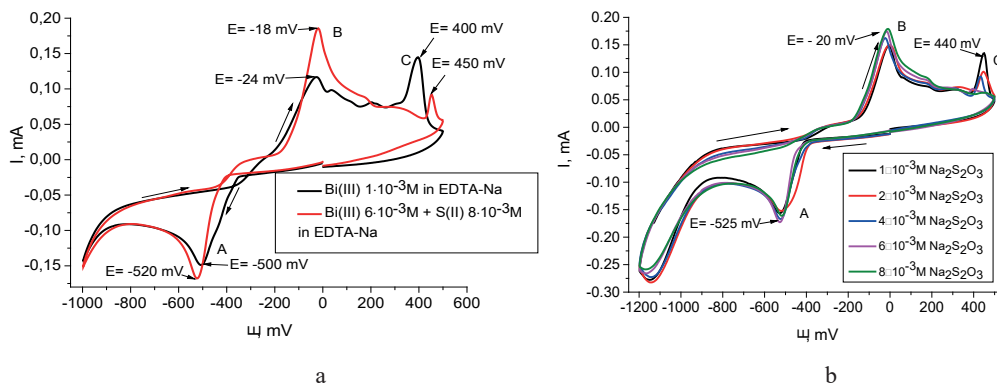
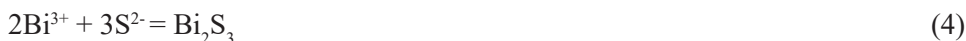


Fig. 5. I-V curves of reduction-oxidation:
 a) $6 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $6 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + $8 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
 b) $6 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + various concentrations of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in $9 \cdot 10^{-3}$ M EDTA-Na

On the current-voltage curves of joint reduction-oxidation of $6 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + $8 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in $9 \cdot 10^{-3}$ M EDTA-Na, a shift of the reduction peak B to the negative region by 20 mV is observed (Fig. 5, a.). The potentials of the oxidation peaks shifted to the positive region. This is due to the formation of the Bi_2S_3 compound during the deposition according to reaction 4:



Oxidation of this compound from the electrode surface is accompanied by the appearance of a characteristic oxidation current peak C at $E = -450$ mV. An increase in the concentration of S(II) ions in the electrolyte from $1 \cdot 10^{-3}$ to $8 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ affects the form of current-voltage curves (Fig. 5, b.). Thus, it can be expected, the more negative potentials than -520 mV are the most suitable for electrodeposition of bismuth sulfide in the potentiostatic mode on a glass-carbon electrode.

Since the electrodeposition of bismuth sulfide for photovoltaic applications was performed on FTO substrate, the current-voltage curves of the joint reduction-oxidation of Bi(III) and S(II) in $9 \cdot 10^{-3}$ M EDTA-Na were also studied (Fig. 6.).

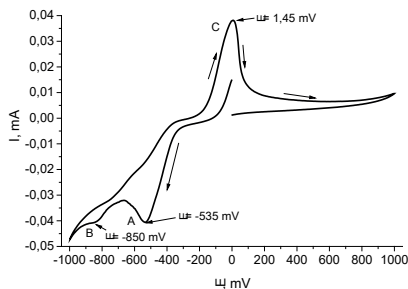


Fig. 6. I-V curves of joint reduction-oxidation of $3 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $5 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in $9 \cdot 10^{-3}$ M EDTA-Na on FTO/glass

There is one clear reduction peak (peak A) at $E = -535$ mV, in the I-V curve obtained on the FTO/glass electrode, which is close to the potential of peak A obtained on a glass-carbon electrode (Fig. 6.). There is also a weak reduction peak B at $E = -850$ mV, which may be associated with the joint deposition of Bi and S. A similar assumption was made in (Riahi et al., 2017), where the authors observed a clear reduction peak at $E = -950$ mV relative to SCE ($E = -906$ mV vs. Ag/AgCl) on an ITO substrate in a solution of 6.250 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 9.375 mM EDTA-Na, and 1.875 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. At the same time, the oxidation peak C of the deposited product is much more negative and equals $E = 1.45$ mV. To confirm the composition of the thin film, formed on the FTO/glass electrode, further X-ray studies were performed.

Electrodeposition of Bi_2S_3 films

Based on the above study, the deposition of Bi_2S_3 films on FTO/glass was carried out in an electrolyte (pH=4) with the addition of EDTA-Na as a complexing agent at potentials $E = -520, -535, -750$ mV, during 30 min.

The resulting films are gray for deposition potentials $E = -520, -535$ mV and dark gray for potential $E = -750$ mV. Since the color of elemental Bi is silver gray, and Bi_2S_3 is black-brown, it can be assumed that at less negative potentials ($E = -520, -535$ mV) Bi is reduced according to reaction 3, and the formation of Bi_2S_3 according to reaction 4 is minimal, since Bi is bound into a complex compound with EDTA-Na. This assumption is confirmed by studies of the freshly deposited film's structure (Fig. 7, spectra a and b.). At more negative potential ($E = -750$ mV), the deposited films color becomes dark gray, which indicates the formation of the Bi_2S_3 compound, and is confirmed by the results of the XRD (Fig. 7, spectra c and d.).

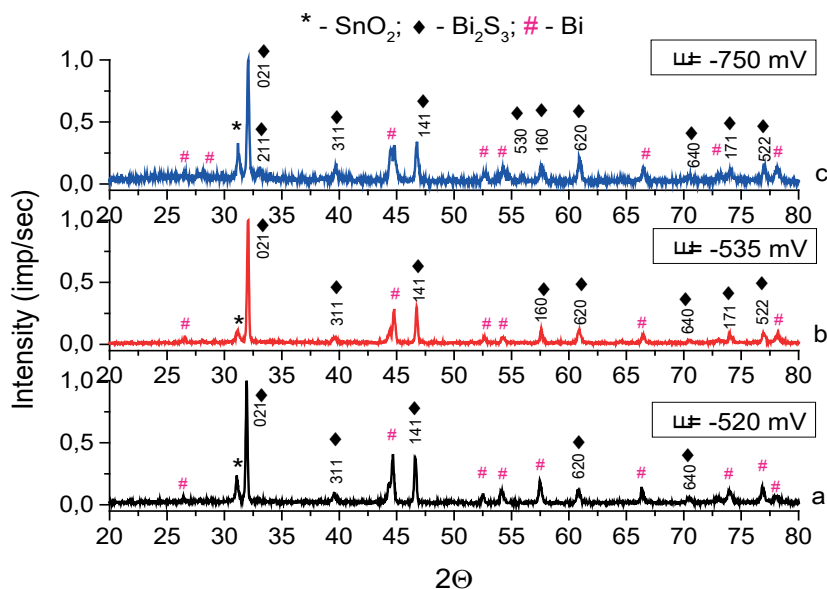


Fig. 7. XRD spectra of films deposited at a potential of: a) $E = -520$ mV; b) $E = -535$ mV; c) $E = -750$ mV

According to the XRD (Fig. 7.), the presence of the Bi_2S_3 compound is confirmed in the deposited films, there are also reflections characteristic of Bi and reflections of the FTO/glass (SnO_2) substrate. As the electrodeposition potential increases, the number and intensity of Bi_2S_3 signals increase. The compound crystallizes in an orthorhombic space group. The most intense reflections observed at the crystallographic directions (021), (311), (620), (171), (262), which corresponds to the ASTM tabular data (JCPDS 170320) for the Bi_2S_3 compound. The low intensity of the SnO_2 substrate reflections relative to the reflections of Bi_2S_3 indicates about a uniform coverage of the substrate surface with the Bi_2S_3 film. This assumption confirmed by the data of scanning electron microscopy (Fig. 8.).

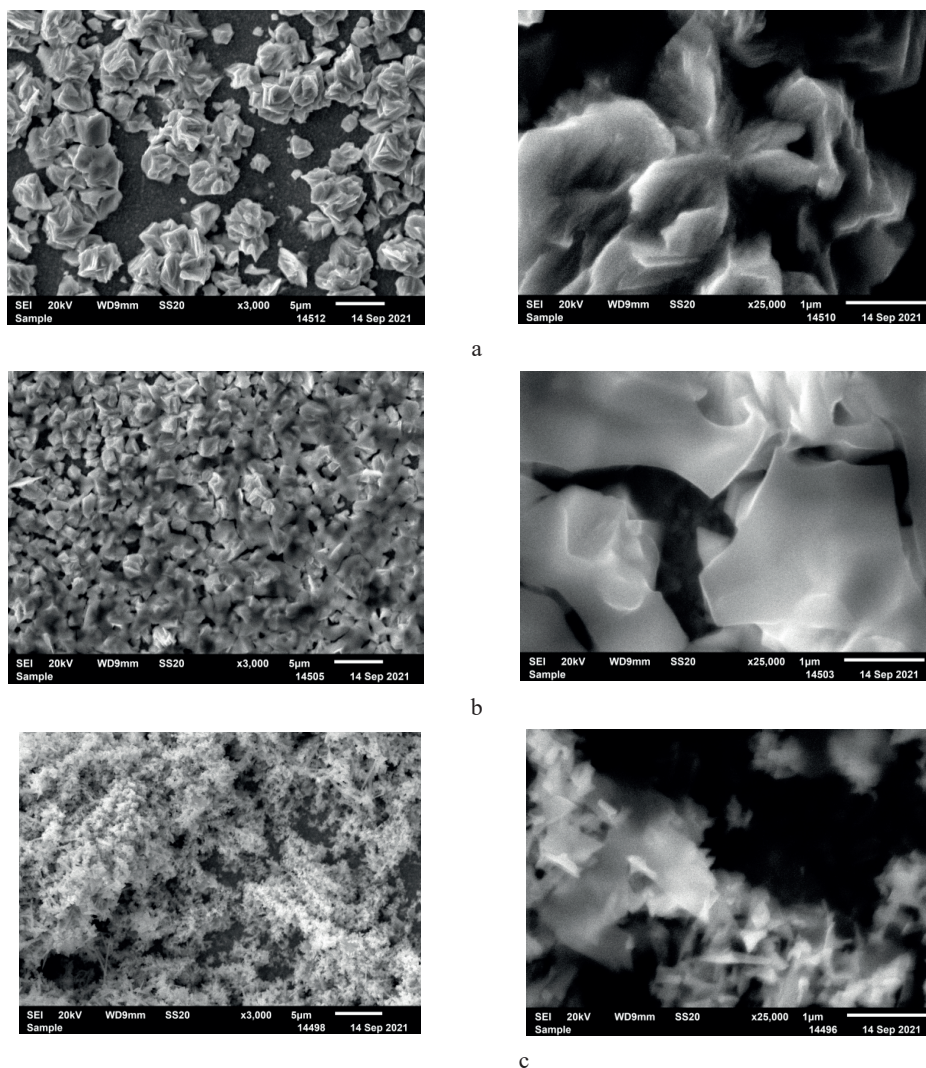


Fig. 8. SEM images of the Bi_2S_3 film obtained by electrodeposition at potentials: a) $E = -520$ mV; b) $E = -535$ mV; c) $E = -750$ mV

According to SEM results (Fig. 8, a.), Bi_2S_3 films deposited at a potential $E = -520$ mV consist of sharp-angled particles (size $0.5 \mu\text{m}$), irregularly covering the substrate surface. The shift of the electrodeposition potential to the negative area ($E = -535$ mV) contributes to a denser coating of the substrate with Bi_2S_3 particles (Fig. 8, b.). At a potential $E = -750$ mV, the appearance of feather-like particles observed, which consist of smaller formations (Fig. 8, c.).

According to XRD, Bi_2S_3 thin films deposited at $E = -750$ mV have the highest content of bismuth sulfide, the lowest amount of crystalline bismuth, and a uniform coating of the substrate surface. These films are used for further photoelectrochemical studies.

PEC measurements

It is preferable to start photoelectrochemical measurements by determining the conductivity and flat band potential (E_{fb}). The study of these parameters will help to determine the band structure of the semiconductor compound, and its ability to absorb and conversion of solar radiation. Photoactivity under visible light of bismuth sulfide thin film obtained at $E = -750$ mV was carried out by studying the effect of illumination (xenon lamp, $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) on the open circuit potential (E_{OC}) of the Bi_2S_3 electrode in $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (Fig. 9).

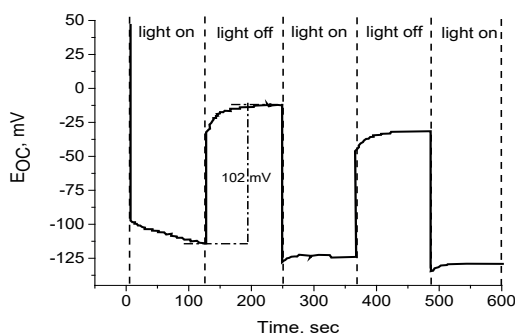


Fig. 9. Time dependence of the open circuit potential of the $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{FTO}$ electrode in the presence and absence of illumination in $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

The measurement of the open circuit potential E_{OC} in $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ solution under chopped illumination (Fig. 9.) showed the decrease of E_{OC} from 50 mV to -114 mV under illumination. This decrease is due to the collection of electrons in the bulk of semiconductor film. Under darkness conditions, the E_{OC} value increases to more positive value (-12 mV). The decrease in the value of the open circuit potential under illumination of Bi_2S_3 electrode confirms its photoactivity in the visible solar spectrum and n-type conductivity. After turning off the light source, the photoinduced electrons slowly release and recombine with holes. The rate of decrease in E_{OC} to the equilibrium potential in the dark characterizes the lifetime of photoinduced electrons. A slow decrease in this value indicates that photoinduced electrons can exist longer and transport electrons across grain boundaries. The flat band potential of the Bi_2S_3 photoelectrode (vs Ag/AgCl) is E_{fb}

= -112 mV. The difference between the open circuit potential V_{oc} in the dark and under illumination is the photovoltage, which is found about $V_{ph} = 102$ mV.

The photoresponse and stability of Bi_2S_3 films, obtained at $E = -750$ mV, was studied by obtaining photocurrent density–time curves under 0 mV bias conditions in 0.5 M Na_2SO_4 (Fig. 10.) solution.

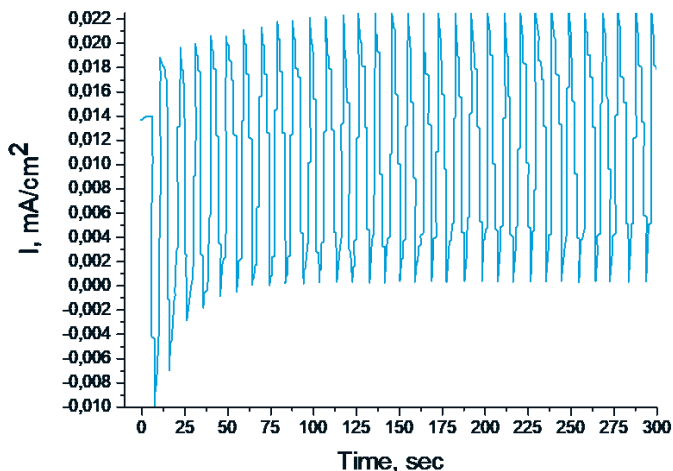


Fig. 10. Stability measurements of the Bi_2S_3 /FTO electrode in the presence and absence of illumination in 0.5M Na_2SO_4

Bi_2S_3 film shows the stable photocurrent $I_{ph} = 22 \mu A/cm^2$ (Fig. 10). Under illumination, the Bi_2S_3 film showed a photo-response in the form of anode current. In the dark, the photocurrent decreases rapidly. The value of photocurrent increases relative to the initial value, and remains constant ($I_{ph} = 22 \mu A/cm^2$). The appearance of a cathodic dark photocurrent in first seconds is associated with the formation of sulfite, according to the reaction 5:



The results shows good photostability of Bi_2S_3 films in Na_2SO_4 electrolyte, and demonstrates the ability to use Bi_2S_3 films as high sensitivity photodetectors, photoelectronic devices and switches.

Conclusion

In summary, a large experimental work has been carried out to study the electrochemical behavior of bismuth and sulfur ions in aqueous acidic electrolytes based on 10% HNO_3 and electrolytes with additions of the complexing agent $9 \cdot 10^{-3}$ M EDTA-Na. The joint reduction of Bi(III) and S(II) ions on a glassy carbon electrode and on FTO/glass electrode in a $9 \cdot 10^{-3}$ M EDTA-Na solution is investigated. Based on the study of the electrochemical behavior of Bi(III) and S(II) ions in various solutions, the deposition potentials for film synthesis were selected.

The synthesis was carried out in an electrolyte with the addition of EDTA (pH=4) as a complexing agent at potentials $E = -520, -535$ and -750 mV during 30 minutes. XRD and SEM confirmed the surface morphology and structure of the obtained films. The photoelectrochemical properties of Bi_2S_3 films were studied using PEC method. The registration of the anode photocurrent indicates the n-type conductivity. The photoresponse and stability of Bi_2S_3 films were measured in $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ solution, and showed $I_{\text{ph}} = 22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. The obtained results demonstrate the possibility of using Bi_2S_3 films as highly sensitive photodetectors, photoelectronic devices and switches.

REFERENCES

- Bilican D., Fornell J., Sort J. & Pellicer E. (2017). *Electrochemical Synthesis of Bismuth Particles : Tuning Particle Shape through Substrate Type within a Narrow Potential Window.* — 3, — 1–10. — <https://doi.org/10.3390/ma10010043>
- Chahkandi M. & Zargazi M. (2019). Novel method of square wave voltammetry for deposition of Bi_2S_3 thin film: Photocatalytic reduction of hexavalent Cr in single and binary mixtures. *Journal of Hazardous Materials*, — 380(July), — 120879. — <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120879>
- Cruz-Gómez J., Cruz-Díaz E.B., Santos-Cruz D., Chettiar A.D.R., Mayén-Hernández S.A., de Moure-Flores F., Vega-González M., Pérez-García C.E., Centeno A. & Santos-Cruz J. (2022). Optoelectronic Properties of Bismuth Sulfide Thin Films Grown by PVD. *Materials Research*, — 25. — <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0304>
- Devi N. & Ray S.S. (2020). Performance of bismuth-based materials for supercapacitor applications: A review. *Materials Today Communications*, — 25, — 101691. — <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101691>
- Gao C., Shen H. & Sun L. (2011). Preparation of nanowall Bi_2S_3 films by chemical bath deposition. *Applied Surface Science*, — 258(1), — 89–92. — <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.011>
- Jagadish P.R., Li L.P., Chan A. & Khalid M. (2016). Effect of Annealing on Virgin and Recycled Carbon Fiber Electrochemically Deposited with N-type Bismuth Telluride and Bismuth Sulfide. *Materials and Manufacturing Processes*, — 31(9), — 1223–1231. — <https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1090590>
- Jain A., Ong S.P., Hautier G., Chen W., Richards W.D., Dacek S., Cholia S., Gunter D., Skinner D., Ceder G. & Persson K. A. (2013). Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, — 1(1). — <https://doi.org/10.1063/1.4812323>
- Jin J. & He T. (2017). Facile synthesis of Bi_2S_3 nanoribbons for photocatalytic reduction of CO_2 into CH_3OH . *Applied Surface Science*, — 394, — 364–370. — <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.118>
- Kumari P., Awasthi K., Agarwal S., Ichikawa T., Kumar M. & Jain A. (2019). Flower-like Bi_2S_3 nanostructures as highly efficient anodes for all-solid-state lithium-ion batteries. *RSC Advances*, — 9(51), — 29549–29555. — <https://doi.org/10.1039/c9ra05055h>
- Luo S., Qin F., Ming Y., Zhao H., Liu Y. & Chen R. (2017). Fabrication uniform hollow Bi_2S_3 nanospheres via Kirkendall effect for photocatalytic reduction of Cr(VI) in electroplating industry wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, — 340(Vi), — 253–262. — <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.044>
- M.M. Frutos, M.E. Pérez Barthaburu, L. Fornaro, I.A. (2017). Bismuth chalcogenide-based nanocomposite for application in ionising radiation. *Nanotechnology*, — 31(22), — 1–8. — <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab7675>
- Medles M., Benramdane N., Bouzidi A., Nakrela A., Tabet-Derraz H., Kebbab Z., Mathieu C., Khelifa B. & Desfeux R. (2006). Optical and electrical properties of Bi_2S_3 films deposited by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, — 497(1–2), — 58–64. — <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.09.186>
- Moreno-García H., Messina S., Calixto-Rodríguez M. & Martínez H. (2014). Physical properties of chemically deposited Bi_2S_3 thin films using two post-deposition treatments. *Applied Surface Science*, — 311, — 729–733. — <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.147>
- Persson K. (2014). *Materials Data on Bi_2S_3 (SG:62) by Materials Project.* — <https://doi.org/10.17188/1199021>
- Petrova T.P., Shapnik A.M., Rakhmatullina I.F. (2012). Electroreduction of bismuth from acidic

solutions. *Bulletin of Kazan Technological University*, — 21, — 49–52. — <https://cyberleninka.ru/article/n/elektroosazhdenie-vismuta-iz-kislyh-rastvorov>

Riahi M., Martínez-Tomás C., Agouram S., Boukhachem A. & Maghraoui-Meherzi H. (2017). The effects of thermal treatment on structural, morphological and optical properties of electrochemically deposited Bi₂S₃ thin films. *Thin Solid Films*, — 626, — 9–16. — <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.02.022>

Shinde N.S., Rath M.C., Dhaigude H.D., Lokhande C.D. & Fulari V.J. (2009). Characterization of electrodeposited Bi₂S₃ thin films by holographic interferometry. *Optics Communications*, — 282(15), — 3127–3131. — <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2009.04.061>

Sun J., Wang J., Li Z., Yang Z. & Yang S. (2015). Controllable synthesis of 3D hierarchical bismuth compounds with good electrochemical performance for advanced energy storage devices. *RSC Advances*, — 5(64), — 51773–51778. — <https://doi.org/10.1039/c5ra09760f>

Ten Haaf, S., Sträter, H., Brüggemann, R., Bauer, G. H., Felser, C., & Jakob, G. (2013). Physical vapor deposition of Bi₂S₃ as absorber material in thin film photovoltaics. *Thin Solid Films*, — 535(1), — 394–397. — <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.089>

Wang Y., Huang J.F., Cao L.Y., Zhu H., He H.Y. & Wu J.P. (2011). Synthesis and characterisation of oriented Bi₂S₃ thin films by novel ultrasonic assisted cathodic electrodeposition route. *Surface Engineering*, — 27(1), — 37–41. — <https://doi.org/10.1179/174329409X451191>

Wang, Yan, Huang, J. feng, Cao, L. yun, Zhu, H., He, H. yan, & Wu, J. peng. (2009). Preparation of Bi₂S₃ thin films with a nanoleaf structure by electrodeposition method. *Applied Surface Science*, — 255(17), — 7749–7752. — <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.163>

Xu K., Wang L., Xu X., Dou S.X., Hao W. & Du Y. (2019). Two dimensional bismuth-based layered materials for energy-related applications. *Energy Storage Materials*, — 19(March), — 446–463. — <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.03.021>

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224–5286

Volume 4, Number 457 (2023), 173–180

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.201>

UDC 54.057

© M.M. Mataev¹, M.A. Nurbekova¹, B. Keskin², Z.B. Sarsenbayeva^{1*}, 2023

¹Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan;

²Yildiz Technical University, Istanbul, Turkey.

E-mail: sarsenbayeva.zamira@qyzpu.edu.kz

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF POLYCRYSTAL

$\text{FeMnO}_3\text{-Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Mataev M.M. – doctor of chemical sciences, professor, Kazakh National Women's Teacher Training University, Department of Chemistry, Almaty, Kazakhstan

E-mail: mataev_06@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7258-3338>;

Nurbekova M.A. – candidate of chemical sciences, senior lecturer, Kazakh National Women's Teacher Training University, Department of Chemistry

E-mail: marzhan85@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7258-3338>;

Keskin B. - Ph.D., associate professor, Yildiz Technical University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry

E-mail: bahadirkeskin@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-8502-8982>;

Sarsenbayeva Z.B. – master of pedagogical sciences, lecturer, Kazakh National Women's Teacher Training University, Department of Chemistry, 050000, Almaty, Kazakhstan

E-mail: sarsenbayeva.zamira@qyzpu.edu.kz; <https://orcid.org/0000-0002-7434-0441>.

Abstract. This article shows the synthesis and physicochemical nature of the polycrystalline nanocomposite material $\text{FeMnO}_3\text{-Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. The sol-gel (Pechini) method was used as a synthesis method. The structure and structure of the synthesized perovskite-garnet structural nanomaterial was determined by X-ray phase analysis (XRD). According to the analysis indicators, it was found that the polycrystalline double-phase, perovskite-garnet and syngonic types are cubic. The analysis of the microstructure of the nanocomposite and the quantitative composition of the contained elements on the equipment of a scanning electron microscope (SEM) was carried out. According to the data obtained from the SEM results, the elemental composition and average nanosize of the nanomaterial were confirmed, and it was also determined that manganite – 2.3 μm and ferrite – 0.34 μm .

Keywords: perovskite, garnet, X-ray, double phase, polycrystal

© М.М. Матаев¹, М.А. Нурбекова¹, Б. Кескин², З.Б. Сарсенбаева^{1*}, 2023

¹Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Йылдыз техникалық университеті, Стамбул, Түркия.

E-mail: Sarsenbayeva.zamira@qyzpu.edu.kz

FeMnO₃-Ho₃Fe₅O₁₂ ПОЛИКРИСТАЛЫНЫҢ СИНТЕЗІ МЕН ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Матаев М.М. — химия ғылымдарының докторы, профессор. Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, химия кафедрасы, 050000, Алматы, Қазақстан

E-mail: mataev_06@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-9057-5443>;

Нурбекова М.А. — химия ғылымдарының кандидаты, аға оқытушы. Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, химия кафедрасы, 050000, Алматы, Қазақстан

E-mail: marzhan85@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7258-3338>;

Кескин Б. — Ph.D., қауымдастырылған профессор, Йылдыз техникалық университеті, өнер және ғылым факультеті, химия кафедрасы

E-mail: bahadirkeskin@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-8502-8982>;

Сарсенбаева З.Б. — педагогикалық ғылымдар магистрі, оқытушы. Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Химия кафедрасы, 050000, Алматы, Қазақстан

E-mail: sarsenbayeva.zamira@qyzpu.edu.kz; <https://orcid.org/0000-0002-7434-0441>.

Аннотация. Бұл мақалада FeMnO₃-Ho₃Fe₅O₁₂ поликристалды нанокөпозитті материалының синтезі және физика-химиялық сипаты көрсетілген. Синтездеу әдіс ретінде золь-гель (Печини) әдісі қолданылды. Синтезделген перовскит-гранат құрылымды наноматериалдің құрылысы мен құрылымы рентген фазалық талдау (РФТ) әдісімен анықталды. Талдау көрсеткіштері бойынша поликристалымыз қос фазалы, перовскит пен гранат құрылымды, және сингония типі кубты екендігі анықталды. Нанокөпозиттің микроқұрылымы мен құрамындағы элементтердің сандық құрамына сканерлеуші электронды микроскопта (СЭМ) талдау жүргізілді. СЭМ қондырғысынан алынған мәліметтер бойынша наноматериалдың элементтік құрамы және орташа нанөлшемдері манганитінікі 2.3 μm және ферритінікі 0,34 μm екендігі анықталды.

Түйін сөздер: перовскит, гранат, x-гау, қос фаза, поликристал

© М.М. Матаев¹, М.А. Нурбекова¹, Б. Кескин², З.Б. Сарсенбаева^{1*}, 2023

¹Казахский национальный женский педагогический университет,
Алматы, Казахстан;

²Технический университет Йылдыз.

E-mail: sarsenbayeva.zamira@qyzpu.edu.kz

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛА FeMnO₃-Ho₃Fe₅O₁₂

Матаев М.М. — доктор химических наук, профессор. Казахский национальный женский педагогический университет, кафедра химии, 050000, Алматы, Казахстан,

E-mail: mataev_06@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-9057-5443>;

Нурбекова М.А. — кандидат химических наук, старший преподаватель. Казахский национальный женский педагогический университет, кафедра химии, 050000, Алматы, Казахстан

E-mail: marzhan85@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7258-3338>;

Кескин Б. — Ph.D., ассоциированный профессор, Технический университет Йылдыз, факультет искусств и наук, кафедра химии

E-mail: bahadirkeskin@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-8502-8982>;

Сарсенбаева З.Б. — магистр педагогических наук, преподаватель. Казахский национальный женский педагогический университет, кафедра химии, 050000, г. Алматы, Казахстан

E-mail: sarsenbayeva.zamira@qyzpu.edu.kz; <https://orcid.org/0000-0002-7434-0441>.

Аннотация. В этой статье описывается синтез и физико-химический характер поликристаллического нанокompозитного материала $\text{FeMnO}_3\text{-Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. В качестве метода синтеза использовался метод золь-геля (Печини). Строение и структура синтезированного перовскитно-гранатового структурного наноматериала определяли методом рентгенофазного анализа (РФТ). По показателям анализа установлено, что поликристаллический двухфазный, перовскитно-гранатовый и кубический тип сингонии. Проведен анализ микроструктуры нанокompозита и количественного состава содержащихся элементов на оборудование сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). По данным, полученным по результатам СЭМ, подтверждены элементный состав и средний наноразмер наноматериала, а также определено содержание манганита – 2,3 μm и феррита – 0,34 μm .

Ключевые слова: перовскит, гранат, X-ray, двойная фаза, поликристалл

Introduction

The synthesis of inorganic nanoparticles is of high interest in basic and technical sciences due to their size and shape, physical properties and various applications (Acharya, 2014) (Li, 2022). Nanomaterials are used in the manufacture of many high-quality devices. Researchers study the functions of nanomaterials due to their superior structural characteristics and superior electrical (Tamilalagan E., 2021) and magnetic properties including light emitting devices, solar cells, sensors (Magar, 2023), catalysts (Mohsin, 2023) (Bhinge, 2023) microwave absorbers, transistors, magnetic resonance imaging and pigments (Patrinhiyan, 2021) (Kokulnathan, 2022) (Kasenov, 2022). In particular, nanomaterials based on perovskite are of considerable interest in electrochemical sensing due to increased catalytic activity (Junita, 2023), different oxygen content, electrically active structures, chemical and thermal stability, mobility of oxide ions, high electronic and ionic conductivity (Sriram, 2021). The progress of perovskites as a sensory material for the detection of versatile analyses from the perspective of psychological and pedagogical safety is very important (Suvina, 2020). Much attention in the development of perovskites is paid to the presence of the environmentally benign nature of ABO_3 -based variable elements, the abundance of electrochemical properties, the availability of cost, low toxicity and high earth content (Gu, 2020) (Suvina V. K. T., 2020) (Amalraj, 2021). Despite the above advantages, it mainly suffers from insufficient electrical conductivity (Karuppiah C. T. B., 2021) (Karuppiah, 2021). However, the coexistence of Fe and Mn cations in the same crystal

structure resulted in multiple valence, resulting in a synergistic effect that increased electrical conductivity and electrochemical surface area (Shad, 2022) (Sherlin, 2022).

Rare earth garnets have the chemical formula $\{A3\}[B2](B3)O_{12}$, cubic structure and space group Ia3d (230). $\{A3\}$ - rare earth cation located in dodecahedral positions 24c, [B2] and (B3) - transition metal cations located in octahedral positions 16a and tetrahedral positions 24d, respectively (Opuchovic, 2017) (Sadhana, 2015). Rare earth (R) ferrite garnets (RIG), $R_3Fe_5O_{12}$ are systems illustrating Neil's theory of ferrimagnetism (Smart, 1955). In particular, garnet systems with magnetic rare earth ions such as Tb, Dy and Ho have three magnetic internal lattices, which often results in a very interesting temperature magnetization phenomenon known as T_{comp} (Ghanathe, 2021). Due to its structural conformation, garnet-type ceramics have magnetic properties that allow them to be used in passive microwave components and magnetic carriers such as insulators, circulators, phase shifters and miniature antennas operating in a wide frequency range (1-100 GHz) (Rivera, 2023). Due to the holmium doping effect, which disrupts the neutralization of the Fe-Fe interaction, as a result of which the magnetic moments decrease. The transfer effects of holmium on the conductivity property and the reason why the B-H hysteresis line is clearly visible indicate that the dominant magnetization process (spin rotation and bright region wall motion) is interrupted by the presence of the rare earth element and decreases the saturation permeability and magnetization values (Hapishah, 2019). This suggests that obtaining a new two-phase polycrystal with these properties is of great importance.

Materials and methods of research

The following reagents were used: manganous nitrate (II) ($Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, Buchs, Switzerland); Iron (III) nitric acid 9-aqueous crystallhydrate, part TU 6-09-02-553-96 (Merck Life Sciences LLC, Russian Federation); holmium oxide (III), 99.99 % (GOO-1TU 48-4-192-72, Russia)

The following measuring instruments and methods were used: pre-used laboratory agate mortar, Brazilian agate (diameter - 13 cm (130 mm)). To determine the phase composition, an X-ray phase method (MINIFLEX 600 Rigaku) and a scanning electron microscope (TM4000Plus) were used.

The experimental part

The two-phase nanomaterial $FeMnO_3-Ho_3Fe_5O_{12}$ was synthesized by the sol-gel (Pechini) method. Manganous and iron nitrates were doped with holmium oxide (holmium content in the resulting product is 1 %). Metal nitrates were calculated in stoichiometric ratio. Metal nitrates were calculated in stoichiometric relationship. It was also reacted in the presence of citric acid and ethylene glycol (a gel-forming agent). The resulting gel was processed at a temperature of 120°C for 12 hours, and the porous product was repeatedly crushed and fired at a temperature of 600–1300°C for 6 hours. As a result, a two-phase perovskite-garnet nanocomposite was synthesized. The elemental composition and crystal structure of the resulting complex oxide compound were determined by SEM and XRF methods.

discussion and results

The structure of the obtained perovskite-garnet nanomanganite was analyzed and its

phase composition was determined by the X-ray phase method. X-ray phase analysis of powdered polycrystalline samples was performed at ambient temperature on a desktop X-ray diffractometer Rigaku Miniflex 600 (Japan).

Earlier, the authors (Mataev, 2017) synthesized single-phase compounds of the $\text{BiMe}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ structure, but in this work, a nanocomposite of two-phase holmium garnet ferrite and perovskite iron manganite in a two-phase state was synthesized.

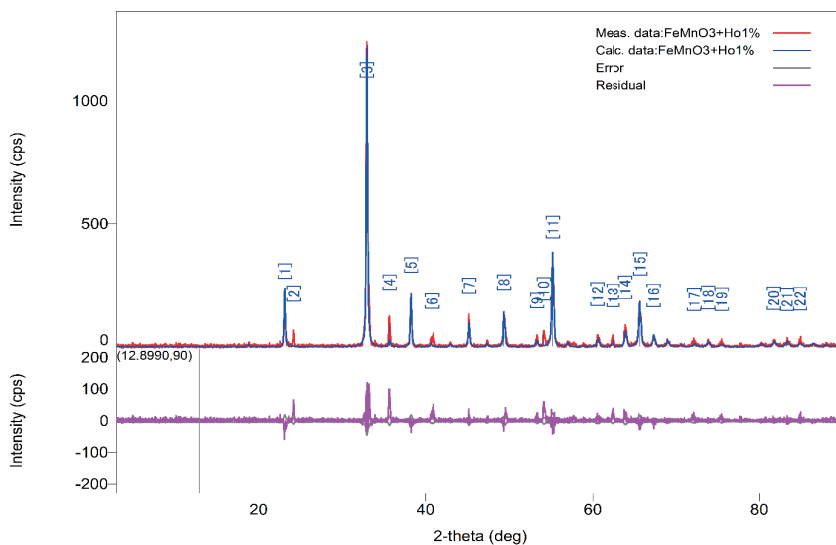


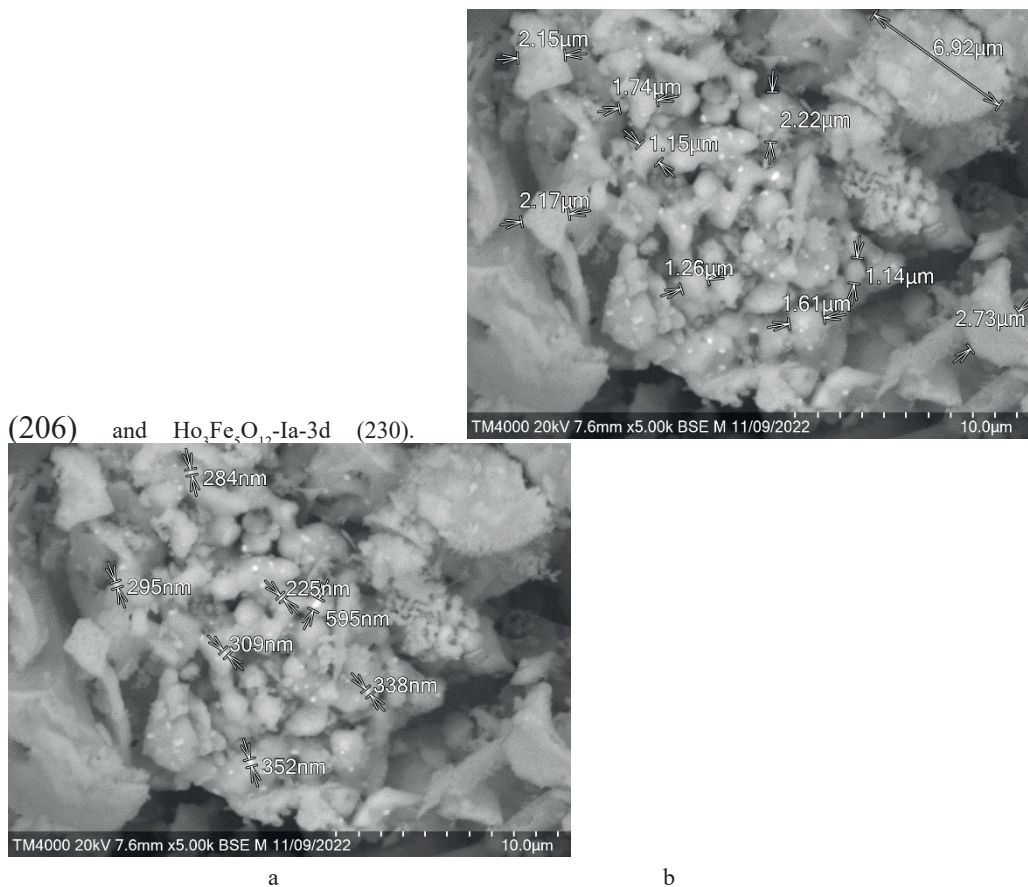
Figure 1. Diffraction pattern of the $\text{FeMnO}_3\text{-Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ composite polycrystal

Based on the X-ray phase analysis, the main phase of the nanocomposite is FeMnO_3 . The content of holmium in the lattice did not exceed 1 % (Table 1). The parameters a and c of the crystal lattice were 9.41 Å and 12.32 Å.

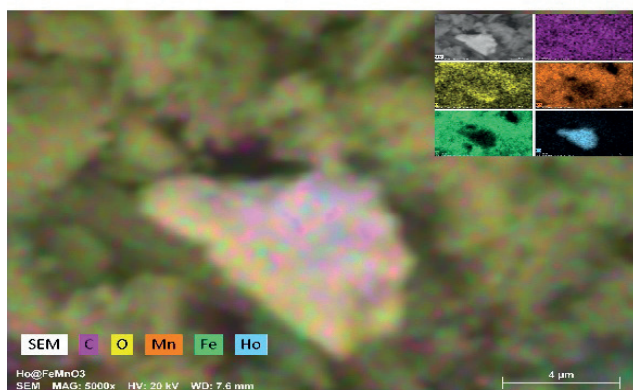
Table 1. Results of numerical analysis of the crystal lattice

No	Name of compound	Types of syngony	a , Å	b , Å	c , Å	V_{cell} , Å ³	Z	Space group
1	FeMnO_3	cubic	9.41	9.41	9.41	834.21	16	Ia-3 (206)
	$\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	cubic	12.32	12.32	12.32	1868	8	Ia-3d (230)

Table 1 shows the data obtained by the method of X-ray phase analysis, and according to the results of the analysis, that a binary phase with a cubic crystalline structure. Cubic with a space group for the $\text{FeMnO}_3\text{-Ia-3}$ phase



According to the data in Figure 2, it was found that the synthesized $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnet has a structural crystal size from 225 to 595 nm, and the FeMnO_3 perovskite has a micro-structural phase size of 1.14–6.92 μm .



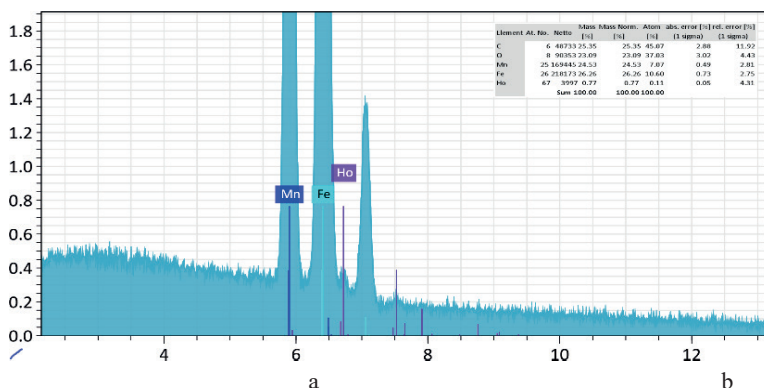


Figure 3 (a, b). Elemental composition of the binary phase $\text{FeMnO}_3\text{-Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

According to scanning electron microscope data, mass measurements of elements in a two-phase nanomaterial prove that the elemental composition map coincides with theoretical data.

Conclusion

The analysis of phase structure and element composition of the produced two-phase nanomaterial was conducted. According to the results of the analysis, the crystallographic results proved that the syngonium types of two-phase polycrystals are cubic. With the number of formula units of iron manganite (Z) equal to 16, it was determined that the shape parameters of the cubic unit cell are $a, b, c = 9.41 \text{ \AA}$, and the garnet-shaped compound $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($Z = 8$) is $a, b, c = 12.32 \text{ \AA}$. Also, by determining the nanoscale and elemental composition, the formation of the product was proved.

REFERENCES

- Acharyya S.S. (2014). Preparation of the CuCr_2O_4 spinel nanoparticles catalyst for selective oxidation of toluene to benzaldehyde. *Green Chemistry*, — 16 (5), — 2500–2508. — doi:10.1039/c3gc42369g
- Amalraj A.J.J. (2021). The simultaneous electrochemical determination of furazolidone and dimetridazole using transition metal titanates with an ilmenite type structure. *J. Mater. Chem.*, — 9(42), — 15263–15275. — doi:10.1039/d1tc03383b
- Bhing G.A. (2023). Electrocatalytic properties of CoFe_2O_4 synthesized by sol-gel route. *Materials Today: Proceedings*. — doi:10.1016/j.matpr.2023.01.236
- Ghanathe M.K. (2021). Magnetic ordering of Ho and its role in the magnetization reversal and coercivity double peaks in the $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnet. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, — 523, — 167632. — doi:10.1016/j.jmmm.2020.167632
- Gu Y.J. (2020). Monocrystalline FeMnO_3 on carbon cloth for extremely high-areal-capacitance supercapacitors. *ACS Appl. Energy Mater.*, — 3(12), — 11863–11872. — doi:10.1021/acsaem.0c01996
- Hapishah A.N. (2019). Effect of grain size on microstructural and magnetic properties of holmium substituted yttrium iron garnets ($\text{Y}_{1.5}\text{Ho}_{1.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$). *Results in Physics*, — 14, — 102391. — doi:10.1016/j.rinp.2019.102391
- Junita J. (2023). Combustion-derived BaNiO_3 nanoparticles as a potential bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, — 48(38), — 14287–14298. — doi:10.1016/j.ijhydene.2022.12.291
- Karupiah C.T.B. (2021). Solid- state ball-milling of Co_3O_4 nano/microspheres and carbon black endorsed LaMnO_3 perovskite catalyst for bifunctional oxygen electrocatalysis. *Catalysts*, — 11(1), — 76. — doi:10.3390/catal11010076

Karuppiah C.W. (2021). Graphene nanosheet-wrapped mesoporous La_{0.8}Ce_{0.2}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ perovskite oxide composite for improved oxygen reaction electro-kinetics and Li-O₂ battery application. *Nanomaterials*, — 11(4), — 1025. — doi:10.3390/nano11041025

Kasenov B.K. (2022). Thermodynamics and Electrophysics of New LaCaCuZnMnO₆ Copper–Zinc Manganite of Lanthanum and Calcium. *High Temperature*, — 60(4), — 474–478. — doi:10.1134/S0018151X22020225

Kokulnathan T. (2022). Tailored construction of one-dimensional TiO₂/ Au nanofibers: validation of an analytical assay for detection of diphenylamine in food samples. *Food Chem*, — 380, — 132052. — doi:10.1016/j.foodchem.2022.132052

Li M. (2022). Efficient degradation of trimethoprim by catalytic ozonation coupled with Mn/FeO_x-functionalized ceramic membrane: Synergic catalytic effect and enhanced anti-fouling performance. *Journal of Colloid and Interface Science* — (616), — 440–452. — doi:10.1016/j.jcis.2022.02.061

Magar H.S. (2023). Non-enzymatic disposable electrochemical sensors based on CuO/Co₃O₄@MWCNTs nanocomposite modified screen-printed electrode for the direct determination of urea. *Scientific Reports*, — 13 (1), — 2034. — doi:10.1038/s41598-023-28930-4

Mataev M.M. (2017). Synthesis and X-ray analysis of complex ferrites BiMe₃. *Bulletin of the Karaganda university*, — 86(2), — 73–77.

Mohsin M.I. (2023). Semiconductor Nanomaterial Photocatalysts for Water-Splitting Hydrogen Production: The Holy Grail of Converting Solar Energy to Fuel. *Nanomaterials*, — 13 (3), — 546. — doi:10.3390/nano13030546

Opuchovic O. (2017). Magnetic nanosized rare earth iron garnets R₃Fe₅O₁₂: sol–gel fabrication, characterization and reinspection. *J. Magn. Magn. Mater.*, — 422, — 425–433. — doi:10.1016/j.jmmm.2016.09.041

Patrin G.S. (2021). Magnetic Properties of the DyMn₂O₅–Mn₃O₄ Nanoparticle Composite. *Technical Physics*, — 66 (4), — 635–641. — doi:10.1134/S1063784221040137

Rivera A.A. (2023). Effect of Ho³⁺ on structural and magnetic properties of the Sm_{3-x}HoxFe₅O₁₂ ceramic system. *Materials Research Bulletin*, — 160, — 112127. — doi:10.1016/j.materresbull.2022.112127

Sadhana K. (2015). Structural and magnetic properties of Dy³⁺-doped Y₃Fe₅O₁₂ for microwave devices. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, — 34, — 305–311. — doi:10.1016/j.mssp.2015.02.056

Shad N.A. (2022). Fabrication of spike-like spherical iron manganite nanoparticles for the augmented photocatalytic degradation of methylene blue dye. *J. Electron. Mater.*, — 51(2), — 900–909. — doi:10.1007/s11664-021-09371-z

Sherlin V. (2022). Natural deep eutectic solvent assisted synthesis of FeMnO₃ entrapped functionalized carbon nanofiber composite: An electrochemical detection of nimesulide. *Journal of Molecular Liquids*, — 367, — 120421. — doi:10.1016/j.molliq.2022.120421

Smart J. (1955). The Néel Theory of Ferrimagnetism. *American Journal of Physics*, — 23(6), — 356–370. — doi:10.1119/1.1934006

Sriram B. (2021). Electrochemical sensor-based barium zirconate on sulphur-doped graphitic carbon nitride for the simultaneous determination of nitrofurantoin (antibacterial agent) and nilutamide (anticancer drug). *J. Electroanal. Chem.*, — 901, — 115782. — doi:10.1016/j.jelechem.2021.115782

Suvina V. (2020). Lanthanum cobaltite supported on graphene nanosheets for non-enzymatic electrochemical determination of catechol. *Microchim. Acta*, — 187(3), — 1–7. — doi:10.1007/s00604-020-4165-3

Suvina V. (2020). Unraveling the electrochemical properties of lanthanum cobaltite decorated halloysite nanotube nanocomposite: an advanced electrocatalyst for determination of flutamide in environmental samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, — 190, — 110098. — doi:10.1016/j.ecoenv.2019.110098

Tamilalagan E. (2021). A Highly Selective Enzyme-Free Amperometric Detection of Glucose using Perovskite-Type Lanthanum Cobaltite (LaCoO₃). *Journal of the Electrochemical Society*, — 168 (8), — 086501. — doi:10.1149/1945-7111/ac1972

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 4, Number 457 (2023), 181–200

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.202>

UDC 504.3.054

© R. Safarov^{1*}, Zh. Shomanova², E. Kopishev¹, Yu. Nossenko², Zh. Bexeitova³,
R. Kamatov¹, 2023

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan;

²A. Margulan Pavlodar Pedagogical University, Pavlodar, Kazakhstan;

³Eurasian Center of Innovative Development, Astana, Kazakhstan.

E-mail: ruslanbox@yandex.ru

SPATIAL DISTRIBUTION OF PM_{2.5} AND PM₁₀ POLLUTANTS IN RESIDENTIAL AREA OF PAVLODAR, KAZAKHSTAN

Safarov Ruslan — Candidate of Science (Chemistry), Lecturer-researcher, Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

E-mail: ruslanbox@yandex.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2158-6330>;

Shomanova Zhanat — Doctor of Technical Sciences, Professor, High School of Nature Science, A. Margulan Pavlodar Pedagogical University, Pavlodar, Kazakhstan

E-mail: zshoman@yandex.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3290-0113>;

Kopishev Eldar — Candidate of Science (Chemistry), Head of the Department, Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

E-mail: eldar_kopishev@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7209-2341>;

Nossenko Yuriy — Candidate of Science (Chemistry), Associated professor, High School of Nature Science, A. Margulan Pavlodar Pedagogical University, Pavlodar, Kazakhstan

E-mail: nosenko1980@yandex.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2491-7337>;

Bexeitova Zhuldyz — Scientific expert, Eurasian Center for Innovative Development, Astana, Kazakhstan

E-mail: bb-zhuldyz@yandex.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7428-2598>;

Kamatov Ruslan — Master of Economics, Chief specialist, Department of Science, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

E-mail: krm305@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4849-8402>.

Annotation. This study aimed to analyze the spatial and temporal distribution of PM_{2.5} and PM₁₀ pollutants in Pavlodar City, Kazakhstan, and identify the trends in their distribution. Data from seven monitoring stations were analyzed for the period 2022–2023, and the Air Quality Index (AQI) was utilized as the main indicator to assess pollution levels. The study found that the level of air pollution in Pavlodar City's residential area is elevated, with the annual average concentration of PM_{2.5} exceeding the World Health Organization's (WHO) recommended limit of 10 µg m⁻³ in six out of seven monitoring stations in 2023. Additionally, the standard for PM₁₀ (20 µg m⁻³) was exceeded at two locations. The analysis of the AQI demonstrated that PM_{2.5} is the predominant pollutant affecting air quality in the city, with only one location recording

an AQI level corresponding to "good" in 2023. The results of the correlation analysis showed a linear relationship between pollution levels and distance from industrial areas, with the most environmentally friendly areas of the city located in the southwestern part of the city, near the Irtysh riverbank. The distance from both the northern and eastern industrial zones was found to be the most reliable predictor of air pollution trends within the city. Statistical correlation analysis revealed a strong positive correlation between PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations, suggesting a common source of origin and similar distribution trends. The study highlights the need to address air quality issues in Pavlodar City to safeguard public health and the environment in the region.

Keywords: Air Quality Index; PM_{2.5} and PM₁₀ pollutants; Pavlodar city; spatial distribution; air pollution

Financing: *This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan within the framework of the grant AP19677560 «Monitoring and mapping of the ecological state of the Pavlodar air environment using machine learning methods».*

Conflict of interest: *The authors declare no conflict of interest.*

© Р. Сафаров^{1*}, Ж. Шоманова², Е. Копишев¹, Ю. Носенко², Ж. Бексентова³, Р. Каматов¹, 2023

¹ Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан;

² Ә. Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті, Павлодар, Қазақстан;

³ Еуразия инновациялық даму орталығы, Астана, Қазақстан.

E-mail: ruslanbox@yandex.ru

ҚАЗАҚСТАН, ПАВЛОДАР ҚАЛАСЫНЫҢ СЕЛИТЕБТІК АУМАҒЫНДА PM_{2.5} ЖӘНЕ PM₁₀ ЛАСТАҒЫШТАРЫНЫҢ КЕҢІСТІКТЕ ТАРАЛУЫ

Аннотация. Осы зерттеудің мақсаты Павлодар қаласында (Қазақстан) PM_{2.5} және PM₁₀ ластағыш заттарының кеңістіктік-уақытша таралуын талдау және олардың бөліну үрдісін анықтау болып табылады. Зерттеу барысында 2022–2023 жж. кезеңі үшін мониторингілеудің жеті станциясының деректері талданды, ластану деңгейін бағалау үшін негізгі көрсеткіш ретінде ауа сапасының индексі (AQI) пайдаланылды. Зерттеу Павлодар қаласының селитебтік аумағында ауаның ластану деңгейі жоғары болып табылатындығын көрсетті: 2023 жылы мониторингілеудің жеті станциясының алтауының дерегі бойынша PM_{2.5}-тің жылдық орташа шоғырлануы Дүниежүзілік денсаулық сақтау ұйымымен (ДДСҰ) ұсынылған 10 мкг м⁻³ шегінен асады. Бұдан бөлек, екі локацияда PM₁₀ (20 мкг м⁻³) үшін норматив асып кеткен. AQI индексінің талдауы қаладағы ауаның сапасына әсер ететін басым ластағыш PM_{2.5} болып табылатындығын көрсетті, 2023 жылы тек бір локацияда AQI-дің «жақсы» деңгейі тіркелді. Корреляциялық талдау нәтижесі өнеркәсіп аймақтарынан алшақтығы мен ластану деңгейі арасындағы сызықты тәуелділікті және де барынша экологиялық таза аумақ Ертіс өзенінің

жағалауына таяу қаланың оңтүстік-батыс бөлігінде орналасқанын көрсетті. Солтүстік және шығыс өнеркәсіптік аймақтарынан жалпылама алшақтық қаладағы ауа ластану серпінінің барынша сенімді предикторы болып табылды. Статистикалық корреляциялық талдау PM_{2.5} және PM₁₀ қойырлығы арасында мықты жағымды өзара байланысты анықтады, бұл шығу тегінің жалпы көзі мен таралудың ұқсас үрдістері туралы дәлелдейді. Жүргізілген зерттеу тұрғындардың денсаулығы мен өңірдегі қоршаған ортаны сақтау үшін Павлодар қаласында ауа сапасының мәселелерін шешу қажеттілігін айқындайды.

Түйін сөздер: ауа сапасының индексі (AQI); PM_{2.5} және PM₁₀ ластағыш заттары; Павлодар қаласы; кеңістікте таралу; ауаның ластануы

Қаржыландыру: Бұл зерттеу ИРН АР19677560 «Машиналық оқыту әдістерін қолдана отырып, Павлодар қаласының ауа ортасының экологиялық жай-күйін мониторингілеу және картаға түсіру» нысаналы қаржыландыру бағдарламасы аясында Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылыми зерттеу комитетімен қаржылық қолдау көрсетуімен жүргізілді.

Мүдделер қақтығысы: Авторлар осы мақалада мүдделер қақтығысы жоқ деп мәлімдейді.

© Р. Сафаров^{1*}, Ж. Шоманова², Е. Копишев¹, Ю. Носенко², Ж. Бексеитова³,
Р. Каматов¹, 2023

¹ Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,
Астана, Казахстан;

² Павлодарский педагогический университет имени А. Маргулана,
Павлодар, Казахстан;

³ Евразийский центр инновационного развития, Астана, Казахстан.
E-mail: ruslanbox@yandex.ru

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ PM_{2.5} И PM₁₀ В СЕЛИТЕБНОЙ ЗОНЕ Г. ПАВЛОДАР, КАЗАХСТАН

Аннотация. Целью данного исследования является анализ пространственно-временного распределения загрязняющих веществ PM_{2.5} и PM₁₀ в г. Павлодар (Казахстан) и выявление тенденций в их распределении. В ходе исследования были проанализированы данные семи станций мониторинга за период 2022–2023 гг., в качестве основного показателя для оценки уровня загрязнения использовался индекс качества воздуха (AQI). Исследование показало, что уровень загрязнения воздуха в селитебной зоне г. Павлодар является повышенным: среднегодовая концентрация PM_{2.5} превышает рекомендуемый Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) предел в 10 мкг м⁻³ по данным шести из семи станций мониторинга в 2023 году. Кроме того, в двух локациях был превышен норматив для PM₁₀ (20 мкг м⁻³). Анализ индекса AQI показал, что преобладающим загрязнителем, влияющим на качество воздуха в городе, является PM_{2.5}, только в одной локации в 2023 году был зафиксирован «хороший» уровень

AQI. Результаты корреляционного анализа показали линейную зависимость между уровнем загрязнения и удаленностью от промышленных зон, причем наиболее экологически чистый участок расположен в юго-западной части города, вблизи берега реки Иртыш. Обобщенная удаленность от северной и восточной промышленных зон оказалась наиболее надежным предиктором динамики загрязнения воздуха в городе. Статистический корреляционный анализ выявил сильную положительную корреляцию между концентрациями PM_{2.5} и PM₁₀, что свидетельствует об общем источнике происхождения и сходных тенденциях распространения. Проведенное исследование подчеркивает необходимость решения проблем качества воздуха в городе Павлодар для сохранения здоровья населения и окружающей среды в регионе.

Ключевые слова: Индекс качества воздуха (AQI); загрязняющие вещества PM_{2.5} и PM₁₀; город Павлодар; пространственное распределение; загрязнение воздуха

Финансирование: Данное исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках грантового финансирования по проекту ИРН AP19677560 «Мониторинг и картографирование экологического состояния воздушной среды г. Павлодар с применением методов машинного обучения».

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Introduction

Air pollution is a global public health challenge, affecting urban areas across the world. It is a leading environmental risk factor, contributing to a wide range of health problems, including respiratory diseases (such as asthma and chronic obstructive pulmonary disease) (Tatayeva & Burumbayeva, 2014; Wang et al., 2021; Yan et al., 2022), cardiovascular diseases (including heart attacks and strokes) (Chen et al., 2023; Gale et al., 2020; Huang & Chen, 2021; Ren et al., 2021), lung cancer (Oh et al., 2023; Zhang et al., 2023; Zhou, 2021), and a variety of other adverse health outcomes. Poor air quality is responsible for millions of premature deaths each year worldwide (Goodwin, 2023; Roy, 2018; Van Der Wall, 2015).

Beyond its effects on human health, air pollution has significant environmental consequences. It can harm ecosystems, damage vegetation, and contribute to soil and water pollution (Vallero, 2014). Particulate matter and other pollutants released into the atmosphere can have a negative impact on biodiversity and ecosystems (Sharma et al., 2013).

The economic costs associated with air pollution are substantial on a global scale. These costs include healthcare expenses for treating pollution-related illnesses, lost labor productivity due to health impacts, and damage to infrastructure and crops. Addressing air pollution is not only a public health imperative but also an economic one (Hidalgo & Sanz Bedate, 2022).

As countries strive for economic growth and development, urbanization and industrialization play pivotal roles in shaping their trajectories. Rapid urbanization and industrialization in many parts of the world have led to increased emissions of air

pollutants. This growth, while promising economic opportunities, also brings significant challenges related to air quality. As cities grow and industrial activities expand, the concentration of pollutants in the air can rise, posing a direct threat to urban populations (Ma et al., 2017).

The expansion of industrial activities is a major source of air pollutants, including particulate matter, sulfur dioxide, nitrogen oxides, and volatile organic compounds. Factories, power plants, manufacturing units, and other industrial facilities release these pollutants into the atmosphere as byproducts of production processes (Kaur & Jhamaria, 2021). In many cases, the push for increased production and economic gains has, at times, taken precedence over environmental concerns, contributing to elevated pollution levels.

Countries and regions worldwide are implementing a range of technological and policy solutions to combat air pollution, including transitioning to cleaner energy sources, promoting public transportation, regulating industrial emissions, and adopting stricter vehicle emission standards (Amann et al., 2020). Many of these efforts also intersect with initiatives aimed at reducing greenhouse gas emissions (GHGs), highlighting the interconnected nature of these environmental challenges. While the challenge of urban air pollution is complex and pressing, it is far from insurmountable. Cities and nations around the globe are increasingly recognizing the importance of sustainable urban planning, cleaner industrial processes, and the widespread adoption of renewable energy sources. Critical steps toward achieving cleaner urban air include the enforcement of stringent emission regulations, the expansion of public transportation networks, and the encouragement of electric vehicle usage, all of which contribute to improved air quality and the well-being of urban populations (Jonidi Jafari et al., 2021).

Increasing awareness of the health and environmental impacts of air pollution and advocating for clean air is essential. Public awareness, grassroots movements, and global advocacy efforts contribute to pressure on governments and industries to take action to reduce pollution levels.

Thus, the issue of air pollution is a global concern with profound effects on public health, the environment, the economy, and climate change. Addressing air pollution is a multifaceted challenge that requires coordinated efforts at the local, national, and international levels, emphasizing the need for cleaner technologies, sustainable urban planning, and policies that prioritize air quality and human well-being.

The Republic of Kazakhstan has undergone significant industrialization, leading to pressing environmental issues that urgently require resolution. Pavlodar region stands as one of the country's most industrially advanced areas, featuring a multi-sectoral industrial complex that specializes in electrical energy production, alumina, oil refining, mechanical engineering, food industry, and construction materials. Currently, there exist over 200 registered enterprises (Azhayev et al., 2020) in the city of Pavlodar that cumulatively produce approximately 180,000 tons of pollutant emissions (MEGNRRK, 2021). Notable large-scale industrial enterprises include Pavlodar Petrochemical Plant, JSC "Kaustik" (former Pavlodar Chemical Plant), Pavlodar Aluminum Plant, Electrolysis Plant, and businesses involved in the creation of metal structures and

electrical installation products. Furthermore, the city encompasses three combined heat and power plants, over 20 boiler houses, and approximately 5,000 households that collectively consume more than 3.5 million tons of coal annually.

Atmospheric air quality in the Pavlodar region undergoes monitoring by The Republican State Enterprise "Kazgidromet" branch with the utilization of 11 fixed observation stations for air pollution. These posts are situated in the cities of Pavlodar (7 posts), Ekibastuz (3 posts), and Aksu (1 post). The pollutants that have been analyzed comprise of suspended particles PM-2.5 and PM-10, sulfur dioxide, carbon monoxide, nitrogen oxide, nitrogen dioxide, ozone, hydrogen sulfide, a sum of hydrocarbons, ammonia, methane, phenol, chlorine, hydrogen chloride, and sulfates (MEGNRRK, 2021). Nevertheless, there is no public information available on these pollutants, along with their spatial dispersion within the city limits. The primary contributors to atmospheric pollution in the Pavlodar region are classified as I category environmental hazards (1 and 2 classes of sanitary hazards), which include thermal power plants that use high-ash coal. These plants are responsible for 85-86% of the emissions in the area. The remaining enterprises in the other categories of environmental hazard contribute approximately 10 % of total emissions. Meanwhile, 4 % of emissions stem from enterprises in categories II, III, and IV of environmental hazard (Nossenko et al., 2018).

The issue of monitoring of air quality in industrial cities of Kazakhstan has not been widely revealed in publications. There were few scientific studies on this issue, particularly several articles were devoted to considering the situation in Pavlodar. Thus, Tatayeva et al. (Tatayeva & Burumbayeva, 2014) analyzes air pollution in Pavlodar and other cities in Kazakhstan, highlighting the impact of pollutants on lung cancer incidence. Kakabayev et al. (Kakabayev et al., 2023) discusses the consequences of industrial development in Pavlodar, including high emissions of pollutants into the atmosphere and the need to improve the environmental situation. Mardenov et al. (Mardenov et al., 2014) focuses on the atmospheric air condition in Ekibastuz, a city in Pavlodar region, emphasizing the negative influence of power engineering and metallurgic industry on air quality. Azhayev et al. (Azhayev et al., 2020) evaluates the geocological environmental situation in Pavlodar region, emphasizing the concentration of air pollutants in industrial centers and the potential negative impact on tourism.

These papers collectively suggest that air quality in Pavlodar, Kazakhstan is affected by industrial activities and pollutants, which may have implications for public health and the environment. However, all of these publications didn't consider spatial and temporal distribution of air quality index (AQI) based on the U.S. Environmental Protection Agency's (EPA) National Ambient Air Quality Standards (NAAQS), which allows conducting comparative studies with other territories considered in different scientific works (Li et al., 2017). As well in this article current data on air pollutants' distribution for the period 2022-2023 is presented based on the information from the independent source waqi.info (AQICN, 2020). Thus, the study aims to fill gap in the knowledge about evaluation and detection patterns in the distribution of PM_{2.5}, PM₁₀ pollutants, and AQI within the residential area of Pavlodar city, a major center of industry in the Republic of Kazakhstan.

Methods and materials

Study Area. Pavlodar City is located in Pavlodarskaya Oblast in the northern part of Republic of Kazakhstan. It is a multifaceted industrial center covering an area of 326,882 hectares (0.3 thousand square kilometers), with a population exceeding 300,000 people. The climate in Pavlodar City is severely continental, with moderate levels of humidity. It is characterized by harsh winters, with an average temperature of -16.7 in January, strong winds, and snowstorms. Spring is marked by cold returns, and late spring and early autumn are accompanied by frosts. Despite an abundance of sunlight, summers are hot; however, they are relatively short with an average temperature of +21.2 in July according to 2023 data (pogodaiklimat.ru, n.d.).

More than 90 industrial enterprises are registered within the city limits. These include aluminum, machine-building, cardboard-rubberoid, chemical, petrochemical, shipbuilding and ship-repair, instrumental, tractor, rubber-technical plants, metal construction, and electrical wiring plants, among others. The largest of these businesses are situated within the city. In addition, Pavlodar has three thermal power plants, over twenty boiler houses, and 5000 private homes that collectively burn more than 3.5 million tons of coal annually. Moreover, there are more than 60,000 garden plots within city limits, as well as countless vegetable gardens maintained by private households, where the cultivation of vegetables, potatoes, fruits, and berries is concentrated.

In 2021, the stationary sources in Pavlodar region released 736.1 thousand tons of pollutants into the atmosphere, according to the Bureau of National Statistics of RK. The majority of industrial enterprises are concentrated in three cities, resulting in the main volume of pollutant emissions into the atmospheric air of Pavlodar region. Ekibastuz accounts for 45.9 %, followed by Aksu with 27.7 %, and Pavlodar with 24.4 %. Other districts within the oblast contribute only 2 % of emissions. The fuel and energy sector emits the largest volumes of pollutants, accounting for 65.4 % of total emissions, followed by metallurgy at 26 %, petrochemicals at 3.2 %, mining at 1.2 %, and other industries at 4.2 %. The primary atmospheric pollutants are sulfur dioxide, nitrogen oxides, solid substances, and carbon monoxide (MEGNRRK, 2021).

Mobile sources, specifically motor vehicles, significantly contribute to air pollution. In 2021, the Bureau of National Statistics of the Republic of Kazakhstan reported that there were 145.2 thousand passenger cars and 22.8 thousand trucks in the Pavlodar region. Emissions from mobile sources totaled 32.8 thousand tons in 2021 (MEGNRRK, 2021).

According to the Information Bulletin on the state of the environment of the Republic of Kazakhstan for September 2023, provided by the national hydrometeorological service of the Republic of Kazakhstan (Republican State Enterprise "Kazhydromet" of the Ministry of ecology and natural resources of the Republic of Kazakhstan) Pavlodar belongs to the cities with an increased level of atmospheric air pollution (Kazhydromet, 2023).

The city's territory is nominally divided into four zones: northern (industrial), eastern (industrial), central (residential), and northern suburbs (Pavlodarskoye village, Zangar village). This study focuses on air quality in the residential area of Pavlodar and covers an area of 84.37 km². The research area is presented in Figure 1.

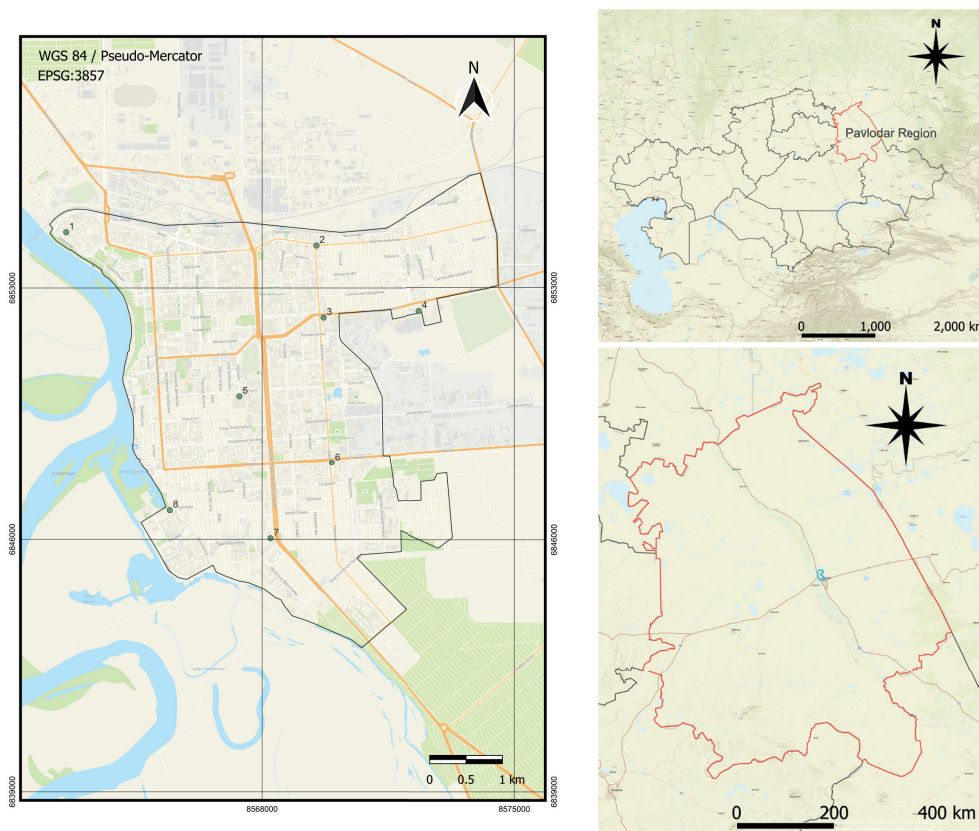


Figure 1. Research area with sampling map.

Sampling and analysis methods

PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations were measured using Plantower PMS5003 dust sensors (China). The PMS5003 is a digital and versatile sensor capable of measuring suspended particles in the air, or particle concentration, and transmitting output data through a digital interface. The laser scattering principle is utilized in the sensor, wherein a laser is used to create scattering of the suspended particles in the air. The scattered light is then collected to obtain the curve of change in scattering light with time. Eventually, a microprocessor-based on MIE theory is used to calculate the equivalent particle diameter and the number of particles with different diameters per unit volume.

The measurements were obtained from the open source portal waqi.info (waqi.info, n.d.), which translates data from 7 stations located in various parts of Pavlodar city's residential area. Although the stations did not function synchronously, the most data was available for the years 2022 and 2023, so these years were used for analysis. The sampling map is displayed in Figure 1, while Tables 1 and 2 present the descriptive statistics for the daily average PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations. N represents the number of measurements taken each day.

Table 1 – Descriptive statistics for average daily PM_{2.5} levels ($\mu\text{g m}^{-3}$) recorded in 2023.

Location	N	mean	median	std	min	max
L1	215	67	15	19	5	130
L2	289	46	22	15	11	81
L3	264	38	16	13	5	72
L4	281	62	29	21	13	110
L5	247	17	12	5	7	28
L6	93	10	7	3	4	15
L7	213	38	16	14	4	72

Table 2 – Descriptive statistics for average daily PM₁₀ levels ($\mu\text{g m}^{-3}$) recorded in 2023

Location	N	mean	median	std	min	max
L1	215	86	18	24	6	166
L2	290	52	25	17	13	91
L3	0	-	-	-	-	-
L4	282	81	39	28	17	144
L5	247	21	14	6	7	34
L6	93	12	8	3	5	19
L7	213	48	20	17	6	90

AQI

The AQI (air quality index) was used as the main indicator in the study to assess pollution levels. The United States Environmental Protection Agency (USEPA) introduced the Air Quality Index (AQI) 45 years ago to provide the public with crucial data on air pollution (Manjeet et al., 2023). Previously, only select urban areas published information on air quality, and measurements varied among different locations. The implementation of a standardized AQI for assessing air quality across the country has set an important benchmark for similar governmental and regulatory organizations worldwide in the future (Al Rabadi et al., 2023; Horn & Dasgupta, 2024).

AQI was calculated based on tables of correspondence with PM_{2.5} and PM₁₀ pollutants in accordance with (AirNow.Gov, n.d.; Sarmadi et al., 2021). The convenient levels of AQI are presented in Table 3.

Table 3 – Air Quality Index (AQI) Categories for PM_{2.5} and PM₁₀ pollutants (AirNow.Gov, n.d.)

AQI Category	AQI Value	PM _{2.5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	PM ₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Good	0-50	0-12	0-54
Moderate	51 -100	12.1-35.4	55 -154
Unhealthy for Sensitive Groups	101 -150	35.5-55.4	155 - 254
Unhealthy	151 - 200	55.5 -150.4	255-354
Very Unhealthy	201 - 300	150.5 - 250.4	355 - 424
Hazardous	301 - 500	250.5 - 500.4	425 - 604
Beyond Index	>500	> 500.4	>604

Statistical analysis and visualization

The correlation analysis was performed with a Python script using the "corr()" function from the Pandas library. This function calculates pairwise correlation of

columns, excluding null or missing values. By default, the function calculates the Pearson correlation coefficient between columns and returns a DataFrame containing the column correlation matrix. Each element of the correlation matrix represents the correlation between two columns and has a square matrix structure. The results of the statistical analysis of the data, graphs and heat maps, were visualized using Seaborn and Matplotlib libraries.

The spatial data analysis for each pollutant utilized a GIS software to map the air pollution variances across the study area. The multilevel b-spline function of the SAGA module was employed to investigate the air quality's spatial distribution characteristics. The generated raster grids were then used to create isoline polygons utilizing the "Contour Lines from Raster" feature in the SAGA module. The geographic information was analyzed and mapped using QGIS 3.28.6 software, which is an official product of the Open Source Geospatial Foundation (OSGeo) and licensed under the GNU General Public License.

Results

Spatio-temporal analysis of air quality. The air quality monitoring outcomes for Pavlodar city, which comprise data regarding the concentrations of the PM_{2.5} and PM₁₀ pollutants, are displayed in Table 4. Please note that PM₁₀ content measurements were not taken at L3 site, and the L6 station was non-operational in 2022. Only 22 daily mean pollutant values were gathered from L1 station in 2022. The inconsistency in collecting data from monitoring stations is related to technical problems of uninterrupted power supply and Internet access.

Table 4 – Air quality parameters measured in the study territory in 2022-2023 years

Year	Location	N ¹ (PM _{2.5})	PM _{2.5} ² , µg m ⁻³	N (PM ₁₀)	PM ₁₀ ³ , µg m ⁻³	AQI (concerning pollutant)	PM _{2.5} exceeding ⁴ , %	PM ₁₀ exceeding ⁵ , %	AQI exceeding ⁶
2023	L1	215	14.96	215	18.24	57 (PM _{2.5})	19.53	6.05	46.98
	L2	289	22.16	290	25.32	72 (PM _{2.5})	31.49	13.45	43.6
	L3	264	16.29	0	-	60 (PM _{2.5})	22.73	-	49.24
	L4	281	29.44	282	39.48	87 (PM _{2.5})	38.08	20.57	85.77
	L5	247	12.09	247	14.34	51 (PM _{2.5})	11.34	4.05	30.77
	L6	93	7.33	93	8.28	31 (PM _{2.5})	0	0	13.98
	L7	213	15.66	213	19.57	58 (PM _{2.5})	23	12.21	41.78
2022	L1	28	17.09	28	21.87	61 (PM _{2.5})	17.86	3.57	64.29
	L2	321	32.63	321	37.57	94 (PM _{2.5})	51.71	22.74	85.05
	L3	302	15.69	0	-	59 (PM _{2.5})	19.87	-	54.97
	L4	286	23	286	29.58	74 (PM _{2.5})	34.62	15.73	63.29
	L5	260	20.29	260	24.56	68 (PM _{2.5})	27.69	9.23	63.46
	L6	0	-	0	-	-	-	-	-
	L7	257	21.37	257	25.97	70 (PM _{2.5})	37.74	10.51	64.98

¹ Number of daily measurements

² Average daily concentration of PM_{2.5}

³ Average daily concentration of PM₁₀

⁴ Share of days with PM_{2.5} exceeded WHO daily limit value (25 µg m⁻³), % (WHO, 2006)

⁵ Share of days with PM₁₀ exceeded WHO daily limit value (50 µg m⁻³), % (WHO, 2006)

⁶ Share of days with AQI exceeded "Good" air pollution level (>50)

In 2023, the average annual level of PM_{2.5} exceeds the WHO standard (10 µg m⁻³) in six out of seven locations, as per the findings (WHO, 2006). The only location that does not exceed the average annual WHO standard is L6, located farthest from the industrial zones near the Irtysh River to the southwest of the city center. In 2023, the standard for the PM₁₀ pollutant (20 µg m⁻³) (WHO, 2006) is only exceeded at two sites - L2 and L4, with levels of 25.32 and 39.48 µg m⁻³, respectively. The lowest amounts of pollution are observed at location L6, as well as L5, which is situated at the center of the study area.

In 2022, all monitoring locations surpassed the WHO annual average standard for PM_{2.5}. However, it is important to note that the monitoring station at location L6 was not operational during that year. The highest recorded PM_{2.5} level, reaching thrice the threshold standard, was observed at location L2. This location is situated in close proximity to both the northern and eastern industrial areas. In contrast, a more unfavorable situation was observed for the pollutant PM₁₀ compared to 2023. Thus, all monitoring stations exceed the threshold level recommended by the WHO. The station at location L2, in particular, recorded an almost double exceedance of the standard - 37.57 µg m⁻³.

Annual average AQI calculations by location indicate that PM_{2.5} has the most significant impact on air quality. In 2023, only one location out of seven (14%) recorded an AQI level that corresponds to a "good" level and did not exceed a threshold value of 50. The remaining locations (86 %) had an AQI level below 100, indicating a "medium" level of air pollution. The maximum AQI level of 87 was recorded at location L4, which is directly adjacent to the eastern industrial zone of Pavlodar city. A large number of small production sites and warehouses are situated in this area. The overall AQI distribution remains the same in 2022, but pollution levels have slightly increased. The maximum AQI value in 2022 is 94 and was registered at location L2.

Based on the gathered data, we analyzed the percentage of days in the observed period when the average daily concentration of pollutants exceeded the average daily limit values according to the WHO recommendations. Our findings reveal that L6 had the most favorable air quality. As a matter of fact, no PM_{2.5} and PM₁₀ threshold concentrations exceeded the recommended levels in this location in 2023. In locations L2 and L4, the percentage of days where the daily average concentration of PM_{2.5} exceeded the threshold level was 38.08 % and 31.49 %, respectively. The proportion of days where PM₁₀ exceeded the daily mean threshold value was considerably lower. Therefore, the highest proportion of days with threshold value exceedances occurred at location L4 and reached 20.57 %. These indicators showed improvement in air quality in 2023 compared to 2022 when the values were higher. In 2022, the areas with the highest PM_{2.5} levels exceeding the daily average threshold were observed at locations L2, L7, and L4, respectively reaching 51.71%, 37.74%, and 34.62 %. Meanwhile, for PM₁₀, the situation was more positive in 2022 as well as in 2023 compared to PM_{2.5}, with all locations experiencing exceedances of recommended levels but a lower level of exceedance for PM₁₀ than PM_{2.5}.

The annual average AQI was exceeded for all sites in both 2023 and 2022. A higher overall percentage of days exceeding the AQI 50 threshold was observed in 2022

compared to 2023. For instance, at location L2 in 2022, AQI values above 50 were recorded on 85.05% of monitored days, indicating "moderate" to "unhealthy" ambient air quality. The percentage of days with recorded exceedance of the AQI 50 threshold is more than 60% for L1, L4, L5, L7.

Figure 2 illustrates the yearly distribution diagrams of average monthly concentrations of PM_{2.5} and PM₁₀ pollutants, monthly average AQI values, and monthly average wind speed dynamics. The average pollutant concentrations displayed a distinct seasonal pattern. The highest values of pollutant concentrations were observed in the winter months and late fall, while the lowest values of concentrations, as well as AQI values, were observed in the summer months.

The annual distribution of monthly averages is comparable across all monitoring locations. Peak values are generally seen during winter in December and February, which also correspond to annual minimums of mean monthly wind speed. Pollutant concentrations tend to decrease in January. Winter peaks may significantly increase the occurrence and dispersion of particulate matter during the colder months due to fuel combustion activities (such as CHP, residential heating with coal stoves, and more intensive combustion of motor fuels for prolonged motor vehicle warming). Additionally, lower wind speeds in the same period can further exacerbate the levels of fine particulate matter present in the atmosphere. It is important to note that wind speed reduction in September does not result in a similar effect, which could be attributed to the fact that the period is still warm enough, and the sources of PM_{2.5} and PM₁₀ pollutants discussed earlier are not active.

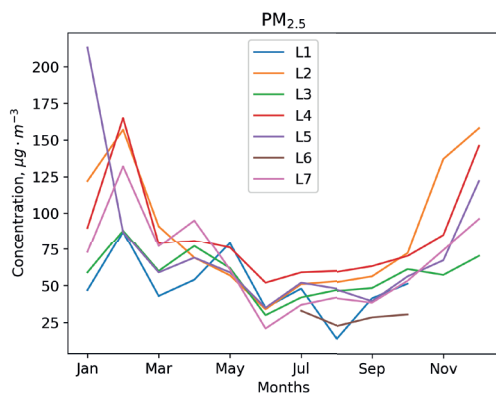


Figure 2.1

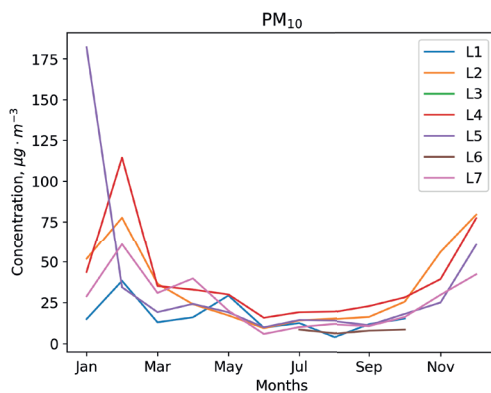


Figure 2.2

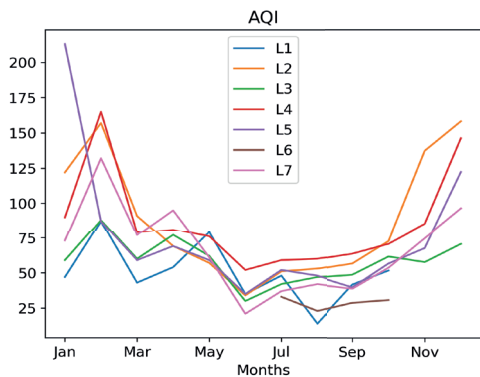


Figure 2.3

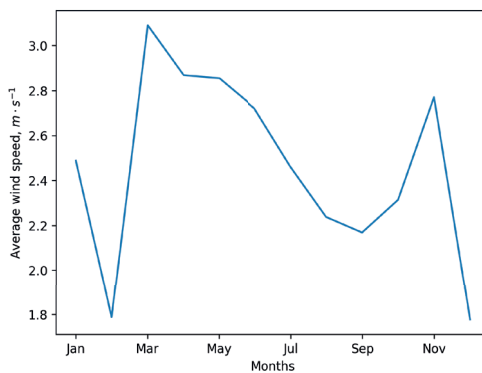


Figure 2.4

Figure 2. Annual distribution of monthly average concentrations of PM_{2.5} (2.1), PM₁₀ (2.2), AQI (2.3), and wind speed (2.4).

Figure 3 illustrates the spatial distribution of air quality index (AQI) values and locations exceeding AQI 50. The greatest AQI values correspond to locations L4 and L2, which are geographically close to the northern and eastern industrial sectors. It is worth noting that there is a reduction in the adverse environmental impact of industrial facilities on the residential area of the city towards the Irtysh River. The distribution of pollutants indicates a linear relationship between pollution levels and distance from industrial areas. The most environmentally friendly areas of the city are located in the southwestern part of the city, near the Irtysh river bank. However, as we move to the southeast, pollution levels increase, potentially due to the influence of the industrial enterprises operating in the eastern industrial zone. Statistical correlation analysis of the presented visualized data was used to analyze the trends of air pollution distribution.

Statistical correlation analysis. We utilized a correlation matrix with Pearson correlation coefficients to evaluate the connections among diverse components in the study region. The Pearson correlation coefficient indicates the degree of linear association between two variables on a spectrum ranging from -1 to 1. A -1 value indicates a fully inverse linear correlation, 0 indicates no linear association, and 1 demonstrates a positive linear correlation.

The correlation analysis is predicated on the following hypotheses:

1) the concentration of pollutants is contingent upon the location of the area under examination. The coverage area of the study is determined by the minimum bounding rectangle of the study region. The coverage area of the study is determined by the minimum bounding rectangle of the study region.

2) The concentration of pollutants decreases as distance increases from the northern boundary of the study area, as the northern industrial zone of Pavlodar is located on that side of the residential area.

3) As the eastern industrial zone of Pavlodar is situated on the other side of the residential area, pollutants decrease in concentration when moving away from the eastern boundary of the study area.

4) Both the northern and eastern industrial zones impact the distribution of particulate matter in the air. Thus, their influence jointly affects the pollution level. This may result in a correlation between pollution and the hypotenuse of a right triangle, where the catheti represent the distances from the studied location to the northern and eastern coverage boundaries.

Figure 4 displays the correlation matrix computed from the given dataset, which includes the north distance (distance from this location to the northern limit of study area coverage), east distance (distance to the eastern limit of coverage), hypotenuse at north and east distances, as well as PM2.5 and PM10 concentrations at this location.

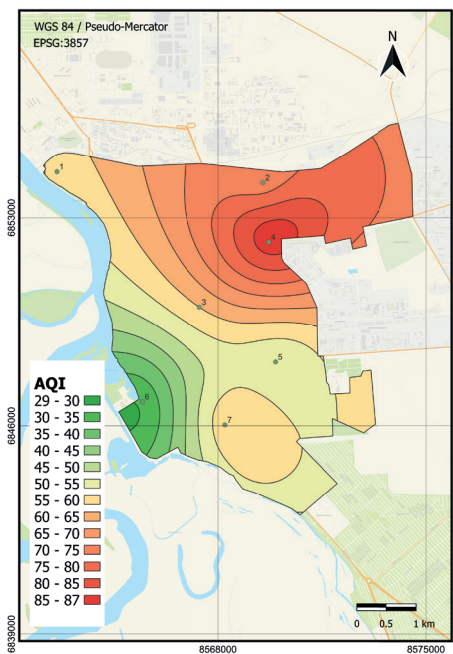


Figure 3.1

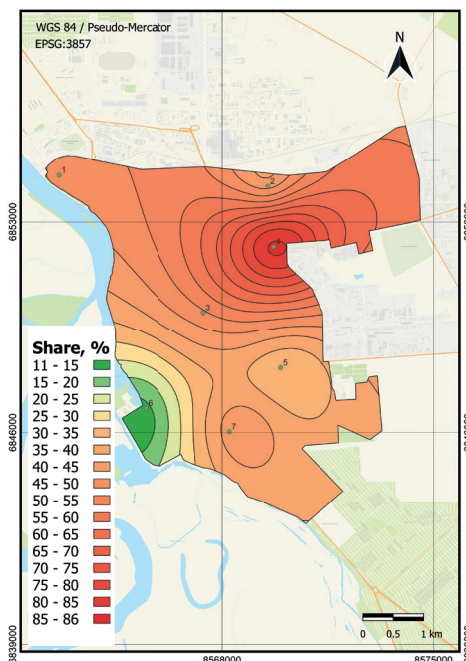


Figure 3.2

Figure 3. Spatial distribution of AQI (3.1) and percentage of days with recorded AQI higher than 50 (3.2).

The correlation matrix indicates patterns and trends within the data. The Pearson's coefficient (r) reflects a strong positive correlation (0.98) between PM2.5 and PM10 concentrations, which suggests the pollutants share a common source of origin and have a similar distribution trend over the territory. Additionally, there is a moderately negative correlation (-0.57) between PM2.5 concentration and the distance to the northern boundary of the coverage area. The weakly negative correlation (-0.47) between PM2.5 parameters and distance to the east suggests that the northern industrial zone has a slightly greater influence on the ecological conditions within the residential area of Pavlodar city.

A strong negative correlation exists between the hypotenuse and the PM2.5 and PM10 parameters at -0.81 and -0.74, respectively. These findings suggest a mutual impact of the two industrial zones on the city's territory. Additionally, the data implies a trend of decreasing air pollution levels towards the southwest, in agreement with the spatial distribution maps for AQI.

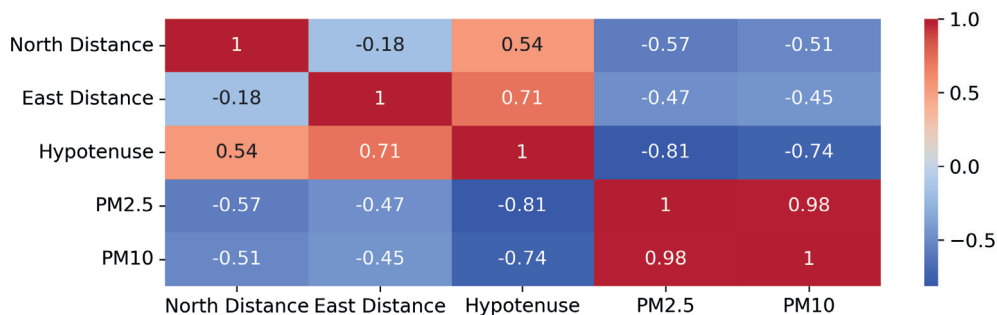


Figure 4. Correlation matrix with Pearson's coefficients

To visualize the Pearson coefficients, scatter plots were constructed. The slope angle and direction of a straight trend line, which minimizes the distance between points and the line itself, can then be determined. This line directly correlates with the Pearson coefficient for the two variables analyzed. Figure 5 presents the scatter plots for the analyzed pairs of values. The presented plots indicate a moderate negative trend with significantly scattered relationship points in plots 5.1 and 5.2. Thus, a linear relationship between air pollution levels and distance from solely one industrial zone (north or east) cannot be definitively established. Graph 5.3 illustrates a stronger correlation between PM2.5 concentration and the hypotenuse, which represents the equidistance from two industrial zones. This correlation is evident not only in terms of the Pearson's coefficient value but also visually. Therefore, this parameter is a more reliable reflection of the trend in the distribution of pollutants in the air of Pavlodar city's residential zone. Furthermore, it confirms the hypothesis of a mutual influence of both industrial zones on the city's atmosphere.

Discussion

The research presented in this article was aimed at analyzing the level of air pollution in the residential area of Pavlodar city, as well as identifying trends in the spatial distribution of PM2.5 and PM10 pollutants. For this purpose, data from 7 monitoring stations were analyzed for the period 2022-2023. The methodology of the study correlates with previous studies conducted in Almaty (Kazakhstan) (Kerimray et al., 2020), Astana (Kazakhstan) (Kerimray et al., 2018), Yanbu (Saudi Arabia) (Al Rabadi et al., 2023), Shenzhen (China) (Liu et al., 2023).

The results of the analysis of the air quality correlate with the conclusions published in the Information bulletin on the state of the environment of the Republic of Kazakhstan for September 2023 (Kazhydromet, 2003) that the level of air pollution in Pavlodar is increased. The results of the study are also consistent with previously published works

(Kakabayev et al., 2023; Lukyanets et al., 2023). For example, the annual average level of PM_{2.5} exceeds the WHO recommended limit (10 µg m⁻³, (WHO, 2006)) in six out of seven monitoring stations. The standard for PM₁₀ (20 µg m⁻³, (WHO, 2006)) is exceeded at only two sites in 2023. However, the WHO annual average standard for PM₁₀ was exceeded at all monitoring stations in 2022. The AQI calculation showed that PM_{2.5} is the main influencing component in all cases. The annual average AQI values in 86% of the locations show a "moderate" level of pollution.

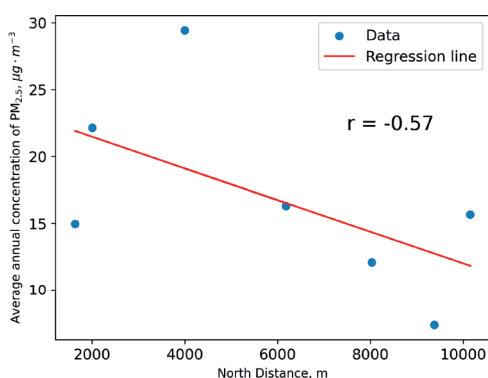


Figure 5.1

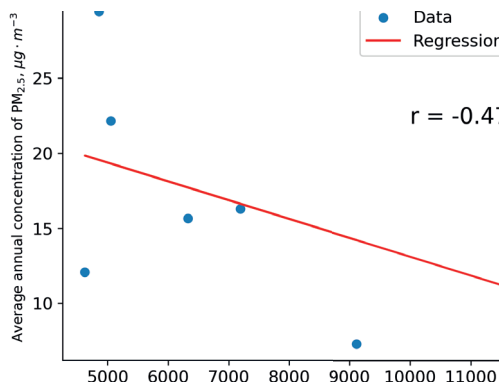


Figure 5.2

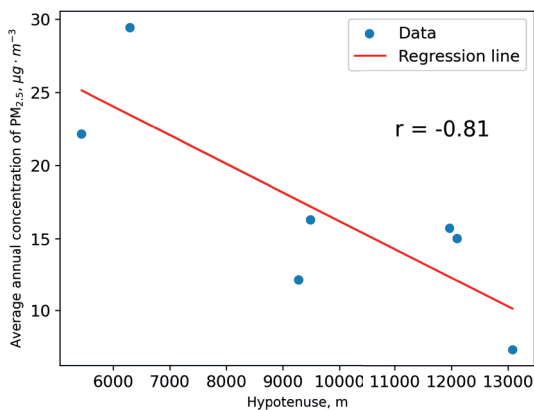


Figure 5.3

Figure 5. Scatter plots of parameter pairs with lines of best fit and Pearson's coefficients

The highest levels of PM_{2.5} and PM₁₀ are observed in locations adjacent to the northern and eastern industrial zones of the city. This is probably due to the presence of a large number of small industrial and economic facilities in these areas, as well as in these zones are located large enterprises, such as Pavlodar Petrochemical Plant, three thermal power plants, Pavlodar Aluminum Plant and others. A significant contribution to air pollution in the city of Pavlodar is made by mobile sources, in particular motor

vehicles. Thus, according to official sources, emissions from mobile sources in 2021 amounted to 32.8 thousand tons (MEGNRRK, 2021). The most environmentally friendly areas of the city are located in the south-west, away from industrial zones. There is a certain correlation between the decrease in wind speed and the increase in the concentration of air pollutants, especially in winter. In general, the AQI level peaks in the winter months.

Based on the results of the statistical analysis, it can be concluded that among the proposed methods for modeling the dispersion of air pollution, the most adequate correlation is observed between the concentration of pollution and the hypotenuse expressing the distance from both the northern and eastern industrial zones. The concentrations of PM_{2.5} and PM₁₀ show a strong positive correlation with a Pearson coefficient of 0.98, indicating with high probability the same sources of origin and distribution trends of both pollutants. Due to the high degree of correlation, it is sufficient to follow the trends of one pollutant for prediction. Since PM_{2.5} has the strongest negative influence and is also the most influential pollutant in the AQI calculation, it is recommended to use this pollutant for the prediction of particulate matter dispersion.

Poor air quality in the city of Pavlodar has a negative impact on public health. Exposure to PM_{2.5} and PM₁₀ can cause various health problems, including respiratory diseases (Tatayeva & Burumbayeva, 2014; Wang et al., 2021; Yan et al., 2022), cardiovascular diseases (Huang & Chen, 2021; Ren et al., 2021), stroke (Chen et al., 2023; Gale et al., 2020), and cancer (Oh et al., 2023; Zhang et al., 2023; Zhou, 2021).

According to WHO recommendations, not only particulate matter, but also sulfur dioxide, nitrogen dioxide, carbon monoxide and ground-level ozone have a significant impact on human health (WHO, 2006). Therefore, in order to continue this scientific research, we plan to study the distribution of the above-mentioned pollutants in the city of Pavlodar. Also, in the future it is necessary to carry out a more complete correlation analysis of pollutant concentrations with meteorological data such as humidity, wind speed and direction, temperature, pressure.

Conclusion

In this study, we conducted an extensive analysis of air quality in the residential area of Pavlodar City, Kazakhstan. Our research aimed to investigate the spatial distribution and temporal trends of PM_{2.5} and PM₁₀ pollutants and their impact on air quality. We analyzed data collected from seven monitoring stations over the years 2022 and 2023, and our findings revealed several critical insights.

First, the results indicate that the level of air pollution in Pavlodar City's residential area is elevated. In 2023, the annual average concentration of PM_{2.5} exceeded the WHO recommended limit of 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ in six out of seven monitoring stations. Additionally, the standard for PM₁₀ (20 $\mu\text{g m}^{-3}$) was exceeded at two locations. Comparatively, in 2022, all monitoring stations exceeded the WHO annual average standard for PM_{2.5}, highlighting the persistence of air quality issues.

The analysis of the Air Quality Index (AQI) demonstrated that PM_{2.5} is the predominant pollutant affecting air quality in the city. In 2023, only one location recorded an AQI level corresponding to "Good", while the remaining locations exhibited

a "Medium" level of air pollution. The maximum AQI level was observed near the eastern industrial zone of Pavlodar City. A similar pattern was observed in 2022, but with slightly higher pollution levels.

Our study also identified geographical correlations between industrial zones and pollution levels. Locations near the northern and eastern industrial areas of the city experienced higher concentrations of PM_{2.5} and PM₁₀. This is attributed to the presence of numerous industrial facilities in these regions, including major enterprises such as Pavlodar Petrochemical Plant, thermal power plants, and aluminum production facilities.

We further observed that the wind speed has a significant influence on pollutant concentrations, particularly in the winter months. Pollution levels tended to peak during the colder seasons, attributed to increased fuel combustion activities for heating and reduced wind speeds that limit dispersion.

Statistical correlation analysis revealed a strong positive correlation between PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations, suggesting a common source of origin and similar distribution trends. Furthermore, we established that the distance from both the northern and eastern industrial zones (represented as the hypotenuse in a right triangle) is the most reliable predictor of air pollution trends within the city amongst suggested.

The implications of poor air quality are concerning, as exposure to PM_{2.5} and PM₁₀ pollutants can lead to various health problems, including respiratory and cardiovascular diseases, stroke, and cancer. Additionally, other pollutants like sulfur dioxide, nitrogen dioxide, carbon monoxide, and ground-level ozone, as recommended by the WHO, can also have detrimental effects on human health.

In future research, we plan to expand our investigation to other air pollutants and consider meteorological data such as humidity, wind speed and direction, temperature, and pressure. This comprehensive approach will provide a more complete understanding of the factors contributing to air pollution in Pavlodar City. Ultimately, our findings underscore the urgency of addressing air quality issues to safeguard public health and the environment in the region.

REFERENCES

- Al Rabadi S.J., Al-Zboon K., Alrawashdeh K.A. & AL-Samraie L. (2023). Assessment of ambient air quality in heavy industrial localities: A case study of Yanbu industrial city. *Environmental Monitoring and Assessment*, — 195(6). — <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11267-w>
- Amann M., Kiesewetter G., Schöpp W., Klimont Z., Winiwarter W., Cofala J., Rafaj P., Höglund-Isaksson L., Gomez-Sabriana A., Heyes C., Purohit P., Borken-Kleefeld J., Wagner F., Sander R., Fagerli H., Nyiri A., Cozzi L., & Pavarini C. (2020). Reducing global air pollution: The scope for further policy interventions. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, — 378(2183), — 20190331. — <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0331>
- AQICN. (2020). A Beginner's Guide to Air Quality Instant-Cast and Now-Cast. *Aqicn.Org*. — Retrieved October 22, — 2023, — <https://aqicn.org/faq/2015-03-15/air-quality-nowcast-a-beginners-guide/>
- AQI Calculator. *AirNow.gov*, U.S. EPA. — Retrieved October 22, — 2023, — <https://www.airnow.gov/aqi/aqi-calculator>
- Azhayev G., Esimova D., Sonko S.M., Safarov R.Z., Shomanova Zh.K. & Sambou A. (2020). Geoecological environmental evaluation of Pavlodar region of the republic of Kazakhstan as a factor of perspectives for touristic activity. *GeoJournal of Tourism and Geosites*, — 28(1), — 104–113. — <https://doi.org/10.30892/gtg.28108-455>

- Chen W., Luo Y., Quan J., Zhou, J., Yi B. & Huang Z. (2023). PM2.5 induces renal tubular injury by activating NLRP3-mediated pyroptosis. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, — 265. — <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115490>
- Gale S.D., Erickson L.D., Anderson J.E., Brown B.L. & Hedges D.W. (2020). Association between exposure to air pollution and prefrontal cortical volume in adults: A cross-sectional study from the UK biobank. *Environmental Research*, — 185. — <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109365>
- Goodwin J. (2023). Guest Editorial: Emissions Standards Delivering Cleaner Air on the Road to Net Zero. *Johnson Matthey Technology Review*, — 67(2), — 128–129. — <https://doi.org/10.1595/205651323X16790500384938>
- Hidalgo D. & Sanz Bedate S. (2022). Economic Valuation and Cost of Air Pollution: In A. Rafay (Ed.), *Advances in Finance, Accounting, and Economics*. — Pp. 278–300. IGI Global. — <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-8210-7.ch011>
- Horn S.A. & Dasgupta P.K. (2024). The Air Quality Index (AQI) in historical and analytical perspective a tutorial review. *Talanta*, — 267. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125260>
- Huang Q. & Chen Q. (2021). The Effects of PM2.5 on chronic cardio-cerebrovascular diseases and respiratory diseases in different groups. — 1774(1). — <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1774/1/012016>
- Jonidi Jafari A., Charkhloo E. & Pasalari H. (2021). Urban air pollution control policies and strategies: A systematic review. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, — 19(2), — 1911–1940. — <https://doi.org/10.1007/s40201-021-00744-4>
- Kakabayev A., Yermekova A., Baikenova G., Abdurahmanov I. & Baituk G. (2023). Technogenic impact assessment on the environment of Pavlodar region using GIS technologies. — 386. — <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202338606001>
- Kaur J. & Jhamaria C. (2021). Urban Air Pollution and Human Health: A Review. *Current World Environment*, — 16(2), — 362–377. — <https://doi.org/10.12944/CWE.16.Special-Issue1.01>
- Kazhydromet. (2023). Monthly newsletter on the state of the environment—Kazhydromet [Ezhemesyachnyy informacionnyy byulleten o sostoyanii okruzhayushey sredy]. — Retrieved October 22, — 2023, — <https://www.kazhydromet.kz/en/ecology/ezhemesyachnyy-informacionnyy-byulleten-o-sostoyanii-okruzhayushey-sredy> (in Russ.).
- Kerimray A., Azbanbayev E., Kenessov B., Plotitsyn P., Alimbayeva D. & Karaca F. (2020). Spatiotemporal Variations and Contributing Factors of Air Pollutants in Almaty, Kazakhstan. *Aerosol and Air Quality Research*, — 20(6), — 1340–1352. — <https://doi.org/10.4209/aaqr.2019.09.0464>
- Kerimray A., Bakdolotov A., Sarbassov Y., Inglezakis V. & Pouloupoulos S. (2018). Air pollution in Astana: Analysis of recent trends and air quality monitoring system. *Materials Today: Proceedings*, — 5(11), — 22749–22758. — <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.07.086>
- Li Y., Tang Y., Fan Z., Zhou H. & Yang Z. (2017). Assessment and comparison of three different air quality indices in China. *Environmental Engineering Research*, — 23(1), — 21–27. — <https://doi.org/10.4491/eer.2017.006>
- Liu C., Wu C., Kang X., Zhang H., Fang Q., Su Y., Li Z., Ye Y., Chang M. & Guo J. (2023). Evaluation of the prediction performance of air quality numerical forecast models in Shenzhen. *Atmospheric Environment*, — 314. — <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.120058>
- Lukyanets A., Gura D., Savinova O., Kondratenko L. & Lushkov R. (2023). Industrial emissions effect into atmospheric air quality: Mathematical modeling. *Reviews on Environmental Health*, — 38(2), — 385–393. — <https://doi.org/10.1515/revh-2022-0005>
- Ma J., Simonich S., & Tao S. (2017). New Discoveries to Old Problems: A Virtual Issue on Air Pollution in Rapidly Industrializing Countries. *Environmental Science & Technology*, — 51(20), — 11497–11501. — <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04885>
- Manjeet Anurag, Niwas R., Kumar A., Khichar M.L., Shekhar C. & Kumar N. (2023). Spatial and temporal variation in the seasonal air quality index of Haryana, India. *Mausam*, — 74(3), — 787–794. — <https://doi.org/10.54302/mausam.v74i3.1486>
- Mardenov M.P., Shaimardenov B.M. & Sivaraksha D.M. (2014). The Condition of the Atmospheric Air in Ekibastuz City. In C. Drebenstedt & R. Singhal (Eds.), *Mine Planning and Equipment Selection*. — Pp. 737–738. — <https://doi.org/10.1007/978-3-319-02678-7-71>

MEGNRRK. (2021). National Report on the State of the Environment and the Use of Natural Resources of the Republic of Kazakhstan for 2021 [Natsionalnyi doklad o sostoianii okruzhaiushchei sredy i ob ispolzovanii prirodnykh resursov Respubliki Kazakhstan za 2021 god]. Ministry of Ecology, Geology and Natural Resources of the Republic of Kazakhstan. — Retrieved October 22, — 2023, — <https://www.gov.kz/memleket/entities/ecogeo/documents/details/383692?lang=ru> (in Russ.).

Nossenko Yu.G., Safarov R.Z., Mukanova R.Zh., Zhunusova K.Z., Bajmurat M. & Zhanibekova A.T. (2018). Environmental problems of Pavlodar region [Ekologicheskie problemy Pavlodarskoi oblasti]. Materials of the International Scientific Conference “Global Science and Innovations 2018”, Eger, Hungary, — 217–223. — Retrieved October 22, — 2023, — https://ecir.kz/assets/docs/Proceedings_GSI2018.pdf (in Russ.).

Oh I.-J., Park C.-K., Min K.-B., Min J.-Y., Chung C., Yoon S.-H., Kim C. & Yang S.-H. (2023). Healthcare utilization of lung cancer patients associated with exposure to fine particulate matter: A Korean cohort study. *Thoracic Cancer*, — 14(27), — 2777–2784. — <https://doi.org/10.1111/1759-7714.15070>

Ren Z., Liu X., Liu T., Chen D., Jiao K., Wang X., Suo J., Yang H., Liao J. & Ma L. (2021). Effect of ambient fine particulates (PM_{2.5}) on hospital admissions for respiratory and cardiovascular diseases in Wuhan, China. *Respiratory Research*, — 22(1). — <https://doi.org/10.1186/s12931-021-01731-x>

Roy R. (2018). A race against the clock. *Our Planet*, —2017. — (4), — 38–39. — <https://doi.org/10.18356/a388b131-en>

Sarmadi M., Rahimi S., Rezaei M., Sanaci D. & Dianatinasab M. (2021). Air quality index variation before and after the onset of COVID-19 pandemic: A comprehensive study on 87 capital, industrial and polluted cities of the world. *Environmental Sciences Europe*, — 33(1). — <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00575-y>

Sharma S., Jain S., Khirwadkar P. & Kulkarni S. (2013). The effects of air pollution on the environment and human health. — <https://www.semanticscholar.org/paper/THE-EFFECTS-OF-AIR-POLLUTION-ON-THE-ENVIRONMENT-AND-Sharma-Jain/a2ab90fda60b29ef2478dc3b6633c06ae79fb3d2>

Tatayeva R. & Burumbayeva M.B. (2014). Air pollution as a factor of lung cancer in Kazakhstan. *Ecology & Safety*, — 8, 533–539. — <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:126606614>

Vallero D. (2014). Air Pollution’s Impact on Ecosystems. In *Fundamentals of Air Pollution*. — Pp. 341–368. — <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-401733-7.00014-1>

Van Der Wall E.E. (2015). Air pollution: 6.6 million premature deaths in 2050! *Netherlands Heart Journal*, — 23(12), — 557–558. — <https://doi.org/10.1007/s12471-015-0763-9>

Wang F., Chen T., Chang Q., Kao Y.-W., Li J., Chen M., Li Y. & Shia B.-C. (2021). Respiratory diseases are positively associated with PM_{2.5} concentrations in different areas of Taiwan. *PLoS ONE*, — 16(4 April). — <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0249694>

Weather in Pavlodar-Climate Monitor for July — 2023 [Pogoda v Pavlodare—Klimaticheskii monitor za iyul 2023 goda]. Retrieved October 22, — 2023, — from <http://pogodaiklimat.ru/monitor.php?id=36003&month=7&year=2023> (in Russ.).

Weather in Pavlodar-Climate Monitor for January — 2023 [Pogoda v Pavlodare—Klimaticheskii monitor za yanvar 2023 goda]. — Retrieved October 22, — 2023, — <http://pogodaiklimat.ru/monitor.php?id=36003&month=1&year=2023> (in Russ.).

World Health Organization. (2006). *Air Quality Guidelines: Global Update 2005: Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide, and Sulfur Dioxide*. World Health Organization. — <https://books.google.kz/books?id=7VbxUdIJE8wC>

World’s Air Pollution: Real-time Air Quality Index. Waqi. Info. — Retrieved October 22, — 2023, — <https://waqi.info/>

Yan M., Ge H., Zhang L., Chen X., Yang X., Liu F., Shan A., Liang F., Li X., Ma Z., Dong G., Liu Y., Chen J., Wang T., Zhao B., Zeng Q., Lu X., Liu Y. & Tang N.-J. (2022). Long-term PM_{2.5} exposure in association with chronic respiratory diseases morbidity: A cohort study in Northern China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, — 244. — <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114025>

Zhang P., Zhou C., Zhao K., Liu C., Liu C., He F., Peng W., Jia X. & Mi J. (2023). Associations of air pollution and greenness with global burden of breast cancer: An ecological study. *Environmental Science and Pollution Research*, — 30(47), — 103921–103931. — <https://doi.org/10.1007/s11356-023-29579-2>

Zhou B. (2021). The epidemiological trends in the burden of lung cancer attributable to PM_{2.5} exposure in China. — <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.c.5391184.v1>

CONTENTS

A. Abdullin, N. Zhanikulov, B. Taimasov, E. Potopova, A. Raisova
INVESTIGATION OF THE MICROSTRUCTURE OF SYNTHESIZED
ZINC-PHOSPHATE CEMENT CLINKER.....7

G.F. Sagitova, N.B. Ainabekov, Yu.A. Nifontov, N.M. Daurenbek
SELECTION OF RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF BITUMEN
MATERIALS BASED ON LOCAL RESOURCES.....19

Kh. Akimzhanova, A. Sabitova, Zh. Kairbekov, B. Mussabayeva, B. Bayahmetova
CHEMICAL CHARACTERISTIC OF THE BLACK AND WHITE MUD
OF THE SHOSHKALY LAKE.....31

**A.S. Auyezkhanova, D.E. Zhanuzak, A.I. Jumekeyeva, Zh.K. Korganbaeva,
A.A. Naizabayev**
CHITOSAN-STABILIZED CATALYSTS FOR CYCLOHEXANE OXIDATION
TO KA-OIL.....44

Ya.A. Vissurkhanova, L.K. Abulyaissova, N.M. Ivanova, B.F. Minaev
MOLECULAR SIMULATION OF THE INTERACTION OF POLYVINYL
ALCOHOL WITH POTENTIAL ACTIVE CENTERS OF COPPER (II)
OXIDE SURFACE.....54

E.A. Gabrilyants, R.S. Alibekov, G.E. Orymbetova
DEVELOPMENT OF CAMEL MILK CHEESE TECHNOLOGY
AND RESEARCH OF QUALITATIVE CHARACTERISTICS.....69

**G.T. Yelemessova, L.K. Orazzhanova, A.N. Klivenko, N.N. Nurgaliyev, A.Ye.
Ayazbayeva, A.V. Shakhvorostov**
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PREFORMED PARTICLE
GELS (PPG) TO INCREASE OIL RECOVERY.....79

E.A. Zhakmanova, G.Zh. Seytenova, R.M. Dyusova
REVIEW OF THE CURRENT STATE OF APPLICATION OF MATHEMATICAL
MODELING METHODS FOR THE PURPOSE OF OPTIMIZING REFINERIES
IN KAZAKHSTAN AND ABROAD.....92

**M. Zhumabek, K. Kassymkhan, R.O. Sarsenova, Zh. Tynybek, S.A. Tungatarova,
Z.T. Zheksenbaeva**
INVESTIGATION OF CATALYSTS OF THE CATALYTIC PROCESSING
OF NATURAL GAS METHANE INTO SYNTHESIS GAS VIA
TEMPERATURE-PROGRAMMED DESORPTION.....103

M. Ibrayeva, N. Duzbayeva, Zh. Mukazhanova, K. Kabdysalym, Achyut Adhikari ISOLATION OF FLAVONOIDS BY HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY FROM PLANT OF GENUS THYMUS SERPYLLUM L.	116
B. Imangaliyeva, B. Dossanova, G. Rakhmetova, A. Apendina, I. Nurlybaev FEATURES AND CHEMICAL PROPERTIES OF ANTHOCYANINS.....	124
B.Zh. Iskendirov, G.F. Sagitova, S.B. Kurbanova, G.F. Aitimbetova, A.S. Sadyrbayeva DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PROCESSING RESIDUES FROM THE DISTILLATION OF A MIXTURE OF OILS AND GAS CONDENSATES.....	144
X.A. Leontyeva, D.S. Puzikova, G.M. Khussurova, P.V. Panchenko, A.K. Galeyeva ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF BISMUTH SULFIDE THIN FILMS.....	158
M.M. Mataev, M.A. Nurbekova, B. Keskin, Z.B. Sarsenbayeva SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF POLYCRYSTAL $\text{FeMnO}_3\text{-Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	173
R. Safarov, Zh. Shomanova, E. Kopishev, Yu. Nossenko, Zh. Bexeitova, R. Kamatov SPATIAL DISTRIBUTION OF PM2.5 AND PM10 POLLUTANTS IN RESIDENTIAL AREA OF PAVLODAR, KAZAKHSTAN.....	181

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 сайтах:

**www.nauka-nanrk.kz
<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>
ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)**

Подписано в печать 30.12.2023.
Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
13,0 п.л. Тираж 300. Заказ 4.