

ISSN 2518-1483 (Online),
ISSN 2224-5227 (Print)

2024 • 3



«ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ
АКАДЕМИЯСЫ» РҚБ

«ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫ» РҚБ

БАЯНДАМАЛАРЫ

ДОКЛАДЫ

РОО «НАЦИОНАЛЬНОЙ
АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН»

REPORTS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

PUBLISHED SINCE JANUARY 1944

ALMATY, NAS RK

БАС РЕДАКТОР:

БЕНБЕРИН Валерий Васильевич, медицина ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, Қазақстан Республикасы Президенті Іс Басқармасы Медициналық орталығының директоры (Алматы, Қазақстан), Н = 11

РЕДАКЦИЈАЛЫҚ АЛҚА:

РАМАЗАНОВ Тілекқабил Сәбитұлы, (бас редактордың орынбасары), физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі (Алматы, Қазақстан), Н = 26

РАМАНҚҰЛОВ Ерлан Мирхайдарұлы, (бас редактордың орынбасары), профессор, ҚР ҰҒА корреспондент-мүшесі, Ph.D биохимия және молекулалық генетика саласы бойынша Ұлттық биотехнология орталығының бас директоры (Нұр-Сұлтан, Қазақстан), Н = 23

САНГ-СУ Квак, Ph.D (биохимия, агрохимия), профессор, Корей биоғылым және биотехнология ғылыми-зерттеу институты (KRIBB), өсімдіктердің инженерлік жүйелері ғылыми-зерттеу орталығының бас ғылыми қызметкері, (Дэчон, Корея), Н = 34

БЕРСІМБАЕВ Рахметқажы Ескендірұлы, биология ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, Еуразия ұлттық университеті. Л.Н. Гумилев (Нұр-Сұлтан, Қазақстан), Н = 12

ӘБИЕВ Руфат, техника ғылымдарының докторы (биохимия), профессор, Санкт-Петербург мемлекеттік технологиялық институты «Химиялық және биотехнологиялық аппаратураны онтайландыру» кафедрасының меңгерушісі, (Санкт-Петербург, Ресей), Н = 14

ЛЮКШИН Вячеслав Нотанович, медицина ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, «PERSONA» халықаралық клиникалық репродуктология орталығының директоры (Алматы, Қазақстан), Н = 8

СЕМЕНОВ Владимир Григорьевич, биология ғылымдарының докторы, профессор, Чуваш республикасының еңбек сіңірген ғылым қайраткері, «Чуваш мемлекеттік аграрлық университеті» Федералдық мемлекеттік бюджеттік жоғары білім беру мекемесі Акушерлік және терапия кафедрасының меңгерушісі, (Чебоксары, Ресей), Н = 23

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

ЩЕПЕТКИН Игорь Александрович, медицина ғылымдарының докторы, Монтана штаты университетінің профессоры (Монтана, АҚШ), Н = 27

КАЛАНДРА Пьетро, Ph.D (физика), нанокұрылымды материалдарды зерттеу институтының профессоры (Рим, Италия), Н = 26

МАЛЫМ Анна, фармацевтика ғылымдарының докторы, профессор, Люблин медицина университетінің фармацевтика факультетінің деканы (Люблин, Польша), Н = 22

БАЙМҰҚАНОВ Дастан Асылбекұлы, ауыл шаруашылығы ғылымдарының докторы, ҚР ҰҒА корреспондент мүшесі, "Мал шаруашылығы және ветеринария ғылыми-өндірістік орталығы" ЖШС мал шаруашылығы және ветеринарлық медицина департаментінің бас ғылыми қызметкері (Нұр-Сұлтан, Қазақстан), Н = 1

ТИГИНЯНУ Ион Михайлович, физика-математика ғылымдарының докторы, академик, Молдова Ғылым Академиясының президенті, Молдова техникалық университеті (Кишинев, Молдова), Н = 42

КАЛИМОЛДАЕВ Мақсат Нұрәліұлы, физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі (Алматы, Қазақстан), Н = 7

БОШКАЕВ Қуантай Авғазыұлы, Ph.D. Теориялық және ядролық физика кафедрасының доценті, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті (Алматы, Қазақстан), Н = 10

QUEVEDO Nemando, профессор, Ядролық ғылымдар институты (Мехико, Мексика), Н = 28

ЖҮСІПОВ Марат Абжанұлы, физика-математика ғылымдарының докторы, теориялық және ядролық физика кафедрасының профессоры, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті (Алматы, Қазақстан), Н = 7

КОВАЛЕВ Александр Михайлович, физика-математика ғылымдарының докторы, Украина ҰҒА академигі, Қолданбалы математика және механика институты (Донецк, Украина), Н = 5

ТАКИБАЕВ Нұрғали Жабағаұлы, физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті (Алматы, Қазақстан), Н = 5

ХАРИН Станислав Николаевич, физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, Қазақстан-Британ техникалық университеті (Алматы, Қазақстан), Н = 10

ДАВЛЕТОВ Асқар Ербуланович, физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті (Алматы, Қазақстан), Н = 12

«Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының баяндамалары»

ISSN 2518-1483 (Online), ISSN 2224-5227 (Print)

Меніңктеуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.). Қазақстан Республикасының Ақпарат және қоғамдық даму министрлігінің Ақпарат комитетінде 29.07.2020 ж. берілген № КЗ93 ВРҰ00025418 мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік.

Тақырыптық бағыты: өсімдік шаруашылығы, экология және медицина саласындағы биотехнология және физика ғылымдары.

Мерзімділігі: жылына 4 рет. Тиражы: 300 дана.

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

<http://reports-science.kz/index.php/en/archive>

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

БЕНБЕРИН Валерий Васильевич, доктор медицинских наук, профессор, академик НАН РК, директор Медицинского центра Управления делами Президента Республики Казахстан (Алматы, Казахстан), Н = 11

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

РАМАЗАНОВ Тлеккабул Сабитович, (заместитель главного редактора), доктор физико-математических наук, профессор, академик НАН РК (Алматы, Казахстан), Н = 26

РАМАНКУЛОВ Ерлан Мирхайдарвич, (заместитель главного редактора), профессор, член-корреспондент НАН РК, Ph.D в области биохимии и молекулярной генетики, Генеральный директор Национального центра биотехнологии (Нур-Султан, Казахстан), Н = 23

САНГ-СУ Квак, доктор философии (Ph.D, биохимия, агрохимия), профессор, главный научный сотрудник, Научно-исследовательский центр инженерных систем растений, Корейский научно-исследовательский институт бионауки и биотехнологии (KRIBB), (Дэчон, Корея), Н = 34

БЕРСИМБАЕВ Рахметкажи Искендерович, доктор биологических наук, профессор, академик НАН РК, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева (Нур-Султан, Казахстан), Н = 12

АБНЕВ Руфат, доктор технических наук (биохимия), профессор, заведующий кафедрой «Оптимизация химической и биотехнологической аппаратуры», Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Санкт-Петербург, Россия), Н = 14

ЛЮКШИН Вячеслав Нотанович, доктор медицинских наук, профессор, академик НАН РК, директор Международного клинического центра репродуктологии «PERSONA» (Алматы, Казахстан), Н = 8

СЕМЕНОВ Владимир Григорьевич, доктор биологических наук, профессор, заслуженный деятель науки Чувашской Республики, заведующий кафедрой морфологии, акушерства и терапии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный аграрный университет» (Чебоксары, Чувашская Республика, Россия), Н = 23

ФАРУК Асава Дар, профессор Колледжа восточной медицины Хамдарда аль-Маджида, факультет восточной медицины Университета Хамдарда (Карачи, Пакистан), Н = 21

ЦЕЛЕТКИН Игорь Александрович, доктор медицинских наук, профессор Университета штата Монтана (США), Н = 27

КАЛАНДРА Пьетро, доктор философии (Ph.D, физика), профессор Института по изучению наноструктурированных материалов (Рим, Италия), Н = 26

МАЛЫМ Анна, доктор фармацевтических наук, профессор, декан фармацевтического факультета Люблинского медицинского университета (Люблин, Польша), Н = 22

БАЙМУКАНОВ Дастанбек Асылбекович, доктор сельскохозяйственных наук, член-корреспондент НАН РК, главный научный сотрудник Департамента животноводства и ветеринарии (Нур-Султан, Казахстан), Н = 1

ТИГИНЯНУ Ион Михайлович, доктор физико-математических наук, академик, президент Академии наук Молдовы, Технический университет Молдовы (Кишинев, Молдова), Н = 42

КАЛИМОЛДАЕВ Максат Нурадилович, доктор физико-математических наук, профессор, академик НАН РК (Алматы, Казахстан), Н = 7

БОШКАЕВ Куантай Авгазыевич, доктор Ph.D, преподаватель, доцент кафедры теоретической и ядерной физики, Казахский национальный университет им. аль-Фараби (Алматы, Казахстан), Н = 10

QUEVEDO Hemando, профессор, Национальный автономный университет Мексики (UNAM), Институт ядерных наук (Мехико, Мексика), Н = 28

ЖУСУПОВ Марат Абжанович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической и ядерной физики, Казахский национальный университет им. аль-Фараби (Алматы, Казахстан), Н = 7

КОВАЛЕВ Александр Михайлович, доктор физико-математических наук, академик НАН Украины, Институт прикладной математики и механики (Донецк, Украина), Н = 5

ТАКИБАЕВ Нургали Жабгаевич, доктор физико-математических наук, профессор, академик НАН РК, Казахский национальный университет им. аль-Фараби (Алматы, Казахстан), Н = 5

ХАРИН Станислав Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, академик НАН РК, Казахстано-Британский технический университет (Алматы, Казахстан), Н = 10

ДАВЛЕТОВ Аскар Ербуланович, доктор физико-математических наук, профессор, академик НАН РК, Казахский национальный университет им. аль-Фараби (Алматы, Казахстан), Н = 12

Доклады Национальной академии наук Республики Казахстан

ISSN 2518-1483 (Online), ISSN 2224-5227 (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 № KZ93VPY00025418, выданное 29.07.2020 г.

Тематическая направленность: *биотехнология в области растениеводства, экологии, медицины и физические науки.*

Периодичность: 4 раз в год. Тираж: 300 экземпляров

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

<http://reports-science.kz/index.php/en/archive>

EDITOR IN CHIEF:

BENBERIN Valery Vasilievich, Doctor of Medicine, Professor, Academician of NAS RK, Director of the Medical Center of the Presidential Property Management Department of the Republic of Kazakhstan (Almaty, Kazakhstan), H = 11

EDITORIAL BOARD:

RAMAZANOV Tlekkabul Sabitovich, (Deputy Editor-in-Chief), Doctor in Physics and Mathematics, Professor, Academician of NAS RK (Almaty, Kazakhstan), H = 26

RAMANKULOV Erlan Mirkhaidarovich, (Deputy Editor-in-Chief), Professor, Corresponding Member of NAS RK, Ph.D in the field of biochemistry and molecular genetics, General Director of the National Center for Biotechnology (Nur-Sultan, Kazakhstan), H = 23

SANG-SOO Kwak, PhD in Biochemistry, Agrochemistry, Professor, Chief Researcher, Plant Engineering Systems Research Center, Korea Research Institute of Bioscience and Biotechnology (KRIBB), (Daecheon, Korea), H = 34

BERSIMBAEV Rakhmetkazhi Iskendirovich, Doctor of Biological Sciences, Professor, Academician of NAS RK, L.N. Gumilyov Eurasian National University (Nur-Sultan, Kazakhstan), H = 12

ABIYEV Rufat, Doctor of Technical Sciences (Biochemistry), Professor, Head of the Department of Optimization of Chemical and Biotechnological Equipment, St. Petersburg State Technological Institute (St. Petersburg, Russia), H = 14

LOKSHIN Vyacheslav Notanovich, Professor, Academician of NAS RK, Director of the PERSONA International Clinical Center for Reproductology (Almaty, Kazakhstan), H = 8

SEMENOV Vladimir Grigorievich, Doctor of Biological Sciences, Professor, Honored Scientist of the Chuvash Republic, Head of the Department of Morphology, Obstetrics and Therapy, Chuvash State Agrarian University (Cheboksary, Chuvash Republic, Russia), H = 23

PHARUK Asana Dar, professor at Hamdard al-Majid College of Oriental Medicine. Faculty of Oriental Medicine, Hamdard University (Karachi, Pakistan), H = 21

TSHEPETKIN Igor Aleksandrovich, Doctor of Medical Sciences, Professor at the University of Montana (Montana, USA), H = 27

CALANDRA Pietro, PhD in Physics, Professor at the Institute of Nanostructured Materials (Monterotondo Station Rome, Italy), H = 26

MALM Anna, Doctor of Pharmacy, Professor, Dean of the Faculty of Pharmacy, Lublin Medical University (Lublin, Poland), H = 22

BAIMUKANOV Dastanbek Asylbekovich, Doctor of Agricultural Sciences, Corresponding Member of the NAS RK, Chief Researcher of the department of animal husbandry and veterinary medicine, Research and Production Center for Livestock and Veterinary Medicine Limited Liability Company (Nur-Sultan, Kazakhstan), H=1

TIGHINEANU Ion Mikhailovich, Doctor in Physics and Mathematics, Academician, Full Member of the Academy of Sciences of Moldova, President of the AS of Moldova, Technical University of Moldova (Chisinau, Moldova), H = 42

KALIMOLDAYEV Maksat Nuradilovich, doctor in Physics and Mathematics, Professor, Academician of NAS RK (Almaty, Kazakhstan), H = 7

BOSHKAYEV Kuantai Avgazievich, PhD, Lecturer, Associate Professor of the Department of Theoretical and Nuclear Physics, Al-Farabi Kazakh National University (Almaty, Kazakhstan), H = 10

QUEVEDO Hemando, Professor, National Autonomous University of Mexico (UNAM), Institute of Nuclear Sciences (Mexico City, Mexico), H = 28

ZHUSSUPOV Marat Abzhanovich, Doctor in Physics and Mathematics, Professor of the Department of Theoretical and Nuclear Physics, al-Farabi Kazakh National University (Almaty, Kazakhstan), H = 7

KOVALEV Alexander Mikhailovich, Doctor in Physics and Mathematics, Academician of NAS of Ukraine, Director of the State Institution «Institute of Applied Mathematics and Mechanics» DPR (Donetsk, Ukraine), H = 5

TAKIBAYEV Nurgali Zhabagaevich, Doctor in Physics and Mathematics, Professor, Academician of NAS RK, al-Farabi Kazakh National University (Almaty, Kazakhstan), H = 5

KHARIN Stanislav Nikolayevich, Doctor in Physics and Mathematics, Professor, Academician of NAS RK, Kazakh-British Technical University (Almaty, Kazakhstan), H = 10

DAVLETOV Askar Erbulanovich, Doctor in Physics and Mathematics, Professor, Academician of NAS RK, al-Farabi Kazakh National University (Almaty, Kazakhstan), H = 12

Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

ISSN 2518-1483 (Online), ISSN 2224-5227 (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. **KZ93VPY00025418**, issued 29.07.2020.

Thematic scope: *biotechnology in the field of crop research, ecology and medicine and physical sciences.*

Periodicity: 4 times a year. Circulation: 300 copies.

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

<http://reports-science.kz/index.php/en/archive>

PHYSICAL

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

ISSN 2224-5227

Volume 3. Number 351 (2024), 5–15

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.293>

УДК 532.536

ГРНТИ 29.17.19

© **B.Zh.Abdikarimov¹, A.Zh.Seitmuratov¹, Z.A.Ergalauova¹,
H.H. Ibrahim oglu². 2024**

¹Korkyt Ata Kyzylorda University, Kyzylorda, Kazakhstan;

²Azerbaijan University of Architecture and Construction, Baku, Azerbaijan.

E-mail: zina_73er@mail.ru

MATHEMATICAL MODELS OF RELAXATION TIMES OF INHOMOGENEOUS LIQUIDS ALONG CRITICAL DIRECTIONS

Bakhytkhyn Abdikarimov – Dr. Phys.Math, professor. Korkyt Ata Kyzylorda University. 120000.

Kyzylorda, Kazakhstan. E-mail : abdikarimov59@mail.ru ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4434-7677>;

Angysyn Seitmuratov – Dr. Phys.Math, professor. Korkyt Ata Kyzylorda University. 120000.

Kyzylorda, Kazakhstan. E-mail: angisin_@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9622-9584>;

Zina Ergalauova – Master of sciences, Korkyt Ata Kyzylorda University. 120000. Kyzylorda, Kazakhstan. E-mail: zina_73er@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9410-6425>.

Huseynov Huseynaga Ibrahim oglu – Doctor of philosophy in physics, Professoz Azerbaijan University of Architecture and Construction, Baku, Azerbaijan, e-mail: Huseynov.h.i@mail.ru.

Abstract. The experimental research on the ascertainment of the balance in inhomogenous methanol-hexan liquid in the gravitational field close to exfoliation critical temperature was carried out by the researchers. This research work showed that the maximum time of relaxation of inhomogenous matter in altitude is not observed on the degree of critical isochora, but it is observed in the altitude of with non – critical significance of concentration and density. The matter’s parametrical equalization is rated within extremum relaxation time line of inhomogenous liquid in the gravitational field.

It is proved that inhomogenous liquid along this line has the characteristics of three critical directions: critical isochora, critical isotherm and the phase partition bounds. The experimental procedure was as follows. Initially, a double solution of methanol-hexane was thermostatically controlled for more than a day at the critical temperature of the solution until an equilibrium distribution was established in the optical chamber. Then, over a short period of time, the substance was heated to a certain temperature, which was maintained constant for a long time. When a non-uniform system is rapidly heated from a critical temperature, the initial altitude distribution of the substance becomes nonequilibrium. As a result, the

heterogeneous system begins to move to a new height equilibrium distribution. As the system approaches the equilibrium state during a certain time interval at different heights of the system, the concentration and concentration gradient of the substance continuously change until a new equilibrium height is realized in the system again distribution that corresponds to temperature.

Keywords: relaxation time, critical direction, refractometric method, theories of gravitational effect, gravitational field.

© **Б.Ж.Абдикаримов¹, А.Ж.Сейтмуратов¹, З.А.Ергалауова¹, Г.Г. Ибрагим оглы²**

¹Қорқыт Ата атындағы Қызылорда университеті, Қызылорда, Қазақстан.

²Азербайджан Архитектура және Құрылыс университеті, Баку, Әзірбайжан.

E-mail: zina_73er@mail.ru

БІРТЕКТІ ЕМЕС СҰЙЫҚТАРДЫҢ КРИТИКАЛЫҚ БАҒЫТТАР БОЙЫНДАҒЫ РЕЛАКСАЦИЯ УАҚЫТЫ БОЙЫНША МАТЕМАТИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕРІ

Абдикаримов Бахытхын – ф.-м.ғ.д, профессор. Қорқыт Ата атындағы Қызылорда университеті. 120000. Қызылорда, Қазақстан. E-mail: abdikarimov59@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4434-7677>;

Сейтмуратов Аңғысын-ф.-м.ғ.д, профессор. Қорқыт Ата атындағы Қызылорда университеті. 120000. Қызылорда, Қазақстан. E-mail: angisin_@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9622-9584>;

Ергалауова Зина — ғылым магистрі. Қорқыт Ата атындағы Қызылорда университеті. 120000. Қызылорда, Қазақстан. E-mail: zina_73er@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9410-64225>.

Гусейнов Гусейнага Ибрагим оглы - физика ғылымдарының докторы, профессор, Азербайджан Архитектура және Құрылыс университеті, Баку, Әзірбайжан, e-mail: Huseynov.h.i@mail.ru.

Аннотация. Жұмыста критикалық бөлу температурасына жақын гравитациялық өрісте гетерогенді метанол-гексан ерітіндісінде тепе-теңдікті орнату кинетикасына эксперименталды зерттеулер жүргізілді. Бұл зерттеулер бірінші рет биіктігі бойынша біртекті емес заттың релаксация уақытының максималды мәндері критикалық изохораның деңгейінде байқалмайды, бірақ жоғары емес биіктіктерге, сәйкес келетінін көрсетті. Концентрация мен тығыздықтың критикалық мәндері. Зат күйінің параметрлік теңдеуінің шеңберінде гравитациялық өрістегі біркелкі емес сұйықтықтың релаксация уақыттарының экстремум сызығына сәйкес келетін осы теңдеудің параметрлері есептеледі. Бұл сызық бойымен гетерогенді сұйықтықтар бір мезгілде үш критикалық бағыт бойынша жүйелердің қасиеттеріне ие болатыны көрсетілген: критикалық изохора, критикалық изотерма, фаза шекарасы. Эксперименттік процедураның жүру барысы келесідей болды. Бастапқыда метанол-гексанның қос ерітіндісі оптикалық камерада тепе-теңдік таралу орнатылғанша еітіндінің критикалық температурасында бір тәуліктен астам термостатикалық түрде бақыланады. Содан кейін қысқа уақыт ішінде зат ұзақ уақыт бойы тұрақты түрде сақталатын белгілі бір температураға дейін қыздырылады. Біркелкі емес жүйені сыни температуратемпературадан

жылдам қыздырғанда, заттың бастапқы биіктікке таралуы тепе-теңдікке айналады. Нәтижесінде гетерегендік жүйе жаңа биіктік тепе-теңдік таралуна ауыса бастайды. Жүйе әр түрлі биіктіктерде белгілі бір уақыт аралығында тепе-теңдік таралу күйіне жақындаған сайын, заттың концентризациясы мен концентризация градиенті жүйеде температураға сәйкес таралуының жаңа тепе-теңдік биіктігін қайта жүзеге асқанша үздіксіз өзгереді.

Түйін сөздер: релаксация уақыты, критикалық бағыт, рефрактометриялық әдіс, гравитациялық әсер теориялары, гравитациялық өріс.

© **Б.Ж. Абдикаримов¹, А.Ж. Сейтмуратов¹, З.А. Ергалауова¹, Г.Г. Ибрагим оглы²**

¹Қызылординский университет им. Коркыт Ата, Қызылорда, Қазақстан.

²Азербайджанский университет Архитектуры и Строительства, Баку, Азербайджан.

E-mail: zina_73er@mail.ru

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ НЕОДНОРОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ВДОЛЬ КРИТИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЙ

Абдикаримов Бахытхын – д.ф.-м.н, профессор. Қызылординский университет им. Коркыт Ата.120000. Қызылорда, Қазақстан. E-mail: abdikarimov59@mail.ru ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4434-7677>;

Сейтмуратов Анғысын – д.ф.-м.н, профессор. Қызылординский университет им. Коркыт Ата.120000. Қызылорда, Қазақстан. E-mail: angisin_@mail.ru . ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9622-9584>;

Ергалауова Зина – магистр наук. Қызылординский университет им. Коркыт Ата.120000. Қызылорда, Қазақстан. E-mail: zina_73er@mail.ru . ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9410-6425>.

Гусейнов Гусейнага Ибрагим оглы – доктор физических наук, профессор, Азербайджанский университет Архитектуры и Строительства, Баку, Азербайджан, e-mail: Huseynov.h.i@mail.ru.

Аннотация. В работе проведены экспериментальные исследования кинетики установления равновесия в неоднородном растворе метанол-гексан в гравитационном поле вблизи критической температуры расслоения. Эти исследования впервые показали, что максимальные значения времен релаксации неоднородного по высоте вещества наблюдаются не на уровне критической изохоры, а соответствуют высотам с некритическими значениями концентрации и плотности. В рамках параметрического уравнения состояния вещества рассчитаны параметры этого уравнения, которые соответствуют линии экстремумов времен релаксации неоднородной жидкости в гравитационном поле. Показано, что вдоль этой линии неоднородные жидкости одновременно обладают свойствами систем вдоль трех критических направлений: критической изохоры, критической изотермы, границы раздела фаз. Методика проведения эксперимента состоит в следующем. Первоначально двойной раствор метанол-гексан более суток термостатировался при критической температуре раствора до тех пор, пока в оптической камере не устанавливалось равновесное распределение. Затем вещество за малый интервал времени нагревалось до некоторой температуры,

которая поддерживалась постоянной продолжительное время. При быстром нагреве неоднородной системы от критической температуры начальное высотное распределение вещества становится неравновесным. Вследствие этого неоднородная система начинает переходить к новому высотному равновесному распределению. При подходе системы к состоянию равновесия в течение определенного интервала времени на разных высотах концентрации и градиент концентрации вещества непрерывно изменяются до тех пор, пока в системе снова не реализуется новое равновесное высотное распределение, которое соответствует температуре.

Ключевые слова: время релаксаций, критические направления, рефрактометрический метод, теории гравитационного эффекта, гравитационное поле.

Введение

Ранее в работах (Алехин, 2002) были проведены экспериментальные исследования кинетики установления равновесия в неоднородных индивидуальных жидкостях и двойных растворах в гравитационном поле вблизи критических температур испарения и расслоения.

В работе (Алехин, 1991) рефрактометрическим методом Паташинского (Паташинский, 1982) изучал температурные и высотные зависимости градиентов показателя преломления $dn/dz(z, T)$ раствора метанол-гексан в разные моменты времени при переходе системы к равновесному состоянию.

Методика проведения эксперимента состояла в следующем: первоначально двойной раствор метанол-гексан длительное время (более суток) термостатировался при критической температуре T_k раствора до тех пор, пока в оптической камере не устанавливалось равновесное распределение $dn/dz(z, T_k)$. Затем вещество за малый интервал времени ($10 \div 15$ мин) нагревалось до некоторой температуры $T_i > T_k$, которая поддерживалась постоянной продолжительное время с точностью $\pm 0,005$ К. При быстром нагреве неоднородной системы от критической температуры T_k к $T_i > T_k$ начальное высотное распределение $dn/dz(z, T_k)$ вещества при температуре T_i становится неравновесным. Вследствие этого неоднородная система начинает переходить к новому высотному равновесному распределению $dn/dz(z, T_i)$. При подходе системы к состоянию равновесия в течение определенного интервала времени t на разных высотах системы z концентрация и градиент концентрации вещества $dc/dz(z, T_i, t) \sim dn/dz(z, T_i)$ непрерывно изменяются до тех пор, пока в системе снова не реализуется новое равновесное высотное распределение $dn/dz(z, T_i)$, которое соответствует температуре T_i .

Методы

Постановка задачи и методика решения

В процессе установления равновесия в системе изучалось высотное распределение неравновесных значений градиента показателя преломления $dn/dz(z, t)$ при различных температурах $\Delta T_i = T_i - T_k$. В качестве примера на рис. 1 показана кинетика изменения симметризованных величин нерав-

новесных значений градиента показателя преломления $dn/dz(z, t) = 1/2 (dn/dz(z > 0, t) + dn/dz(z < 0, t))$ на разных высотах неоднородного раствора при температуре $\Delta T_i = T_i - T_k = 3,96$ К.

Равновесное состояние вещества характеризуется высотной зависимостью $dn/dz(z, t_p)$, которая соответствует кривой с пометкой «P» на этом рисунке. Для других температур ΔT кинетика изменения $dn/dz(z, t)$ имеет качественно подобный вид.

Полученные таким образом высотные зависимости равновесных значений градиента показателя преломления раствора метанол-гексан при различных температурах ΔT_i показаны на рис. 2.

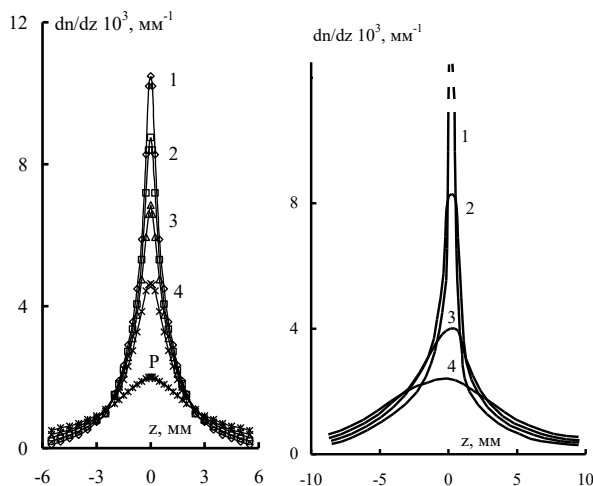


Рис. 1. Кинетика изменения высотной зависимости симметризованных неравновесных значений градиента показателя преломления dn/dz неоднородного раствора метанол-гексан при температуре $\Delta T = 3,96$ К в разные моменты времени t : 1 – 1,42 часа; 2 – 2,17 ч; 3 – 3,25 ч; 4 – 6,25 ч; «P» – 31,25 ч.

Рис. 2. Равновесные высотные зависимости dn/dz неоднородного двойного раствора метанол-гексан при различных температурах

ΔT_i : 1 – $\Delta T_i \approx 0,01$ К; 2 – 0,39 К; 3 – 1,76 К; 4 – 3,96 К.

Как видно из рис. 1 при подходе к состоянию равновесия величина $dn/dz(z, t)$ на уровне критической изохоры ($z = 0$) уменьшается, а на высотах $z \leq L/2$, отдаленных от уровня $z = 0$ – возрастает. Это приводит к пересечению неравновесных изотерм $dn/dz(z, t)$ между собой и равновесной критической изотермой в окрестности некоторой конкретной высоты $0 < |z_0| < L/2$,

положение которой изменяется с температурой ($z_0 \sim \Delta T^{\beta \delta}$). Вблизи этой высоты неравновесные значения величины $dn/dz(z \approx z_0, t)$ мало отличаются от своих равновесных значений ($dn/dz(z = z_0, t = t_p)$). Поэтому величина отношения

$$\Delta \frac{dn(z_0, t)}{dz} \bigg/ \frac{dn(z_0, t_p)}{dz} \ll 1.$$

Здесь $\Delta dn/dz(z, t) = dn/dz(z, t) - dn/dz(z, t_p)$.

При изменении температуры $\Delta T_i = T_i - \approx (0,1 \div 10)$. К уровню пересечения z_0 смещается в пределах величин $\Delta z_0 \approx (10^{-1} \div 1)$ см.

Проведенные в работах (Рудников, 2015) исследования позволили впервые обнаружить немонотонные полевые (высотные) зависимости времен релаксации $\tau(z, t)$ различных характеристик неоднородных жидкостей вблизи критической точки в поле Земного тяготения. В работах (Паташинский, 1982) было показано, что максимальные значения времен релаксации $\tau_m(z)$ градиента показателя преломления $dn/dz(z, t) \sim dc/dz(z, t)$, градиента концентрации $dc/dz(z, t)$ неоднородной жидкости к своему равновесному значению не соответствуют уровню критической изохоры ($z = 0$). Эти исследования показали, что при переходе системы к состоянию равновесия максимальные значения $\tau_m(z)$ соответствуют высотам $z = z_0$ ($\Delta T_i \neq 0$), в которых пересекаются неравновесные изотермы $dn/dz(z, t, T_i) \sim dc/dz(z, t, T_i)$ в разные времена t с равновесной критической изотермой $dn/dz(z, T_k)$.

Необходимо отметить, что очень малое отличие неравновесной величины $dn/dz(z \approx z_0, t)$ от своего равновесного значения $dn/dz(z, t_p)$ вблизи уровня z_0 все же не является признаком близости неоднородного вещества на этой высоте к равновесному состоянию. На самом деле, на этой высоте, как и на всех других высотах $z \neq z_0$ происходит непрерывное изменение плотности, концентрации, значения показателя преломления неоднородного раствора. Однако, в отличие от других слоев неоднородного раствора, именно на этом едином уровне z_0 , который характеризуется максимумом $\tau_m(z)$, величина градиента показателя преломления вещества остается почти неизменной $dn/dz(z \approx z_0, t) \approx \text{const}$. Можно предположить, что постоянство со временем величины $dn/dz(z_0, t)$ вблизи уровня $z \approx z_0$ полностью определяется особенностями кинетики массопереноса компонента данного раствора вверх и вниз неоднородной системы сквозь слой вещества на уровне z_0 .

В связи с этим, исследование различных физических характеристик вещества вблизи этих уровней z_0 экстремумов времени релаксации $\tau_m(z)$ неоднородных систем в гравитационном поле имеет самостоятельный интерес. (Скаков, 2022). Для решения этого вопроса проанализируем экспериментальные данные, представленные на рис. 1. Выше уже отмечалось, что при подходе системы к состоянию равновесия неравновесные изотермы $dn/dz(z, t, \Delta T_i)$ и равновесные $dn/dz(z, t_p, \Delta T_i)$ пересекаются между собой и с равновесной критической изотермой градиента показателя преломления

неоднородного вещества $dn/dz(z, T_k)$. Согласно флуктуационной теории фазовых переходов ФТФП (Абдикаримов, 1992) и теории гравитационного эффекта (Алехин, 2006), высотная зависимость критической изотермы $dn/dz(z, T_k)$ может быть представлена в виде $dn/dz(z, T_k) = Dh^{(1-\delta)/\delta}$ (Schofield, 1969), (Крупский, 1972). Здесь $h = \rho_k g z p_k^{-1}$ – полевая переменная; ρ_k, p_k – критические значения плотности и давления данного раствора. В области высот $z \leq z_0$ при $T > T_k$ градиент показателя преломления вещества описывается соотношением $dn/dz(z, t_p, \Delta T_i) = \tilde{\Theta}^{-\gamma} \Phi(z^*)$ ($\tilde{\Theta} = (T - T_k)/T_k$ – приведенная температура) (Тастанова, 2023). Здесь $\Phi(z^*)$ – масштабная функция масштабной переменной $z^* = h/\tilde{\Theta}^{\beta\delta}$; γ, β, δ – критические показатели флуктуационной теории. Тогда для точки пересечения изотерм, где выполняется равенство $dn/dz(z_0, T_k) = dn/dz(z_0, T > T_k)$ можно записать следующее равенство:

$$D h(z_0)^{(1-\delta)/\delta} = t^{-\gamma} \Phi(z_0^*) \quad (1)$$

Полагая в (1), что масштабная переменная $z^* \ll 1$ на основе это равенство можно переписать как:

$$D h(z_0)^{(1-\delta)/\delta} = t^{-\gamma} \sum \Gamma_n (z_0^*)^{2n} \quad (2)$$

Тогда, используя в (2) два члена ряда, получаем уравнения относительно масштабной переменной z_0^* :

$$1 - \Gamma_0/D (z_0^*)^{(\delta-1)/\delta} - \Gamma_1/D (z_0^*)^{2+(\delta-1)/\delta} = 0 \quad (3)$$

Решение уравнения (3) методом итераций имеет вид:

$$z_0^* \approx \left(\frac{D}{\Gamma_0} \right)^{\frac{\delta}{\delta-1}} + \frac{\delta}{\delta-1} \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0} \left(\frac{D}{\Gamma_0} \right)^{\frac{3\delta}{\delta-1}} = \text{const} \quad (4)$$

То есть, в точках пересечения z_0 изотерм $dn/dz(z_0, T \neq T_k)$ с критической изотермой $dn/dz(z_0, T_k)$ масштабная переменная z_0^* и масштабная функция $\Phi(z_0^*)$ сохраняют постоянные значения. ($z_0^* = h(z_0)/\tilde{\Theta}^{\beta\delta} = \text{const}$; $z_0 \sim \tilde{\Theta}^{\beta\delta}$; $\tilde{\Theta}^{-\gamma} \sim z_0^{(1-\delta)}$) Исходя из этого, в соответствии с (1) – (2) в точках пересечения z_0 температурная зависимость градиента показателя преломления вещества $dn/dz \sim \tilde{\Theta}^{-\gamma}$ такая же, как и вдоль предельного направления – критической изохоры, а полевая зависимость $dn/dz \sim h^{(1-\delta)/\delta}$ как на критической изотерме; температурная зависимость концентрации неоднородного раствора $\Delta c(\tilde{\Theta}) = (c - c_k) \sim (p - p_k)$ повторяет температурную зависимость вдоль границы раздела фаз жидкость-жидкость $\Delta c(\tilde{\Theta}) \sim h(z_0)^{1/\delta} \sim \tilde{\Theta}^\beta$.

Результаты и анализ

С целью определения уравнения этой линии экстремумов времен релаксации было использовано параметрическое уравнение состояния вещества (Анисимов, 1987) (рис. 3):

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= a r^{\beta\delta} \theta (1 - \theta^2); \\ \tilde{\theta} &= r^{\beta\delta} (1 - b^2\theta^2); \\ \varphi &= k r^{\beta\delta} \theta \end{aligned} \tag{5}$$

Здесь $\Delta\mu = (\mu - \mu_k)/\mu_k$; $\varphi = (\rho - \rho_k)/\rho_k$; r, θ – переменные параметрического уравнения; a и k – постоянные, которые характеризуют индивидуальные свойства вещества; $b^2 = (\gamma - 2\beta)/\gamma (1 - 2\beta)$; β, δ, γ – критические показатели ФТФП; линии $\theta = 0$ соответствует критическая изохора; линии $|\theta| = b^{-1}$ – критическая изотерма; линии $|\theta| = 1$ – граница раздела фаз. В поле гравитации Земли высотное изменение химического потенциала $\Delta\mu(h)$ представляется в виде $\Delta\mu(h) = \partial\mu/\partial h \cdot h$.

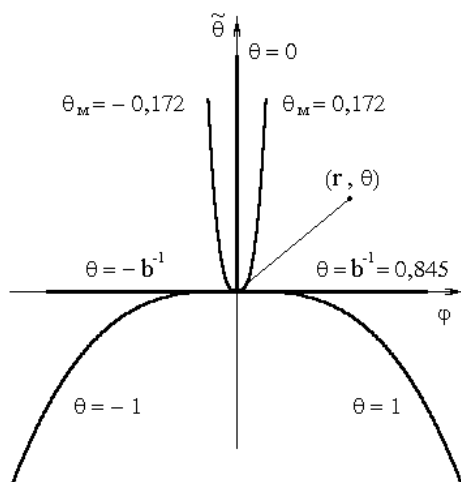


Рис. 3. Параметрическое представление масштабного уравнения состояния.

На основе (5) определим параметры θ_{cp} и r_{cp} , которые соответствуют линии экстремумов времен $z_0(\tilde{\theta}) = z_m(\tilde{\theta})$ неоднородной жидкости в гравитационном поле (Ashirbayev, 2023). При этом необходимо исходить из того, что на высотах $z_0(\tilde{\theta}) = z_m(\tilde{\theta})$ пересечения изотерм $dn/dz(z, \tilde{\theta} \neq 0)$ с критической изотермой $dn/dz(z, \tilde{\theta} = 0)$ выполняются условия $\Delta\mu(\theta_m) = \Delta\mu(\theta = b^{-1})$ и

$$\left. \frac{d\varphi}{d\mu}(\theta_m) = \left[\frac{d\varphi}{d\mu}(\theta = b^{-1}) \right]_{\tilde{\theta}=0} \right\} \text{Исходя из (5) и эти два равенства необходимо представить в виде}$$

$$r^{\beta\delta} b^{-1} (1 - b^{-2}) = r_m^{\beta\delta} \theta_m (1 - \theta_m^2) \quad (6)$$

и

$$r^\gamma \{1 + (2\gamma b^2 - 3)b^{-2}\} = r_m^\gamma \{1 + (2\gamma b^2 - 3)\theta_m^2\} \quad (7)$$

Из (6) и (7) следует уравнение, определяющее параметр θ_m , который соответствует линии экстремумов времен релаксации неоднородной жидкости в гравитационном поле:

$$f_1(\theta_m) = A \theta_m (1 - \theta_m^2) = f_2(\theta_m) = (1 + B\theta_m^2)^{\delta/(\delta-1)} \approx 1 + \delta/(\delta-1) B\theta_m^2 \quad (8)$$

Здесь $A = \frac{\{1 + Bb^{-2}\}^{\delta/(\delta-1)}}{b^{-1}(1-b^{-2})}$; $B = 2\gamma b^2 - 3 < 1$. Решение этого уравнения

графическим методом приведено на рис. 4.

Для этого были использованы следующие величины критических показателей: $\beta = 0,338$; $\gamma = 1,23$; $\delta = 1 + \gamma/\beta = 4,67$, полученные методом введения в соотношения ФТФП малых параметров.

Как видно из рис. 4, равенство (8) выполняется в случае, когда параметр $\theta_m = \theta = 0,172 \ll 1$.

Величина параметра θ_m может быть рассчитана из кубического уравнения:

$$A \theta_m^3 + \delta/(\delta-1) B \theta_m^2 - A \theta_m + 1 = 0, \quad (9)$$

которое следует из соотношения (8). Корнем этого уравнения является величина $\theta_{m1} = 0,172$.

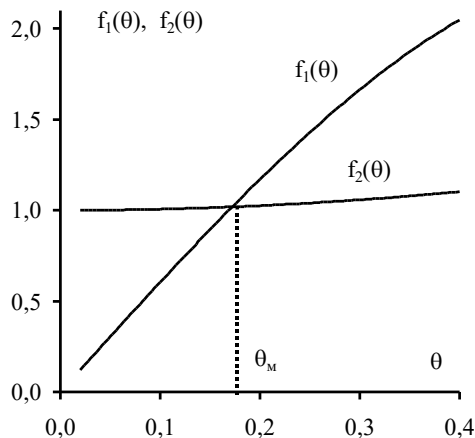


Рис. 4. График определения параметра θ_m на основе уравнения (8).

Второй корень кубического уравнения (9) $\theta_{m2} = 0,845 = b^{-1}$ соответствует критической изотерме $\left[\frac{d\varphi}{d\mu}(\theta = b^{-1}) \right]_{\theta=0}$, которая пересекает изотермы $\frac{d\varphi}{d\mu}(z, \tilde{\theta} \neq 0)$, и превращает уравнение (6) – (7) на тождество. Третий корень уравнения (9) $\theta_3 = -1,128 < -1$ не имеет физического смысла в параметрическом представлении масштабного уравнения состояния.

Заключение

Согласно (6) и (7) можно найти также и второй параметр r_m , который определяет линию экстремумов времен релаксации неоднородной жидкости в гравитационном поле. На основе полученных значений θ_m и r_m , с помощью уравнения (5), эта линия приведена на рис. 3. Как было уже отмечено в работе (Абдикаримов, 2008), вдоль этой линии максимумов ($\theta_m = 0,172$) различные свойства неоднородного вещества в гравитационном поле одновременно сочетают в себе свойства жидкостей вдоль трех критических направлений: критической изохоры ($\theta = 0$), критической изотермы ($\theta = b^{-1}$) и границы раздела фаз ($\theta = 1$).

Литература

Алехин А.Д. Взаимодействие электромагнитного излучения с полем крупномасштабных флуктуаций вблизи критической точки// Сборник трудов международной конференции 11-14 сентября 2002 г., Махачкала– С. 35,38.

Алехин А.Д., Абдикаримов Б.Ж., Булавин Л.А. // УФЖ. – 1991. – Т. 36, № 3. – С. 387-390.

Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука. 2-е изд., перераб. 1982. – 255с.

Рудников Е.Г., Алехин А.Д. Систематический анализ термодинамических откликов критического флюида во внешнем поле на основе «всестороннего скейлинга»// VIII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации» Калининград-2015 3-16

М.Қ. Скаков, Н.Кантай, М. Нуризинова, Б.Туякбаев, М.Баяндинова. Влияние оксида кремния и порошка диоксида на степень кристаллизации и химическую структуру покрытия полимером (свмпэ), полученным методом газотермического напыления// Қазақстан Республикасы Ұлттық Ғылым академиясының баяндамалары. <https://doi.org/10.32014/2022.2518-1483.178> Том 4, 153-163

Абдикаримов Б.Ж. Оптические и термодинамические свойства неоднородных двойных растворов вблизи критических точек: Дис... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14. – Киев, 1992. – 143 с.

Алехин А.Д. // УФЖ. – 2006. – Т.51, №9. – С. 869-871.

Schofield P. // Phys. Rev. Lett. – 1969. – 22. – Р. 606–608.

Крупский Н.П., Алехин А.Д., Чалый А.В. // ЖЭТФ. – 1972. – Т.63, №10. – С. 1417-1420.

Л.К.Тастанова, А.З.Бекешев, Г.С.Басбаева. Титан диоксиді нанобөлшектерімен модификацияланған эпоксиітті шайыр негізіндегі композитті материалдардың жылу-физикалық қасиеттерін зерттеу// «ҚР ҰҒА баяндамалары» ғылыми журналы Том. 2. № 346(2023), 34-41 <https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.208>

Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука. 1987. – 271 с.

Ashirbayev N.K., Sherniyazova E.K., Methodological recommendations for conducting laboratory work in physics on the online platform “Daryn”, Bilim land // Topical issues of teaching mathematics, physics and information science. -Vol. 4, No.4, (2023), 50-57

Абдикаримов Б.Ж., Алехин А.Д., Рудников Е.Г., Остапчук Ю.Л. Линия экстремумов времен релаксации неоднородной жидкости в гравитационном поле вблизи критической точки // Вестник Евразийского национального университета им. Л.Гумилева, № 6(67), 2008, с.96-101.

References

Alekhin A.D. Interaction of electromagnetic radiation with the field of large-scale fluctuations near the critical point // Collection of proceedings of the international conference September 11-14, 2002, Makhachkala – pp. 35,38 (in Russ.).

Alekhin A.D., Abdikarimov B.Zh., Bulavin L.A. // UFJ. – 1991. – Т. 36, No. 3. – P. 387-390. (in Russ.).

Patashinsky A.Z., Pokrovsky V.L. Fluctuation theory of phase transitions. – М.: Science. 2nd ed., revised. 1982. – 255p.(in Russ.).

Rudnikov E.G., Alekhin A.D. Systematic analysis of the thermodynamic responses of a critical fluid in an external field based on “comprehensive scaling” // VIII Scientific and Practical Conference with international participation “Supercritical fluids (SCF): fundamentals, technologies, innovations” Kaliningrad-2015 Z-16 (in Russ.).

M.K. Skakov, N. Kantai, M. Nurizinova, B. Tuyakbaev, M. Bayandinova. The influence of silicon oxide and diabase powder on the degree of crystallization and chemical structure of coating with polymer (svmpe), obtained by the gas-thermal spraying method// Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. <https://doi.org/10.32014/2022.2518-1483.178> Volume 4, pp.153-163 (in Russ.).

Abdikarimov B.Zh. Optical and thermodynamic properties of inhomogeneous binary solutions near critical points: Dis... Cand. physics and mathematics Sciences: 04/01/14. – Kyiv, 1992. – 143 p. (in Russ.).

Alekhin A.D. // UFJ. – 2006. – Т.51, No. 9. – pp. 869-871. (in Russ.).

Schofield P. // Phys. Rev. Lett. – 1969. – 22. – P. 606–608. (inEng.)

Krupsky N.P., Alekhin A.D., Chaly A.V. // JETP. – 1972. – Т.63, No. 10. – pp. 1417-1420. (in Russ.).

L.K. Tastanova, A.Z. Bekeshev, G.S. Basbaeva. Study of thermal and physical properties of composite materials based on epoxy resin modified with titanium dioxide nanoparticles// scientific magazine “Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan” Vol. 2. No. 346(2023), 34-41 <https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.208> (in Kaz.).

Anisimov M.A. Critical phenomena in liquids and liquid crystals. – М.: Science. 1987. – 271 p. (in Russ.).

Ashirbayev N.K., Sherniyazova E.K., Methodological recommendations for conducting laboratory work in physics on the online platform “Daryn”, Bilim land // Topical issues of teaching mathematics, physics and information science. -Vol. 4, No.4, (2023), 50-57. <https://doi.org/10.52081/mpimet.2023.v04.i4.027> (inEng.)

Abdikarimov B.Zh., Alekhin A.D., Rudnikov E.G., Ostapchuk Yu.L. Line of extrema of relaxation times of an inhomogeneous fluid in a gravitational field near the critical point // Bulletin of the Eurasian National University. L. Gumileva, No. 6(67), 2008, pp. 96-101. (in Russ.).

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

ISSN 2224-5227

Volume 3. Number 351 (2024), 16–25

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.294>

UDC 538.91K;

UDC 538.958

© E.A. Dmitriyeva*, E.A. Bondar¹, I.A. Lebedev, K.K. Yelemessov,
A.E. Kemelbekova, 2024.

Satbayev University, Institute of Physics and Technology, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: e.dmitriyeva@sci.kz

ANTI-REFLECTIVE COATINGS BASED ON TIN OXIDE

Dmitriyeva E.A. – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Satbayev University, «Institute of Physics and Technology». Almaty, Kazakhstan, E-mail: e.dmitriyeva@sci.kz, <http://orcid.org/0000-0002-1280-2559>;

Bondar E.A. - PhD, «Institute of Physics and Technology», Almaty, Kazakhstan, E-mail: bondar@sci.kz, <http://orcid.org/0000-0001-6745-5462>;

Lebedev I.A. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, «Institute of Physics and Technology», Almaty, Kazakhstan,
E-mail: i.lebedev@sci.kz, <http://orcid.org/0000-0002-7562-9925>;

Yelemessov K.K. – Candidate of Technical Sciences, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: k.yelemessov@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0001-6168-2787>;

Kemelbekova A.E. – PhD, Satbayev University, «Institute of Physics and Technology», Almaty, Kazakhstan
E-mail: a.kemelbekova@sci.kz, <https://orcid.org/0000-0003-4813-8490>.

Abstract. In this paper, anti-reflective coatings based on tin oxide (SnO₂) for silicon solar cells are studied, aimed at improving their efficiency. Due to the significant losses in the reflection of light from the silicon (Si) surface caused by the high contrast of refractive indices between air and Si, it becomes necessary to apply a coating with an intermediate refractive index. Tin oxide, which has suitable optical properties such as low absorption coefficient and high transmittance, was chosen as the coating material.

The coatings were applied by spray pyrolysis to monocrystalline silicon, which made it possible to control the thickness of the coating and investigate its effect on light reflection. The results showed that with an optimal coating thickness (2.5×10^{-5} g/cm² to 5.5×10^{-5} g/cm²), there is a significant decrease in reflection, reaching a minimum of 1% at a wavelength of 240 nm. The effect of shifting the minimum reflection with an increase in coating thickness was also revealed, which is associated with a change in the coating area with tin oxide. Experimental data confirm the potential of using SnO₂ to create effective anti-reflective coatings in photovoltaic applications.

Keywords: silicon, tin oxide, thin films, sol-gel, reflection

© Е.А. Дмитриева*, Е.А. Бондарь, И.А. Лебедев, К.К. Елемесов,
А.Е. Кемелбекова

Satbayev University, Физика-техникалық институты, Алматы, Қазақстан;
E-mail: e.dmitriyeva@sci.kz

ҚАЛАЙЫ ОКСИДІ НЕГІЗІНДЕГІ ШАҒЫЛЫСТЫРУҒА ҚАРСЫ ЖАБЫНДАР

Дмитриева Е.А. – Физика-математика ғылымдарының кандидаты, Satbayev University, Физика-техникалық институты, Алматы, Қазақстан, E-mail: e.dmitriyeva@sci.kz, <http://orcid.org/0000-0002-1280-2559>;

Бондарь Е.А. - PhD, Физика-техникалық институты, Алматы, Қазақстан, E-mail: bondar@sci.kz, <http://orcid.org/0000-0001-6745-5462>;

Лебедев И.А. – Физика-математика ғылымдарының докторы, Физика-техникалық институты, Алматы, Қазақстан, E-mail: i.lebedev@sci.kz, <http://orcid.org/0000-0002-7562-9925>;

Елемесов К.К. – Техника ғылымдарының кандидаты, Satbayev University, Алматы, Қазақстан, E-mail: k.yelemessov@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0001-6168-2787>;

Кемелбекова А.Е. – PhD, Satbayev University, Физика-техникалық институты, Алматы, Қазақстан, E-mail: a.kemelbekova@sci.kz, <https://orcid.org/0000-0003-4813-8490> .

Аннотация. Осы жұмыста кремний күн элементтерінің тиімділігін арттыруға бағытталған қалайы оксиді (SnO_2) негізіндегі шағылыстыруға қарсы жабындар зерттелді. Кремний (Si) бетінің ауа мен Si арасындағы сыну көрсеткіштерінің жоғары контрастынан туындаған жарық шағылыстыру шығындарының айтарлықтай болуына байланысты аралық сыну көрсеткіші бар жабынды қолдану қажеттілігі туындайды. Жабын материалы ретінде қалайы оксиді таңдалды, ол төмен сіңіру коэффициенті және жоғары өткізгіштік коэффициенті сияқты сәйкес оптикалық қасиеттерге ие.

Жабындар монокристалды кремнийге спрей-пиролиз әдісімен жағылды, бұл жабынның қалыңдығын бақылауға және оның жарықты шағылыстыруға әсерін зерттеуге мүмкіндік берді. Нәтижелер жабынның оңтайлы қалыңдығы кезінде ($2,5 \times 10^{-5}$ г/см²-ден $5,5 \times 10^{-5}$ г/см²-ге дейін) шағылыстырудың айтарлықтай төмендеуі байқалатынын, 240 нм толқын ұзындығында шағылыстырудың ең төменгі деңгейі 1%-ға жететінін көрсетті. Сондай-ақ, жабынның қалыңдығының ұлғаюына байланысты шағылыстыру минимумының ығысу әсері анықталды, бұл қалайы оксидімен қапталған бетінің ауданының өзгеруіне байланысты. Эксперименттік деректер SnO_2 -ні фотоэлектрлік қолдануда тиімді шағылыстыруға қарсы жабындар жасау үшін пайдалану әлеуетін растайды.

Түйін сөздер: кремний, қалайы оксиді, жұқа қабықшалар, золь-гель, шағылысу.

© Е.А. Дмитриева*, Е.А. Бондарь, И.А. Лебедев, К.К. Елемесов,
А.Е. Кемелбекова

Satbayev University. Физико-технический институт, Алматы, Казахстан.

E-mail: e.dmitriyeva@sci.kz

АНТИОТРАЖАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ОЛОВА

Дмитриева Е.А. – Кандидат физико-математических наук. Физико-технический институт, Алматы, Казахстан,

E-mail: e.dmitriyeva@sci.kz, <http://orcid.org/0000-0002-1280-2559>;

Бондарь Е.А. - PhD, Физико-технический институт, Алматы, Казахстан, E-mail: bondar@sci.kz, <http://orcid.org/0000-0001-6745-5462> ;

Лебедев И.А. – Доктор физико-математических наук, Физико-технический институт, Алматы, Казахстан, E-mail: i.lebedev@sci.kz, <http://orcid.org/0000-0002-7562-9925> ;

Елемесов К.К. – Кандидат технических наук, Satbayev University, Алматы, Казахстан, E-mail: k.yelemessov@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0001-6168-2787> ;

Кемелбекова А.Е. – PhD, Satbayev University, Физико-технический институт, Алматы, Казахстан, E-mail: a.kemelbekova@sci.kz, <https://orcid.org/0000-0003-4813-8490>.

Аннотация. В данной работе исследованы антиотражающие покрытия на основе оксида олова (SnO_2) для кремниевых солнечных элементов, направленные на улучшение их эффективности. Из-за значительных потерь на отражении света от поверхности кремния (Si), вызванных высоким контрастом показателей преломления между воздухом и Si, возникает необходимость в применении покрытия с промежуточным показателем преломления. В качестве материала покрытия был выбран оксид олова, обладающий подходящими оптическими свойствами, такими как низкий коэффициент поглощения и высокий коэффициент пропускания.

Покрытия наносились методом спрей-пиролиза на монокристаллический кремний, что позволило контролировать толщину покрытия и исследовать его влияние на отражение света. Результаты показали, что при оптимальной толщине покрытия ($2,5 \times 10^{-5}$ г/см² до $5,5 \times 10^{-5}$ г/см²) наблюдается существенное снижение отражения, достигающее минимума в 1% при длине волны 240 нм. Также был выявлен эффект сдвига минимума отражения с увеличением толщины покрытия, что связано с изменением площади покрытия оксидом олова. Экспериментальные данные подтверждают потенциал использования SnO_2 для создания эффективных антиотражающих покрытий в фотоэлектрических приложениях.

Ключевые слова: кремний, оксид олова, тонкие пленки, золь-гель, отражение.

Исследование проведено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан программа BR18574141 «Комплексная многоцелевая программа по повышению энергоэффективности и ресурсосбережению в энергетике и машиностроении для промышленности Казахстана».

Введение

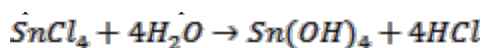
В условиях глобального энергетического кризиса развитие зеленой возобновляемой энергетики имеет решающее значение (Umirzakov, 2021). Солнечная энергия, как чистый и неисчерпаемый источник энергии, становится все более популярной благодаря своей способности преобразовывать свет в электричество напрямую за счет фотоэлектрического эффекта. Фотоэлектрическая промышленность значительно выросла в последние годы, однако кремниевые (Si) солнечные элементы продолжают доминировать на рынке фотоэлектрических (PV) аккумуляторов благодаря своей долгосрочной стабильности, зрелой полупроводниковой технологии и не токсичности материала (Boukhvalov, 2024, et al, 2023; Mukashev, 2004; Nusupov, 2006). Кроме того, Si является вторым по распространенности элементом на Земле. Несмотря на эти преимущества, кремниевые солнечные элементы страдают от ряда недостатков, в частности от слабого поглощения (Serikkanov, 2022; Murzalinov, 2022; Chuchvaga, 2020). Одной из причин потери в поглощении является высокий контраст показателей преломления между объемным Si ($n = 3,94$ при 600 нм) и воздухом ($n = 1$), что вызывает отражение на границе раздела воздух-Si. Уменьшения потерь на отражении можно добиться покрытием кремниевых пластин прозрачным материалом с промежуточным показателем преломления. Помимо соответствия показателя преломления, материал должен иметь низкий коэффициент поглощения и высокий коэффициент пропускания. К материалам, отвечающим этим требованиям, относятся Al_2O_3 , ZnO и т.п. (Isakov, 2020; Wang, 2022). Наиболее соответствующий всем представленным требованиям является SnO_2 . Он прозрачен в широком диапазоне длин волн, обладает низким коэффициентом поглощения и имеет показатель преломления $n = 2$ (Dmitriyeva, 2023). В связи с этим целью данной работы является получение и исследование антиотражающих покрытий на основе оксида олова.

Материалы и методы

Пленкообразующую систему готовили из пяти-водного кристаллогидрата тетрахлорида олова в этаноле с концентрацией ионов олова 0,11 моль/л. В качестве подложки был выбран монокристаллический кремний, нарезанный по направлению {111}.

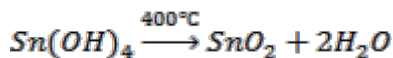
Покрытия оксида олова получали спрей-пиролизом. Через распылительное сопло пленкообразующую систему под давлением 1. Бар распыляли в аэрозоль и осаждали на разогретую до 400оС кремниевую подложку.

В пленкообразующей системе происходит взаимодействие хлорида олова с водой, которая находится в этаноле и в составе кристаллогидрата:



При этом образующийся $Sn(OH)_4$, представляет собой твердую мелко-дисперсную фазу – золь.

Распыление золя на нагретую подложку приводит к термическому разложению $\text{Sn}(\text{OH})_4$ на SnO_2 и воду.



Вода испаряется с нагретой поверхности, оставляя покрытие из SnO_2 . Толщину покрытия контролировали по изменению массы образца и выражали в граммах на квадратный сантиметр.

Были изготовлены образцы с покрытием $1 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$; $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$; $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$; $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$; $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$; $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$.

Структуру поверхности и элементный анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490LA, JEOL.

Измерение спектров пропускания проводили на спектрофотометре UNICO 2800, спектры отражения – при помощи держателя для измерения отражательной способности.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлена поверхность кремниевой пластины (а) и кремниевой пластины с покрытием $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$ (б), и $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$ (в).

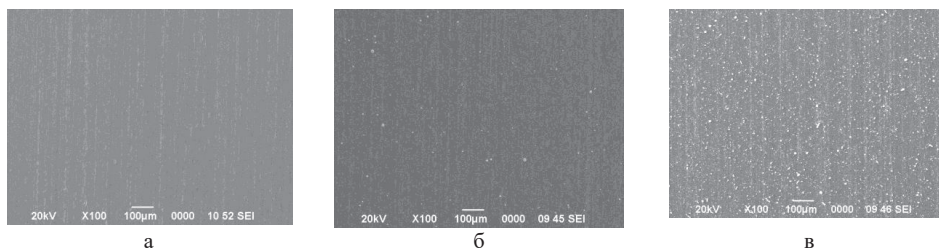


Рисунок 1 - (а) кремний, (б) $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$, (в) $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$

Из рисунка видно, что формирование пленки происходит по островковому механизму Вольмера–Вебера.

При увеличении отдельных «островков» (рисунок 2) видно, что размер отдельных частиц золя составляет 100-150 нм.

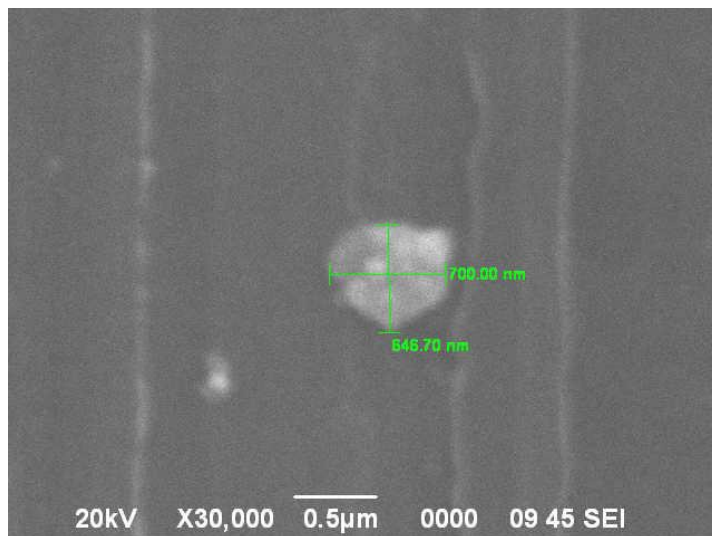
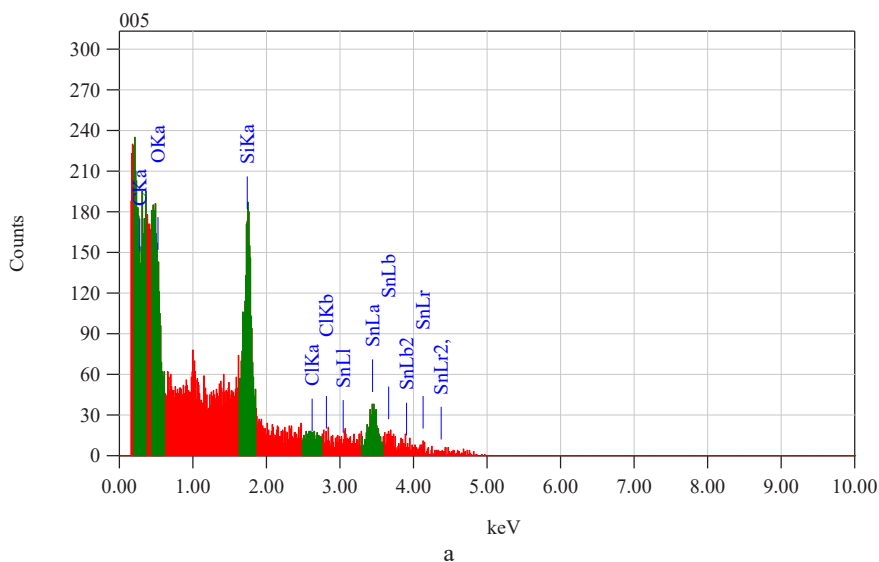


Рисунок 2 – Островок, состоящий из частиц золя

Поскольку при нанесении покрытия образуются побочные продукты химических реакций, был проведен элементный анализ поверхности образцов. В состав побочных продуктов входит углерод из растворителя и хлор из соляной кислоты.

На рисунке 3 представлен элементный анализ островка и поверхности между островками.



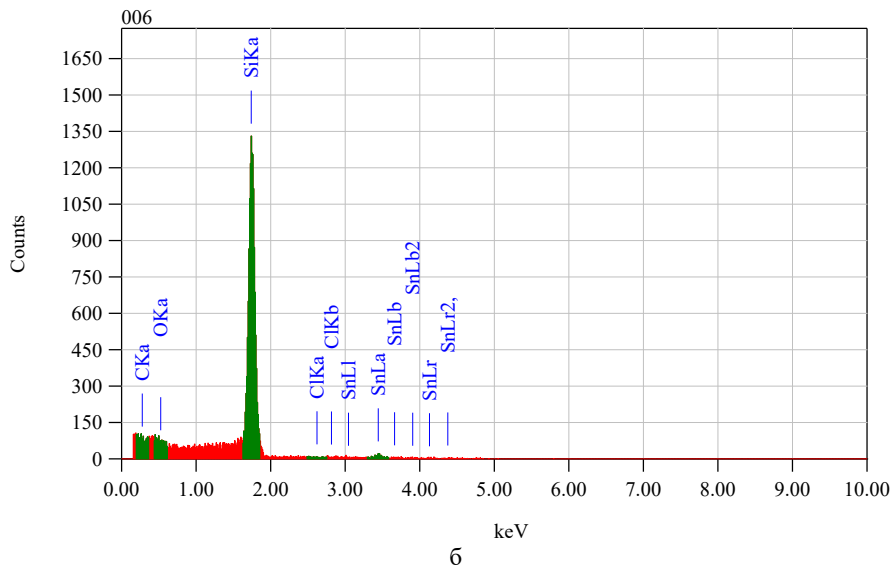


Рисунок 3 - (а) островок, (б) между островками

Из рисунка 3 видно, что элементный анализ островков фиксирует пики кислорода, кремния и олова, а участки поверхности, не покрытые островками (рис.3 б), демонстрируют пики кремния.

В таблице 1 приведены атомные проценты проведенного анализа.

Таблица 1 – состав поверхности в атомных процентах.

Элемент	Состав островка Ат%	Состав поверхности без островков Ат%
C	-	-
O	9.43	-
Si	34.22	93.09
Cl	-	-
Sn	56.35	6.91
Total	100.00	100.00

Из таблицы 1 видно, что элементов, содержащихся в побочных продуктах, нет.

С целью определения анти-отражательной способности покрытий были измерены спектры отражения неполированного кремния и кремния с нанесенным покрытием. Спектры отражения представлены на рисунке 4.

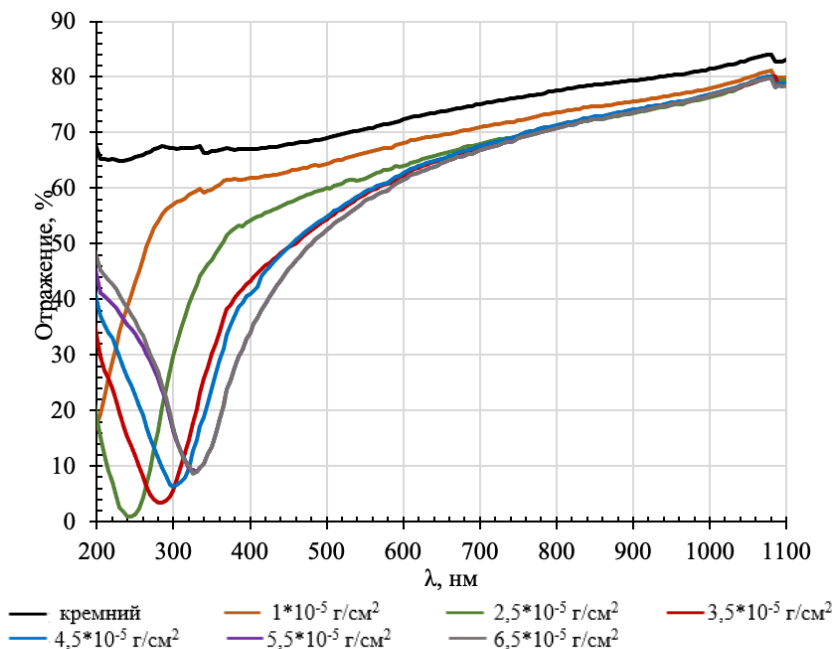


Рисунок 4 – Спектры отражения

Из рисунка 4 видно, что даже при покрытии в $1 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$ зеркальное отражение от кремниевой пластины уменьшается. Увеличение покрытия до $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$ приводит к образованию минимума отражения порядка 1% на длине волны 240 нм. Дальнейшее увеличение покрытия приводит к сдвигу минимума отражения до 330 нм. При этом, значение отражения в точке минимума увеличивается до 10%. Из рисунка 4 так же видно, что увеличение покрытия с $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$ до $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$ не приводил к изменению спектров отражения. То есть оптимальная толщина покрытия от $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$ до $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$.

Появление минимума на спектрах отражения связано с резким изменением показателя преломления в области фундаментального поглощения оксида олова. Сдвиг минимума происходит из-за увеличения поверхности, покрытой «островками» оксида олова. Теоретическим пределом, до которого будет сдвигаться минимум отражения, можно считать длину волны, которая соответствует энергии ширины запрещенной зоны объемного оксида олова. Ширина запрещенной зоны оксида олова составляет 3,6 эВ, что соответствует длине волны в 344 нм.

Выводы

Исследования показали, что покрытия на основе оксида олова (SnO_2), нанесенные методом спрей-пиролиза, способны значительно снижать

отражение света от поверхности кремниевых солнечных элементов. Оптимальная толщина покрытия составляет $2,5 \times 10^{-5}$ г/см² до $5,5 \times 10^{-5}$ г/см², при которой достигается минимум отражения около 1% при длине волны 240 нм.

Формирование покрытия происходит по островковому механизму Вольмера–Вебера, где отдельные «островки» состоят из частиц золя размером 100-150 нм.

Увеличение толщины покрытия приводит к сдвигу минимума отражения на более длинные волны, что связано с увеличением поверхности, покрытой «островками» SnO₂. Однако при толщине покрытия более $5,5 \times 10^{-5}$ г/см² дальнейшие изменения в спектрах отражения не наблюдаются.

Элементный анализ показал, что побочные продукты химических реакций, такие как углерод и хлор, отсутствуют в окончательном покрытии, что свидетельствует о чистоте процесса нанесения.

Результаты исследования подтверждают, что оксид олова является перспективным материалом для создания антиотражающих покрытий, что может существенно повысить эффективность кремниевых солнечных элементов в фотоэлектрических приложениях.

References

Umirzakov, A.G., Mereke, A.L., Shaikenova, A.A., Rakhmetov, B.A., Yeleuov, M.A., Beisenov, R.E., Ebrahim, R., Mansurov, B.A. (2021) Porous nickel based half-cell solid oxide fuel cell and thin-film yttria-stabilized zirconia electrolyte //Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2021. – Т. 23. – №. 1. – С. 9-17.

Boukhvalov, D. W., Abdullin, K. A., Turmagambetov, T. S., Shongalova, A. K., Nevmerzhitkiy, I. S., Serikkanov, A. S. (2024). Effect of transition metals co-dopant on eliminating boron and phosphorous impurities from silicon //Separation and Purification Technology. – 2024. – Т. 334. – С. 126107.

Chuchvaga N., Zholdybayev K., Aimagambetov K., Zhantuarov S., Serikkanov A. (2023) Development of Hetero-Junction Silicon Solar Cells with Intrinsic Thin Layer: A Review // Coatings. – 2023. – Vol.13. – Iss.4. – No.796.

Murzalinov D., Kemelbekova A., Seredavina T., Spivak Y., Serikkanov A., Shongalova A., Zhantuarov S., Moshnikov V., Mukhamedshina D. (2023) Self-Organization Effects of Thin ZnO Layers on the Surface of Porous Silicon by Formation of Energetically Stable Nanostructures // Materials. – 2023. – Vol.16. – Iss.2. – No.838.

Mukashev B.N., Tokmoldin S.Z., Beisenkhanov N.B., Kikkarin S.M., Valitova I.V., Glazman V.B., Aimagambetov A.B., Dmitrieva E.A., Veremenithev B.M. (2004) Influence of structure changes of oxide films on their physical properties // MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B-ADVANCED FUNCTIONAL SOLID-STATE MATERIALS – 2004. – Vol.118. – Iss.1-3. – P.164-169.

Nusupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Valitova I.V., Dmitrieva E.A., Zhumagaliuly D., Shilenko E.A. (2006) Structural studies of thin silicon layers repeatedly implanted by carbon ions // PHYSICS OF THE SOLID STATE – 2006. – Vol.48 – Iss.7. – P.1255-1267.

Serikkanov A., Pavlov A., Mukashev B., Turmagambetov T., Kantarbayeva D., Zholdybayev K. (2022) The Possibility of Silicon Purification by Metallurgical Methods: Part I // Processes. – 2022. – Vol.10. – Iss.7. – No. 1353.

Serikkanov A., Shongalova A., Zholdybayev K., Tokmoldin N., Turmagambetov T., Pavlov A., Mukashev B. (2022) Integration of Kazakhstan Technologies for Silicon and Monosilane Production

with the Suitable World Practices for the Production of Solar Cells and Panels // Processes. – 2022. – Vol.10. – Iss.7. – No. 1303.

Murzalinov D.O., Shaikenova A.A., Umirzakov A.G., Fedosimova A.I., Baitimbetova B.A., Dmitriyeva Y.A., Rakymetov B.A. (2022) Increasing the photoluminescence intensity of silicon nitride by forming K and N radioactive centres // Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – Vol.2155. – Iss.1. – ID.012008.

Murzalinov D.O., Rakymetov B.A., Baitimbetova B.A., Shaikenova A., Muratov D.A. (2022) Determination of the properties of paramagnetic centers of silicon nitride, under various conditions of heat treatment // Recent Contributions to Physics. – 2022. – Vol.80. – Iss.1. – P. 30-39.

Chuchvaga N.A., Kislyakova N.M., Tokmoldin N.S., Rakymetov B.A., Serikkanov A.S. (2020) Problems Arising from Using KOH–IPA Etchant to Texture Silicon Wafers // Technical Physics. – 2020. – Vol.65. – Iss.10. – P.1685 – 1689.

Isakov K., Kauppinen C., Franssila S., Lipsanen H. (2020) Superhydrophobic antireflection coating on glass using grass-like alumina and fluoropolymer//ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2020. – Vol.12. – P.49957-49962. DOI: 10.1021/acsami.0c12465

Wang M., He H., Shou C., Cui H., Yang D., Wang L. (2022) Anti-reflection effect of large-area ZnO nano-needle array on multi-crystalline silicon solar cells //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2022. – T. 138. – C. 106299.

Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Bondar E.A., Fedosimova A.I., Temiraliyev A.T., Murzalinov D.O., Ibraimova S.A., Nurbaev B.M., Elemessov K., Baitimbetova B.A. (2023) The Influence of Lyophobicity and Lyophilicity of Film-Forming Systems on the Properties of Tin Oxide Films // Coatings – 2023. – Vol.13. – №1990.

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

ISSN 2224-5227

Volume 3. Number 351 (2024), 26–46

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.295>

УДК 524.834 МПНТИ 29.05.45

©A.A. Zhadyranova*, U. Ismail, Zh. Beisekeyeva, G. Bekova,
U. Ualikhanova, 2024.

Department of General and Theoretical Physics,
L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan.
E-mail: a.a.zhadyranova@gmail.com

STUDY OF THE FREEZING QUINTESSENCE OF LATE-TIME SPACE EXPANSION IN $F(R, L_m)$ GRAVITY

Zhadyranova Aliya – PhD, senior lecturer of the department of general and theoretical physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2, Satpayev str., Astana, Kazakhstan. E-mail: a.a.zhadyranova@gmail.com. Orcid: 0000-0003-1153-3438;

Ismail Umit – student of the department of general and theoretical physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2, Satpayev str. Astana, Kazakhstan. E-mail: umitismail848@gmail.com Orcid: 0009-0003-4881-6244;

Beisekeyeva Zhanna – PhD, senior lecturer of the department of general and theoretical physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2, Satpayev str., Astana, Kazakhstan. E-mail: sagidullayeva.zh@gmail.com Orcid 0000-0001-9722-4016;

Bekova Guldana – PhD, Acting associate professor of the Department of Physics and Technical Disciplines, Kh.Dosmukhamedov Atyrau University, 1, Studenchesky Ave., Atyrau, Kazakhstan. E-mail: E-mail bekovaguldana@gmail.com. Orcid: 0000-0001-7310-1185;

Ualikhanova Ulbossyn – PhD, senior lecturer of the department of general and theoretical physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2, Satpayev str., Astana, Kazakhstan. E-mail: ulbossyn.ualikhanova@gmail.com. Orcid: 0000-0002-2351-0658.

Abstract. We investigate a typical freezing scenario at the last stage of cosmic expansion using a nonlinear gravitational model $f(R, L_m), f(R, L_m) = \frac{R}{2} + L_m^\alpha$, where α is a free parameter. We will consider solving this model using parameterization of the corresponding scale factor, and then the model will be limited to control datasets such as CC, Pantheon+(SN) and CC+SN+BAO. The Hubble parameter, the deceleration parameter, the density of matter and energy, and the EOS parameter of our model reflect the expected trends in space-time, confirming its physical fitness. In addition, the model demonstrates compatibility with the Λ CDM model in later times, showing freezing behavior in the plane $\omega - \omega'$ and resistance to density perturbation. Our results show that the modified gravitational model $f(R, L_m)$ is a reliable approach to describing the acceleration phase of the universe. Recently, various cosmological observations have reinforced the evidence for the accelerated expansion of the universe. These observations include

measurements of type Ia (SN Ia) supernovae, large-scale structure (LSS), Wilkinson Microwave Isotropy Probe (WMAP), cosmic microwave background radiation (CMBR) and baryon acoustic oscillations (BAOs). Comparing these different datasets provides compelling evidence for the existence of dark energy (DE), the mysterious component that drives the accelerated expansion of the universe. However, according to these cosmological observations, DE and dark matter (DM) together make up about 95-96% of the universe, mysterious components that have not yet been fully explored. On the contrary, baryonic matter makes up about 4-5% of the total volume of the universe. Currently, the general theory of relativity (GR) is considered the most successful theory of gravity, confirmed by many described gravitational experiments. Despite its success, GR cannot offer a satisfactory solution to the DE and DM puzzles. This disadvantage means that GR cannot be the definitive theory of gravity to solve all modern cosmological problems.

Keywords: Dark energy, dark matter, freezing quintessence, space late expansion, nonlinear gravity $f(R, L_m)$, control limits.

©А.А. Жадыранова*, У. Исмаил, Ж.М. Бейсекеева, Г.Т. Бекова,
У.А. Уалиханова

Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан.

E-mail: a.a.zhadyranova@gmail.com.

$f(R, L_m)$ ГРАВИТАЦИЯДАҒЫ КЕШ ҒАРЫШТЫҚ КЕҢЕЮДІҢ МҮЗДАТЫЛҒАН КВИНТЕССЕНЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

Жадыранова Алия – PhD, Жалпы және теориялық физика кафедрасының аға оқытушысы, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Сәтпаев көш. 2, Астана, Қазақстан. E-mail: a.a.zhadyranova@gmail.com. Orcid: 0000-0003-1153-3438;

Исмаил Умит – Жалпы және теориялық физика кафедрасының 4 курс студенті, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Сәтпаев көш. 2, Астана, Қазақстан. E-mail: umitismail848@gmail.com Orcid: 0009-0003-4881-6244;

Бейсекеева Жанна – PhD, Жалпы және теориялық физика кафедрасының аға оқытушысы, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Сәтпаев көш. 2, Астана, Қазақстан. E-mail: sagidullayeva.zh@gmail.com Orcid 0000-0001-9722-4016;

Бекова Гүлдана – PhD, Физика және техникалық пәндер кафедрасының қауымдастырылған профессоры м.а., Х.Досмұхамедов атындағы Атырау университеті, Студенттер даңғылы, 1, Атырау, Қазақстан. E-mail: bekovaguldana@gmail.com Orcid: 0000-0001-7310-1185;

Уалиханова Улбосын – PhD, Жалпы және теориялық физика кафедрасының аға оқытушысы, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Сәтпаев көш. 2, Астана, Қазақстан. E-mail: ulbossyn.ualikhanova@gmail.com. Orcid: 0000-0002-2351-0658.

Аннотация. Ғарыштық кеңеюдің соңғы кезеңіндегі квинтессенциалды мұздату сценарийін сызықтық емес гравитациялық модель көмегімен зерттейміз $f(R, L_m)$, $f(R, L_m) = \frac{R}{2} + L_m^\alpha$, мұндағы α -еркін параметр. Осы модельдің шешімін сәйкес масштабты коэффициентті параметрлеуді қолдана отырып қарастырамыз, содан кейін модель Λ CDM, Pantheon+ (SN) және

CC+SN+BAO сияқты бақылау деректер жиынтығымен шектеледі. Хаббл параметрі, баяулау параметрі, материя-энергия тығыздығы және біздің модельдің EoS параметрі оның физикалық жарамдылығын растай отырып, ғарыштық уақыт бойынша күтілетін тенденцияларды көрсетеді. Сонымен қатар, модель кейінгі уақытта Λ CDM моделімен үйлесімділікті көрсетеді, $\omega - \omega'$ жазықтығында қату әрекетін және тығыздықтың бұзылуына төзімділікті көрсетеді. Нәтижелер өзгертілген $f(R, L_m)$ гравитациялық моделі ғаламның үдеу фазасын сипаттауға сенімді тәсіл екенін көрсетеді. Соңғы уақытта әртүрлі космологиялық бақылаулар ғаламның жеделдетілген кеңеюінің дәлелдерін күшейтті. Бұл бақылауларға Ia типті суперновалар (SN Ia), ауқымды құрылым (LSS), Уилкинсон микротолқынды анизотропия зонды (WMAP), ғарыштық микротолқынды фондық сәулелену (CMBR) және бариондық акустикалық тербелістер (BAOs) арқылы жүргізілген өлшеулер жатады. Осы әртүрлі деректер жиынтығын сәйкестендіру ғаламның жеделдетілген кеңеюін басқаратын жұмбақ компонент - күңгірт энергияның (DE) бар екендігінің нақты дәлелдерін береді. Алайда, осы космологиялық бақылауларға сәйкес, DE және күңгірт материя (DM) бірге ғаламның шамамен 95-96% құрайды, бұл әлі толық түсінілмеген жұмбақ компоненттер. Керісінше, бариондық материя ғаламның жалпы көлемінің шамамен 4-5% құрайды. Қазіргі уақытта жалпы салыстырмалылық (GR) сипатталған көптеген гравитациялық эксперименттермен расталған ең сәтті гравитациялық теория болып саналады. Табысқа қарамастан, GR DE және DM жұмбақтарының қанағаттанарлық шешімін ұсына алмайды. Бұл кемшілік GR барлық заманауи космологиялық мәселелерді шешу үшін гравитация соңғы теориясы бола алмайтындығын білдіреді.

Түйін сөздер: күңгірт энергия, күңгірт материя, мұздату квинтэссенциясы, ғарыштық кеш кеңейту, сызықтық емес гравитация $f(R, L_m)$, бақылау шектері.

©А.А. Жадыранова*, У. Исмаил, Ж.М. Бейсекеева, Г.Т. Бекова,
У.А. Уалиханова

Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,
Астана, Казахстан.

E-mail: a.a.zhadyranova@gmail.com.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМОРОЖЕННОЙ КВИНТЭССЕНЦИИ ПОЗДНЕГО КОСМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ В $f(R, L_m)$ ГРАВИТАЦИИ

Жадыранова Алия – PhD, старший преподаватель кафедры общей и теоретической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева 2, Астана, Казахстан. E-mail: a.a.zhadyranova@gmail.com. Orcid: 0000-0003-1153-3438;

Исмаил Умит – студент 4 курса кафедры общей и теоретической физики, Евразийский

национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Сагпаева 2, Астана, Казахстан. E-mail: umitismail848@gmail.com Orcid: 0009-0003-4881-6244;

Бейсекеева Жанна – PhD, старший преподаватель кафедры общей и теоретической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Сагпаева 2, Астана, Казахстан. E-mail: sagidullayeva.zh@gmail.com Orcid 0000-0001-9722-4016;

Бекова Гүлдана – PhD, и. о. ассоциированного профессора кафедры физики и технических дисциплин, Атырауский университет им. Х. Досмухамедова, пр. Студентов 1, Атырау, Казахстан. E-mail: bekovaguldana@gmail.com Orcid: 0000-0001-7310-1185;

Уалиханова Улбосын – PhD, старший преподаватель кафедры общей и теоретической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Сагпаева 2, Астана, Казахстан. E-mail: ulbossyn.ualikhanova@gmail.com. Orcid: 0000-0002-2351-0658.

Аннотация. Исследуется типичный сценарий замораживания на последнем этапе космического расширения с помощью нелинейной гравитационной модели $f(R, L_m)$, $f(R, L_m) = \frac{R}{2} + L_m^\alpha$, где α -свободный параметр. Находится решение этой модели, используя параметризацию соответствующего масштабного коэффициента, а затем модель будет ограничена контрольными наборами данных, такими как CC, Pantheon+ (SN) и CC+SN+BAO. Параметр Хаббла, параметр замедления, плотность материи и энергии и параметр EOS приведенной модели отражают ожидаемые тенденции в пространстве-времени, подтверждая ее физическую пригодность. Кроме того, модель демонстрирует совместимость с моделью Λ CDM в более поздние времена, показывая поведение замерзания в плоскости $\omega - \omega'$ и сопротивление возмущению плотности. Наши результаты показывают, что модифицированная гравитационная модель $f(R, L_m)$ является надежным подходом к описанию фазы ускорения Вселенной. В последнее время различные космологические наблюдения усилили доказательства ускоренного расширения Вселенной. Эти наблюдения включают измерения сверхновых типа Ia (SN Ia), крупномасштабной структуры (LSS), зонда Микроволновой изотропии Уилкинсона (WMAP), космического микроволнового фонового излучения (CMBR) и барионных акустических колебаний (BAOs). Сопоставление этих различных наборов данных дает убедительные доказательства существования темной энергии (DE), загадочного компонента, который управляет ускоренным расширением Вселенной. Однако, согласно этим космологическим наблюдениям, DE и темная материя (DM) вместе составляют около 95-96% Вселенной, загадочных компонентов, которые еще не полностью изучены. Напротив, барионная материя составляет около 4-5% от общего объема Вселенной. В настоящее время общая теория относительности (GR) считается наиболее успешной теорией гравитации, подтвержденной многими описанными гравитационными экспериментами. Несмотря на успех, GR не может предложить удовлетворительного решения головоломок DE и DM. Этот недостаток означает, что GR не может быть окончательной теорией гравитации для решения всех современных космологических проблем.

Ключевые слова: темная энергия, темная материя, квинтэссенция

замораживания, космическое позднее расширение, нелинейная гравитация $f(R, L_m)$, пределы наблюдения.

Кіріспе

Харко мен Лобо $f(R, L_m)$ теориясы деп аталатын $f(R)$ теориясының модификациясын зерттеу арқылы инновациялық тәсілді ұсынды. Бұл теорияда R қисықтық скаляры затпен минималды байланысты емес Лагранж L_m . Геометрия мен материя арасындағы бұл минималды емес байланыс энергия-импульс тензорының сақталмауына әкеледі. Бұл өз кезегінде қозғалыстың геодезиялық тендеуіндегі бөлшектердің 4 жылдамдықтарына перпендикуляр қосымша күш туғызады. Нәтижесінде тест бөлшектерінің траекториялары жалпы салыстырмалылық теориясы болжаған геодезиялық траекториялардан ауытқиды (Riess, 1998). Гравитация $f(R, L_m)$ бірқатар космологиялық және астрофизикалық проблемаларды тиімді шешу қабілетіне байланысты ғылыми қауымдастық тарапынан айтарлықтай назар аударды (Perlmutter, 1999). Сонымен қатар, $f(R, L_m)$ гравитация эквиваленттілік принципіне бағынбайды және Күн жүйесінде жүргізілген тәжірибелермен шектеледі (Tsujiikawa, 2013). Жақында гравитацияның $f(R, L_m)$ қызықты космологиялық салдарын зерттеуге қызығушылықтың айтарлықтай өсуі байқалды. Қазіргі уақытта зерттеулердің көбеюі осы модельдің әртүрлі аспектілеріне бағытталған; мысалы, берілген сілтемелерді қараңыз (Aghanim, 2020). Джайбахай және т.б. (Corda, 2009) $f(R, L_m)$ гравитацияның космологиялық салдарын талқылады. Авторлар Фридман-Леметр-Робертсон-Уокердің (FLRW) жазық метрикасындағы ғаламның құбылысын зерттеп, оның ғарыштың эволюциясы мен құрылымына әсерін қарастырды. Мырзакулов және басқалар (Koussour, 2022) $f(R, L_m)$ DE сызықтық емес моделіндегі тиімді күй тендеуі (EoS) параметрінің эволюциясын зерттеді. Авторлар бұл параметрдің эволюциясын шектеу үшін ғарыштық хронометрлер мен Пантеон үлгілерін Байес талдауын пайдаланады (Malik, 2023). $f(R, L_m)$ космологиялық модельдерінің бөлігі ретінде DE құбылысын зерттеді. Атап айтқанда, олар $f(R, L_m) = \frac{R}{2} + L_m^\alpha$ және $f(R, L_m) = \frac{R}{2} + (1 + \alpha R)L_m$ қарастырды, мұндағы α - тұрақты шама. Авторлар осы модельдердегі DE құбылысын талдау және түсіну үшін бақылау деректерін пайдаланды. Куссур және т.б. (De Laurentis, 2015) $f(R, L_m)$ гравитациядағы серпіліс әрекетін зерттеп, фантомдық қиылысқа және оның энергия жағдайларына әсерін талдауға назар аударды.

$f(R, L_m) = \frac{R}{2} + L_m^\alpha$ формуласымен берілген сызықтық емес гравитациялық $f(R, L_m)$ моделін қолдана отырып, ғарыштық кеңею кезеңіндегі квинтэссенциалды мұздату сценарийін зерттейміз, мұндағы α - еркін параметр. Біз $\omega - \omega'$ талдаймыз жазықтық-Колдуэлл мен Линдер ұсынған құрал (Cruz-Dombriz, 2012), бұл әр түрлі модельдерді ажыратуға пайдалы DE сол

жазықтықтағы траекторияларына негізделген. Бұл тәсіл бұрын quintessence de модельдеріне қолданылған, нәтижесінде $\omega - \omega'$ жазықтығында екі түрлі класс пайда болды. $\omega' > 0$ және $\omega < 0$ болатын аймақ еру аймағына сәйкес келеді, ал $\omega' < 0$ және $\omega < 0$ болатын аймақ қату аймағына сәйкес келеді. Ғаламның кеңеюі мұздату аймағында көбірек жылдамдатылатыны атап өтілді.

Сонымен қатар, біз $a(t) = \sqrt[3]{\sinh(t)}$ формуласымен берілген масштаб коэффициентінің параметрленуін қолданатын осы модельдің шешімін қарастырамыз, мұндағы $l > 0$ - ерікті тұрақты. Бұл таңдаудың артындағы мотивтер III бөлімде келтірілген. Біздің әдістемеміз ғарыштық хронометрлер (CC), Pantheon SN және BAO сияқты бақылау деректер жиынтығына негізделген эмпирикалық деректерге толық сәйкес келетін нәтижелерге қол жеткізуге мүмкіндік береді. Бұл қолжазба келесідей құрылымдалған. II бөлімде біз $f(R, L_m)$ теориясындағы динамиканы анықтайтын әрекет пен іргелі тұжырымдаманы ұсынамыз. Біз сондай-ақ FLRW жазық әлеміне сәйкес келетін модификацияланған Фридман теңдеулерін шығарамыз. III бөлімде біз $f(R, L_m)$ функционалдығын қолданамыз, содан кейін масштаб коэффициентінің параметрленуін қолдана отырып, осы модельдің шешімін зерттейміз. IV бөлімде біз осы бақылаулармен сәйкестікті қамтамасыз ету үшін CC, SN және біріктірілген CC+SN+BAO деректер жиынының бақылау деректерін пайдалану арқылы үлгі параметрлерінің мәндерін шектейміз. Әрі қарай, V бөлімде біз Хаббл параметрі, баяулау параметрі, зат-энергия тығыздығы және EoS параметрі сияқты бірнеше параметрлердің әрекетін талдаймыз. Әрі қарай, біз VI бөлімде $\omega - \omega'$ құбылысын талдаймыз. VII бөлім біздің модельдің тұрақтылығын тексеруге арналған. Соңында, біз өзіміздің негізгі деректер мен қорытындыларымызды VIII бөлімде ұсынамыз.

Материалдар және негізгі әдістер. Соңғы бірнеше онжылдықта әдебиетте қазіргі космологиялық дилеммаларды шешудің түрлі балама тәсілдері ұсынылды. Олардың ішінде модификацияланған гравитация теориясы ғаламдағы күгірт материя және күнгірт энергия байланысты мәселелерді шешуге ең перспективалы үміткер ретінде пайда болды. Ғаламның күнгірт сипаты туралы жұмбақты шешудің жетекші тәсілі GR модификациясының $f(R)$ гравитация теориясы арқылы өзгерту болып табылады, мұндағы R-Риччи скаляры. Бұл теория Риччи скалярын жалпы $f(R)$ функциясымен алмастыру арқылы Эйнштейн-Гильберт әрекетін өзгертуді ұсынады, бұл DE қажеттілігінсіз ғаламның жеделдетілген кеңеюін түсіндіруге негіз ұсынады. Бұл мәселені шешу үшін $f(R, \tau)$ теориясы сияқты бірнеше басқа өзгертілген теориялар жасалды, мұндағы τ импульс-энергия тензорының ізін білдіреді, $f(T)$ теориясы, мұндағы T бұралу скалярын білдіреді, $F(Q)$ теориясы, мұндағы Q метрикалы емес скалярды білдіреді, $f(R, G)$ теориясы, мұндағы G Гаусс-Боннет инвариантын білдіреді және басқалары.

$f(R, L_m)$ теориясы және космология

Бұл тұрғыда $f(R, L_m)$ гравитацияға арналған әрекетті қарастырамыз (Нарко, 2010). Әрекет ретінде көрсетіледі

$$S = \int \sqrt{-g} d^4x f(R, L_m) \quad (1)$$

мұндағы $f(R, L_m)$ - Риччи скалярының R және L_m затының Лагранж тығыздығының ерікті функциясы, ал G -метрикалық тензордың детерминанты. Сонымен қатар, біз $8\pi G = c = 1$ конвенциясын қабылдаймыз, мұнда G және c сәйкесінше Ньютондық гравитациялық тұрақты және жарық жылдамдығын білдіреді. Анықтама бойынша, Риччидің скалярлық қисықтығы $R = g^{\mu\nu} R_{\mu\nu}$ түрінде өрнектеледі, мұндағы $R_{\mu\nu}$ - Риччи тензоры, $R_{\mu\nu} = \partial_\lambda \Gamma_{\mu\nu}^\lambda - \partial_\mu \Gamma_{\lambda\nu}^\lambda + \Gamma_{\mu\nu}^\lambda \Gamma_{\sigma\lambda}^\sigma - \Gamma_{\nu\sigma}^\lambda \Gamma_{\mu\lambda}^\sigma$

Мұнда $\Gamma_{\alpha\gamma}^\beta$ Леви-Чивита қосылысының компоненттерін ұсынады, оларды келесі түрде алуға болады.

$$\Gamma_{\alpha\gamma}^\beta = \frac{1}{2} g^{\beta\lambda} \left(\frac{d g_{\gamma\lambda}}{d x^\alpha} + \frac{d g_{\lambda\alpha}}{d x^\gamma} - \frac{d g_{\alpha\gamma}}{d x^\lambda} \right). \quad (2)$$

$f(R, L_m)$ гравитация үшін өріс теңдеуі [39] $\mathfrak{G}_{\mu\nu}$ метрикалық тензорының компоненттері бойынша (1) әрекет интегралын өзгерту арқылы шығарылады

$$f_R R_{\mu\nu} + (g_{\mu\nu} \square - \nabla_\mu \nabla_\nu) f_R - \frac{1}{2} (f - f_{L_m} L_m) g_{\mu\nu} = \frac{1}{2} f_{L_m} \tau_{\mu\nu} \quad (3)$$

мұндағы $f_R \equiv \frac{\partial f}{\partial L_m}$, $f_{L_m} \equiv \frac{\partial f}{\partial L_m}$, $\square \equiv \nabla^\mu \nabla_\mu$; ∇_μ - ковариантты туынды, ал $T_{\mu\nu}$ -заттың энергия-импульс тензоры

$$\tau_{\mu\nu} = \frac{-2}{\sqrt{-g}} \frac{\delta(\sqrt{-g} L_m)}{\delta g^{\mu\nu}} \quad (4)$$

Енді (3) теңдеуге ковариантты тұжырымды қолдану арқылы біз оны келесідей белгілей аламыз

$$\nabla^\mu \tau_{\mu\nu} = 2 \nabla^\mu \ln(f_{L_m}) \frac{\partial L_m}{\partial g^{\mu\nu}} \quad (5)$$

бұл гравитацияның $f(R, L_m)$ кезінде энергия-импульстің сақталу заңының бұзылуын көрсетеді. Осылайша, зерттелетін ғаламның табиғаты белгілі болғаннан кейін, өміршең космологиялық модельдер құруға және ғарыш уақытының метрикасын сәйкесінше таңдау арқылы ғаламның динамикасын тексеруге болады.

Біртекті және изотропты ғаламды кең ауқымда сипаттайтын FLRW

метрикасын зерттейміз. Бұл метрика космологиялық принципке негізделген, ол ғалам біртекті және изотропты, егер жеткілікті үлкен масштабта қарастырылса және космологиядағы негізгі тұжырымдама болып табылады

$$ds^2 = -dt^2 + a^2(t)[dx^2 + dy^2 + dz^2] \quad (6)$$

мұндағы $a(t)$ - белгілі бір уақытта ғарыштық кеңеюді сандық түрде анықтайтын масштаб коэффициенті t . Метрикадан (6) Риччи скаляры

$$R = 6(\dot{H} + 2H^2) \quad (7)$$

ретінде шығарылады, мұндағы $H = \frac{\dot{a}}{a}$ -ғаламның кеңею жылдамдығын сипаттайтын Хаббл параметрі. Сонымен қатар, біз ғаламды керемет сұйықтыққа толы деп санаймыз. Бұл тұрғыда идеалды сұйықтық-космологияда заттың таралуын сипаттау үшін қолданылатын теориялық модель. Ол тұтқырлықтың болмауымен және нөлдік жылу өткізгіштігімен сипатталады. Идеал сұйықтықтың энергия-импульс тензоры мына формуламен берілген

$$\tau_{\mu\nu} = (\rho + p)u_\mu u_\nu + pg_{\mu\nu} \quad (8)$$

мұндағы $u^\mu = (1, 0, 0, 0)$ - $u^\mu u_\mu = -1$ қатынасын қанағаттандыратын идеалды сұйықтықтың төрт жылдамдығын кұрайды. Бұл тұрғыда ρ заттың энергия тығыздығын, ал p изотропты қысымды білдіреді. Энергия-импульс тензорына арналған өрнекті қолдана отырып, оның ізін $\tau = g^{\mu\nu}\tau_{\mu\nu} = 3p - \rho$ деп есептей аламыз.

Фридманның өзгертілген теңдеулері $f(R, L_m)$ гравитация жағдайында ғаламның динамикасын сипаттауда шешуші рөл атқарады. Бұл теңдеулер масштаб коэффициентінің $a(t)$ өзгеруін анықтайды. Гравитация жағдайында $f(R, L_m)$ модификацияланған Фридман теңдеулері түрін алады

$$3H^2 f_R + \frac{1}{2}(f - f_R R - f_{L_m} L_m) + 3H\dot{f}_R + \frac{1}{2}(f_{L_m} L_m - f) = \frac{1}{2}f_{L_m} p \quad (9)$$

және

$$\dot{H}f_R + 3H^2 f_R - \ddot{f}_R - 3H\dot{f}_R + \frac{1}{2}(f_{L_m} L_m - f) = \frac{1}{2}f_{L_m} \quad (10)$$

мұндағы нүктелер ғарыштық t уақытқа қатысты туындыларды білдіреді.

Космологиялық шешімдер

(9)-(10) теңдеулерінде сипатталған өріс теңдеулерінің жүйесі төрт белгісіз екі тәуелсіз теңдеуден тұрады: f , H , ρ және p . жүйені толық шешу және энергия тығыздығы мен қысымның эволюциясын талдау үшін екі қосымша шектеу

теңдеуі қажет (қосымша шарттар). Бұл шектеулер жүйені жабу және бірегей шешім алу үшін қажет. Мұнда (Caldwell, 2005) түрінде көрсетілген $f(R, L_m)$ гравитацияның нақты функционалды түрін қолданамыз

$$f(R, L_m) = \frac{R}{2} + L_m^\alpha \quad (11)$$

мұндағы α -тұрақты. Қарастырылып отырған модель $f(R, L_m) = f_1(R) + f_2(R)G(L_m)$ функционалдық формасына негізделген, ол арасындағы жалпы байланысты білдіреді материя және геометрия. $\alpha = 1$ кезінде теңдеулер GR-дегі стандартты Фридман теңдеулеріне дейін азаяды. Берілген сценарийде, $L_m = \rho$ [(Ryden, 2003), модификацияланған Фридман (9) және (10) теңдеулері

$$3H^2 = (2\beta - 1)\rho^\beta \quad (12)$$

және

$$2\dot{H} + 3H^2 = [(\beta - 1)\rho - \beta\rho]\rho^{\beta-1} \quad (13)$$

Енді тағы бір шектеу қалды. ғаламның масштабты факторы космологияда, әсіресе ғарыштың тағдыры мен кеш уақыттың динамикасын түсіну үшін өте маңызды. Бұл қазіргі заманның негізгі бөлігі ғаламның кеңеюін де, оның жермен байланысын да түсіндіретін космологиялық теориялар. Барроу (Chawla, 2012) қысым-тығыздық қатынасының қарапайым параметрленуін қолдану арқылы Эйнштейн өрісінің теңдеулерінің нақты шешімін тапты. Бұл параметризация арқылы $\alpha(t) = \exp(At^f)$ типті масштаб коэффициенті алынады, мұнда $A > 0$ және $0 < f < 1$ тұрақтылар болып табылады. Амирхашчи және басқалар (Nagpal, 2019) өріс теңдеулерінің нақты шешімін алу үшін $\alpha(t) = \sqrt{t \exp(t)}$ ретінде берілген масштаб коэффициентін зерттеді. Акарсу және т.б. масштаб коэффициенті үшін гибриді ыдырау заңын қарастырды, яғни $\alpha(t) = t^\beta \exp(\alpha t)$, бұл өнім өріс теңдеулерін толық шешу үшін дәрежелік және экспоненциалдық функциялар. Одинцов пен Ойконому $\alpha(t) = \left(\frac{3}{4}\rho_c t^2 + 1\right)^{\frac{1}{3}}$ ретінде берілген масштабты коэффициенті бар $f(R)$ гравитациясын (Beutler, 2011) қолдана отырып, циклдік кванттық космология шеңберінде материяның серпілу сценарийін зерттеді. Бұл зерттеу Чавла және басқалар ұсынған масштабты коэффициенттің арнайы түріне бағытталған (Blake, 2011) және берілген жұмыстарда (Percival, 2010) қолданылады

$$\alpha(t) = \sqrt[l]{\sinh(t)} \quad (14)$$

мұндағы $l > 0$ -ерікті тұрақты.

(14) теңдеуді қолдана отырып, біз $H(t)$ Хаббл параметрін келесідей аламыз

$$H(t) = \frac{\dot{a}}{a} = \frac{\operatorname{coth}(t)}{t} \quad (15)$$

Теориялық нәтижелерді космологиялық бақылаулармен сенімді салыстыруды қамтамасыз ету үшін біз $\alpha(t) = \frac{1}{1+z}$ (мұндағы $a_0 = 1$) және теңдеуді (14) қолдана отырып, T уақыт айнымалысын z қызыл ығысу тұрғысынан білдіреміз

$$t(z) = \sinh^{-1} \left[\left(\frac{1}{z+1} \right)^{1/2} \right] \quad (16)$$

Енді жоғарыдағы теңдеуді қолдана отырып, біз Хаббл параметрін қызыл ығысу тұрғысынан келесідей көрсете аламыз

$$H(z) = \frac{H_0}{\sqrt{2}} \sqrt{(1+z)^{2l} + 1} \quad (17)$$

(17) теңдеуінде $z = 0$ орнату арқылы біз $H(0) = H_0$ деген қорытындыға келеміз, мұндағы H_0 Хаббл параметрінің ағымдағы мәнін білдіреді. Осылайша, $\frac{d}{dt} = -H(z)(1+z) \frac{d}{dz}$ қатынасын қолдана отырып, уақыт туындыларын қызыл ығысу туындыларына ауыстыра аламыз. Осылайша, Хаббл параметрінің уақыт туындысын келесідей көрсетуге болады

$$\frac{dH}{dt} = -H(z)(1+z) \frac{dH}{dz} \quad (18)$$

(17) және (18) теңдеулерден біз Хаббл параметрінің уақыт туындысы үшін өрнек аламыз $H(z)$ қызыл ығысу тұрғысынан z ретінде $H = -\frac{H_0^2 l}{2} (1+z)^{2l}$. сонымен қатар, (17) теңдеуде келтірілген модель динамикасы толығымен модель параметрлерімен анықталады (H_0, l). Келесі бөлімде біз космологиялық параметрлердің эволюциясын зерттейміз, осы параметрлерді (H_0, l) қол жетімді бақылау деректер жиынтығын қолдана отырып шектейміз.

Деректер және әдістеме

Бұл бөлімде масштабты коэффициенттің параметрленуінің дұрыстығын оның соңғы бақылау деректеріне сәйкестігін растай отырып бағалаймыз. Біз бірқатар бақылау деректерін, соның ішінде CC деректер жинағын, $Pantheon+SN$ sample Ia деректер жинағын және BAO деректер жинағын пайдаланамыз. Деректерді талдау үшін біз MCMC әдісін қолдандық (Марков Монте-Карло тізбегі) жалпыға қол жетімді пакетін қолдана отырып (Guthery, 2003). Бұл тәсіл бізге модель параметрлерін (H_0, n) шектеуге мүмкіндік берді, бұл параметрлер (Zhadyranova, 2024) кеңістігінде постериорлық үлестіруді зерттеуге мүмкіндік

берді. Талдау нәтижесінде әр параметрдің артқы таралуын бейнелейтін бір өлшемді үлестірімдер (Zhadyranova, 2024) және әртүрлі параметрлер арасындағы ковариацияны көрсететін екі өлшемді үлестірімдер алынды. Бұл үлестірулер $1 - \sigma$ және $2 - \sigma$ сенімділік деңгейлерімен толықтырылды. Мұнда біз пайдаланылған бақылау деректерін береміз:

- **CC деректер жинағы:** CC деректер жинағы әртүрлі қызыл ығысуларда Хаббл $H(z)$ жылдамдығын тікелей анықтаудың құнды әдісін ұсынады. Біздің талдауымызда біз зерттеулер негізінде жиналған 31 деректер нүктесін қолданамыз. CC әдісі әртүрлі қызыл ығысулардағы екі Галактика арасындағы жас айырмашылығын бағалау үшін пассивті түрде дамидын галактикаларды спектроскопиялық анықтау әдістерін қолдануды қамтиды. Бұл жас айырмашылығы $H(z) = -\frac{1}{1+z} \frac{dz}{dt}$ есептеуге мүмкіндік беретін бақылауларға негізделген $\frac{dz}{dt}$ туралы қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Осылайша, CC деректері өте сенімді болып саналады, өйткені олар белгілі бір космологиялық модельге тәуелді емес, күрделі интеграцияны қажет етпейді және галактикалардың абсолютті жасын анықтауға негізделген.

- **SN деректер жиынтығы:** SN Ia-ға қатысты соңғы бақылау нәтижелері ғаламның жеделдетілген кеңею фазасының болуын растады. Соңғы екі онжылдықта SN Ia үлгілерінен жиналған деректер көлемі айтарлықтай өсті. Бұл зерттеуде біз Pantheon үлгісін қолданамыз, бұл SN Ia деректерінің ең кең таңдауының бірі, оның ішінде қызыл ығысу диапазонындағы 1048 нүкте [0.01, 2.3].

- **BAO деректер жиынтығы:** BAO фотондардан, бариондардан және күңгірт заттардан тұратын сұйықтықтағы космологиялық бұзылуларға байланысты алғашқы ғаламда пайда болған тербелістерді зерттейді. Бұл сұйықтық Томсонның шашырауына байланысты тығыз байланысты болды. BAO өлшемдеріне Sloan Digital Sky Survey (SDSS), Six Degree field Galaxy Survey (6dFGS) және бариондық тербелістерді спектроскопиялық шолу (BOSS) деректері кіреді (Bekkhzhayev, 2024).

MCMC талдауымызда біз CC + SN + BAO біріктірілген деректер жиыны үшін χ^2 функциясын қолданамыз

$$\chi_{joint}^2 = \chi_{CC}^2 + \chi_{SN}^2 + \chi_{BAO}^2 \tag{19}$$

мұндағы

$$\chi_{CC}^2 = \sum_{i=1}^{31} \frac{[H(\theta_S, z_i) - H_{obs}(z_i)]^2}{\sigma(z_i)^2} \tag{20}$$

$$\chi_{SN}^2 = \sum_{i,j=1}^{1048} \Delta\mu_i (C_{Pantheon}^{-1})_{ij} \Delta\mu_j \tag{21}$$

және

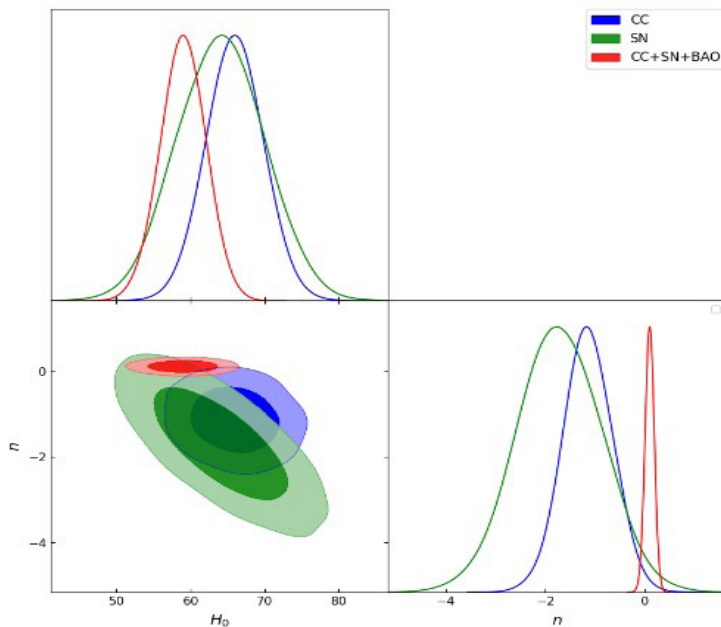
$$\chi_{BAO}^2 = X^T C_{BAO}^{-1} X \quad (22)$$

χ_{CC}^2 үшін i айнымалысы 31 деректер нүктесінде қайталанатын, олардың әрқайсысы белгілі бір z_i қызыл ығысуына сәйкес келеді. $H(\theta_S, z_i)$ - бұл модельдің параметрлерімен анықталған z_i қызыл ығысуымен модель болжаған Хаббл параметрі $\theta_S = (H_0, l)$. $H_{obs}(z_i)$ z_i қызыл ығысуында байқалатын Хаббл параметрін, ал $\sigma(z_i)$ осы қызыл ығысуда байқалған мәнмен байланысты белгісіздікті білдіреді.

χ_{SN}^2 үшін i және j айнымалылары SN Ia деректерінің 1048 нүктесінде қайталанатын. $\Delta\mu_i = \mu_{th} - \mu_{obs}$ арасындағы айырмашылықты білдіреді модулімен арақашықтық i_{th} деректер нүктелері, SN Ia және тиісті теориялық болжауға болса, C_{SN}^{-1} , SN білдіреді кері ковариационную матрицасын таңдау Pantheon+ ескеретін корреляция нүктелер арасындағы деректерді SN Ia. Әрі қарай, қашықтық Модулінің есептелген теориялық мәні келесідей анықталады $\mu_{th} = 5 \log_{10} \frac{d_L(z)}{1 \text{ Mpc}} + 25$, мұндағы $d_z(z) = c(1+z) \int_0^z \frac{dy}{H(y, \theta_S)}$ - жарқырау қашықтығы [11].

χ_{BAO}^2 үшін бұл қарастырылып отырған нақты сауалнамаға байланысты өзгертін вектор, ал C_{BAO}^{-1} - BAO деректері үшін кері ковариациялық матрица. C_{BAO}^{-1} матрицасы BAO деректер нүктелері арасындағы белгісіздік пен корреляцияны қамтиды. X тасымалдау X^T арқылы белгіленеді. Сонымен қатар, біз D_V және осы бақыланатын шамаларды әртүрлі зерттеулердегі BAO деректерімен салыстыру арқылы модель параметрлерін шектеу үшін қолданамыз: $d_A(z) = c \int_0^z \frac{dz'}{H(z')}$ және $D_V(z) = \left[\frac{d_A(z)^2 c z}{H(z)} \right]^{1/3}$. Мұнда d_A -ілеспе координаттардағы диаметр бойынша бұрыштық қашықтық, ал D_V -кеңейту шкаласы.

Нәтижелер. Λ CDM моделі арасындағы салыстыру ұсынылды, мұндағы $\Omega_{m0} = 0.315 \pm 0.007$ және $H_0 = 67/4 \pm 0.5$ км с⁻¹ Мрс⁻¹ график үшін қарастырылған. Суретте сәйкесінше 31 және 1048 деректер нүктелерін қамтитын Хаббл және Пантеон эксперименттерінің нәтижелері, сондай-ақ олардың қателері көрсетілген, бұл екі модель арасындағы нақты салыстыруды жеңілдетеді. Әрі қарай, 1 суретте CC, SN және CC+SN+BAO деректер жиынтығын қолдана отырып, H_0 және l модель параметрлері үшін $1-\sigma$ және $2-\sigma$ ықтималдық тізбектері көрсетілген. MCMC әдісін қолдана отырып, сандық есептеулерден алынған нәтижелер кестеде жинақталған. I. талдау барысында біз біріктірілген деректер жиынтығы үшін l мәні $l \sim 1.4$ аймағында шоғырланғанын анықтадық, бұл ең алдымен BAO деректерінің айтарлықтай әсеріне байланысты. Атап айтқанда, тек BAO деректерін пайдалана отырып, біз $H_0 = 70.0_{-9}^{+10}$ және $l = 1.417_{-0.025}^{+0.026}$. Деректер жиынтығындағы бұл дәйектілік модель параметрлерін неғұрлым сенімді және жан-жақты шектеу үшін біріктірілген деректерді пайдалануға назар аударуымызды негіздейді.



Сурет 1 Модель параметрлері, атап айтқанда H_0 және n , сенімділік контурларымен және артқы үлестіріммен ұсынылған.

Масштабты коэффициенттің гиперболалық параметрленуін Λ CDM моделімен статистикалық салыстыру үшін біз модельді таңдаудың екі критерийін қолданамыз: Акайке ақпараттық критерийі (AIC) және Байес ақпараттық критерийі (BIC). AIC ретінде анықталады

$$AIC \equiv \chi_{min}^2 + 2k \tag{23}$$

және BIC келесідей анықталады

$$BIC \equiv \chi_{min}^2 + k \log(N_{tot}) \tag{24}$$

мұндағы $\chi_{min}^2 = -2 \ln(\mathcal{L}_{max})$. Мұнда k модельдегі параметрлердің санын, \mathcal{L}_{max} талданатын деректер жиыны үшін максималды ықтималдық мәнін білдіреді, ал N_{tot} деректер нүктелерінің жалпы санын білдіреді. Қарастырылып отырған модельдер арасындағы ақпараттық критерий (IC) мәндерінің салыстырмалы айырмашылығына назар аударамыз. $\Delta IC_{model} = IC_{model} - IC_{min}$ деп белгіленген бұл айырмашылық әр модельдің IC мәнін бәсекелес модельдер арасындағы минималды IC мәнімен салыстырады. Джеффрис шкаласы бойынша, егер $\Delta IC \leq 2$ болса, модель

статистикалық тұрғыдан ең қолайлы деректер моделіне сәйкес келеді. 2-ден 6-ға дейінгі айырмашылық модельдер арасындағы орташа шиеленісті көрсетеді, ал 10 немесе одан да көп айырмашылық айтарлықтай шиеленісті білдіреді. Бұл салыстырулар үшін біз Λ CDM моделін эталон ретінде қолданамыз және оны біздің модельмен салыстырамыз. Содан кейін біз жоғарыда аталған мәліметтер жиынтығын қолдана отырып, H_0 және Ω_{m0} Λ CDM моделінің параметрлерін кестеде көрсетілген нәтижелермен анықтаймыз.

Талдауларымыздан CC және SN деректер жиындары үшін 2-ден төмен іс мәндері шығады. Бұл біздің модель Λ CDM моделіне де, бақылау деректер жиынтығына да сәйкес келетінін көрсетеді. Дегенмен, CC + SN + BAO деректер жиыны үшін ΔC мәні 2-ден 6-ға дейінгі диапазонда болады, бұл орташа кернеу деңгейін көрсетеді.

Хаббл параметрінің, баяулау параметрінің, зат-энергия тығыздығының және EoS параметрінің әрекетін зерттейміз. Бұл талдаулар CC, SN және CC+SN+BAO деректер жиынтығымен анықталған H_0 және l модель параметрлерінің ең қолайлы мәндеріне негізделген. β моделінің параметрі Хаббл параметрінің өрнегінде айқын көрінбейтіндіктен, біз оның зат-энергия тығыздығы мен EOS параметрінің эволюциясын зерттеуге арналған мәнін жаздық. Бақылау деректер жиынтығында көрсетілгендей $\alpha = 1,33$ мәнін қолдандық.

Космологиялық параметрлерді зерттеу ғаламның әртүрлі аспектілерін түсіну үшін өте маңызды. ғаламның жалпы динамикасын, оның кеңею жылдамдығы мен қисықтығын сипаттайтын бұл параметрлер Бариондар, фотондар, нейтринолар, DM және DE сияқты оны құрайтын элементтерден Ғаламның пайда болуын түсіндіруге үлкен қызығушылық тудырады. Кез-келген өміршең физикалық модельде бұл параметрлер шешуші рөл атқарады. Біздің жұмысымызда біз Хаббл параметрі, баяулау параметрі және EOS параметрі сияқты негізгі параметрлерге назар аудардық, бұл $f(R, L_1)$ гравитациядағы масштабты факторды параметрлеу шеңберінде.

Хаббл H параметрі ғаламның белгілі бір уақытта кеңею жылдамдығын көрсетеді. Соңғы бақылау нәтижелері Хаббл параметрі Ғаламның эволюциясы кезінде төмендейтінін көрсетеді. Бұл зерттеуде Хаббл параметрі мен модель параметрлерінің шектеулі мәндеріне негізделген z қызыл ығысуы арасындағы байланысты зерттейміз. Нәтижелер Ғаламның эволюциясы кезінде Хаббл параметрінің мәні төмендейтінін анық көрсетеді, бұл бақылау нәтижелеріне сәйкес келеді. Планк қызметкерлері жүргізген соңғы бақылау деректеріне сүйене отырып Хаббл тұрақтысы $H_0 = 67.7 \pm 0.5 \text{ км с}^{-1} \text{ Мпрс}^{-1}$ ретінде анықталды. CC деректер жиынтығы үшін Хаббл тұрақтысының мәнін $H_0 = 67.6^{+1.7}_{-1.7} \text{ км с}^{-1} \text{ Мпрс}^{-1}$ ретінде аламыз, $H_0 = 67.3^{+2.3}_{-2.2} \text{ км с}^{-1} \text{ Мпрс}^{-1}$ SN деректер жиынтығы үшін, және $H_0 = 66.0^{+1.2}_{-1.1} \text{ км с}^{-1} \text{ Мпрс}^{-1}$ біріккен деректер жиынтығы үшін. Бұл модельдің Хаббл тұрақтысының бақылау мәнімен толық келіскенін көрсетеді.

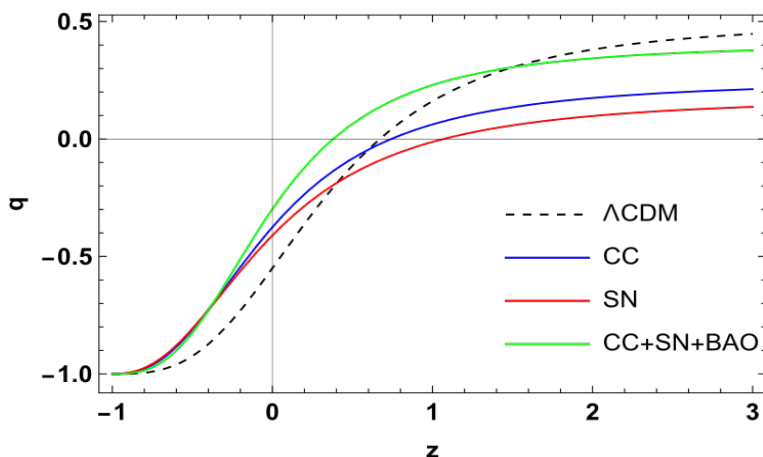
Баяулау параметрі-ғаламның кеңею тарихын сипаттайтын негізгі параметр. (17) және (18) теңдеулерден аламыз

$$\frac{H}{H^2} = l \left(\frac{1}{(1-z)^{2l} + 1} - 1 \right) \tag{25}$$

Демек, модель үшін баяулау параметрі келесідей

$$q(z) = -1 - \frac{H}{H^2} = l - 1 - \frac{l}{(1+z)^{2l} + 1} = \begin{cases} l - 1, & z \rightarrow \infty \\ -1, & z \rightarrow -1 \end{cases} \tag{26}$$

Модельдегі H Хаббл параметрінің белгісі ғаламның кеңеюін немесе кішіреюін көрсетеді, ал оның үдеуі немесе баяулауы q баяулау параметрінің белгісімен белгіленеді. оң q баяулау моделін білдіреді, ал теріс q үдеуді көрсетеді. Бір қызығы, SNe Ia және CMBR сияқты ағымдағы бақылаулар $q < 0$ бар жеделдету модельдерінің пайдасына бейім, бірақ олар бұл сценарийді нақты қолдамайды. (26) теңдеуден q баяулау параметрі $l - 1$ -ден -1 -ге дейін монотонды түрде азаятынын көруге болады. Бұл ғаламның кеңеюі баяулаудан ерте дәуірге ($l > 1$ кезінде) алыс болашақтағы үдеуге ауысатынын білдіреді. Енді осы модель үшін q -ның қызыл ығысу z графигін 2-суретте ұсынамыз. Үлгіні талдай отырып, біз модель параметрлерінің шектеулі мәндеріне сәйкес келетін баяулау параметрінің әрекетін байқаймыз. Қызыл ығысу азайған сайын баяулау параметрі азайып, барған сайын теріс мәндерге жететінін ескеріңіз. Баяулау параметрінің бұл теріс мәні ғаламның жеделдетілген кеңеюін көрсетеді, бұл бақылау деректеріне толық сәйкес келеді. Бұдан әрі q мәндері $q_0 = -0.38^{+0.06}_{-0.06}$ ретінде анықталады, $q_0 = -0.41^{+0.10}_{-0.11}$ және $q_0 = -0.30^{+0.01}_{-0.01}$ CC, SN деректер жиынтығы үшін және біріктірілген деректер, сәйкесінше.



Сурет 2 Q баяулау параметрінің z қызыл ығысуына тәуелділік графигі.

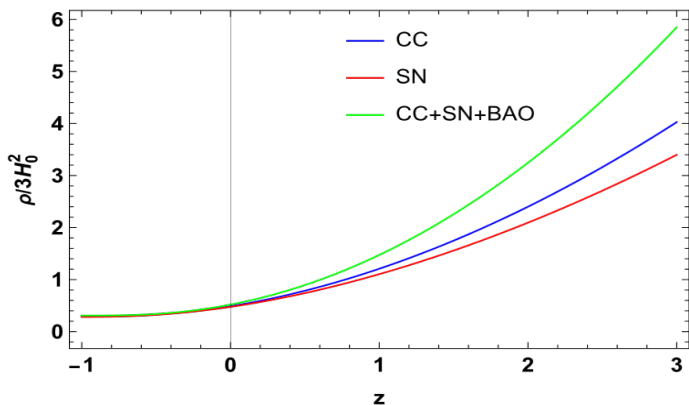
Әрі қарай, осы модельдегі EOS ω параметрінің әрекетін қарастырамыз. EoS параметрі-ғаламның энергия тығыздығының қасиеттерін сипаттайтын маңызды параметрлердің бірі. Ол зат қысымының оның энергия тығыздығына қатынасы ретінде анықталады ($\omega = \frac{p}{\rho}$). (12) және (13) теңдеулерден біз EoS параметрін келесідей аламыз

$$\omega = -1 + \left(\frac{2-4\beta}{3\beta} \right) \frac{H}{H^2} \quad (27)$$

(25) теңдеуден

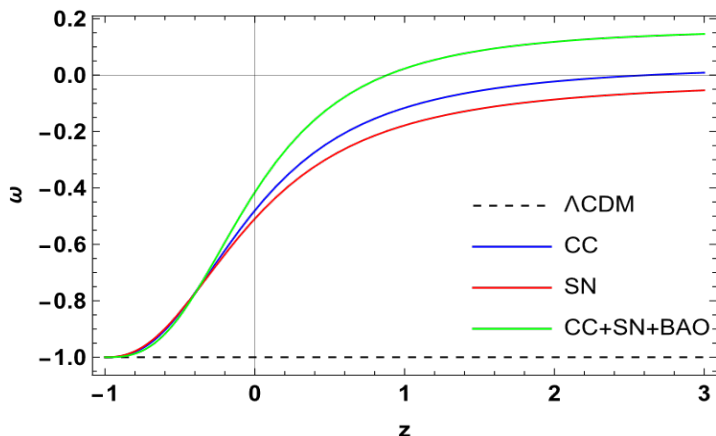
$$\omega(z) = -1 + \frac{2(2\beta-1)l(1+z)^{2l}}{3\beta((1+z)^{2l}+1)} \quad (28)$$

Талқылау. Сонымен әлемнің әртүрлі компоненттері үшін, мысалы, зат, сәулелену және DE, EoS параметрі ғаламның эволюциясына әсер ететін әртүрлі мәндерді алады. Барион және күңгірт материя сияқты релятивистік емес материя үшін EoS параметрі шамамен $\omega \approx 0$ -ге тең, бұл қысымның энергия тығыздығымен салыстырғанда шамалы екенін көрсетеді. Фотондар мен нейтрино сияқты релятивистік бөлшектердің EOS параметрі $\omega \approx \frac{1}{3}$ -ке тең, бұл олардың қысымы жоғары жылдамдығына байланысты энергия тығыздығының үштен бірін құрайтындығын көрсетеді. DE, ғаламның жеделдетілген кеңеюін басқаратын жұмбақ компонент тұрақты немесе уақыт бойынша өзгертін EOS параметрімен сипатталады. Космологиялық тұрақты, көбінесе DE-мен анықталады, $\omega \approx -1$ мәніне ие және гравитацияға қарсы теріс қысым жасайды, нәтижесінде байқалатын үдеу пайда болады. Квинтэссенция-бұл EOS параметрі уақыт бойынша өзгертін, әдетте потенциалдық энергия өрісіне тәуелді DE формасы. Ол $-1 < \omega < -1/3$ мәніне ие және космологиялық тұрақтыдан өзгеше әрекет етеді, нәтижесінде қызықты космологиялық динамика пайда болады. Фантомдық энергия-бұл DE-нің тағы бір түрі $\omega < -1$, бұл одан да жылдам кеңеюге әкеледі, бұл «үлкен алшақтық» сценарийіне әкелуі мүмкін, онда DE тығыздығының жоғарылауына байланысты ғалам бөлшектенеді. SN Ia, CMBR және BAOs өлшемдерін қоса алғанда, бақылау деректері DE үшін EoS параметрінің мәнін шектейді. Ағымдағы шектеулер ω - 1-ге өте жақын екенін көрсетеді, бұл DE өзін космологиялық тұрақты сияқты ұстайтынын көрсетеді. Алайда, $\omega = -1$ -ден шамалы ауытқулар DE табиғатын толық түсіну үшін әлі де зерттелуде.



Сурет 3 Материя энергия тығыздығының ρ қызыл ығысуына байланысты z графигі

Заттың – энергияның тығыздығы мен EOS параметрінің z -тің қызыл ығысуынан суреттегі графиктерін ұсынамыз. Модель параметрлерінің шектеулі мәндеріне сәйкес келетін 3 суретте ғарыштық материя– энергияның тығыздығы күткендей әрекет ететінін көреміз, бұл оң тенденцияны көрсетеді және алыс болашақта ғалам кеңейген сайын азаяды. Бұл мінез-құлық Ғаламның эволюциясы туралы стандартты түсініктерге сәйкес келеді. Модель параметрлерінің барлық қарастырылған мәндерінде модель материяның үстемдік ету дәуірінен басталады (ерте заманда), квинтессенция фазасынан өтеді (қазіргі уақытта) және сайып келгенде Λ CDM моделіне жақындайды (кейінгі уақытта). Сонымен қатар, 4 суретте EoS параметрінің ағымдағы мәндері квинтессенцияға ұқсас мінез-құлықты көрсететінін байқаймыз.



Сурет 4 EOS ω параметрінің z қызыл ығысуына тәуелділік графигі.

Қорытынды

$f(R, L_m)$ гравитация теориясындағы талдауымыз кеш ғарыштық кеңеюдегі квинтэссенциалды мұздату сценарийін жан-жақты түсінуді ұсынады. Біз белгілі бір сызықтық емес модельге $f(R, L_m)$, назар аудардық, $f(R, m) = \frac{R}{\alpha} + L_m^\beta$, мұндағы α - еркін параметр. Бұл модельдің шешімі $a(t) = \sqrt[n]{\sinh(t)}$ ретінде берілген масштаб коэффициентінің сәйкес параметрленуін қолдану арқылы алынады, мұндағы $l > 0$ -ерікті тұрақты. Сонымен қатар, біз Λ CMB деректер жиынтығының, жақында жарияланған Pantheon+ (SN) деректер жиынтығының, сондай-ақ Λ CMB+SN+BAO біріктірілген деректер жиынтығының тіркесімін қолдана отырып, модель параметрлерін сәтті шектедік, бұл бақылау деректерімен жақсы келісілген нәтижелерге қол жеткіздік.

Сонымен қатар, Хаббл параметрінің әрекетін, баяулау параметрін, заттың энергия тығыздығын және модель параметрлерінің шектеулі мәндері үшін EoS параметрін зерттедік. 2-суретте Хаббл параметрі ғаламның эволюциясы кезінде төмендейтіні көрсетілген, бұл бақылау нәтижелеріне сәйкес келеді. Атап айтқанда, біз H параметрі z жоғарылаған сайын өсетінін байқадық. Сонымен қатар, біз Хаббл параметрінің ағымдағы мәндері Planck ($H_0 = 67.4 \pm 0.5 \text{ км с}^{-1} \text{ Mpc}^{-1}$) бірлесе отырып алынған деректерге сәйкес келетінін анықтадық. Эволюцияның алғашқы кезеңдерінде ғаламда материя басым болды, бұл баяулау кезеңіне әкелді. Алайда, ғалам кеңейген сайын, баяулау фазасы үдеу фазасымен ауыстырылды, бұл негізінен DE-нің басым болуына байланысты. Біз баяулау параметрін зерттедік және оның өзгеруін 4-суреттегі қызыл ығысуға байланысты суреттедік. Бұл графиктен баяулау параметрінің белгісі шамамен 0,3-1 өтпелі қызыл ығысу кезінде өзгергенін көруге болады, бұл ғаламның баяулау фазасынан үдеу фазасына өтуін көрсетеді. Бұл ауысу біздің модельдің физикалық сенімділігінің сенімді дәлелі ретінде қызмет етеді. EoS параметрі және зат-энергия тығыздығы ғарыштық уақыт ішінде күтілетін тенденцияларға сәйкес келеді, әр түрлі фазалардан өтіп, кейінгі уақыт кезеңдерінде Λ CDM моделіне жақындайды (5 және 6 суретті қараңыз). EoS параметрінің ағымдағы мәндері квинтэссенцияға ұқсас мінез-құлықты көрсетеді. Маңыздысы, модель Λ CDM шегіне сәйкестігін көрсетеді және ω - ω' жазықтығында мұздату әрекетін көрсетеді (7 суретті қараңыз). Мұздату аймағында ғалам еру аймағына қарағанда тезірек кеңейеді. Сонымен қатар, дыбыс жылдамдығы ғарыштық эволюция кезінде тұрақты шектерде қалады, бұл модельдің тығыздық бұзылыстарына төзімділігін қамтамасыз етеді (8 суретті қараңыз).

Қорытындылай келе, сызықтық емес $f(R, L_m)$ моделінің бөлігі ретінде физикалық тұрғыдан тиімді шешімдер жиынтығын шығардық. Өртүрлі космологиялық параметрлерді талдауымыз модификацияланған ауырлық күші $f(R, L_m)$ қазіргі ғаламның үдеу фазасын сипаттайтын сенімді тәсіл екенін растайтын модельміздің тұрақтылығын көрсетеді.

Әдебиеттер

Аганим Н. (2020) Планк 2018 зерттеу нәтижелері VI. Космологиялық параметрлер / Ю. Акрами, М. Ашдаун, Дж. Омонт, М. Баллардини т.б. // *Astronomy & Astrophysics*. – 2020. – № 641. – А6 р.

Бекхожаев С. (2024) $f(Q, T)$ гравитация жағдайында тұтқырлық пен анизотропияның ғарыш кеңеюіне әсері / А. Жадыранова, В. Жумабекова // *Physics of the Dark Universe*. – 2024. – No. 45. – 101528 р.

Блейк К. (2011) WiggleZ dark energy шолуы: бариондық акустикалық тербелістер арқылы қашықтықтың қызыл ығысуға тәуелділігін көрсету / Э.А. Казин, Ф. Бойтлер, Т.М. Дэвис, Д. Паркинсон т.б. // *Royal Astronomical Society*. – 2011. – № 418. – Б. 1707-1724.

Бойтлер Ф. (2011) 6df галактикасына шолу: бариондық акустикалық тербелістер және жергілікті Хаббл константасы. / К. Блейк, М. Коллесс, Д.Х. Джонс, Л. Стейвли-Смит т.б. // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. – 2011. – № 416. – Б. 3017-3032.

Гатери Ф.С. (2003) Модельді таңдау және көп модельді қорытынды: практикалық ақпараттық-теориялық тәсіл. / К.П. Бернхэм, Д.Р. Андерсон // *Journal of Wildlife Management*. – 2003. – № 67. – Б. 655-656.

Де Лаурентис М. (2015) $F(R,G)$ гравитациялық өрістегі космологиялық инфляция / М. Паолелла және С. Капоциелло // *Physical Review D*. – 2015. – № 91. – 083531 р.

Де ла Крус-Домбриз А. (2012) $f(R,G)$ гравитация жағдайында космологиялық шешімдердің тұрақтылығы туралы / Д. Саес-Гомес // *Classical and Quantum Gravity*. – 2012. – № 29. – Б. 0264-9381.

Жадыранова А. (2024) Вейл типті $f(Q, T)$ гравитациясындағы материяның серпілу космологиясының динамикасы / М. Кусур, С. Бекхожаев // *Chinese Journal of Physics*. – 2024. – No. 89. – Б. 1483-1492.

Жадыранова А. (2024) Кеш уақыттағы ғарыштық үдеулерді зерттеу: бакылау деректерін пайдалана отырып, сызықтық (T) космологиялық модельді зерттеу / М. Кусур, С. Бекхожаев, В. Жумабекова, Ж. Райимбаев // *Physics of the Dark Universe*. – 2024. – No. 45. – 101514 р.

Колдуэлл Р.Р. (2005) Квинтэссенция шектері // *Physical Review Letters*. – 2005. – № 95. – 141301 р.

Корда К. (2009) Гравитациялық толқындарды интерферометриялық анықтау: жалпы салыстырмалылықтың соңғы сынағы // *International Journal of Modern Physics D*. – 2009. – № 18. – Б. 2275-2282.

Кусур М. (2022) (R,T) гравитациядағы көлемдік тұтқырлығы бар Бианканың I типті кеңістік уақытында / М. Беннаи // *Geometric Methods in Modern Physics*. – 2022. – № 19. – 2250038 р.

Малик А. (2023) ЛНС-де фемтоскопиялық корреляцияларды пайдалана отырып, \overline{KN} -қосылған арна динамикасын шектеу / С. Ачарья, Д. Адамова, А. Адлер, Г.Аглиери Ринелла т.б. // *European Physical J. C*. – 2023. – № 83. – 340 р.

Нагпал Р. (2019) $F(R,T)$ гравитация жағдайында гиперболалық шешімнің космологиялық аспектілері / Дж. К. Сингх, А. Бишем және Х. Шабани // *Annals of Physics*. – 2019. – № 405. – Б. 234-255.

Перлмуттер С. (1999) Қызыл ығысуы жоғары 42 суперновалар үшін Ω және Λ өлшемдері / Г. Олдеринг, Г. Голдхабер, Р.А. Кноп, П. Ньюджент т.б. // *Astrophysical Journal*. – 1999. – № 517. – Б. 565-586.

Персиваль Дж.У. (2010) Слоан цифрлық аспанға шолу деректеріндегі бариондық

акустикалық тербелістер 7 галактиканың үлгісі / А.Р. Бет, Дж.Э. Дэниел, А.Б. Нета, Т. Будавари т.б. // Royal astronomical society. – 2010. – № 401. – Б. 2148-2168.

Райден Б. (2003) Редкие формулы для определения модуля расстояния в космологии // Introduction to Cosmology. – 2003. – № 7. – Б. 2380-4327

Рисс А.Г. (1998) Супернованың үдемелі ғалам мен космологиялық тұрақты туралы бақылауларының деректері / А.В. Филиппенко, П. Чаллис, А. Клоккиатти, А. Диркс т.б. // Astronomical Journal. – 1998. – № 116. – Б. 1009-1038.

Харко Т. (2010) $f(R, L_m)$ гравитациясы / Ф.С.Н. Лобо // European Physical J. C. – 2010. – № 70. – Б. 373-379.

Цуджикава С. (2013) Квинтэссенция: шолу // Classical and Quantum Gravity. – 2013. – № 30. – 214003 p.

Чавла С. (2012) Бастапқы баяулау фазасынан қазіргі үдеу фазасына дейінгі G және Λ өзгеретін ішекті космологиялық модельдер / Р. К. Мишра және А. Прадхан // European Physical Journal Plus. – 2012. – № 127. – 137 p.

References

Aghanim N., Yashar A. (2020) Planck 2018 results. VI. cosmological parameters, Astronomy & Astrophysics, 641:A6. DOI: 10.1051/0004-6361/201833910 (in Eng.).

Bekkhzhayev S., Zhadyranova A. (2024) The impact of viscosity and anisotropy on cosmic expansion in (Q) gravity, Physics of the Dark Universe, 45:101528. DOI: 10.1016/j.dark.2024.101528 (in Eng.).

Beutler F., Colles M. (2011) The 6dF Galaxy Survey: baryon acoustic oscillations and the local Hubble constant, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 416:3017-3032. DOI: 10.1111/j.1365-2966.2011.19250.x (in Eng.).

Blake C., Beutler F. (2011) The WiggleZ Dark Energy Survey: mapping the distance-redshift relation with baryon acoustic oscillations, Royal Astronomical Society, 418:1707-1724. DOI: 10.1111/j.1365-2966.2011.19592.x (in Eng.).

Caldwell R.R. (2005) Limits of Quintessence, Physical Review Letters, 95:141301. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.141301 (in Eng.).

Chawla C., Mishra R.K. (2012) String cosmological models from early deceleration to current acceleration phase with varying G and Λ , European Physical Journal Plus, 127:137. DOI: 10.1140/epjp/i2012-12137-4 (in Eng.).

Corda C. (2009) Interferometric detection of gravitational waves: the definitive test for general relativity, International Journal of Modern Physics D, 18:2275-2282. DOI:10.1142/S0218271809015904 (in Eng.).

De la Cruz-Dombriz, Sáez-Gómez Diego D. (2012) On the stability of the cosmological solutions in $f(R,G)$ gravity, Classical and Quantum Gravity, 29:0264-9381. DOI: 10.1088/0264-9381/29/24/245014 (in Eng.).

De Laurentis M., Paolella M. (2015) Cosmological inflation in $F(R,G)$ gravity, Physical Review D, 91:083531. DOI: 10.1103/PhysRevD.91.083531 (in Eng.).

Guthery F.S., Burnham K.R. (2003) Model Selection and Multimodel Inference: A Practical Information-Theoretic Approach, Journal of Wildlife Management, 67:655-656. DOI: 10.2307/3802723 (in Eng.).

Harko T., Lobo F.S.N. (2010) $f(R, L_m)$ gravity, European Physical J. C, 70:373-379. DOI: 10.1140/epjc/s10052-010-1467-3 (in Eng.).

Koussour M., Bennai M. (2022) On a Bianchi type-I space-time with bulk viscosity in (R ,) gravity, Geometric Methods in Modern Physics, 19:2250038. DOI: 10.1142/S0219887822500384 (in Eng.).

Malik A., Adamová D. (2023) Constraining the \overline{KN} coupled channel dynamics using femtoscopic correlations at the LHC, European Physical J. C., 83:340. DOI: 10.1140/epjc/s10052-023-11476-0 (in Eng.).

Nagpal R., Beesham A. (2019) Cosmological aspects of a hyperbolic solution in $f(R,T)$ gravity, Annals of Physics, 405:234-255. DOI: 10.1016/j.aop.2019.03.015 (in Eng.).

Percival W. J., Budavari T. (2010) Baryon acoustic oscillations in the Sloan Digital Sky Survey Data Release 7 galaxy sample, Royal astronomical society, 401:2148-2168. DOI:10.1111/j.1365-2966.2009.15812.x (in Eng.).

Perlmutter S., Nugent P. (1999) Measurements of Ω and Λ from 42 high-redshift supernovae, Astrophysical Journal, 517:565-586. DOI: 10.1086/307221 (in Eng.).

Riess A.G., Challis P. (1998) Observational evidence from supernovae for an accelerating universe and a cosmological constant, Astronomical Journal, 116:1009-1038. DOI: 10.1086/300499 (in Eng.).

Ryden B. (2003) Sparse Formulae for the Distance Modulus in Cosmology, Introduction to Cosmology, 7:2380-4327. DOI: 10.4236/jhepgc.2021.73057 (in Eng.).

Tsujikawa S. (2013) Quintessence: a review, Classical and Quantum Gravity, 30:214003. DOI: 10.1088/0264-9381/30/21/214003 (in Eng.).

Zhadyranova A., Bekkhozhayev B. (2024) The dynamics of matter bounce cosmology in Weyl-type (Q) gravity, Chinese Journal of Physics, 89:1483-1492. DOI: 10.1016/j.cjph.2024.04.023 (in Eng.).

Zhadyranova A., Koussour M. (2024) Exploring late-time cosmic acceleration: A study of a linear $f(T)$ cosmological model using observational data, Physics of the Dark Universe, 45:101514. DOI: 10.1016/j.dark.2024.101514 (in Eng.).

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

ISSN 2224-5227

Volume 3. Number 351 (2024), 47–56

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.296>

UDC 520.88, MPHTH 41.51.41

**N. Ussipov, A. Akhmetali, M. Zaidyn, A. Akniyazova*, A. Sakan,
G. Subebekova**

Al-Farabi Kazakh National University, Department of Physics and Technology,
Almaty, Kazakhstan.

*E-mail: aigerimakniyazova@gmail.com

ENTROPY OF GRAVITATIONAL WAVES

Ussipov Nurzhan – Senior Lecturer, Department of Physics and Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan; ussipov.nurzhan@kaznu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-2512-3280>;

Akhmetali Almat- Student, Department of Physics and Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan; akhmetali_almat@live.kaznu.kz, <https://orcid.org/0009-0005-7254-524X>;

Zaidyn Marat- Student, Department of Physics and Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan; zaidyn_marat@live.kaznu.kz, <https://orcid.org/0009-0006-8505-7277>;

Akniyazova Aigerim- Master of natural sciences, Senior lecturer, Department of Physics and Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan; aigerimakniyazova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9185-3185>;

Sakan Aknur- Student, Department of Physics and Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan; sakan_aknur@live.kaznu.kz, <https://orcid.org/0009-0001-8784-4470>;

Subebekova Gulnur - PhD, Associate Professor, Department of Physics and Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, gulnursubebekova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0790-7292>.

Abstract. Gravitational waves (GWs), the propagating perturbations within the structure of spacetime, provide a unique window into the dynamics of massive celestial objects and their cataclysmic events such as binary black hole (BBH), black hole – neutron star, binary neutron star (BNS) merger. While the detection and analysis of GWs have significantly advanced our understanding of the universe, the exploration of their information content, specifically their entropy, is not well studied and remains an intriguing avenue of research. This article presents an application of the concept of entropy to GWs and its implications for astrophysics. By using masses of the detected GW sources provided by open-source Gravitational Wave Open Science Center (GWOSC) and the PyCBC library, we generated GWs using different models and approximations. Specifically, we employed three different waveform models: IMRPhenomPv3, IMRPhenomPv2_

NRTidal, and IMRPhenomXPHM. After generating GWs with different models we investigated the relationship between entropy and the masses of GW sources. Besides varying values in different models, entropy nearly exponentially decreases while the total mass of the systems providing those GWs increases. Additionally, different waveform models demonstrated varying levels of entropy. This study opens avenues for further research on the underlying physics of GWs and their detection and classification methods.

Keywords: Gravitational waves, Information-entropy, Spectral entropy, Waveform models

The research was funded by the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (grant No. AP14972411).

**Н. Усипов, А. Ахметәлі, М. Зайдын, А. Акниязова*, А. Сақан,
Г. Сүбебекова**

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Физика-техникалық
факультет, Алматы, Қазақстан.

*E-mail: aigerimakniязova@gmail.com

ГРАВИТАЦИЯЛЫҚ ТОЛҚЫНДАРДЫҢ ЭНТРОПИЯСЫ

Үсипов Нұржан – Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің Физика-техникалық факультетінің аға оқытушысы, Алматы, Қазақстан; ussipov.nurzhan@kaznu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-2512-3280>;

Ахметәлі Алматы – Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің Физика-техникалық факультетінің студенті, Алматы, Қазақстан; akhmetali_almat@live.kaznu.kz, <https://orcid.org/0009-0005-7254-524X>;

Зайдын Марат – Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің Физика-техникалық факультетінің студенті, Алматы, Қазақстан; zaidyn_marat@live.kaznu.kz, <https://orcid.org/0009-0006-8505-7277>;

Акниязова Айгерим – жаратылыстану ғылымдарының магистрі, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің Физика-техникалық факультетінің аға оқытушысы, Алматы, Қазақстан; aigerimakniязova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9185-3185>

Сақан Ақнұр – Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің Физика-техникалық факультетінің студенті, Алматы, Қазақстан; sakan_aknur@live.kaznu.kz, <https://orcid.org/0009-0001-8784-4470>;

Сүбебекова Гүлнұр – PhD, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің Физика-техникалық факультетінің доцент м. а., Алматы, Қазақстан; gulnursubebekova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0790-7292>.

Аннотация: Гравитациялық толқындар, кеңістік-уақыт құрылымы, үлкен аспан объектілерінің динамикасы және олармен байланысты апатты оқиғалар туралы ерекше түсінік береді. Гравитациялық толқындарды анықтау және талдау біздің ғалам туралы түсінігімізді айтарлықтай арттырғанымен, олардың ақпараттық мазмұнын, атап айтқанда олардың энтропиясын зерттеу қызықты бағыт болып қала береді. Бұл мақалада энтропия тұжырымдамасын

Гравитациялық толқындарға қолдану және оның астрофизикаға әсері келтірілген. Бұл зерттеу энтропия мен гравитациялық толқын көздерінің массасы арасындағы байланысты зерттеді. Нәтижелер тұрақты корреляцияны көрсетті: массасы жоғары көздер энтропияның төмен мәндерін көрсетті. Сонымен қатар, сигнал пішінінің әртүрлі үлгілері энтропияның әртүрлі деңгейлерін көрсетті. Бұл нәтижелер екілік жүйелер тудыратын гравитациялық сигналдардың күрделілігін көрсетеді және олардың ақпараттық мазмұны туралы түсінік береді.

Түйін сөздер: гравитациялық толқындар, ақпараттық-энтропиялық жүйе, спектрлік энтропия, толқындық модельдер

**Н. Усипов, А. Ахметәлі, М. Зайдын, А. Акниязова*, А. Сақан,
Г. Сүбебекова**

Казахский Национальный Университет имени Аль-Фараби, Физико-технический факультет, Алматы, Казахстан.

*E-mail: aigerimakniязова@gmail.com

ЭНТРОПИЯ ГРАВИТАЦИОННЫХ ВОЛН

Усипов Нұржан – старший преподаватель физико-технического факультета Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан; ussipov.nurzhan@kaznu.kz , <https://orcid.org/0000-0002-2512-3280>;

Ахметәлі Алмат – студент физико-технического факультета Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан; akhmetali_almat@live.kaznu.kz , <https://orcid.org/0009-0005-7254-524X>;

Зайдын Марат – студент физико-технического факультета Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан; zaidyn_marat@live.kaznu.kz , <https://orcid.org/0009-0006-8505-7277>;

Акниязова Айгерим – магистр естественных наук, старший преподаватель физико-технического факультета Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан; aigerimakniязова@gmail.com , <https://orcid.org/0000-0002-9185-3185>;

Сақан Ақнур – студентка физико-технического факультета Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан; sakan_aknur@live.kaznu.kz , <https://orcid.org/0009-0001-8784-4470>;

Сүбебекова Гүлнұр – PhD, и. о. доцента физико-технического факультета Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан; gulfursubebekova@gmail.com , <https://orcid.org/0000-0002-0790-7292>.

Аннотация: г]равитационные волны (ГВ), структура пространства-времени, дают уникальное представление о динамике массивных небесных объектов и связанных с ними катастрофических события. В то время как обнаружение и анализ ГВ значительно продвинули наше понимание Вселенной, изучение их информационного содержания, в частности их энтропии, остается интригующим направлением исследований. В этой статье представлено применение концепции энтропии к ГВ и ее последствия для астрофизики. В этом исследовании изучалась взаимосвязь между энтропией

и массой источников гравитационных волн. Результаты показали устойчивую корреляцию, при этом источники с большей массой демонстрируют более низкие значения энтропии. Кроме того, различные модели формы волны продемонстрировали различные уровни энтропии. Эти результаты подчеркивают сложность гравитационных сигналов, генерируемых двойными системами, и дают представление об их информационном содержании.

Ключевые слова: гравитационные волны, информационно-энтропийная система, спектральная энтропия, волновые модели.

Исследование проводилось при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант No AP14972411).

Introduction. Since the LIGO collaboration first detected GW from the binary black hole merger (BBH) in 2015 GWs became one of the main fields of research in astronomy (Aasi, 2015; Abbott, 2016; Abbott 2017; Abbott 2016). These ripples in the fabric of spacetime carry valuable information about the universe's most energetic and dynamic events, such as the collision of black holes, the merger of neutron stars, and the early moments of cosmic inflation (Christensen, 2018). As scientists continue to detect and analyze GW signals, a growing interest has emerged in understanding the concept of entropy in these elusive cosmic phenomena.

Entropy, a fundamental concept in physics and information theory, quantifies the amount of disorder or information contained within a system. It provides valuable insights into various physical processes' complexity, randomness, and organization. Extending the notion of entropy to GWs opens exciting avenues for exploring their information content, shedding light on the intricate dynamics of astrophysical events and the nature of spacetime itself (Brustein, 2019).

The study of entropy in GWs carries significant theoretical and practical implications. By quantifying the entropy of GW signals, valuable insights can be gained into the physical properties of their sources, such as the mass, spin, and distance of the celestial objects involved (Belczynski K. 2002). Moreover, investigating the entropy of GWs makes it possible to develop new methods for detecting, classifying, and interpreting these signals (Zhanabaev, 2023). By analyzing the complexity and randomness of waveforms, one can discern different types of astrophysical events and enhance our ability to identify them amidst the noise.

Furthermore, understanding the entropy of GWs holds promise for deepening our understanding of the fundamental laws of physics. Entropy is intimately connected to concepts such as thermodynamics, quantum mechanics, and information theory (Vedral, 2002). By investigating the entropy of GWs, valuable insights can be obtained regarding the interplay between gravity and fundamental principles in physics. This interdisciplinary approach merges the study of gravity, astrophysics,

and information theory, providing a fertile ground for groundbreaking discoveries and transformative insights into the nature of spacetime and the cosmos.

This article uses an information-entropy-based approach to perform a numerical analysis of GWs. By employing this methodology, we aim to find possible correlations between the complexity of GWs and the physical properties of their sources. Through the examination of numerical results obtained from simulations employing various models, we seek to elucidate the factors contributing to the variations in entropy observed among different GW events (Isoyama, 2020).

In the subsequent sections of this article, we will outline our methodology for conducting numerical simulations of GW generation and the estimation of entropy. We will present and discuss our results, exploring the entropy variation among different GW events and investigating potential correlations between event characteristics and entropy levels. Finally, we will interpret our findings and discuss their implications, thereby contributing to the ongoing understanding of GW physics.

Methodology. GWs were generated using the PyCBC library, a widely used Python package for analyzing and simulating GW data. The PyCBC library provides a comprehensive set of tools and functions for modeling and simulating GW signals, allowing for accurate waveform generation based on theoretical models (Biver, 2019).

To simulate GW signals, the masses of the detected GW events were obtained from the Gravitational Wave Open Science Center (GWOSC), which serves as a repository for GW data and related information. The masses of the source objects involved in these events, such as black holes or neutron stars, were extracted from the available GWOSC data (Abbott, 2023).

By using masses of the detected events and the PyCBC library, we generated GWs using different models. Specifically, we employed three different waveform models: IMRPhenomPv3, IMRPhenomPv2_NRTidal, and IMRPhenomXPHM. These models incorporate different levels of complexity and approximations to accurately represent the GWs emitted by binary systems (Damour, 2008).

The IMRPhenomPv3 model is an enhancement over the IMRPhenomPv2 model, which itself is an improvement over the IMRPhenomD model (Khan S. 2016). These models are based on the inspiral, merger, and ringdown phases of binary black hole systems from the original IMRPhenomA model. IMRPhenomPv3 uses a double-spin rotation based on the description of precession dynamics, a more accurate description of the precession effect. IMRPhenomPv3 model also allows the study of the measurability of individual spins of binary black holes using gravitational waves and is one of the key models widely used in LIGO and Virgo data analysis (Ossokine, 2020).

The IMRPhenomPv2_NRTidal is the combination of the IMRPhenomPv2 model and tidal interaction with the NRTidal (Husa, 2016). The IMRPhenomPv2 are for precessing binaries, based on the nonprecessing IMRPhenomD models, and has a single precession spin. According to the paper NRTidal effect can be used on

any model, and the MRPhenomPv2_NRTidal modal should be the most used model considering the tidal effect (Dietrich, 2017).

The IMRPhenomXPHM model is designed to handle mixed binary systems, including black hole-neutron star binaries. It incorporates precession effects, allowing for a more accurate representation of the dynamics and waveforms of these mixed systems. The inclusion of minor harmonics and precession in the waveform model does not affect evaluation speed. This allows routine parameter estimation for many gravitational wave events without neglecting important features such as subprime harmonics and precession (Pratten, 2021).

We aimed to capture the diversity of astrophysical scenarios and sources that produce GWs by employing these different waveform models. This approach enabled us to explore the entropy variations in GW signals across a wide range of astrophysical contexts.

Entropy estimation. To quantify the entropy of the generated GW signals, we employed the spectral entropy estimation method. Spectral entropy is the Shannon entropy of the data's power spectral density (PSD) (Baron, 2003).

After generating the GW waveforms using the PyCBC library and the selected waveform models, we performed a Fourier transform on the time-domain data to obtain the frequency-domain representation of the signals. This transformation allowed us to analyze the waveforms in terms of their frequency components and power spectra (Khan, 2019).

Using the frequency-domain data, we calculated the PSD of the GW signals. The PSD represents the distribution of power across different frequency components of the waveforms.

Next, we applied the spectral entropy estimation formula to calculate the entropy of the GW signals. The spectral entropy ($H(x, sf)$) is defined as:

$$H(x, sf) = -\sum_{f=0}^{\frac{f}{2}} P(f) \log_2[P(f)] \quad (1)$$

where x is 1D or N-D data, P is the normalized PSD, and sf is the sampling frequency. The formula computes the Shannon entropy for each frequency bin and sums them to obtain the overall spectral entropy of the GW signals.

Results. This section presents the key findings from our analysis, which includes examining the distribution of masses for the detected GW events, assessing the differences and similarities in the waveforms generated by selected models, and calculating the spectral entropy of the GW signals.

We investigated the distribution of masses for the sources of the GW events (Fig. 1). By constructing a histogram, we visualized the distribution and observed that the masses spanned a wide range of values. For binary black hole merger events, there was a peak in the mass distribution ($35.6 M_{\odot}$ and $7.7 M_{\odot}$), indicating a preferred mass configuration for these systems.

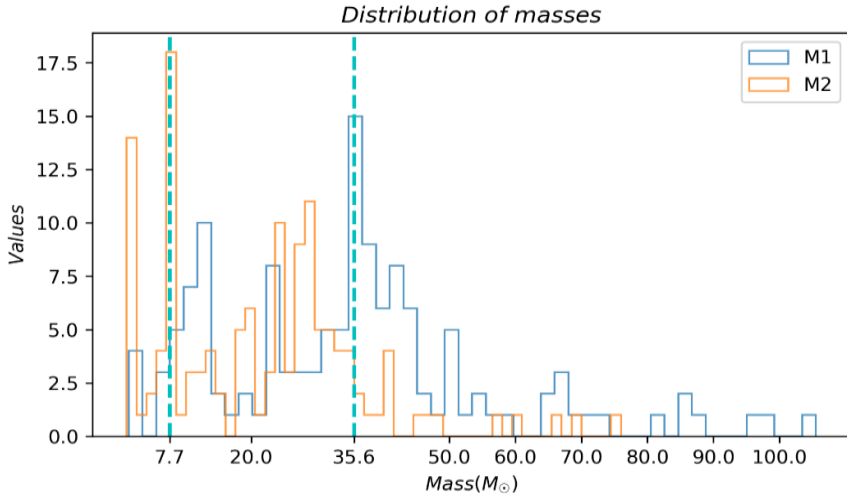


Fig. 1. Distribution of masses of the GW events

Fig. 2 represents waveforms generated by different models. By utilizing the IMRPhenomPv3, IMRPhenomPv2_NRTidal, and IMRPhenomXPHM models, we aimed to capture the diversity of astrophysical scenarios and sources.

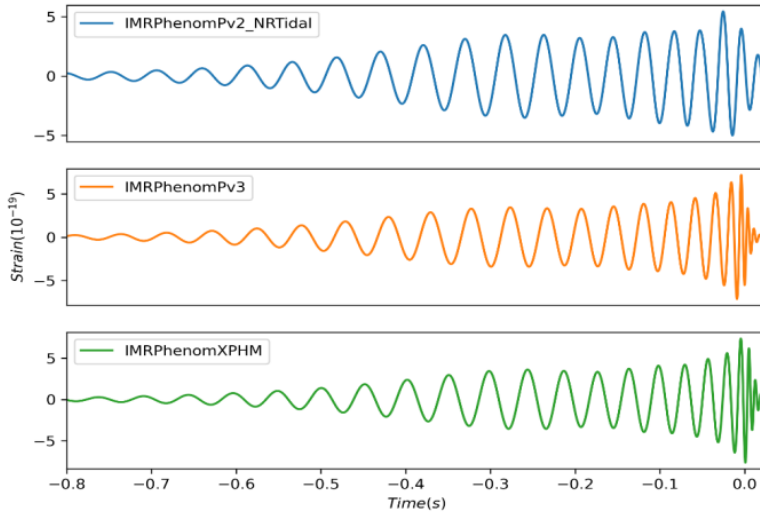


Fig. 2. GW170823 event with different models ($85 M_{\odot}$ and $20 M_{\odot}$)

According to Fig. 3 tested models have revealed distinct patterns in their entropy levels.

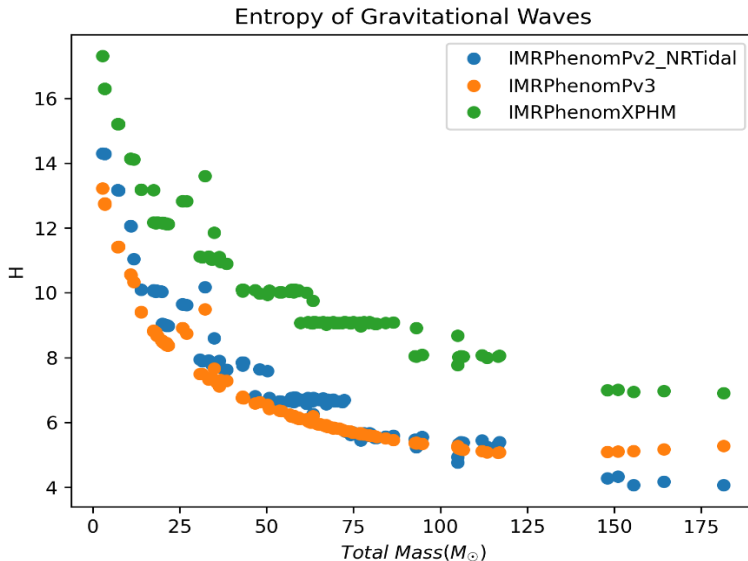


Fig. 3. Distribution of entropy concerning the total mass of the GW sources

IMRPhenomXPHM consistently displayed the highest entropy values among the models investigated, indicating a higher degree of disorder or information content in its GW signals. This result suggests that including precession effects and handling mixed binary systems in the IMRPhenomXPHM model contribute to the increased complexity and unpredictability of the generated waveforms.

Following IMRPhenomXPHM, the IMRPhenomPv2_NRTidal model exhibited the second-highest entropy levels. This finding suggests that the inclusion of tidal effects increases the complexity of the waveform model as it involves additional calculations and numerical simulations to capture the physical properties of the system.

Interestingly, the IMRPhenomPv3 model demonstrated lower entropy values compared to IMRPhenomPv2_NRTidal. This observation may be attributed to the inclusion of additional NRTidal effects in IMRPhenomPv2_NRTidal, leading to more complex or unpredictable behavior of the waveforms from precessing binary black hole systems, despite the IMRPhenomPv3 model using double-spin rotation comparing to single spin in IMRPhenomPv2_NRTidal.

Besides varying entropy in different models, it can be seen that entropy is near exponentially decreases while the total mass of the systems providing those GWs increases. It happens because at lower masses, the spectrum band of the GW signal is wider, and it contains more information.

Conclusion. In summary, this study investigated the relationship between entropy and the mass of gravitational wave sources. The results showed a consistent

correlation, with higher mass sources exhibiting lower entropy values. Additionally, different waveform models demonstrated varying levels of entropy. These findings highlight the complexity of gravitational waveforms generated by binary systems and provide insights into their information content. This study opens avenues for further research on the underlying physics of GWs and their detection and classification methods.

References

- Aasi, J., Abbott, B. P., Abbott, R., Abbott, T., Abernathy, M. R., Ackley, K., ... & DeSalvo, R. (2015). Advanced ligo. Classical and quantum gravity, 32(7), 074001. doi:10.1088/0264-9381/32/7/074001.
- Abbott, B. P., Abbott, R., Abbott, T. D., Abernathy, M. R., Acernese, F., Ackley, K., ... & Chamberlin, S. J. (2016). GW151226: observation of gravitational waves from a 22-solar-mass binary black hole coalescence. *Physical review letters*, 116(24), 241103. doi: 10.1103/PhysRevLett.116.241103
- Abbott, B. P., Abbott, R., Abbott, T., Acernese, F., Ackley, K., Adams, C., ... & Cahillane, C. (2017). GW170817: observation of gravitational waves from a binary neutron star inspiral. *Physical review letters*, 119(16), 161101. doi: 10.1103/PhysRevLett.119.161101
- Abbott, Benjamin P., et al. (2016) Observation of gravitational waves from a binary black hole merger. *Physical review letters* 116.6: 061102. doi:10.1103/PhysRevLett.116.061102
- Abbott, R., et al. (2023) Open data from the third observing run of LIGO, Virgo, KAGRA and GEO. *arXiv preprint arXiv:2302.03676*. doi:https://doi.org/10.48550/arXiv.2302.03676
- Baron Fourier J B J. (2003), The analytical theory of heat. *Courier Corporation*, doi: 10.1017/CBO9780511693205
- Belczynski, Krzysztof, Vassiliki Kalogera, and Tomasz Bulik. (2002) A comprehensive study of binary compact objects as gravitational wave sources: evolutionary channels, rates, and physical properties. *The Astrophysical Journal* 572.1: 407. doi:10.1086/340304
- Biwer, Christopher Michael, et al. (2019) PyCBC Inference: A Python-based parameter estimation toolkit for compact binary coalescence signals. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific* 131.996: 024503. doi:10.1088/1538-3873/aaef0b
- Brustein, Ram, Allan JM Medved, and Kent Yagi. (2019) Lower limit on the entropy of black holes as inferred from gravitational wave observations. *Physical Review D* 100.10: 104009. doi:10.1103/PhysRevD.100.104009
- Christensen, Nelson. (2018) Stochastic gravitational wave backgrounds. *Reports on Progress in Physics* 82.1: 016903. doi:10.1088/1361-6633/aae6b5
- Damour T. (2008) Introductory lectures on the Effective One Body formalism[J]. *International Journal of Modern Physics A*, 23(08): 1130-1148. doi:10.1142/S0217751X08039992
- Dietrich T, Bernuzzi S, (2017), Tichy W. Closed-form tidal approximants for binary neutron star gravitational waveforms constructed from high-resolution numerical relativity simulations[J]. *Physical Review D*, 96(12): 121501. doi:10.1103/PhysRevD.96.121501
- Husa S, Khan S, Hannam M, et al. (2016), Frequency-domain gravitational waves from nonprecessing black-hole binaries. I. New numerical waveforms and anatomy of the signal[J]. *Physical Review D*, 93(4): 044006. doi:10.1103/PhysRevD.93.044007
- Isoyama, Soichiro, Riccardo Sturani, and Hiroyuki Nakano. (2020) Post-Newtonian templates for gravitational waves from compact binary inspirals. *Handbook of Gravitational Wave Astronomy*: 1-49. doi:10.1007/978-981-15-4702-7_31-1
- Khan S, Chatziioannou K, Hannam M, et al. (2019), Phenomenological model for the gravitational-wave signal from precessing binary black holes with two-spin effects. *Physical Review D*, 100(2): 024059. doi: 10.1103/PhysRevD.100.024059
- Khan, Sebastian, et al. (2016) Frequency-domain gravitational waves from nonprecessing black-hole binaries. II. A phenomenological model for the advanced detector era. *Physical Review D* 93.4: 044007. doi:10.1103/PhysRevD.93.044007

Ossokine, Serguei, et al. (2020) Multipolar effective-one-body waveforms for precessing binary black holes: Construction and validation. *Physical Review D* 102.4: 044055. doi:10.1103/PhysRevD.102.044055

Pratten, Geraint, et al. (2021), Computationally efficient models for the dominant and subdominant harmonic modes of precessing binary black holes. *Physical Review D* 103.10: 104056. doi:10.1103/PhysRevD.103.104056

Vedral, Vlatko. (2002) The role of relative entropy in quantum information theory. *Reviews of Modern Physics* 74.1: 197. doi:10.1103/RevModPhys.74.197

Zhanabaev Z., Ussipov N. (2023) Information-entropy method for detecting gravitational wave signals. *Eurasian Physical Technical Journal*. Doi: 10.31489/2023NO2/79-86

CHEMISTRY

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF
KAZAKHSTAN
ISSN 2224-5227
Volume 3. Number 351 (2024), 57–69
<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.297>

UDC 665.62; 544.726

**A.Z. Abilmagzhanov¹, N.S. Ivanov¹, I. E. Adelbayev¹, O.S. Kholkin¹,
A.V. Kolesnikov², 2024.**

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

²D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Russia.
E-mail: a.abilmagzhanov@ifce.kz

DEVELOPMENT OF AN AUTOMATED SYSTEM FOR THE PURIFICATION OF ALKANOLAMINE SOLUTIONS

Abilmagzhanov A.Z. – Candidate of Chemical Sciences, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry. 050010. Almaty, Kazakhstan, E-mail: a.abilmagzhanov@ifce.kz. <https://orcid.org/0000-0003-2931-9640>;

Ivanov N.S. – Candidate of Chemical Sciences, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry. 050010. Almaty, Kazakhstan, E-mail: nikolay.ivs@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-2153-2802>;

Adelbayev I.Y. – Master of chemical sciences, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry. 050010. Almaty, Kazakhstan, E-mail: clerikc88@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-1435-8583>;

Kholkin O.S. – PhD, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry. 050010. Almaty, Kazakhstan, E-mail: g.freeman-17@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-4797-3374>.

Artem Vladimirovich Kolesnikov – Candidate of Technical Sciences, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia, E-mail: kolesnikov.a.v@muctr.ru.

Abstract. The alkanolamine solutions used in natural gas purification processes are inevitably degraded over time. This occurs due to accumulation of reaction products from the reactions with carbon dioxide, hydrogen sulphide, oxygen and other impurities present in the gas streams, as well as from thermal degradation. The degradation of solutions leads to the formation of thermostable compounds that not only reduce absorption efficiency, but also increase corrosive activity. Furthermore, part of the amine turns into a bound state and becomes ballast. The necessity of purification of alkanolamine solutions is becoming more and more urgent since the cost of maintaining efficient operation of gas treatment plants grows, and environmental safety requirements increase. Purification of solutions makes it possible to prolong their service life, reduce the cost of purchasing new reagents and reduce the negative impact on the equipment. In this work the method of anion-exchange technology of purification is used. Unlike vacuum distillation

and electro dialysis, the considered technology does not require significant energy costs for generation and maintenance of vacuum, and heating of solutions, it can be easily integrated into the existing production process without any significant changes in the infrastructure. The described problem is relevant for Kazakhstan oil refineries, two of which use methyldiethanolamine, and one of which uses diethanolamine, and the existing practice of maintaining the operability of the systems is based on periodic replacement of part of the solution with pure amine. The development of automated systems for purification of such solutions makes it possible to significantly improve process control, minimise manual labour, and improve the overall economic efficiency of production.

Keywords: methyldiethanolamine, corrosion, degradation, thermostable compounds, anion exchange resin, purification, automation.

***Acknowledgments.** This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan, grant number AP14869685 “Development of purification technology of alkanolamine solutions from heat-stable salts and bound amine”.*

**А.З. Абиьмагжанов¹, Н.С. Иванов¹, И.Е. Адельбаев¹, О.С. Холкин¹,
А.В. Колесников²**

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

²Д.И. Менделеев атындағы Ресей химия-технологиялық университеті, Ресей.
E-mail: a.abilmagzhanov@ifce.kz

АЛКАНОЛАМИН ЕРІТІНДІЛЕРДІ ТАЗАЛАУДЫҢ АВТОМАТТАНДЫРЫЛҒАН ЖҮЙЕСІН ӨЗІРЛЕУ

Абиьмагжанов А.З. – химия ғылымдарының кандидаты, Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты. 050010. Алматы, Қазақстан, E-mail: a.abilmagzhanov@ifce.kz. <https://orcid.org/0000-0003-2931-9640>;

Иванов Н.С. – химия ғылымдарының кандидаты, Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты. 050010. Алматы, Қазақстан, E-mail: nikolay.ivs@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-2153-2802>;

Адельбаев И.Е. – металлургиялық технологиясы және техника магистрі, Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты. 050010. Алматы, Қазақстан, E-mail: clerikc88@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-1435-8583>;

Холкин О.С. – Ph.D, Д.В. Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты. 050010. Алматы, Қазақстан, E-mail: g.freeman-17@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-4797-3374>.

Колесников Артем Владимирович - техника ғылымдарының кандидаты, Д. И. Менделеев атындағы Ресей химия-технологиялық университеті, Мәскеу, Ресей, E-mail: kolesnikov.a.v@muctr.ru

Аннотация. Уақыт өте келе табиғи газды тазарту процестерінде қолданылатын алканоламин ерітінділері сөзсіз деградацияға ұшырайды. Бұл газ ағындарында болатын көмірқышқыл газы, күкіртті сутегі, оттегі және басқа қоспалармен реакция өнімдерінің жинақталуына, сондай-ақ термиялық деструкцияға байланысты болады. Ерітінділердің деградациясының нәтижесінде термотұрақты қосылыстар түзіледі, олар сіңіру тиімділігін төмен-

детіп қана қоймай, сонымен қатар коррозия белсенділігін арттырады. Бұдан бөлек, аминнің бір бөлігі байланысқан күйге өтіп, балласт ретінде әрекет етеді. Алканоламин ерітінділерін тазарту қажеттілігі газ тазарту қондырғыларының тиімді жұмысын қамтамасыз ету шығындарының өсуіне және экологиялық қауіпсіздік талаптарының артуына байланысты өзекті болып келеді. Тазалау шешімдері олардың қызмет ету мерзімін ұзартуға, жаңа реагенттерді сатып алу құнын азайтуға және жабдыққа жағымсыз әсерді азайтуға мүмкіндік береді. Бұл жұмыста анион алмасу тазарту технологиясының әдісі қолданылды. Вакуумдық дистилляция мен электролизден айырмашылығы, қарастырылатын технология вакуумды және ерітінділерінің жылуын жасап, қолдау үшін айтарлықтай энергия шығынын қажет етпейді, және де инфрақұрылымдағы елеулі өзгерістерді қажет етпестен қолданыстағы өндіріс процесіне оңай біріктірілуі мүмкін. Сипатталған мәселе қазақстандық мұнай өңдеу зауыттары үшін өзекті болып табылады, олардың екеуі метилдиэтаноламинді, ал біреуі диэтаноламинді пайдаланады, және жүйенің функционалдығын сақтаудың қазіргі тәжірибесі ерітіндінің бір бөлігін таза аминмен мерзімді түрде ауыстыруға негізделген. Мұндай ерітінділерді тазалауға арналған автоматтандырылған жүйелерді дамыту процесі басқаруды жақсартуға, қол еңбегін азайтуға және өндірістің жалпы экономикалық тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: метилдиэтаноламин, коррозия, деградация, термотұрақты қосылыстар, анион алмастырғыш шайыр, тазалау, автоматтандыру.

**А.З. Абиьмагжанов¹, Н.С. Иванов¹, И.Е. Адельбаев¹, О.С. Холкин¹,
А.В. Колесников²**

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

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Россия.

E-mail: a.abilmagzhanov@ifce.kz

РАЗРАБОТКА АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ АЛКАНОЛАМИНОВ

Абиьмагжанов А.З. – кандидат химических наук, Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского. 050010. Алматы, Казахстан, E-mail: a.abilmagzhanov@ifce.kz. <https://orcid.org/0000-0003-2931-9640>;

Иванов Николай Сергеевич – кандидат химических наук, Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского. 050010. Алматы, Казахстан, E-mail: nikolay.ivs@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-2153-2802>;

Адельбаев Искандер Ерсаянович – магистр техники и технологии металлургии, Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского. 050010. Алматы, Казахстан, E-mail: clerikc88@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-1435-8583>;

Холкин Олег Сергеевич – Ph.D, Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского. 050010. Алматы, Казахстан, E-mail: g.freeman-17@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-4797-3374>.

Колесников Артем Владимирович – кандидат технических наук, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия, E-mail: kolesnikov.a.v@muctr.ru.

Аннотация. Со временем растворы алканоламинов, используемые в процессах очистки природного газа, неизбежно подвергаются деградации.

Это происходит из-за накопления продуктов реакции с углекислым газом, сероводородом, кислородом и другими примесями, присутствующими в газовых потоках, а также в результате термической деградации. В результате деградации растворов образуются термостабильные соединения, которые не только снижают эффективность абсорбции, но и увеличивают коррозионную активность. Кроме того, часть амина переходит в связанное состояние и является балластом.

Необходимость очистки растворов алканоламинов становится все более актуальной по мере роста затрат на поддержание эффективной работы газоочистных установок и увеличения требований к экологической безопасности. Очистка растворов позволяет продлить срок их службы, снизить затраты на закупку новых реагентов и уменьшить негативное воздействие на оборудование.

В данной работе использован метод анионообменной технологии очистки. В отличие от вакуумной дистилляции и электродиализа, рассмотренная технология не требует значительных энергозатрат для создания и поддержания вакуума и нагрева растворов, легко интегрируется в существующий производственный процесс без необходимости значительных изменений в инфраструктуре. Описанная проблема актуальна для казахстанских нефтеперерабатывающих заводов, на двух из которых используется метилдиэтаноламин, а на одном – диэтаноламин и существующая практика поддержания работоспособности систем основана на периодической замене части раствора чистым амином. Разработка автоматизированных систем очистки таких растворов позволяет значительно улучшить управление процессом, минимизировать ручной труд и повысить общую экономическую эффективность производства.

Ключевые слова: метилдиэтаноламин, коррозия, деградация, термостабильные соединения, анионообменная смола, очистка, автоматизация.

Introduction

Solutions of alkanolamines such as monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), methyldiethanolamine (MDEA) and others have found wide application in various industries. Their main purpose is purification of gases (Pal et al., 2015: 8; Dalei et al., 2020: 11), including gases, generated during waste incineration (Aouini et al., 2014: 14), from acidic components (hydrogen sulphide, carbon dioxide). Such purification provides environmental protection and protection of equipment from hazardous influence.

Alkanolamine solutions are widely used at oil refineries in Kazakhstan to purify gases from acidic components. The principle of operation is based on the ability of amines to bind acidic gases in the absorber and then to release them in the desorber (Kheirnik et al., 2018: 8). Despite the high efficiency of monoethanolamine (MEA), some plants favour diethanolamine (DEA) or methyldiethanolamine (MDEA) because of their better thermal stability (de Ávila et al., 2015: 6; Bonenfant et al., 2007: 4).

Thermal (Mahmud et al., 2018: 7; Closmann et al., 2011: 6; Davis et al., 2009: 7) and oxidative (Fredriksen et al., 2013: 8; Lee et al., 2013: 6; Chi et al., 2002: 9; Goff et al., 2004: 9; Lawal et al., 2005: 13) degradation of alkanolamines, as well as formation of thermostable compounds (TSC) lead to a decrease in the efficiency of gas purification processes. In addition, the amine decomposition products cause corrosion of equipment due to the formation of soluble complexes with iron, which represents the basis of all structural steels. Some impurities accumulated in amine solutions have surfactant properties and promote intensive foaming (Alhseinat et al., 2015: 7; Chen et al., 2011: 6). The generated foam can cause various problems in the technological process, such as amine entrainment and equipment instability. Foam suppressants are used to control foam, but their use can change the properties of the amine solution (Edalatpour et al., 2022: 8).

The mentioned negative phenomena will decrease the overall efficiency of gas purification plants due to decrease of working concentration as a result of degradation by various mechanisms, binding of amine into protonated form and carrying away together with foam. At the facilities where there are no amine solution purification units, in order to reduce the concentration of impurities, it is practiced to drain part of the contaminated solution and replace it with freshly prepared solution during repair shutdowns (Fürhacker et al., 2003: 6; Chen et al., 2020: 10). This approach does not correspond to the principles of lean production and constantly requires substantial expenses. Kazakhstan's oil refineries are forced to purchase alkanolamines abroad due to a lack of its production.

Ion-exchange method of amine solutions purification has been successfully implemented by a number of western companies for the last 20-25 years. In the CIS countries there are no developments in this area, the reason for this may be the lack of necessary and substantial funding, the complexity of licensing and the lack of test sites. Today the most well-known companies distributing this technology are MPR Services, Inc (USA) with HSSX® technology (Ion Exchange Heat Stable Salt Removal Process) and Eco-Tec, Inc (Canada) with AmiPur™ technology.

HSSX technology uses a unique patented Versalt® resin in the process of purification of amine solutions from thermostable compounds, which has the ability to remove anions from amine solutions. The resin is heat resistant, withstanding the temperature of the working solution up to 55-60 °C. Service life of the resin is 1 year, guaranteed by the company. The resin is regenerated by alkali and retains its properties.

AmiPur™ technology utilises the highly efficient Recoflo© ion exchange process based on a strong-base monodisperse gel anionite. Monodisperse resin is used for amine purification from TSC, which, unlike ordinary sieve macroporous polydisperse resin, has high osmotic stability of ionite grains, higher working ion exchange capacity in a dense layer of ionite, increased surface area of interfacial contact and fast kinetics of ion exchange, higher rate and completeness of regeneration of small ionite grains with significantly lower consumption of regenerant.

In general, both described technologies are using the same principles and based on the process of ion exchange of anions present in the solution with the hydroxide ion of the resin. As a result of this exchange, the bound amine must also be regenerated by reaction of the protonated form of the amine with the hydroxide ion to form water and free amine. In total, such purification should give not only the removal of weak acid anions, but also should return the bound amine back to the system, since it acts like a ballast and does not participate in the purification of acid gases.

The aim of the present work is to develop an automated system and algorithms of its operation for purification of alkanolamine solutions, as well as to develop a system, providing continuous monitoring and quality control of solutions for further industrial integration.

Materials and methods

Laboratory tests for the selection of anion-exchange resin were carried out on a system, consisting of a peristaltic pump, an ion-exchange column and tanks with initial and purified MDEA solution. The concentration of bound amine (BA) was used as an analytical signal.

Dynamic exchange capacity (DEC) and full dynamic exchange capacity (FDEC) were used as a measure of resin performance. At this stage, these characteristics were investigated for Lewatit A365, Purolite A500 and Tokem-840 resins. All resins are strongly basic, the first two are macroporous, and Tokem-840 is gel type. In the first step, the performance of the resins was evaluated against anions of organic and mineral nature: chloride, sulphate, formate and acetate. The choice was dictated by the fact that the mentioned anions are typical components of TSC anions in alkanolamine solutions at oil plants. Chloride comes in with the water used to prepare the solutions. Sulfate is formed by oxidation of hydrogen sulfide. Acetate and formate are degradation products of amines. Solutions of the corresponding acids with hydrogen ion concentration $\sim 0.25\text{-}0.27$ mol/L were taken for the tests. The concentration of hydrogen ions after slippage, determined by acid-base titration was used as an analytical signal.

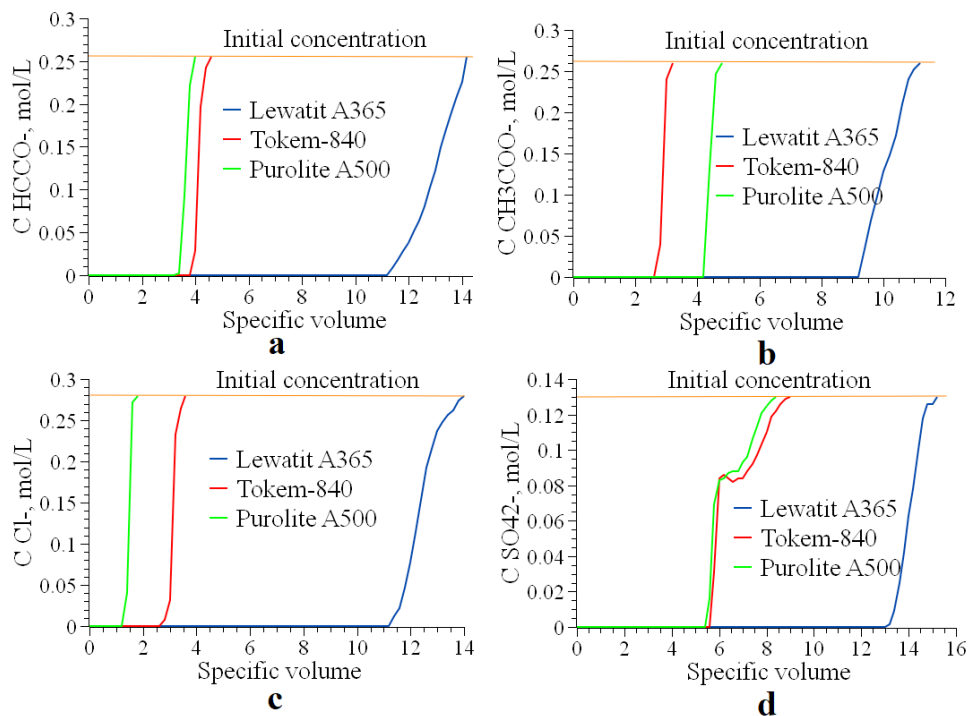
The model solution of MDEA with impurities contained 20% MDEA, 0.075 mol/L formic acid, 0.075 mol/L acetic acid, 0.0375 mol/L hydrochloric acid, and 0.01875 mol/L sulfuric acid. The concentration of bound amine was 2.58%.

Bound amine concentration and the concentration of TSC were determined by conductometric titration method. For the determination of bound amine, a 4 g sample was taken with an accuracy of 0.0001 g and titrated with 0.1N sodium hydroxide solution. Free amine and TSC concentrations were determined by titration of 0.5 g sample with 0.1N hydrochloric acid solution.

Results and discussion

The main issue of efficiency of ion exchange technology for purification of alkanolamine solutions is resin selection, since resins with similar characteristics can give very different results. Figure 1 shows the saturation curves under dynamic conditions of the resins for each anion. Based on the sorption curves, the DEC

and FDEC values in the Lewatit-Purolite-Tokem resins series were calculated for chloride ion 3024, 3302 - 270, 367 - 725, 841 g×eq/m³. For formate ion 2856, 3327 - 816, 903 - 969, 1029 g×eq/m³. For sulphate ion 1690, 1812 - 728, 839 - 702, 806 g×eq/m³. For acetate ion 2392, 2912 - 624, 672 - 1092, 1120 g×eq/m³.



a - formate ion; b - acetate ion; c - chloride ion; d - sulphate ion;

Figure 1. Sorption output curves

Although in our conducted tests the best results were obtained with Lewatit A365 resin for all anions, a hydrogen ion slippage is observed on the model MDEA solution from the first batch. This resin is not suitable for use in alkaline environments. On Purolite A500 resin, slippage occurred on sample 10, while the first two samples containing no amine. The total volume of purified solution was 160 mL with an MDEA content of 16.69%. On Tokem-840 resin, slippage occurred on the 21st sample. The total volume of the purified solution was 380 ml with an MDEA content of 19.12%. Thus, the best results of the tested resins were shown by Tokem-840 resin, the efficiency of the resin was 3.8 volumes per one volume of resin. Tests with MDEA solution from the plant with 24.42% free amine, 1.21% bound amine and 1.79% TSC showed that one volume of Tokem-840 resin was able to purify 8 volumes of solution. The concentration of bound amine in sample 9 was 0.32% with a further increase to the initial value in sample 15.

To carry out scale-up tests on purification of 1 m³ of MDEA solution, a unit was assembled on the basis of a 40 ft container. The power supply is external, single-phase with capacity of 3 KW/hour. The reverse osmosis unit requires a tap or industrial water supply with capacity of 2 m³/hour. To drain the concentrate after reverse osmosis process and the neutralised effluent after pilot plant operation, access to a sewer is required. The plant is suitable for purification of solutions of alkanolamines: MEA, DEA, MDEA and other alkanolamines. Table 1 shows the list of equipment of the pilot plant.

Table 1 – Construction of the pilot plant

Label	Item name	Label	Item name
CV-1	Control valve 1	pH-1	pH sensor 1
SOV-1	Shut-off valve 1	P-3	Pump 3
SV-1	Solenoid valve 1	SOV-2	Shut-off valve 2
P-1	Pump 1	DP-2	Drain pump 2
CS-1	Conductivity sensor 1	EP-1	Electrical panel 1
DP-1	Drain pump 1	ROS-1	Reverse osmosis system 1
IEC-1	Ion exchange column 1	CP-1	Control panel 1
CV-2	Control valve 2	DB-1	Distribution board 1, Автоматическое управление узлами установки на базе процессора PLC Simatic S7-1200
FM-1	Flow meter 1	E-1	Amine tank
P-2	Pump 2	E-2	Caustic tank
CV-2	Solenoid valve 2	E-3	Purified water tank
CV-3	Solenoid valve 3	E-4	Drainage tank
CV-3	Control valve 3	E-5	Technical water tank
F-1	Filter 1	SOF-1	Shut-off fittings

The plant operation consists of 5 operations, the algorithm of which is given below.

Operation 1. Preparation of purified water for washing the column, and preparation of sodium hydroxide solution. To start the reverse osmosis (RO) unit, ensure that the E-5 tank is filled with tap or industrial water. Route the drain of the concentrate to the sewer. Switch the unmarked shut-off valves in the direction from ROS-1 to vessel E-3 to the open position. Switch the automatic switches in EP-1 to the operating position. Turn on power to the P-4 pump supplying water from the E-5 tank to the RO unit. Switch on power to ROS -1. As the E-3 tank fills to the required level, switch off the water pump and ROS -1 power supply or switch the purified water flow to the E-2 tank by switching the corresponding valves in the pipeline.

Operation 2. Preparation of regenerating solution of sodium hydroxide. For convenience of operators, alkali solution with mass concentration of 3% is prepared by pouring water into the tank E-2 up to the mark 833 liters and then adding 25 kg of sodium hydroxide. Transfer of alkali should be done in portions to avoid strong heating of the solution, with using manual or automated stirring. The solution should be prepared immediately before the start of the test to prevent the solution

from absorbing carbon dioxide from atmospheric air. Preparation should be carried out using personal protective equipment: goggles, gloves, respirator, protective clothing and footwear.

Operation 3. Cleaning of alkanolamine solution. Before starting the operation, switch the automats in DB-1 to the operating state. Wait for system initialization displayed on the CP-1 control panel. Check the set parameters of CV-1 valve opening and conductivity value to complete the operation. On the CP-1 panel, start operation 3 by pressing the corresponding button. After start-up, the SOV-1 valve should open and after a pause of 10 s, the amine pump P-1 should switch on. After the IEC-1 column is filled with amine solution, it will be drain back to the tank E-1. As the resin saturates, the conductivity value, recorded by the conductometric sensor CS-1 and displayed on CP-1, will increase. When the set value is reached, the amine flow into the column will be stopped. Pump P-1 will shut off and valve SOV-1 will close. After a pause, valve SV-1 will be opened and pump DP-1 will be switched on, after that amine from the column will be pumped to the tank E-1. When pumping is completed, the SV-1 valve will close and the DP-1 pump will switch off.

Operation 4. Resin regeneration. The operation is started automatically, the valve CV-2 must be opened to the set value. Valve SV-2 is opened and pump P-2 starts taking the alkali supply from tank E-2. The alkali is drained into the tank E-4, the operation continues until the set volume of alkali is passed through the column, the volume is recorded by the flowmeter FM-1. After that the pump P-2 is automatically switched off and the valve SV-2 is closed. The next stage is alkali draining from the column, for this purpose SV-3 valve is opened and DP-1 pump is started, the alkali is drained into the tank E-4. After the specified time the SV-3 valve is closed and the DP-1 pump is switched off. As the E-4 tank is filled it is necessary to neutralise the solution with acid to neutral reaction after which the salt solution can be flushed to the sewer by starting the DP-2 pump.

Operation 5. Washing the resin from alkali. To start the operation, valve SOV-2 is opened; valve CV-3 must be opened to the set value. Pump P-3 is started, water supply goes from tank E-3, the end of washing is controlled by pH-meter, when the set value is reached, valve CV-3 is closed, pump P-3 is switched off. Water is drained the same way as alkali was drained from the column. Upon completion of the operation, the automatics will start a new cycle from Operation 1. Figure 2 shows the scheme of the plant.

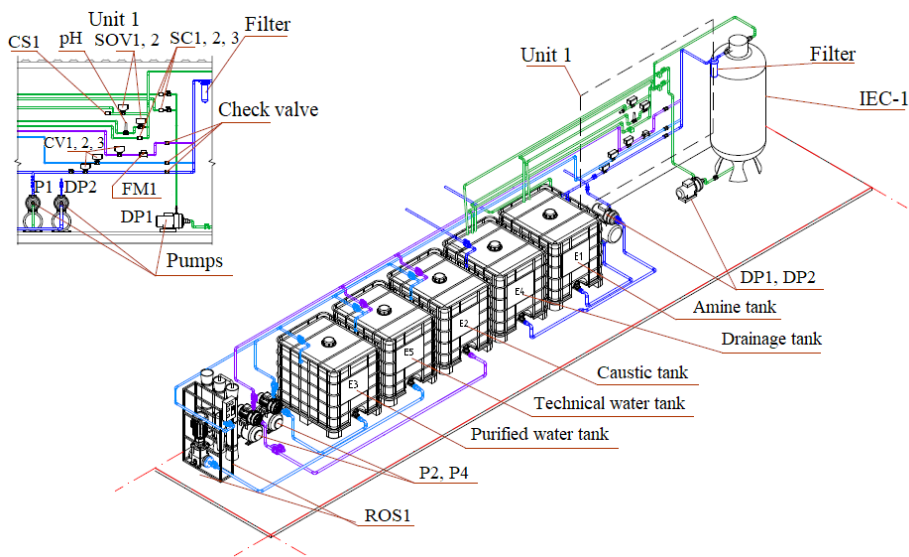


Figure 2. Pilot plant

The purification of 1 m³ of solution was performed online to simulate plant conditions when the purified amine returns to the original tank. This approach is more time consuming, but allows purification without stopping the process (on the plant) since there is no reduction in the volume of amine in the system. The resin volume is 200 litres, the solution feed rate is 200 litres per hour, and a sample of the solution was taken every hour to determine the degree of purification. Table 2 shows the dependence of the bound amine concentration on the sample number.

Table 2 – Solution composition depending on purifying time

№	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C BA, %	1,21	1,2	1,15	1,04	0,63	0,58	0,46	0,38	0,24	0,18	0,15	0,12

Since the process conditions at the production site are practically constant, the composition of the generated harmful substances also remains unchanged. For operative control of contamination it is optimal to use conductivity measurement method. The Figure 3 shows a graph of direct relationship between the electrical conductivity of MDEA solution and the degree of its contamination at different temperatures. Thus, knowing the current parameters of the solution, it is possible to determine in real time the need for purification or replacement of the amine, allowing to optimize the technological process. Equations for these dependencies were derived from the experimental data. Since the amine contamination may be more significant than the investigated sample, extrapolation, based on the equations, will provide data on specific conductivity at values outside the investigated range.

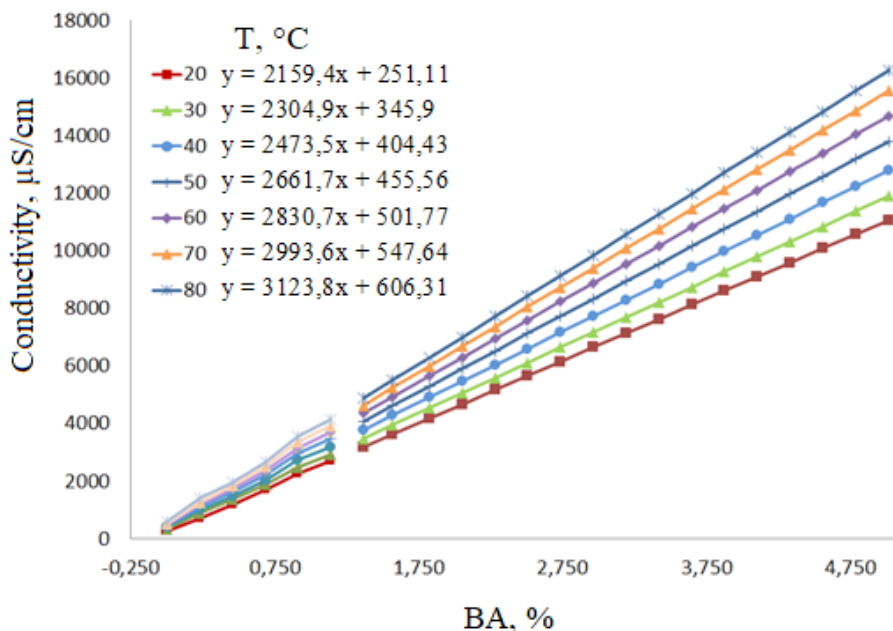


Figure 3. Dependence of electrical conductivity on the content of bound amine at different temperatures

Conclusions

The research presented in this paper demonstrates the potential and efficiency of anion exchange technology for the purification of alkanolamine solutions. By effectively removing thermostable salts and other impurities, this process significantly extends the service life of amine solutions, minimises corrosion processes and improves the overall efficiency of gas treatment plants.

Selection and testing of various anion exchange resins showed that Tokem-840 resin demonstrates the best performance in terms of dynamic exchange capacity and selectivity for the target anions in MDEA solutions. The developed automated solution purification system allows a continuous operation, can be easily integrated into the existing technological process, and minimises manual labour.

It is possible to estimate the potential economic benefit from the introduction of the proposed technology on the example of one of the Kazakhstan's oil plants with the volume of the system is 860 m³. The existing practice is based on replacement of 30% solution with fresh solution, i.e. 258 m³ of solution needs to be replaced. At a concentration of 24%, 62 tonnes of pure MDEA will be required (density of MDEA is 1.04 g/cm³, for simplicity of calculations density of 1 g/cm³ is taken), which at its cost of 1,003,800 tenge per 1 tonne will amount to 62,235,600 tenge. The only purchased reagent required for purification of such volume of solution is sodium hydroxide, approximately 10 tonnes of which is required; at a cost of 210,320 tenge

per 1 tonne, the total cost will be 2,103,200 tenge. One-time costs of resin purchase will be 2,337,302 tenge at the price for 1 m³ and 35,059,530 tenge for 15 m³. Costs for resin are significant, but it will work in the once-a-year-operation-mode for many years. At the same time, replacement of 30% of the solution only lowers the concentration of impurities, but does not remove them completely.

References

Pal P., AbuKashabeh A., Al-Asheh S., Banat F. (2015) Role of aqueous methyldiethanolamine (MDEA) as solvent in natural gas sweetening unit and process contaminants with probable reaction pathway, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 24:124-131. DOI: 10.1016/j.jngse.2015.03.007 (in Eng.).

Dalei N.N., Joshi J.M. (2020) Estimating technical efficiency of petroleum refineries using DEA and tobit model: An India perspective, *Comput. Chem. Eng.*, 142:107047. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2020.107047 (in Eng.).

Aouini I., Ledoux A., Estel L., Mary S. (2014) Pilot Plant Studies for CO₂ Capture from Waste Incinerator Flue Gas Using MEA Based Solvent, *Oil Gas Sci. Technol.*, 69:1091-1104. DOI: 10.2516/ogst/2013205 (in Eng.).

Kheiriniq M., Rahmanian N., Farsi M., Garmsiri M. (2018) Revamping of an acid gas absorption unit: An industrial case study, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 55:534-541. DOI: 10.1016/j.jngse.2018.05.016 (in Eng.).

de Ávila S.G., Logli M.A., Matos J.R. (2015) Kinetic study of the thermal decomposition of monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), triethanolamine (TEA) and methyldiethanolamine (MDEA), *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 42:666-671. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.10.001 (in Eng.).

Bonenfant D., Mimeault M., Hausler R. (2007) Estimation of the CO₂ Absorption Capacities in Aqueous 2-(2-Aminoethylamino)ethanol and Its Blends with MDEA and TEA in the Presence of SO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46:8968-8971. DOI: 10.1021/ie070778u (in Eng.).

Mahmud N., Benamor A., Soliman A., Nasser M.S. (2018) Thermal degradation of aqueous amine/amino acid solutions in the presence and absence of CO₂, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 423:012154. DOI: 10.1088/1757-899X/423/1/012154 (in Eng.).

Closmann F., Rochelle G.T. (2011) Degradation of aqueous methyldiethanolamine by temperature and oxygen cycling, *Energy Procedia*, 4:23-28. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.01.018 (in Eng.).

Davis J., Rochelle G. (2009) Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions, *Energy Procedia*, 1:327-333. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.045 (in Eng.).

Fredriksen S.B., Jens K-J. (2013) Oxidative Degradation of Aqueous Amine Solutions of MEA, AMP, MDEA, Pz: A Review, *Energy Procedia*, 37:1770-1777. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.053 (in Eng.).

Lee I-Y., Kwak N-S., Lee J-H., Jang K.-R., Shim J.-G. (2013) Oxidative Degradation of Alkanolamines with Inhibitors in CO₂ Capture Process, *Energy Procedia*, 37:1830-1835. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.061 (in Eng.).

Chi S., Rochelle G.T. (2002) Oxidative Degradation of Monoethanolamine, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41:4178-4186. DOI: 10.1021/ie010697c (in Eng.).

Goff G.S., Rochelle G.T. (2004) Monoethanolamine Degradation: O₂ Mass Transfer Effects under CO₂ Capture Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43:6400-6408. DOI: 10.1021/ie0400245 (in Eng.).

Lawal O., Bello A., Idem R. (2005) The Role of Methyl Diethanolamine (MDEA) in Preventing the Oxidative Degradation of CO₂ Loaded and Concentrated Aqueous Monoethanolamine (MEA)-MDEA Blends during CO₂ Absorption from Flue Gases, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44:1874-1896. DOI: 10.1021/ie049261y (in Eng.).

Alhseinat E., Pal P., Ganesan A., Banat F. (2015) Effect of MDEA degradation products on foaming behavior and physical properties of aqueous MDEA solutions, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 37:280-286. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.03.036 (in Eng.).

Chen X., Freeman S.A., Rochelle G.T. (2011) Foaming of aqueous piperazine and

monoethanolamine for CO₂ capture, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 5:381-386. DOI: 10.1016/j.ijggc.2010.09.006 (in Eng.).

Edalatpour A., Abbasi M., Riahi S., Sabet N.S.M., Tavakoli O. (2022) Investigation of foaming tendency of aqueous mixture of MDEA+IPAE for carbon dioxide absorption, *J. CO₂ Util.*, 62:102079. DOI: 10.1016/j.jcou.2022.102079 (in Eng.).

Fürhacker M., Pressl A., Allabashi R. (2003) Aerobic biodegradability of methyldiethanolamine (MDEA) used in natural gas sweetening plants in batch tests and continuous flow experiments, *Chemosphere*, 52:1743-1748. DOI: 10.1016/S0045-6535(03)00371-0 (in Eng.).

Chen F., Chi Y., Zhang M., Liu Z., Fei X., Yang K., Fu C. (2020) Removal of heat stable salts from N-methyldiethanolamine wastewater by anion exchange resin coupled three-compartment electro dialysis, *Sep. Purif. Technol.*, 242:116777. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116777 (in Eng.).

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

ISSN 2224-5227

Volume 3. Number 351 (2024), 70–82

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.298>

ӨОЖ (удк) 661.846:66.082

ҒТАХР (МРНТИ) 61.29.39

© **A. Auyeshov¹, K. Arynov², A. Dikanbayeva^{1*}, A. Tasboltayeva¹**, 2024

¹Mukhtar Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan;

²Institute of Innovative Research and Technology, Almaty, Kazakhstan.

E - mail: dikanbaeva86@mail.ru

INTERACTION OF SERPENTINITE FROM THE ZHITIKARA DEPOSIT WITH STOICHIOMETRIC AMOUNT OF SULFURIC ACID

A. Auyeshov – Mukhtar Auezov South Kazakhstan University, Head of the SRL “Applied Chemistry” Shymkent, Kazakhstan, E-mail: centersapa@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3504-9117>;

K. Arynov – Senior researcher at the Institute of Innovative Research and Technology, Almaty, Kazakhstan, E-mail: i_technology@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1440-8248>;

A. Dikanbayeva – Mukhtar Auezov South Kazakhstan University, employee of the SRL “Applied Chemistry” Shymkent, Kazakhstan,

E-mail: dikanbaeva86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9859-5545>;

A. Tasboltayeva – Mukhtar Auezov South Kazakhstan University, «SBM» TRLEP specialist senior level employee, Shymkent, Kazakhstan, E-mail: Akmarzhan_87@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0009-9011-1313>

Abstract. The interaction of a representative of the serpentine group of minerals, chrysotile and sulfuric acid, has been studied. Using the results of chemical and X-ray phase analyses of the products of the interaction of chrysotile asbestos (grades A-4-20) with H₂SO₄ solutions containing from 0.1 to 1.0 HC H₂SO₄, calculated relative to the molar content of magnesium in chrysotile, it is shown that the degree of transition of magnesium ions into solution depends on the amorphous silicate layers formed on the surface of fibers arising in during the dissolution of chrysotile asbestos in acid. The yield of the maximum amount of Mg²⁺ passing into solution does not exceed 70% with a ratio of the amount of acid (CHA H₂SO₄) and the amount of magnesium in chrysotile asbestos (1:1).

Keywords: chrysotile, sulfuric acid, stoichiometric required amount, magnesium, silicon.

© А. Ауешов¹, К. Арынов², А. Диканбаева^{1*}, А. Тасболтаева¹ 2024.

¹Мұхтар Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті,

Шымкент, Қазақстан;

²Инновациялық зерттеулер және технология институты, Алматы, Қазақстан.

E - mail: dikanbaeva86@mail.ru

«ЖІТІҚАРА» КЕНОРНЫНЫҢ СЕРПЕНТИНИТІНІҢ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ СТЕХИОМЕТРИЯЛЫҚ МӨЛШЕРІМЕН ӘРЕКЕТТЕСУІ

Ауешов А.П. – Мұхтар Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, «Қолданбалы химия» ҒЗЗ меңгерушісі, Шымкент, Қазақстан, E-mail: centersapa@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3504-9117>;

Арынов К.Т. - Инновациялық зерттеулер және технология институты бас ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан, E-mail: i_technology@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1440-8248>;

Диканбаева А.К. – Мұхтар Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, «Қолданбалы химия» ҒЗЗ қызметкері, Шымкент, Қазақстан, E-mail: dikanbaeva86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9859-5545>;

Тасболтаева А.М. – Мұхтар Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, «КБМ» ИБСАЗ жоғары білікті маман, Шымкент, Қазақстан, E-mail: Akmarzhan_87@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0009-9011-1313>.

Аннотация. Серпентинит минералдар тобының өкілі – хризотил мен күкірт қышқылының арасындағы өзара әрекеттесулері зерттелді. Хризотил құрамындағы магнийдің мөлшеріне (моль) қатысты есептелген күкірт қышқылының стехиометриялық қажетті мөлшері (СҚМ H_2SO_4) бар, (0,1-1,0) СҚМ H_2SO_4 аралығындағы ерітінділермен хризотил-асбестің (ХА) (А-4-20 маркалы) арасында жүретін өзара әрекеттесулер, реакциялар өнімдерін химиялық және рентгенофазалық талдаулардың нәтижелерін қолданумен талқыланды. Алынған мәліметтер бойынша, өңдеуге алынған күкірт қышқылының СҚМ (0,1-0,3) аралығында ерітіндіге өтетін Mg^{2+} мөлшері қышқыл концентрациясының мөлшеріне пропорционал, (0,4-1,0) аралығында пропорционал тәуелдік сақталмайтындығы анықталды. Күкірт қышқылының СҚМ (0,1-0,3) аралығындағы Mg^{2+} мөлшерінің алынған қышқыл мөлшеріне қатысты эквивалентті түрде ерітіндіге өтуі хризотил құрылымындағы бруситтің қабаттағы магний мөлшерінің (1/3 бөлігімен) еруімен түсіндірілді. Хризотил-асбест және күкірт қышқылы арасында жүретін стехиометриялық мөлшерлік әрекеттесуінің зерттеу нәтижелері магнийдің ерітіндіге өту дәрежесінің еру үрдісі барысында, талшық бет қабаттарында пайда болатын поликремний қышқылдарының бірігуінен туындайтын аморфты қабаттардың түзілуіне байланысты болатындығы ерімейтін қалдықтарды рентгенофазалық зерттеулермен көрсетілді. Алынатын қышқыл мөлшері (СҚМ H_2SO_4) мен хризотил-асбест құрамында магний мөлшерінің қатынасы (1:1) болғанда, ерітіндіге өтетін Mg^{2+} -дің максималды мөлшерінің шығымы 70%-дан аспайды.

Түйін сөздер: хризотил, күкірт қышқылы, стехиометриялық қажетті мөлшер, магний, кремний.

© А. Ауешов¹, К. Арынов², А. Диканбаева^{1*}, А. Тасболтаева¹

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

²Институт инновационных исследований и технологии, Алматы, Казахстан.
E - mail: dikanbaeva86@mail.ru

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕРПЕНТИНИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЖИТИКАРА» СО СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ КОЛИЧЕСТВОМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Ауешов А.П. – Южно-Казахстанский университет им. Мухтара Ауэзова, заведующий НИЛ «Прикладная химия», Шымкент, Казахстан, E-mail: centersapa@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3504-9117>;

Арынов К.Т. – Старший научный сотрудник института инновационных исследований и технологии, Алматы, Казахстан

E-mail: i_technology@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1440-8248>;

Диканбаева А.К. – Южно-Казахстанский университет им. Мухтара Ауэзова, сотрудник НИЛ «Прикладная химия», Шымкент, Казахстан, E-mail: dikanbaeva86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9859-5545>;

Тасболтаева А.М. – Южно-Казахстанский университет им. Мухтара Ауэзова, «КБМ» ИРЛИП специалист ВУК, Шымкент, Казахстан, E-mail: Akmarzhan_87@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0009-9011-1313>.

Аннотация. Исследовано взаимодействие представителя группы минералов серпентина – хризотила и серной кислоты. С применением результатов химического и рентгенофазового анализов продуктов взаимодействия хризотил-асбеста (марки А-4-20) с растворами H_2SO_4 , содержащими от 0,1 до 1,0 СНК H_2SO_4 , рассчитанных относительно мольного содержания магния в хризотиле показано, что степень перехода ионов магния в раствор зависит от образующихся аморфных силикатных слоев на поверхности волокон, возникающих в ходе растворения хризотил-асбеста в кислоте. По результатам исследования выявлено, что пропорциональность извлеченного количества Mg^{2+} в раствор при использовании концентрации серной кислоты (0,1–0,3) СНК связана с растворением бруситового слоя структурного сагроения кристаллической решетки хризотила, где находятся 1/3 часть магния от общего его содержания в минерале. Выход максимального количества Mg^{2+} , переходящего в раствор, не превышает 70% при соотношении количества кислоты (СНК H_2SO_4) и количества магния в хризотил-асбесте (1:1).

Ключевые слова: хризотил, серная кислота, стехиометрическое необходимое количество, магний, кремний.

Кіріспе

Соңғы кездерде қабатты құрылысы бар магний силикаттары (серпентиниттер) мен минералды қышқылдар арасындағы өзара әрекеттесулерді

зерттеу барысындағы жұмыстардың саны көбейіп келеді. Себебі, серпентиниттер құрамы магний мен кремнеземге бай (мас.% MgO 43-ке дейін, SiO₂ 45-ке дейін) минералдар. Жалпы, серпентиниттерді химиялық-технологиялық тұрғыдан зерттеулерді, қойылған мақсаттары бойынша, оларды «экологиялық» және «технологиялық» тұрғыдағы бағыттар деп қарастыруға да болады. Өзектілігі бойынша, екі бағыт та маңызды, біріншісі қоршаған ортаны қорғау тұрғысында, екіншісі табиғи хризотил-асбест шикізатын кешенді қайтаөңдеуде, яғни табиғи шикізатты рационалды пайдалану тұрғысынан болады. Серпентиниттерді өндіріс орындарында (электростанция, металлургиялық, цемент зауыттары және т.с.с) пайда болатын CO₂ газын ұстауда пайдалану мүмкіндігі, серпентинит суспензияларын (В.В. Велинский және т.б., 1995; A. Cavallo, 2018; L. Díaz және т.б. 2007) карбондау реакцияларына негізделген. Жүретін әрекеттесулер нәтижесінде серпентинит құрамындағы магний иондары CO₂ газын термодинамикалық тұрақты магний карбонатына айналдырады. Екінші бағыттағы зерттеулерді жүргізудің басты себебіне, серпентиниттермен және олардан тұратын хризотил-асбест өндірісінің қалдықтарындағы пайдалы магний тотығы (32-43%), кремнезем (35-40%) және басқа металлдардың (Fe, Ni, Cr, Mn, Al және т.б.) болуы және оларды бөліп алу мақсатын жатқызуға болады.

Осы бағыттағы зерттеулер, сонымен қатар, серпентиниттік табиғи шикізатты кешенді қайтаөңдеудің технологияларын жасауды да мақсат тұтады. Бұл жағдайда, жоғары магнийлі асбест шикізатын рационалды пайдалану, магнийдің пайдалы қосылыстарын алу мүмкіндіктері мен оның экологиялық мазмұны қатар ескеріліп отырады. Өндіріс барысында хризотил-асбесті байыту үрдісінде түзілетін, құрамында 1,0%-ға дейін хризотил-асбесті бар шаңтәріздес қалдықтарды утилизациялау жолдарын іздестіру қажеттілігі болған кезде, зерттеулердің экологиялық маңыздылығы арта түседі. Бұл бағыттағы зерттеулердің басым көпшілігі магнийлі силикаттардан тұратын қалдықтарды қышқылдық өңдеу әдістеріне арналған деуге болады. Оларға серпентиниттік шикізаттан металды магнийді (M. Maroto-Valer және т.б. 2005), магний тұздарын (R. Zevenhoven және т.б. 2002; В.П. Петров 1978), магнийдің гидроксидін (А.В. Пенский және т.б. 2005; В.А. Козлов және т.б. 2015), магний оксиді (К. Yoo және т.б. 2009) және кремнезем (А. Fedoročková және т.б. 2012; L. Gladikova және т.б. 2008) алуға бағытталған көптеген зерттеулерді жатқызуға болады. Алайда, осы тұрғыдағы әдістердің өзегі болып табылатын H₃O⁺ иондары мен серпентиниттер [Mg₃Si₂O₅(OH)₈] арасындағы өзара әрекеттесулер бойынша зерттеулердің көптігіне және әртүрлі жоспарлармен жүргізілгеніне қарамастан, әзірге технологиялық және экономикалық тұрғылардан қолданысқа жарамды нәтиже бере қоймағанын атап өтуге болады. Бұл жағдай, өз кезегінде осы тақырыптағы зерттеулердің әлі де болса өзекті болып отырғанын айғақтайды.

Жалпы, H₃O⁺ иондары мен құрылымы қабатты болып келетін серпентиниттің өзара әрекеттесуі гетерогенді ортада жүретін үрдіс, көп

қабатты магнийлі силикаттан магнийдің қышқыл ерітіндісіне өту механизмі мен кинетикасы күрделі сипатқа ие. Осыған байланысты, серпентиниттің қышқылда еру барысында орын алатын химиялық үрдістерге қатысты көзқарастарда қарама-қайшылықтар (M.F.R. Fouda және т.б. 1996; S. Teig және т.б. 2007) кездесіп отырады, әсіресе қолданған қышқыл концентрациясына қатысты серпентиниттен магнийдің ерітіндіге шаймалану дәрежесі бойынша, оның температуралық тәуелділігі және т.б. Бұл бағыттағы зерттеулер мен мәселелер бойынша Жітіқара кенорнының серпентиниттері әлі толық зерттелмеген деуге болады.

Бұл мақалада, жергілікті (Жітіқара кен орнының) серпентиниті мен күкірт қышқылы арасындағы мөлшерлік (мөлдік) өзара әрекеттесулерін зерттеу нәтижелері ұсынылып отыр, яғни серпентинит құрамындағы магний мөлшеріне қатысты алынған күкірт қышқылының стехиометриялық қажетті мөлшерінің, магнийдің ерітіндіге өту дәрежесіне әсері мен серпентиниттің қышқылда ерімейтін бөлігінде орын алатын физика-химиялық өзгерістері зерттелді.

Материалдар және негізгі әдістер

Зерттеуге, серпентинит тобы минералдарының ішінде ең көп қолданысқа ие болған, көп қабатты құрылымы бар магний силикаты $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$, «Қостанай минералдары» АҚ-да өндірілетін А-4-20 маркалы хризотил-асбест алынды.

Хризотил-асбестің (ХА) 20,0 г ұсақталып, еленіп, тәжірибеге өлшемі $\leq 0,14$ мм дейінгі фракциясының 10,0 г өлшеніп алынған үлгілері қолданылды. ХА-тің (А-4-20 маркалы) анықталған құрамы 1-кестеде келтірілген. Құрамында: Mg – 26,42%; Si – 18,65%; Fe – 2,73% бар ХА-тің 10 грамында магнийдің мөлшері 2,642 г немесе 0,11 моль, темірдің мөлшері 0,0049 моль. ХА-тің құрамындағы Mg мөлшері, темір мөлшерінен 22,45 есеге көп болғандықтан, жүретін реакцияларға қатысты қышқыл мөлшерінің есебінде Fe мөлшері есепке алынбады. Қышқылдың стехиометриялық қажетті мөлшері (СҚМ H_2SO_4) келесі реакция теңдеуі бойынша есептелінді:



СҚМ H_2SO_4 ерітінділері 92%-дық H_2SO_4 , маркасы «х.т.» реактивінен дайындалды. Көлемі 200 мл, құрамында күкірт қышқылының СҚМ H_2SO_4 мөлшері бар ерітінділері төмендегі теңдеулер бойынша есептелінді:

$$m = C \cdot M_r \cdot V \cdot 100/92 = C \cdot 21,304 \quad (2)$$

$$V = m/d = C \cdot 21,304/d \quad (3)$$

Мұнда: m – белгілі бір молярлы концентрациялы ерітінді дайындауға алынатын 92% H_2SO_4 , г; C – молярлық концентрация, моль/л; M_r – молярлық

масса, г/моль; V – ерітінді көлемі, л; d – 92%-дық H₂SO₄ тығыздығы, г/мл. ХА-ті ерітуге шығындалатын H₂SO₄ мөлшері (моль):

$$n_{\text{шығын}} = n_{\text{баст.}} - n_{\text{соңғы}} \quad (4)$$

тендеуімен, ал %-дық өлшемдегісі:

$$H_2SO_{4\text{шығын}} (\%) = n_{\text{шығын}} - 100/n_{\text{баст.}} \quad (5)$$

тендеуімен анықталады.

Тәжірибеде (10 г ХА) үлгілері бөлек-бөлек 118 мл сулы ерітінділер түрінде, концентрациялары: 0-1,0 СКМ H₂SO₄ аралығында 0,1 СКМ H₂SO₄ айырмашылық қадамымен дайындалып қолданылды. Тәжірибелер 95-100°C шамасында, 10 минут кезеңінде кері мұздатқышпен қамтамасыз етілген Эрленмейер колбасында жүргізілді. H₂SO₄ пен ХА-тің қоспасының суспензиясы 350 айн/мин жылдамдығында араластырылып, соңында бірден (көк сүзгі) сүзгіленді. Бөлініп алынған сұйықтық пен ерімеген қалдық, алдын-ала дайындықтан (105°C кептіру) өткізілген соң, JSM-6490LV, JEOL (Жапония), JNCA Energy 350 энергодисперсиялық микроталдағышы бар кешенді қондырғысында элементтік талдауға жіберіліп отырды. Реакцияның орташа қышқылдылығы И-160 МИ иономерімен өлшенді.

Нәтижелер

Хризотил-асбестің химиялық құрамы Mg₆Si₄O₁₀(OH)₈ формуласымен сипатталады, құрамындағы (салм. %): MgO – 43,6; SiO₂ – 43,5; H₂O – 13,4, тауарлы хризотил-асбест құрамында аздап басқа да қоспа элементтер болады.

1- кесте – А-4-20 маркалы ХА-тің элементтік құрамы

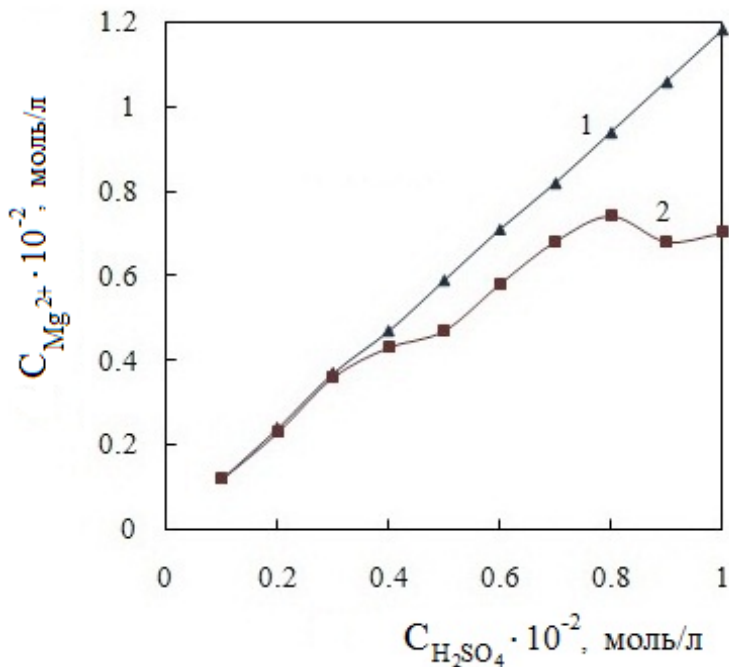
Элемент	Mg	Si	Fe	O
Мөлшері, %	26,70	18,20	2,63	52,46

Хризотил-асбестің құрылымының (Н.В. Белов, 1976) талдауы, оның минералдық субпараллелді агрегаттар түзілімдерінен тұратын және оңай талшықтанатын диаметрі 30-36 нм құрайтын қабаттардан тұратынын көрсетеді.

Қазіргі кездегі жалпылама қабылданған хризотилдің идеалды құрылымы (E.J. Whittaker, 1963) бойынша, олар каолинтәріздес бүктемелі қабаттардан тұрады. Ал әрбір қабат, өз кезегінде екі элементарлы тордан – бірі кремний-оттектік байланысқан тетраэдрлік тордан, екіншісі октаэдрлік бруситтәріздес болып келеді, екеуі тетраэдрлік-октаэдрлік (1:1) қос қабатты жұптардан тұратын қабаттар түзеді. Нәтижеде, бір-біріне қабаттасқан бүктемелі қабаттардың сериясы пайда болады. ХА-тің әрбір элементті талшығы

бірнеше қабаттан тұратын түтікшелерден тұрады, көп жағдайда түтікшелерді құрайтын қабаттар саны энергетикалық шектеулерге байланысты тоғыздан аспайды (Н.О. Зулумян және т.б. 2013).

Осындай сипаттамадағы ХА пен H_2SO_4 өзара әрекеттескенде, серпентинитті тетраэдрлік-октаэдрлік (1:1) құрылымынан бірінші октаэдрлік бруситтік $[Mg(OH)_2]$ қабаты H_3O^+ иондарының эквивалентті мөлшерімен әрекеттесу арқылы ериді деп болжауға болады. Себебі, хризотилдің құрылымдық структурасынан, бруситтік торда жалпы магнийдің $1/3$ бөлігі $Mg(OH)_2$ түрінде, ал ішкі тетраэдрлік торда $(MgOH)_2$ түрде $2/3$ бөлігі орналасқанын байқауға болады. Құрылымдық тұрғыдан оларды $Mg_3Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Mg(OH)_2 - (MgOH)_2 - Si_2O_5$ түрінде елестетуге болады. Тәжірибелік мәліметтер бойынша (1-сурет), ерітуге алынған еріткіштегі H_2SO_4 СҚМ-не қатысты, ерітіндіге өтетін магний мөлшерінің (Mg^{2+} , моль) тәуелділік сызығы да осыны меңзейді. Суретте тәуелділік сызығы, магнийдің (1 теңдеумен) есептелген теориялық шығымымен (1 сызық) салыстыра берілген.



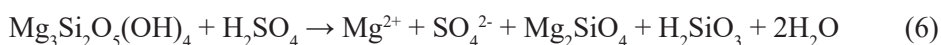
1-сурет. Хризотил-асбесті (10 г) H_2SO_4 -н (0,1-1,0) СҚМ –і бар ерітінділермен өндегенде ($\tau=10$ минут, $t=95-100^\circ C$) ерітіндіге өтетін Mg^{2+} (моль) мөлшері: 1 – теориялық есебі бойынша, 2 – іс-жүзінде

Бұл мәліметтерден (1-сурет) байқайтынымыз, өндеуге (0,1-0,3) аралығындағы күкірт қышқылының СҚМ-гі концентрациясындағы ерітінділерді қолданғанда, ХА-тен ерітіндіге өтетін Mg^{2+} (моль) мөлшері

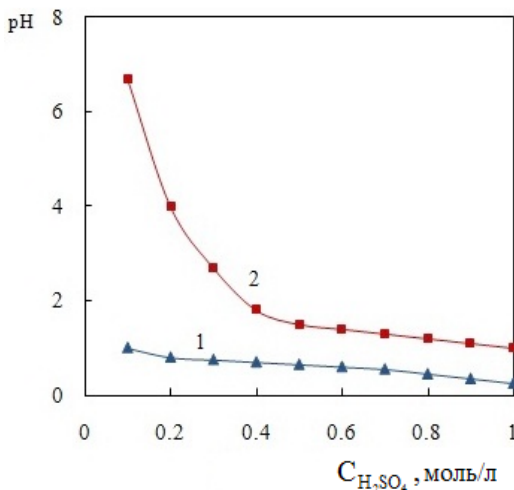
қышқылға қатысты эквивалентті мөлшерде бөлінетінін көруге болады. Ары қарай, қышқыл концентрациясын 0,4-1,0 СҚМ-ге көбейткенде магнийдің ерітіндіге өту дәрежесі теориялық есептелген мөлшерден ауытқулар болатынын байқаймыз. Алғашқы ауытқу (0,4-0,5) СҚМ-де басталып, (0,5-0,8) аралығында магний (Mg^{2+} , моль) шығымы 65-70% құраса, (0,9-1,0) СҚМ H_2SO_4 аралығындағы максималды шығымы (ХА-тің бастапқы құрамындағы магний мөлшерінің) осы мәндерден аспайды.

Тәжірибелік мәліметтерді талдау барысында, ХА пен H_3O^+ өзара әрекеттесуі, төмендегі реакциялар схемасы түрінде жүреді деп болжауға болады:

Сатылы түрде:

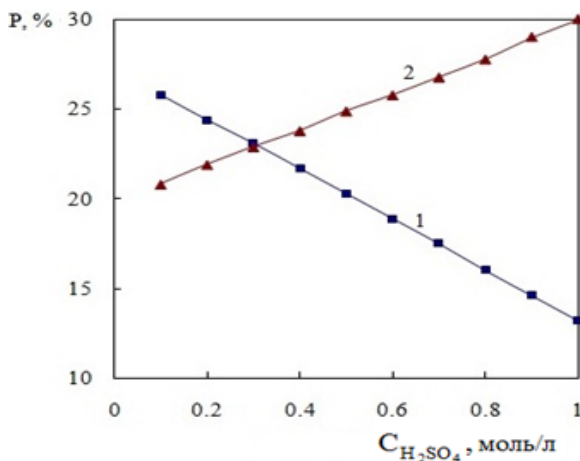


Әрекеттесудің бастапқы кезеңінде, ХА-тің құрылымындағы бруситтік қабаттан магнийдің 1/3 бөлігі (оңай еритін бөлігі) H_3O^+ әсерінен ерітіндіге өтеді, бұл кезде пайда болатын силикат иондары H_3O^+ иондарының хризотил қабаттарына диффузиялануына кедергі келтіруіне жеткіліксіз болуы мүмкін. Күкірт қышқылы концентрациясына (0,4-0,5) СҚМ қатысты ерітіндіге өтетін магний мөлшерінің артуымен қабаттаса түзілетін силикат иондарының да концентрациялары да жүйеде арта түседі. Түзілетін H_2SiO_3 қышқылдық ортада ассоциациялануға бейім болғандықтан, түзілген поликремний қышқылдары бірігіп, тұтқырлығы жоғары коллоидты ерітінділер пайда болады. ХА талшықтарының беткі жақтарында оларды бүркемелейтін қабаттар пайда бола бастайды. Бұл жағдай, өз кезегінде ХА-тің қышқылдағы еру кинетикасына әсер етеді, яғни магнийдің ерітіндіге өтуін тежей бастайды. Сонымен қатар, қышқылдың белгілі бір бөлігі әлсіз кремний қышқылдарының түзілуіне жұмсалады. Мұны, күкірт қышқылы (0,1-1,0) СҚМ мен хризотил-асбест өзара әрекеттесулеріне алынған ерітінділерінің бастапқы рН-мен әрекеттесуден кейінгі рН шамаларымен салыстырудан және оның өзгеру қисығынан байқауға болады (2-сурет). Күкірт қышқылы мөлшері 0,4 СҚМ мөлшерінен бастап, сонан кейінгі (0,5-1,0) СҚМ аралықта да, әрекеттесуден кейін, жүйеде (ортада) қалатын бос H_3O^+ иондарының мөлшері тұрақты түрде өзгермейді және оның шамасы қышқылдың бастапқы мөлшерінің 30-35% төңірегінде болады.

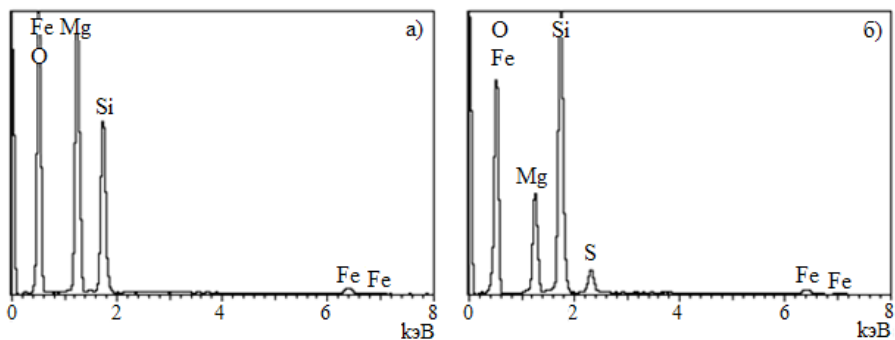


2-сурет. Бастапқы ерітіндідегі қышқылдың (0,1-1,0) СКМ H₂SO₄ болған кездердегі pH мәндері (1) және олардың бірдей жағдайда ХА-пен әрекеттесулерінен кейінгі ерітінділеріндегі pH-тың өзгерісі (2), τ=10 минут, t=95-100°C

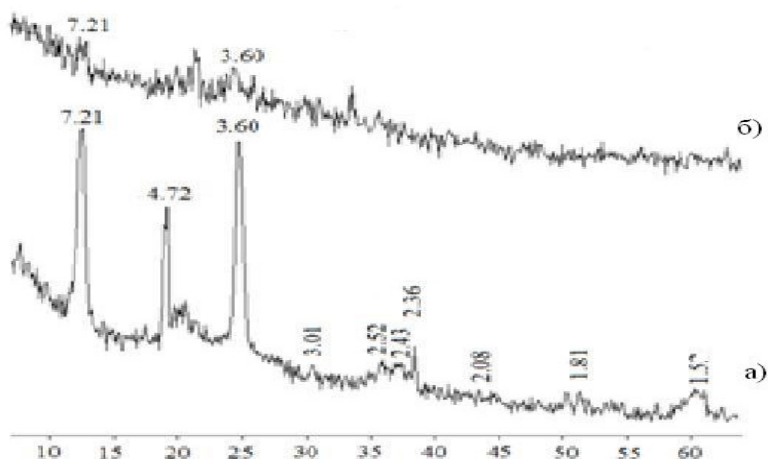
Байқалған бұл жағдай, ХА пен H₂SO₄ өзара әрекеттесулері (6-7) схемаларда көрсетілген реакциялар сипатында жүретіндігін көрсетеді. Жүйедегі бос H₃O⁺ иондарының пайда болуын, қышқыл иондарының ішкі тетраэдрлік қабаттағы Mg(OH)₂ түріндегі магнийге талшық беттерінде поликремнийлі қышқылдарынан тұратын қабатшалардың түзілуіне байланысты H₃O⁺ иондарының диффузиялану жылдамдығының төмендеуімен түсіндіруге болады.



3-сурет. Хризотил-асбест пен H₂SO₄ өзара әрекеттесулерінің ерімейтін қалдығында магний (1) және кремний (2) концентрациясының өзгеруі: 10 г хризотил-асбесті (Mg-0,11 М)/H₂SO₄ (0,1-1,0 моль/л) стехиометриялық қажетті мөлшер, τ = 10 мин, t = 90°C



Сурет-4. Бастапқы хризотил-асбестің (А-4-20 сорты) (а) және хризотил-асбестің ерімейтін қалдығының энергодисперсиялық спектрлері: $H_2SO_4=1:1$ стехиометриялық қажетті мөлшер (b)



Сурет-5. Хризотил-асбестің рентгенофазалық талдауының нәтижелері: а) бастапқы; б) хризотил-асбестті күкірт қышқылымен өңдегеннен кейін ($C_{H_2SO_4} = 0,7$ моль/л, СКМ 0,7 бөлігі)

ХА-тің қышқылмен әрекеттесуі талшықты түзетін түтікшелердің сыртқы қабаттарымен басталып, ары қарай келесі қабаттармен кезекті түрде біртіндеп көшетін сияқты. Қышқыл мен ХА әртүрлі мөлшерде алынған кездегі әрекеттесулерден кейінгі қалдықтардың Mg мен Si жасалған химиялық талдау нәтижелері (3-сурет) осындай болжамға итермелейді. Қалдықтардағы магний мөлшерінің (ХА-гі Mg мөлшеріне қатысты) бірқалыпты кемуі және Si бірқалыпты өсуі өзара әрекеттесулер кезеңділік пен қабаттылық сипатта жүретіндігіне меңзейді. Мұны, сонымен қатар олардың энергодисперсиялық спектрлерін (ХА пен қалдықтың) салыстыруларынан да байқауға болады (4-сурет). Ал талшық беттерінде аморфты поликремний қышқылдарынан ($SiO_2 \cdot nH_2O$) тұратын қабаттың түзілетіндігі, олардың

дифрактограммаларындағы (5-сурет, бастапқы (а) және қышқылмен өңделген ХА (б)) өзгерістерінде айқын көрінеді.

Қорытынды

Хризотил-асбест құрамындағы магний мөлшеріне (моль) қатысты, күкірт қышқылының (0,1-1,0) СҚМ аралығында мөлшері бар ерітінділермен хризотил-асбест арасындағы өзара әрекеттесулер барысында, қышқыл мөлшеріне қатысты ерітіндіге өтетін Mg^{2+} (моль) эквиваленттілік мөлшерінің заңдылықтары ХА (Mg^{2+} , моль): H_2SO_4 (моль)=1:(0,1-0,3) СҚМ аралығында орындалады. Қолданылатын ерітіндідегі қышқыл (СҚМ H_2SO_4) концентрациясы ары қарай жоғарылағанда, ерітіндіге өтетін Mg^{2+} (моль) мөлшері, хризотил талшықтарының беттерінде поликремний қышқылдардан тұратын қабатшалар түзілуіне байланысты, теориялық есептелген мәндерден ауытқып, кеми түседі. Магний, қышқыл ерітіндісінде хризотил-асбест құрылымындағы түтікті қабаттардан H_3O^+ иондарының қатысуымен кезеңдік-қабаттық сипаттағы әрекеттесулер нәтижесінде ериді. Қышқыл концентрациясының (0,1-1,0) СҚМ аралығында ХА құрамындағы магнийдің еруінің максималды шығымы, концентрация – 0,7 СҚМ H_2SO_4 болғанда байқалады.

Бұл зерттеу ҚР ҒБМ ҒК ҒҚ (AP19676952) қаржылық қолдауымен жүзеге асырылды.

Әдебиеттер

Патент 2038301 РФ, МПК6 C01 F5/06. Способ получения оксида магния // В.В. Велинский, Г.М. Гусев; заявл. 26.06.1991; опубл. 27.06.1995. Бюл. № 24.

Cavallo A. (2018) Serpentinic waste materials from the dimension stone industry: Characterization, possible reuses and critical issues Resour Policy, 59:17-23. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2018.08.003>

Díaz L., Torrecillas R. (2007) Porcelain stoneware obtained from the residual muds of serpentinite raw materials // Journal of the European Ceramic Society, 2007:27: 2341–2345. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.07.023>

US Patent US 2005/0002847 (publ. 2005). Process for sequestering carbon dioxide and sulphur dioxide // Maroto-Valer M.M., Zhang Y., Kuchta M.E., Andresen J.M., Fauth D.J.; United States, 2005.

Zevenhoven R., Kohlman J. and Mukherjee A.A. (2002). Direct dry Mineral Corbanation for CO2 Emissions Reduction in Finland / R. Zevenhoven, J. Kohlman //Proceedings 27th of the International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems. Clearwater, Florida, P.743-754.

Петров В.П. (1978) Почему асбест волокнистый в КН: Рассказы о трех необычных минералах. Москва, Недра.

Патент 2244044 Российская Федерация, МПК7 C 25 C3/04. Способ получения магния из серпентинита / А.В. Пенский, Н.А. Шундигов, Л.А. Гладикова; заявитель и патентообладатель ОАО «АВИСМА титано-магниевый комбинат»; заявл. 16.12.2003; опубл. 10.01.2005. Бюл. № 1.

Патент 29779 Республика Казахстан. Способ комплексной переработки отходов хризотил-асбестового производства / В.А. Козлов, О.С. Байгенженов, К.К. Жусупов, В.В. Шевелев; заявитель и патентообладатель РГП на ПХВ «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан»; заявл. 14.03.2014; опубл. 15.04.2015, бюл. №4.

Yoo K., Kim B.S., Kim M.S., Lee J.C., Jeong J. (2009) Dissolution of magnesium from serpentine mineral in sulfuric acid solution. *Materials Transactions*, 50(5):1225-1230. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.M2009019>

Fedorocková A., Hreus M., Raschman P., Sučík, G. (2012) Dissolution of magnesium from calcined serpentinite in hydrochloric acid. *Minerals Engineering*, 32:1-4. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.006>

Gladikova L., Teterin V., Freidlina R. (2008) Production of magnesium oxide from solutions formed by acid processing of serpentinite. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 81(5):889-891. <https://doi.org/10.1134/S1070427208050339>

Fouda M.F.R., Amin R.E.-S., Abd-Elzaher M.M. (1996) Extraction of magnesia from Egyptian serpentine ore via reaction with different acids. I. Reaction with sulfuric acid. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 69(7):1907-1912. <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.69.1907>

Teir S., Revitzer H., Eloneva S., Fogelholm C.J., Zevenhoven R. (2007) Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. *International Journal of Mineral Processing*, 183:36-46. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.06.023>

Белов Н.В. (1976) Очерки по структурной минералогии. Москва, Недра.

Whittaker E.J. (1963) Chrysotile Fibers – Filled or Hollow Tubes. *Chemical and Engineering News*, 30:34-35.

Зулумян Н.О., Папахян Л.Р., Терзян А.М., Бегларян А.А., Исаакян А.Р. (2013) Структурные особенности силикатных сеток серпентинов. *Теоретические основы химической технологии*, 47:2:235-240.

References

Patent 2038301 RF, MPK6 C 01 F5/06. Method for obtaining magnesium oxide / V.V. Velinsky, G.M. Gusev; application 26.06.1991; publ. 27.06.1995. Byul. No. 24. (in Russ.)

Cavallo A. (2018) Serpentinic waste materials from the dimension stone industry: Characterization, possible reuses and critical issues *ResourPolicy*, 59:17-23. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2018.08.003> (in Eng.)

Díaz L., Torrecillas R. (2007) Porcelain stoneware obtained from the residual muds of serpentinite raw materials // *Journal of the European Ceramic Society*, 2007:27: 2341–2345. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.07.023> (in Eng.)

US Patent US2005/0002847 (publ. 2005). Process for sequestering carbon dioxide and sulphur dioxide / Maroto-Valer M.M., Zhang Y., Kuchta M.E., Andresen J.M., Fauth D.J.; United States, 2005. (in Eng.)

Zevenhoven R., Kohlman J. and Mukherjee A.A. (2002). Proceedings 27th of the International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems. Clearwater, Florida, P.743-754. (in Eng.)

Petrov V.P. (1978) Why asbestos is fibrous in the book: Stories about three unusual minerals. Moscow, Nedra. (in Russ.)

Patent 2244044 Russian Federation, MPK7 C 25 C3/04. Method for obtaining magnesium from serpentinite / A.V. Pensky, N.A. Shundikov, L.A. Gladikova; applicant and patent holder of JSC AVISMA Titanium-Magnesium Combine; application. 12/16/2003; publ. 10.01.2005. Byul. No. 1. (in Russ.)

Patent 29779 Republic of Kazakhstan. Method of complex processing of chrysotile-asbestos production waste / V.A. Kozlov, O.S. Baigenzhenov, K.K. Zhusupov, V.V. Shevelev; applicant and patent holder of the RSE for PCB "National Center for Integrated Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan"; application. 03/14/2014; pub. 04/15/2015, bul. No.4. (in Russ.)

Yoo K., Kim B.S., Kim M.S., Lee J.C., Jeong J. (2009) Dissolution of magnesium from serpentine mineral in sulfuric acid solution. *Materials Transactions*, 50(5):1225-1230. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.M2009019> (in Eng.)

Fedorocková A., Hreus M., Raschman P., Sučík, G. (2012) Dissolution of magnesium from calcined serpentinite in hydrochloric acid. *Minerals Engineering*, 32:1-4. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.006> (in Eng.)

Gladikova L., Teterin V., Freidlina R. (2008) Production of magnesium oxide from solutions formed by acid processing of serpentinite. Russian Journal of Applied Chemistry, 81(5):889-891. <https://doi.org/10.1134/S1070427208050339> (in Eng.)

Fouda M.F.R., Amin R.E.-S., Abd-Elzaher M.M. (1996) Extraction of magnesia from Egyptian serpentinite ore via reaction with different acids. I. Reaction with sulfuric acid. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 69(7):1907-1912. <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.69.1907> (in Eng.)

Teir S., Revitzer H., Eloneva S., Fogelholm C.J., Zevenhoven R. (2007) Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. International Journal of Mineral Processing, 183:36-46. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.06.023> (in Eng.)

Belov N.V. (1976) Essays on structural mineralogy. Moscow, Nedra. (in Russ.)

Whittaker E.J. (1963) Chrysotile Fibers – Filled or Hollow Tubes. Chemical and Engineering News, 30:34-35. (in Eng.)

Zulumyan N.O., Papakhgyan L.R., Terzyan A.M., Beglaryan A.A., Isaakian A.R. (2013) Structural features of serpentine silicate grids. Theoretical Foundations of Chemical Technology, 47:2:235-240. (in Russ.)

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

ISSN 2224-5227

Volume 3. Number 351 (2024), 83–95

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.299>

ӘОЖ (УДК) 669.822.3 + 535.34-1

ҒТАХР (МРҒТИ) 31.19.15

© **A.S. Dauletbayev**^{1*}, **K.A. Kadirbekov**^{2,3}, **S.O. Abilkasova**¹,
L.M. Kalimoldina¹, **Zh.S. Mukhatayeva**⁴ 2024.

¹«Almaty Technological University» JSC, Almaty, Kazakhstan;

²«A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» JSC, Almaty, Kazakhstan;

³«Semizbay-U» LLP of NAC «Kazatomprom», Astana, Kazakhstan;

⁴Kazakh National Pedagogical University named after Abay, Almaty, Kazakhstan.

E – mail: aklakz@mail.ru

PURIFICATION OF WASTE SOLUTIONS GENERATED DURING URANIUM PRODUCTION WITH POLYMER FLOCCULANTS

A.S. Dauletbayev Almaty Technological University, senior lecturer of the Department of «Chemistry, Chemical Technology and Ecology», E–mail: aklakz@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0007-8657-5495>;

K.A. Kadyrbekov «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» JSC, Associate Professor, Head of Laboratory of Oil Chemistry and Petrochemical Synthesis, Doctor of Chemical Sciences, E–mail: kkairati@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-3141-7661>;

S.O. Abilkasova Almaty Technological University, senior lecturer of the Department «Chemistry, chemical technology and ecology», Candidate of Chemical Sciences, E–mail: sandy_ao@mail.ru
Orcid ID 0000-0001-8322-4592;

L.M. Kalimoldina Almaty Technological University, senior lecturer of the Department of «Chemistry, Chemical Technology and Ecology», Candidate of Technical Sciences, E–mail: kalimoldina.laila@mail.ru. Orcid ID 0000-0003-4397-9629;

J.S. Mukhatayeva Kazakh National Pedagogical University named after Abay, PhD in Chemistry, Associate Professor, E–mail: jazira-1974@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-1584-5810>

Abstract. The article presents a method for treatment circulating solutions formed during uranium mining using polymer flocculants. The formation of large-tonnage acidic recycling solutions during uranium mining at the Irkol mine (Semizbay-U LLP) and improvement of technologies for their treatment is an urgent problem. Uranium minerals are extracted from ores by acid or alkaline methods of leaching technology. In turn, these recycled solutions are deposited in reservoirs and reused, i.e. they participate in uranium dissolution in the uranium mining technological cycle.

During the study, the elemental analysis of the composition of the circulating solutions was determined using a D8 Advance (Bruker) X-ray phase detector and their interaction with polymer flocculants was investigated. It is shown that the main components of the dry residue of the sample of reducing solution are quartz (92%) and other silicon compounds. There are also dissolved salts (mainly sulfates) of iron, aluminum, calcium, magnesium and potassium and their hydroxides.

Modern analytical instruments, atomic adsorption, X-ray phase, X-ray spectral methods and QicPicLyxell apparatus, which allows to determine the particle size, were used in the article. It is shown that polymeric flocculants remove dispersed colloidal compounds from circulating solutions and allow their purification. Purification processes are provided to accelerate rapid separation of low sedimentation suspension particles. Depending on the nature and dosage of polymeric flocculants, the possibilities and dependencies of the degree of purification of circulating solutions are considered. The process of flocculus formation by polymeric flocculants or aggregation of large particles by flocculation is studied on the QicPicLyxell apparatus. It is shown that the formation of larger particles leads to a higher level of purification of recycled solutions.

Keywords: uranium, recycled solutions, leaching, polymeric flocculants, dispersed particles, colloidal particles.

© **Ә.С. Дәулетбаев**^{1*}, **К.А. Кадирбеков**^{2,3}, **С.О. Абилкасова**¹,
Л.М. Калимолдина¹, **Ж.С. Мұқатаева**⁴

¹Алматы технологиялық университеті АҚ Алматы, Қазақстан;

²«Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты АҚ»
Алматы, Қазақстан;

³«Семізбай-У» ЖШС «Казатомөнеркәсіп» ҰАК, Астана, Қазақстан;

⁴Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті,
Алматы, Қазақстан.

E-mail: aklakz@mail.ru

УРАН ӨНДІРУ БАРЫСЫНДА ТҮЗІЛЕТІН ҚАЙТАРЫМДЫ ЕРІТІНДІЛЕРДІ ПОЛИМЕРЛІ ФЛОКУЛЯНТТАРМЕН ТАЗАЛАУ

Ә.С. Дәулетбаев Алматы технологиялық университеті, «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының сениор-лекторы, E-mail: aklakz@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0007-8657-5495>;

Қ.А. Қадырбеков «Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Мұнай химиясы және мұнай химиялық синтез зертханасының меңгерушісі, доцент, химия ғылымдарының докторы, E-mail: kkairati@mail.ru, E-mail: kkairati@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-3141-7661>;

С.О. Абилкасова Алматы технологиялық университеті, «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының сениор-лекторы, техника ғылымдарының кандидаты, E-mail: sandy_ao@mail.ru, Orcid ID 0000-0001-8322-4592;

Л.М. Калимолдина Алматы технологиялық университеті, «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының сениор-лекторы, техника ғылымдарының кандидаты, E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru, Orcid ID 0000-0003-4397-9629;

Ж.С. Мұқатаева Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, PhD, қауымдастырылған профессор, E-mail: jazira-1974@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-1584-5810>.

Аннотация. Бұл мақалада уран өндіру барысында түзілетін айналымдағы ерітінділерді полимерлі флокулянттармен тазалау әдісі қарастырылған. «Ирколь» кенішіндегі (Семізбай-У, ЖШС) уран өндірудегі кең

көлемде қышқылды қайтарымды ерітінділердің түзілуі, оларды тазарту технологияларын жетілдіру өзекті мәселе болып табылады. Уран минералдарын кендерден қышқылды немесе сілтілі әдістер арқылы сілтілендіру технологиясымен алынады. Өз кезегінде бұл қайтарымды ерітінділер резервуарларда тұндырылынып қайта пайдалануға, яғни уран алу технологиялық цикліне қайта уранды ерітуге қолданылады.

Зерттеу барысында D8 Advance (Bruker) рентгендік фазалық аппаратында қайтарымды ерітінділердің құрамына элементтік талдау жасалып, олардың полимерлі флокулянттармен әрекеттесуі анықталған. Қайтарымды ерітінді үлгісінің құрғақ қалдығының негізгі компоненттері кварц (92%) және басқа кремний қосылыстары болып табылатынын көрсетті. Темірдің, алюминийдің, кальцийдің, магнийдің және калийдің еріген тұздары (негізінен сульфаттары) және олардың гидроксидтері де кездесетіні байқалады.

Мақалада озық аналитикалық құрылғылар, соның ішінде атомды адсорбциялық, рентгенофазалық, рентгендік спектрлік әдістер мен аппараттар, бөлшектің өлшемін анықтай алатын QicPicLuxell аппараты қолданылған. Полимерлі флокулянттардың қайтарымды ерітінділердегі дисперсті коллоидты қосылыстарды жойып, оның тазаруына мүмкіндік беретіні көрсетілген. Шөгуге төмен суспензия бөлшектерінің тез бөлінуін жеделдету мақсатында тазарту процестері қарастырылған. Полимерлі флокулянттардың табиғатына және дозасына байланысты қайтарымды ерітінділерді қаншалықты тазалау тәуелділіктері мен мүмкіндіктері қарастырылған. Полимерлі флокулянттардың флокула түзілу процесі немесе флокуляция арқылы ірі бөлшектердің пайда болуы QicPicLuxell аппаратында зерттелген. Ірі бөлшектердің неғұрлым көптеп түзілуі қайтарымды ерітінділердің жоғары деңгейде тазалануына алып келетіндіктері көрсетілген.

Түйін сөздер: уран, қайтарымды ерітінділер, сілтілендіру, полимерлі флокулянттар, дисперсті бөлшектер, коллоидты бөлшектер.

© А.С. Даулетбаев^{1*}, К.А. Кадирбеков^{2,3},

С.О. Абилкасова¹, Л.М. Калимолдина¹, Ж.С.Мукатаева⁴

¹АО «Алматинский технологический университет», Алматы, Казахстан;

²АО «Институт химических наук им А.Б.Бектурова», Алматы, Казахстан;

³ТОО «Семизбай-У» НАК «Казатомпром», Астана, Казахстан;

⁴ Казахский национальный педагогический университет имени Абая,
Алматы, Казахстан.

E-mail: aklakz@mail.ru

ОЧИСТКА ОБОРОТНЫХ РАСТВОРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ УРАНА ПОЛИМЕРНЫМИ ФЛОКУЛЯНТАМИ

А.С. Даулетбаев Алматинский технологический университет, старший преподаватель кафедры «Химия, химическая технология и экология», E-mail: aklakz@mail.ru;

К.А. Кадирбеков АО «Институт химических наук им А.Б.Бектурова», доцент, заведующий лабораторией химии нефти и нефтехимического синтеза, д.х.н., E-mail: kkairati@mail.ru;

С.О. Абилкасова Алматинский технологический университет, сениор-лектор кафедры «Химия, химическая технология и экология», к.т.н., E-mail: sandy_ao@mail.ru Orcid ID 0000-0001-8322-4592;

Л.М. Калимолдина Алматинский технологический университет, сениор-лектор кафедры «Химия, химическая технология и экология», к.т.н., E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru. Orcid ID 0000-0003-4397-9629;

Ж.С. Мукатаева Казахский национальный педагогический университет имени Абая, PhD, ассоц. профессор, E-mail: jazira-1974@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-1584-5810>.

Аннотация. В статье представлен способ очистки оборотных растворов, образующихся при добыче урана, полимерными флокулянтами. Образование крупнотоннажных кислых оборотных растворов при добыче урана на руднике «Иркол» (ТОО «Семизбай-У») и совершенствование технологий их очистки являются актуальной проблемой. Урановые минералы извлекаются из руды кислотными или щелочными методами технологии выщелачивания. В свою очередь, эти оборотные растворы депонируются в резервуарах и используются повторно, то есть участвуют в растворении урана в технологическом цикле добычи урана.

В ходе исследования определен элементный анализ состава оборотных растворов на рентгенофазовом детекторе D8 Advance (Bruker) и исследовано их взаимодействие с полимерными флокулянтами. Показано, что основными компонентами сухого остатка пробы восстановительного раствора являются кварц (92%) и другие соединения кремния. Встречаются также растворенные соли (главным образом сульфаты) железа, алюминия, кальция, магния и калия и их гидроксиды.

В статье использованы современные аналитические приборы, атомно-адсорбционный, рентгенофазовый, рентгеноспектральные методы и аппарат QicPicLuxell, позволяющий определять размер частиц. Показано, что полимерные флокулянты удаляют дисперсные коллоидные соединения из оборотных растворов и позволяют проводить их очистку. Процессы очистки предусмотрены для ускорения быстрого разделения частиц суспензии с низким уровнем седиментации. В зависимости от природы и дозировки полимерных флокулянтов рассмотрены возможности и зависимости степени очистки оборотных растворов. Процесс образования флокулы полимерными флокулянтами или агрегация крупных частиц путем флокуляции изучен на аппарате QicPicLuxell. Показано, что образование более крупных частиц приводит к более высокому уровню очистки оборотных растворов.

Ключевые слова: уран, оборотные растворы, выщелачивание, полимерные флокулянты, дисперсные частицы, коллоидные частицы.

Кіріспе

Қазақстан табиғи уранның барланған қорлары бойынша әлемде екінші орында. Барланған әлемдік қорлардың шамамен 14% Қазақстан

Республикасының жер қойнауында шоғырланған. Елдің жалпы барланған қорлары 700 мың тоннадан астам уран болып бағаланады. Электр энергиясын өндіру үшін атом энергиясын пайдалануға қызығушылықтың артуы, көміртек қосылыстарынан энергия алу көздері жаһандық проблемалар туындатып отырғандығын көрсетеді (Adamantiades, 2009; Edwards, 2000). Атом энергетикасын дамытудың саласындағы жетістіктер ол уранды тиімді өндіру болып табылады, өйткені уран осы саладағы негізгі элемент болып табылады (Hisan, 2018; Krishnan, 2018).

Әдетте, әртүрлі кендерден уранды алу гидрометаллургиялық өңдеу әдісімен жүзеге асырылады (Ahro M, 2013; Clark et al. 2006; Wellmer, 2002). Уран минералдарын кендерден қышқылды немесе сілтілі әдістермен жүзеге асыру арқылы сілтілендіру технологиясымен алынады (Кадирбеков, 2020; Pankoon, 2018).

Алайда, осы салада уран өндіру барысында да технологиялық қиыншылықтар орын алып отырады. Қазіргі таңда солардың бірі «Ирколь» кенішіндегі (Семізбай-У, ЖШС) уран өндіру барысындағы, күн сайынғы үлкен көлемде әлсіз қышқылды қайтарымды ерітінділердің түзілуі. Өз кезегінде бұл қайтарымды ерітінділер резервуарларда тұндырылынып қайта пайдалануға, яғни уран алу технологиялық цикліне қайта уранды ерітуге қатысады. Әдетте, осы қайтарымды ерітінділер механикалық тазалау әдістерінен өткенімен ол толық тазаланбайды, оның құрамына қойылатын талаптарды қанағаттандырмайды және тазартудың қажетті дәрежесіне жету мүмкін емес (Кемельбаева, 2010, Lee, 2022, Than Van Lien 2020). Дәстүрлі механикалық тазалау әдістері, әдетте 50 микроннан асатын бөлшектерден арылуға ғана мүмкіндік береді. Қайтарымды ерітінділерде, өз кезегінде, қиын тұнбаға түсетін ұсақ бөлшектер, сондай-ақ кәсіпорынның өңдеу кешенінің технологиялық циклінде пайда болатын коллоидты бөлшектер кездеседі (Yue, 2023; Li, 2020). Бұл коллоиды қоспалар өз кезегінде уран өндіру барысындағы құрылғыларды тоздыруға да алып келеді. Сондықтан бұл мақалада уран өндіру барысында түзілетін қайтарымды ерітінділерді полимерлі флокулянттармен тазалау әдісі ұсынылған (Lockwood, 2021; Ighalo, 2024). Дисперсті фазаның ұсақ, қатты, шөгуге өте төмен суспензия бөлшектерінің тез бөлінуін жеделдету мақсатында тазарту процестері қарастырылған. Қайтарымды ерітінділердің құрамындағы элементтерге және оларға сипаттамалы зерттеулер жүргізілді. Полимерді флокулянтты қосқан кездегі түзілетін флокулялардың немесе бөлшектердің өлшемдері жан жақты қарастырылды. Қайтарымды ерітінділердегі ұсақ дисперсті қоспалардан тазарту дәрежесіне флокулянттың табиғаты мен оның мөлшерінің (дозасы) әсері зерттелді.

Әдістер мен материалдар

Жұмыста ерітінділерді дайындаудың химиялық әдістері және қазіргі заманғы химия саласындағы жетік аспаптар қолданылды: соның ішінде, атомдық-адсорбциялық спектроскопия, рентгендік дифракция, рентгендік

спектр, бөлшектің пішіні мен көлемін анықтайтын аппарат. Зерттеуге алынған полимерлі флокулянт ерітінділері дистилденген суда дайындалды. Ол үшін аналитикалық таразыда өлшенген 0,1 г флокулянтты суда еріту арқылы жүзеге асырылды.

Қайтарымды ерітіндінің үлгісі 250 мл магнитті араластырғышта 2 минут бойы араластырылды. Араластыру жиілігі 1000 айн/мин құрады. Көрсетілген уақыттан кейін жылдамдық 200 айн/мин дейін төмендетіліп және өлшенген дозада алдын ала дайындалған флокулянт қосылды. Қайтарымды ерітінділердің иондарының құрамына атомдық эмиссиялық спектрометрдің көмегімен Optima: 8000DV аппаратында талдау жасалынды. Рентгендік спектрлік және рентгендік фазалық әдістерді қолдана отырып, D8 Advance аппаратында (Bruker) қайтарымды ерітіндінің суспензиялы бөлшектерінің фазалық құрамына талдау жүргізілді. Қайтарымды ерітінді электр пешінде 105-110°C температурада құрғақ қалдыққа айналдырылды. Өз кезегінде, қайтарымды ерітінділердегі тұнба резервуарының түбінен алынып отырды.

Қайтарымды ерітіндінің бөлшектерінің өлшемдері мен пішіндерін QicPicLuxell жаңа ғылымда қолданысқа енгізілген анализаторында механикалық суспензиялардың гранулометриялық құрамын анықтау арқылы да зерттеулер жүргізілді.



Сурет 1 - QicPicLuxell анализаторы

Жұмыс барысында 1-кестеде көрсетілгендей келесі полимерлі флокулянттар қолданылды.

Кесте 1 – Полимерлі флокулянттар

Полимерлі флокулянт атауы	Маркасы	Өндіруші
Магнафлок (Magnafloc) LT24 Әлсіз катиондық	Магнафлок	Ciba Specialty Chemicals компаниясыныңкі
Суперфлок (Superfloc) A 130 аниондық	Суперфлок	KEMIRA

Праестол (Praestol) 650TR катиондық	Праестол	«MSP» компаниясы, Ресей Германия бірлескен өндірісі
Chinaflok катиондық	Chinaflok	Shandong Shuiheng Chemical Co.,Ltd. Қытай компаниясыныңкі
Суперфлок (Superfloc) N-100 ионсыз	Суперфлок	KEMIRA

Бұл флокулянттардың барлығы полиакриламид (ПАА) негізіндегі органикалық, синтетикалық, жоғары молекулалы қосылыстар. Полиакриламидті флокулянттар макромолекулалардың құрылымы мен молекулалық салмағы бойынша ерекшеленетін әртүрлі типті болып келеді. катиондық; ионсыз; аниондық.

Нәтижелер және талқылау

Алдымен, «Семізбай-У» ЖШС уран өндіру кәсіпорнының «Ирколь» кенішінің қайтарымды ерітінділерінің катиондық (элементтік) құрамдары анықталды. Осы элементтердің сипаттамасына сәйкес ары қарай зерттеулер жүргізілді және 2-кестеге байланысты мәліметтер алынды.

Кесте 2 - Қайтарымды ерітінділердің құрамы

Элемент	Si	U	Al	Fe	Mg	Ca	Mn	K	Cu	V	Ni	Cr	Sr	Sc
Қайтарымды ерітінді мг/л	66,04	43,22	427,05	400,93	330,61	205,77	37,25	9,41	1,50	8,17	0,76	0,02	6,40	0,06

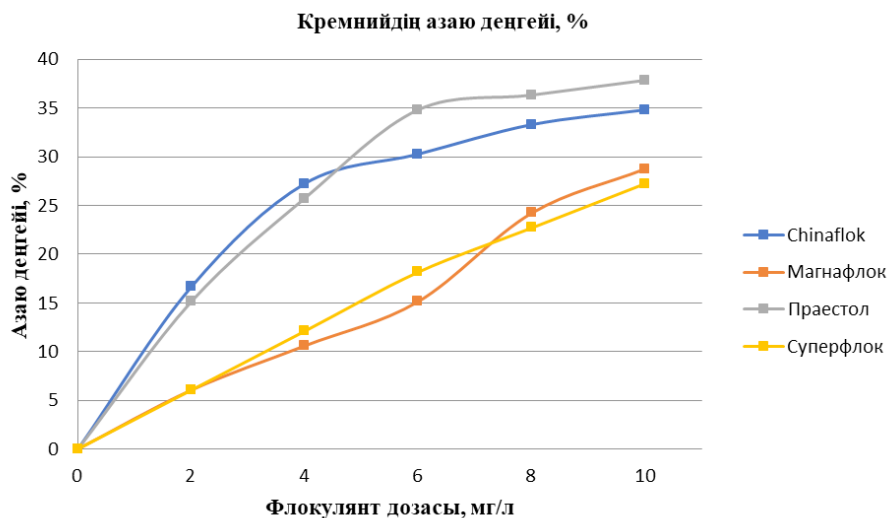
Уран өндірісіндегі қайтарымды ерітінділерде көзделген элементтен бөлек басқа металдардың негізгі бөлігін алюминий, темір, магний және кальций құрайды. Олардың мандері 300-ден 600 мг/л-ге дейінгі мөлшерлерді құрайды. Қайтарымды ерітінділерде кездесетін кейбір элементтерге кремний, марганец және ванадий жатады. Стронций, калий, никель, мыс да ерітіндіде айтарлықтай мөлшерде кездесетіні байқалады. Көзделген элементіміз уран қайтарымды ерітінділерде айтарлықтай мөлшерде кездесетінін байқауға болады. Алайда бұл элементті сорбциялау сатысында толықтай қайтарымды ерітінділерден бөліп алатыны көрсетілген.

Зерттеу барысында D8 Advance (Bruker) рентгендік фазалық аппаратында талдау барысында қайтарымды ерітінді үлгісінің құрғақ қалдығының элементтік құрамы анықталып, оның негізгі компоненттері кварц (92%) және басқа кремний қосылыстары болып табылатынын көрсетті. Сонымен қатар темірдің, алюминийдің, кальцийдің, магнийдің және калийдің еріген тұздары (негізінен сульфаттары) және олардың гидроксидтері де кездесетіні байқалады.

Қайтарымды ерітіндінің жоғары қышқылдығы оның құрамындағы SiO_2

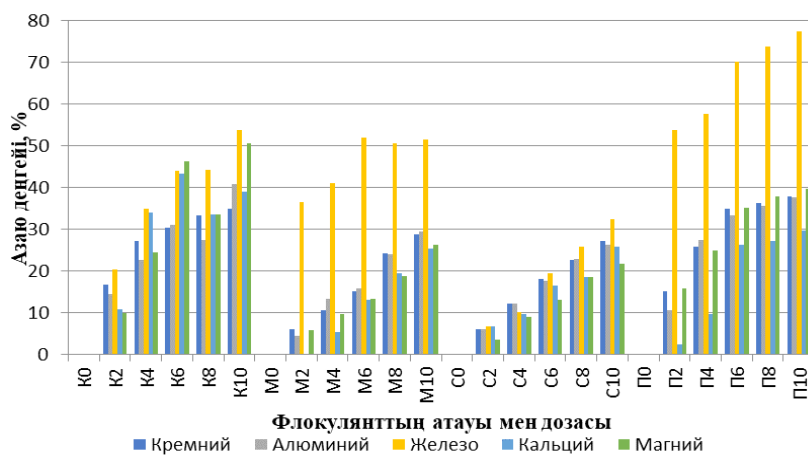
және басқа кремний қосылыстарының жоғары болуы кремний қышқылының жоғары полимерленген түрінің (гамма-формасы) түзілуіне алып келеді, ол темірдің де күрделі қосылыстарымен (немесе коллоидтарымен) байланыста болуы мүмкін, мұндай қосылыстар мақсатты элементті алу кезінде ион алмастырғыш шайырлардың пайдалану сипаттамаларын төмендететіні байқалды. Кремний қышқылының әртүрлі формаларының болуы ерітіндінің қышқылдығына байланысты да өзгеріп отырады. Осылайша, монокремний қышқылы $pH = 2,5-3$ диапазонында ең тұрақты, ал дикремний қышқылы көбірек қышқыл ерітінділерде ($pH = 1$ кезінде) тұрақты. Бейтарапқа жақын және сәл сілтілі ерітінділерде моно- және дикремний қышқылының полимерленуі тез жүреді.

Әдебиеттерден (Farjana, Shahjadi Hisan, et al. 2018) кремний қышқылы әртүрлі жағдайларда ерітін (альфа және бета түрінде) және ерімейтін полимерлі формаларда (гамма-форма) бола алатын тұрақсыз қосылыс болып табылатыны да көрсетілген. Сонымен, зерттелетін негізгі элемент қайтарымды ерітіндінің коллоиды немесе дисперсті қасиетіне тікелей қатысты кремний болғандықтан, әртүрлі концентрациядағы әртүрлі флокулянттардың кремнийдің жойылу дәрежесіне (флокуляция дәрежесі) графиктері тұрғызылды (1-сурет). Графиктерден көрініп тұрғандай, кремний концентрациясының ең үлкен төмендеуі флокулянттарды Praestol және Chinaflok қосқанда байқалады, ал Chinaflok төмен концентрацияда Praestol қарағанда біршама тиімдірек, ал жоғары концентрацияларда Praestol тиімдірек екендігін графиктерден көруге болады. Екеуіне де оңтайлы доза 5-6 мг/л құрайды.



Сурет 1 - Қайтарымды ерітінділердегі полимерлі флокулянттарды қосқандағы кремнийдің азаюы

Magnafloc және Superfloc бір сызықты өсе береді, яғни концентрациясы жоғарылаған сайын кремний мөлшері зерттелетін басқа элементтермен салыстырғанда тура пропорционалды түрде азая беретінін көруге болады. Келесі 2-суретте Magnafloc және Praestol темірді жақсы флокуляциялайтынынан көруге болады. Chinafloc темірге қатысты тиімділігі бойынша Praestol-ға жақын және одан сәл жоғары болды және басқа элементтерге қатысты біркелкі әрекет етеді. Суперфлок жоғарыда аталған флокулянттармен салыстырғанда тиімділігі төмен, сонымен бірге оның әсері элементтер арасында біркелкі аса өзгермейтінін байқауға болады. Магниттік араластырғышта оңтайлы дозаланған ең тиімді флокулянт Chinafloc ерітіндідегі дисперсті фазалардың концентрациясын төмендететіні анықталды: кремний 30%, алюминий 30%, темір 43%, кальций 42% және магний 45%.



Белгіленуі: K-Chinafloc, M-Magnafloc, S-Superfloc, P-Praestol, 2 – 10 сандар – флокулянт дозасын көрсетеді.

Сурет 2 - Зерттелетін элементтердің азая дәрежесінің (флокуляция дәрежесі) флокулянттардың табиғатына және олардың дозасына тәуелділігі





























Барлық жүргізілген флокуляциялық процестерде келесі тенденция байқалатынын атап өту керек: дисперсті фазалық компонент концентрациясы неғұрлым жоғары болса, оған флокулянттың әсері соғұрлым тиімді болады.

Келесі зерттеулер QicPicLuxell анализаторында қайтарымды ерітіндінілердің құрамындағы дисперсті қатты бөлшектердің пішіндері мен өлшемдері қарастырылды. Қайтарымды ерітінді сынамасының суспензиялы бөлшектерінің гранулометриялық талдауы нәтижесінде олардың пішіндері 50-70 мкм аралығында болатыны көрсетілді. 3-суретте олардың өлшемдері көрсетілген. Суреттен көрініп тұрғандай бөлшектердің өлшемі полимерлі флокулянтты қоспағанда, анағұрлым төмен және сұйықтық дисперсті бұлыңғыр болып тұрғанын байқауға болады.

EQPC • Sphericity Image number	54.464 μm 0.900 1	EQPC • Sphericity Image number	57.520 μm 0.888 1	EQPC • Sphericity Image number	52.327 μm 0.864 1	EQPC • Sphericity Image number	50.099 μm 0.862 1	EQPC • Sphericity Image number	60.422 μm 0.853 1
EQPC • Sphericity Image number	55.501 μm 0.824 1	EQPC • Sphericity Image number	64.087 μm 0.816 1	EQPC • Sphericity Image number	57.520 μm 0.803 1	EQPC • Sphericity Image number	55.501 μm 0.803 1	EQPC • Sphericity Image number	53.406 μm 0.801 1
EQPC • Sphericity Image number	55.501 μm 0.775 1	EQPC • Sphericity Image number	56.520 μm 0.770 1	EQPC • Sphericity Image number	56.520 μm 0.752 1	EQPC • Sphericity Image number	59.471 μm 0.749 1	EQPC • Sphericity Image number	63.191 μm 0.740 0
EQPC • Sphericity Image number	55.501 μm 0.738 1	EQPC • Sphericity Image number	71.652 μm 0.736 1	EQPC • Sphericity Image number	63.191 μm 0.734 1	EQPC • Sphericity Image number	50.099 μm 0.723 1	EQPC • Sphericity Image number	53.406 μm 0.710 1
EQPC • Sphericity Image number	69.222 μm 0.705 1	EQPC • Sphericity Image number	56.520 μm 0.689 1	EQPC • Sphericity Image number	60.422 μm 0.673 1	EQPC • Sphericity Image number	63.191 μm 0.672 0	EQPC • Sphericity Image number	53.406 μm 0.671 1
EQPC • Sphericity Image number	55.501 μm 0.671 1	EQPC • Sphericity Image number	56.520 μm 0.655 1	EQPC • Sphericity Image number	52.327 μm 0.643 1	EQPC • Sphericity Image number	63.191 μm 0.643 0	EQPC • Sphericity Image number	66.704 μm 0.635 1
EQPC • Sphericity Image number	53.406 μm 0.631 1	EQPC • Sphericity Image number	70.851 μm 0.628 1	EQPC • Sphericity Image number	70.042 μm 0.625 1	EQPC • Sphericity Image number	73.227 μm 0.622 1	EQPC • Sphericity Image number	65.844 μm 0.621 1
EQPC • Sphericity Image number	63.191 μm 0.601 1	EQPC • Sphericity Image number	51.225 μm 0.592 1	EQPC • Sphericity Image number	66.704 μm 0.587 1	EQPC • Sphericity Image number	55.501 μm 0.585 1	EQPC • Sphericity Image number	66.704 μm 0.569 1
EQPC • Sphericity Image number	68.393 μm 0.567 1	EQPC • Sphericity Image number	58.504 μm 0.543 1	EQPC • Sphericity Image number	57.520 μm 0.537 1	EQPC • Sphericity Image number	51.225 μm 0.529 1	EQPC • Sphericity Image number	64.971 μm 0.527 1

Сурет 3 - QicPicLuxell аппаратында қайтарымды ерітінділердегі дисперсті қосылыстардың өлшемдері мен пішіндерінің фрагменттері (полимерлі флокулянттарды қоспағанда)

Қарастырылған флокулянттардың кез келгенін (барлық зерттелген концентрацияларында) айналымдағы ерітіндіге қосқанда үлкенірек бөлшектердің түзілуі байқалатыны және олардың ерітіндідегі өлшемдік таралу қисықтарының экстремалды сипатта болатыны анықталды. Алынған флокула бөлшектер өте тез тұну процесін көрсетіп, қайтарымды ерітінділердің тазалануы жүзеге асты (4-сурет).

	EQPC Sphericity 0.895 Image number 0	154.417 μm		EQPC Sphericity 0.875 Image number 0	161.283 μm		EQPC Sphericity 0.842 Image number 0	233.770 μm		EQPC Sphericity 0.831 Image number 0	273.365 μm
	EQPC Sphericity 0.812 Image number 0	176.806 μm		EQPC Sphericity 0.793 Image number 0	252.312 μm		EQPC Sphericity 0.792 Image number 0	257.681 μm		EQPC Sphericity 0.788 Image number 0	279.759 μm
	EQPC Sphericity 0.786 Image number 0	505.980 μm		EQPC Sphericity 0.771 Image number 0	375.366 μm		EQPC Sphericity 0.767 Image number 0	272.110 μm		EQPC Sphericity 0.767 Image number 0	319.367 μm
	EQPC Sphericity 0.748 Image number 0	227.588 μm		EQPC Sphericity 0.745 Image number 0	298.884 μm		EQPC Sphericity 0.743 Image number 0	258.565 μm		EQPC Sphericity 0.721 Image number 0	205.180 μm
	EQPC Sphericity 0.713 Image number 0	525.339 μm		EQPC Sphericity 0.709 Image number 0	533.528 μm		EQPC Sphericity 0.708 Image number 0	334.034 μm		EQPC Sphericity 0.702 Image number 0	189.272 μm
	EQPC Sphericity 0.696 Image number 0	462.881 μm		EQPC Sphericity 0.606 Image number 0	599.102 μm		EQPC Sphericity 0.595 Image number 0	349.066 μm		EQPC Sphericity 0.595 Image number 0	322.212 μm
	EQPC Sphericity 0.577 Image number 0	554.808 μm		EQPC Sphericity 0.557 Image number 0	437.540 μm		EQPC Sphericity 0.461 Image number 0	821.970 μm		EQPC Sphericity 0.431 Image number 0	611.448 μm

Сурет 4 - QicPicLuxell аппаратында флокулянттарды қосқанда қайтарымды ерітінділерде түзілетін флокулалардың өлшемдері мен пішіндерінің фрагменттері

Қорытынды

Жұмыста атомды адсорбциялық әдіс арқылы қайтарымды ерітінділердің көзделген элементтен бөлек негізгі бөлігін алюминий, темір, магний және кальций құрайтыны анықталды. Олардың мәндері 300-ден 600 мг/л-ге дейін ауытқиды. Айналымдағы ерітінділерде кездесетін кейбір элементтерге кремний, марганец және ванадий жатады. Стронций, калий, никель, мыс да ерітіндіде айтарлықтай мөлшерде кездеседі. Айналымдағы ерітіндідегі ластаушы элементтердің құрамына қосылған флокулянттардың концентрациясының әсері айтарлықтай әсер ететіні көрсетілді. Дисперсті фазалық компонент концентрациясы неғұрлым жоғары болса, оған флокулянттың әсері соғұрлым тиімді болатыны анықталды. Магниттік араластырғышта жалпы флокуляция тиімділігінің дәрежесі зерттеу жұмысында қарастырылған полимерлі флокулянттардың қайсысы тиімді екені сызбанұсқа бойынша көрсетілді, ол: Superfloc – Magnafloc – Praestol – Chinaflok тұжырымдалды.

Қарастырылған флокулянттардың кез келгенін (барлық зерттелген концентрацияларында) айналымдағы ерітіндіге қосқанда ірі бөлшектердің түзілуі байқалатыны және олардың ерітіндідегі өлшемдік таралу қисықтарының экстремалды сипатта болатыны анықталды.

Кремний концентрациясының ең көп төмендеуі флокулянттарды Praestol және Chinaflok қосқанда байқалады, ал Chinaflok төмен концентрацияларда Praestol-ға қарағанда сәл тиімдірек, ал жоғары концентрацияларда Praestol сәл тиімдірек. Екеуіне де оңтайлы доза 5-6 мг/л құрайды. Magnafloc және Superfloc сызықты әрекет етеді, яғни. концентрациясының жоғарылауымен кремний мөлшері басқа зерттелетін элементтермен салыстырғанда тура пропорционалды түрде азаяды.

Әдебиеттер

- Adamantiades, A. and Kessides, I. (2009) Nuclear Power for sustainable development: current status and future prospects, *Energy Policy*, —37, —12, —5149–5166.
- Ahro, M. I., Pathan, A. G. and Memon, Sirajuddin, A. R. (2013) Dual polymer flocculation approach to overcome activation of gangue minerals during beneficiation of complex iron ore, *Powder Technol.*, —245, —281–291.
- Anon (1993) Uranium extraction technology. IAEA technical report series no. —359, —137 Vienna, Austria, IAEA.
- Clark D.L. et al. (2006) Uranium and uranium compounds, *Kirk-Other encyclopedia of chemical technology*. —2006
- Edwards, C.R., Oliver, A.J. Uranium processing: A review of current methods and technology. *JOM* —52, —12, —20, —2000.
- Farjana, Shahjadi Hisan, et al. (2018) Comparative life-cycle assessment of uranium extraction processes. *Journal of cleaner production*. —2018, —202, —C.666-683.
- Hisan F.S., Nazmul H., Parvez M.M.A., Lang C. (2018) Comparative life-cycle assessment of uranium extraction processes, *J. Journal of Cleaner Production* —202, —666-683.
- I.M.S.K. Ilankoon, Yuan Tang, Yousef Ghorbani, Stephen Northey, Mohan Yellishetty, Xiangyi Deng, Diane McBride (2018) The current state and future directions of percolation leaching in the Chinese mining industry: Challenges and opportunities, *Minerals Engineering*, — 125, —206-222, ISSN 0892-6875, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.06.006>.
- Ighalo, J. O., Chen, Z., Ohoro, C. R., Oniye, M., Igwegbe, C. A., Elimhingbovo, I., ... & Anastopoulos, I. (2024) A review of remediation technologies for uranium-contaminated water. *Chemosphere*, —141322.
- Krishnan, S. V., Attia, Y. A. (2018) Polymeric flocculants. In *Reagents in Mineral Technology* —485-518. Routledge.
- Lee, H. K., Chang, S., Park, W., Kim, T. J., Park, S., & Jeon, H. (2022) Effective treatment of uranium-contaminated soil-washing effluent using precipitation/flocculation process for water reuse and solid waste disposal. *Journal of Water Process Engineering*, —48, —102890.
- Li, P., Chen, P., Wang, G., Wang, L., Wang, X., Li, Y., ... & Chen, H. (2020) Uranium elimination and recovery from wastewater with ligand chelation-enhanced electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*, —393, —124819.
- Lockwood, A. P. G. (2021) The impact of polymeric flocculants on the sedimentation, flotation and dewatering of radwaste suspensions (Doctoral dissertation, University of Leeds).
- Than Van Lien, Tran The Dinh, Nguyen Thi Kim Dung (2020) Study on leaching systems and recovery for PALUA—PARONG low grade uranium sandstone ores, *Hydrometallurgy* —191, —105164.
- Wellmer F.W., Becker-Platen J. (2002) Sustainable development and the exploitation of mineral and energy resources: a review. *Int J Earth Sci (Geol Rundsch)* —91, —723–745.
- Yue, C., Liu, R., Wan, Q., Wang, H., Liu, L., & Zhang, X. (2023) Synthesis of novel phosphate-based hypercrosslinked polymers for efficient uranium extraction from radioactive wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, —53, —103582.
- Кадирбеков К. А., Алтынбек А. Д., Кадирбеков А. К., Прназарова А. Ж., Абюров А. Ж., Рыспаева А. А., Тилеуханова К. Т., Ажигулова Р. Н. (2020) Очистка кислотного оборотного раствора уранового рудника от отравляющих ионит примесей с использованием флокулянтов на основе полиакриламида. *Химический журнал Казахстана*. — 2, —207-219.
- Кемельбаева А.С., Дуйсебаев Б.О., Сайкиева С.Х., Алыбаев Ж.А. (2010) Метод очистки урансодержащих растворов от кремниевой кислоты. *Известия НАН РК. Серия Химическая*. —5, —65-68.

References

- Adamantiades, A. and Kessides, I. (2009) Nuclear Power for sustainable development: current status and future prospects, *Energy Policy*, —37, —12, —5149–5166.
- Ahro, M. I., Pathan, A. G. and Memon, Sirajuddin, A. R. (2013) Dual polymer flocculation approach to overcome activation of gangue minerals during beneficiation of complex iron ore, *Powder Technol.*, —245, —281–291.

Anon (1993) Uranium extraction technology. IAEA technical report series no. —359, —137 Vienna, Austria, IAEA.

Clark D.L. et al. (2006) Uranium and uranium compounds, Kirk-Other encyclopedia of chemical technology. —2006

Edwards, C.R., Oliver, A.J. Uranium processing: A review of current methods and technology. JOM —52, —12, —20, —2000.

Farjana, Shahjadi Hisan, et al. (2018) Comparative life-cycle assessment of uranium extraction processes. Journal of cleaner production. —2018, —202, —C.666-683.

Hisan F.S., Nazmul H., Parvez M.M.A., Lang C. (2018) Comparative life-cycle assessment of uranium extraction processes, J. Journal of Cleaner Production —202, —666-683.

I.M.S.K. Ilankoon, Yuan Tang, Yousef Ghorbani, Stephen Northey, Mohan Yellishetty, Xiangyi Deng, Diane McBride (2018) The current state and future directions of percolation leaching in the Chinese mining industry: Challenges and opportunities, Minerals Engineering, — 125, —206-222, ISSN 0892-6875, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.06.006>.

Ighalo, J. O., Chen, Z., Ohoro, C. R., Oniye, M., Igwegbe, C. A., Elimhingbovo, I., ... & Anastopoulos, I. (2024) A review of remediation technologies for uranium-contaminated water. Chemosphere, —141322.

Krishnan, S. V., Attia, Y. A. (2018) Polymeric flocculants. In Reagents in Mineral Technology —485-518. Routledge.

Lee, H. K., Chang, S., Park, W., Kim, T. J., Park, S., & Jeon, H. (2022) Effective treatment of uranium-contaminated soil-washing effluent using precipitation/flocculation process for water reuse and solid waste disposal. Journal of Water Process Engineering, —48, —102890.

Li, P., Chen, P., Wang, G., Wang, L., Wang, X., Li, Y., ... & Chen, H. (2020) Uranium elimination and recovery from wastewater with ligand chelation-enhanced electrocoagulation. Chemical Engineering Journal, —393, —124819.

Lockwood, A. P. G. (2021) The impact of polymeric flocculants on the sedimentation, flotation and dewatering of radwaste suspensions (Doctoral dissertation, University of Leeds).

Than Van Lien, Tran The Dinh, Nguyen Thi Kim Dung (2020) Study on leaching systems and recovery for PALUA—PARONG low grade uranium sandstone ores, Hydrometallurgy —191, —105164.

Wellmer F.W., Becker-Platen J. (2002) Sustainable development and the exploitation of mineral and energy resources: a review. Int J Earth Sci (Geol Rundsch) —91, —723–745.

Yue, C., Liu, R., Wan, Q., Wang, H., Liu, L., & Zhang, X. (2023) Synthesis of novel phosphate-based hypercrosslinked polymers for efficient uranium extraction from radioactive wastewater. Journal of Water Process Engineering, —53, —103582.

Kadirbekov K. A., Altynbek A. D., Kadirbekov A. K., Prnazarova A. Zh., Abyurov A. Zh., Ryspaeva A. A., Tileukhanova K. T., Azhigulova R. N. (2020). Purification of acidic recycled solution of a uranium mine from impurities poisoning the ion exchanger using flocculants based on polyacrylamide. Chemical Journal of Kazakhstan. — 2, —207-219 (in Russ.)

Kemelbaeva A. S., Duisebayev B. O., Saikieva S. Kh., Alybayev Zh. A. (2010) Method for purification of uranium-containing solutions from silicic acid. Bulletin of the NAS RK. Chemical Series. —5, —65-68 (in Russ.)

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

ISSN 2224-5227

Volume 3. Number 351 (2024), 96–107

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.300>

UDC.644.2-404;665.74/75

L.D. Volkova¹, **N.A. Zakarina**¹, **O.K. Kim**¹, **A.K. Akurpekova**¹,
A.V. Gabdrakipov², **T.V. Kharlamova**³, 2024

¹ “D.V. Sokolskiy IFCE” JSC, Almaty, Kazakhstan;

² Scientific chemical analytical center, Almaty, Kazakhstan;

³JSC A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: volkova_ld@rambler.ru akurpekova@mail.ru

INFLUENCE OF MODIFICATION OF KAOLINITES BY ALUMINUM OXIDE ON THE CRACKING ACTIVITY OF PETROLEUM RESIDUE

Volkova L.D. - Candidate of Chemical Sciences, the Leading Researcher of laboratory of oil processing catalysts of JCS “D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan, e-mail: volkova_ld@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8017-5059>;

Zakarina N. A. – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the laboratory of oil processing catalysts of JCS “D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan. <https://orcid.org/0000-0002-5895-8110>;

Kim O.K. - Candidate of Chemical Sciences, the Leading Researcher of laboratory of oil processing catalysts of JCS “D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan. e-mail: kimolya82@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5110-2523>;

Akurpekova A.K.- Candidate of Chemical Sciences, the Senior Researcher of laboratory of oil processing catalysts of JCS “D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan. Tel. +77476737782, e-mail: akurpekova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8021-4644>;

Gabdrakipov A.V. - Candidate of Chemical Sciences, Director of Scientific chemical analytical center”, Almaty, Kazakhstan. e-mail: avgab@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-8016-4819>

Kharlamova T.V. - Candidate of Chemical Sciences, the Chief Researcher Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov, Almaty, Kazakhstan. e-mail: kharlamovatv@mail.ru <https://orcid.org/0000-0001-6508-9104>

Abstract. The preparation of matrices of zeolite-containing catalysts using acid-treated (20% H₂SO₄) kaolinites from the Pavlodar region of Kazakhstan (NPK-1, NPK-2 and NPK-3) with subsequent modification with aluminum hydroxo complexes of different concentrations (2.5, 5.0 and 7.5 mmol Al³⁺/g) was studied. and aluminum hydroxide gel prepared by the ammonia method for activity in cracking residual petroleum feedstock.

In the experimental part of the article for kaolinites of the Pavlodar region of Kazakhstan - PK-1, PK-2 and PK-3, the values of the SiO₂/Al₂O₃ molar ratios in the original samples, the change in these ratios during acid activation and subsequent modification with aluminum hydroxo complexes are considered. It has been shown

that the criterion for choosing kaolinites as matrices for zeolite catalysts can be the increased content of aluminum oxide in the original kaolinite. From the analysis of data on the matrix activity of kaolinites in the cracking of vacuum gas oil, it follows that in order to achieve optimal yields of gasoline and light gas oil for samples with lower Al₂O₃ content, the introduction of a higher concentration of hydroxo complex is required.

Using the example of the Al(2.5)NPK-1 sample, it is shown that the additional introduction of aluminum hydroxide gel (5% Al₂O₃ by weight of the catalyst) obtained by the ammonia method into the modified kaolinite matrix, followed by drying and heat treatment leads to the production of a catalyst with high activity. The catalyst was tested in the cracking of fuel oil, a mixture of vacuum gas oil (VG) with fuel oil (30%).

For comparison, data on cracking of heavy vacuum gas oil are presented. Gasoline yields for these types of raw materials at 500°C are 26.8; 31.9 and 39.1%; respectively, with raw material conversion of 88.4% and 92.1%. Cracking gasolines are characterized by a high content of iso-paraffin and aromatic hydrocarbons. Al(2.5)NPK-1+Al₂O₃ can be an economically beneficial and environmentally friendly catalyst and adsorbent.

Keywords: catalytic cracking, kaolinite, vacuum gas oil, modification.

Л.Д. Волкова¹, Н.А. Закаринна,¹ О.К. Ким¹, А.К. Акурпекова,¹
А.В. Габдракипов² Т.В.Харламова³

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

²Ғылыми химико-аналитикалық орталық, Алматы, Қазақстан;

³А.Б.Бектуров атындағы Химия ғылымдары институты АҚ,
Алматы, Қазақстан.

E-mail: volkova_ld@rambler.ru akurpekova@mail.ru

КАОЛИНИТТЕРДІ АЛЮМИНИЙ ОКСИДІМЕН ТҮРЛЕНДІРУДІҢ ҚАЛДЫҚ МҰНАЙ ҚОРЫМДАРЫНЫҢ КРЕКИНГТЕГІ БЕЛСЕНДІЛІККЕ ӘСЕРІ

Волкова Л.Д. - химия ғылымдарының кандидаты, Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты. 050010. Алматы, Қазақстан, E-mail: volkova_ld@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8017-5059>;

Закаринна Н.А. – химия ғылымдарының докторы, профессор, Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты. 050010. Алматы, Қазақстан, <https://orcid.org/0000-0002-5895-8110>;

Ким О.К. - химия ғылымдарының кандидаты, Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты. 050010. Алматы, Қазақстан, E-mail: kimolya82@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5110-2523>;

Акурпекова А.К.- химия ғылымдарының кандидаты, Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты. 050010. Алматы, Қазақстан, E-mail: akurpekova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8021-4644>;

Габдракипов А.В. - химия ғылымдарының кандидаты, Ғылыми химиялық талдау орталығының директоры, Алматы, Қазақстан, E-mail: avgab@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-8016-4819>;

Харламова Т.В. - химия ғылымдарының кандидаты, А.Б. Бектуров атындағы химия ғылымдарының институты, Алматы, Қазақстан, E-mail: kharlamovativ@mail.ru <https://orcid.org/0000-0001-6508-9104>

Аннотация. Қышқылмен өңделген (20% H₂SO₄) Қазақстанның Павлодар облысы каолиниттерін (НПК-1, НПК-2 және НПК-3) пайдаланып, кейіннен көмірсутекті шикізаттың крекингіндегі белсенділігін түрлі концентрациядағы алюминий гидроксокешендерімен (2.5; 5.0 және 7.5 ммоль Al³⁺/г) және аммиак әдісімен дайындалған алюминий гидроксиді гелімен түрлендіре отырып, цеолитті катализаторлардың матрицаларын дайындау зерттелді.

Мақаланың эксперименттік бөлігінде Қазақстанның Павлодар облысы – ПК-1, ПК-2 және ПК-3 каолиниттері үшін бастапқы үлгілердегі SiO₂/Al₂O₃ моль арақатынасының шамасы қышқылды активтендіргенде және кейіннен алюминий гидроксокешендерімен түрлендіру кезінде осы арақатынастардың өзгеруі қаралды. Каолиниттерді цеолит катализаторларының матрицалары ретінде таңдау критерийі бастапқы каолиниттегі алюминий оксидінің жоғарылауы болуы мүмкін екендігі көрсетілген. Мәліметтерді талдағанда вакуумдық газойль крекингіндегі каолиниттердің матрицалық белсенділігі бойынша бензин мен жеңіл газойльдің оңтайлы шығымын алу үшін Al₂O₃ құрамы аз үлгілерге алюминий концентрациясы көп гидрокешендерді енгізу талап етілетінін көреміз.

Al(2.5)НПК-1 үлгісі мысалында аммиакты әдіспен алынған алюминий гидроксиді гелінің модификацияланған каолинитті матрицасына (катализатордың салмағынан 5% Al₂O₃ қосымша енгізілуі, сосын кептіру және термиялық өңдеу арқылы крекингтегі белсенділігі бойынша үлгісіне жақын активтілігі жоғары катализаторды алуға болатыны көрсетілген. Катализатор ВГ мазутпен (30%) қоспасының, мазуттың және вакуумдық газойльдың крекингінде сынақатн өткізілді.

500 °С кезінде көрсетілген шикізат түрлері үшін бензин шығымы 39.1; 31.9 және 26.8%, ал шикізат конверсиясы тиісінше, 92.1 және 88.4% құрайды. Крекинг бензиндері изопарафинді және ароматты көмірсутектердің көптігімен ерекшеленеді. Al(2.5)НПК-1+Al₂O₃ экономикалық тиімді және экологиялық қауіпсіз катализатор және адсорбент болуы мүмкін.

Кілт сөздер: катализдік крекинг, каолинит, вакуумдық газойль, түрлендіру.

Л.Д. Волкова¹, Н.А. Закарина,¹ О.К. Ким¹, А.К. Акурпекова¹,
А.В. Габдракипов², Т.В. Харламова³

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

²Научный химико-аналитический центр, Алматы, Казахстан;

³АО Институт Химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан.
E-mail: volkova_ld@rambler.ru akurpekova@mail.ru

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КАОЛИНИТОВ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ НА АКТИВНОСТЬ В КРЕКИНГЕ ОСТАТОЧНОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Волкова Л.Д. - кандидат химических наук, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Сокольского», Алматы, Казахстан, E-mail: volkova_ld@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8017-5059>;

Закарина Н.А. – доктор химических наук, профессор, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Сокольского», Алматы, Казахстан, <https://orcid.org/0000-0002-5895-8110>;

Ким О.К. - кандидат химических наук, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Сокольского», Алматы, Казахстан, E-mail: kimolya82@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5110-2523>;

Акурпекова А.К. - кандидат химических наук, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Сокольского», Алматы, Казахстан, E-mail: akurpekova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8021-4644>;

Габдракипов А.В. - Кандидат химических наук, директор Научного химико-аналитического центра, Алматы, Казахстан, E-mail: avgab@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-8016-4819>

Харламова Т.В. – кандидат химических наук, Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан, E-mail: kharlamovtv@mail.ru <https://orcid.org/0000-0001-6508-9104>

Аннотация. Исследовано приготовление матриц цеолитсодержащих катализаторов с использованием кислотно-обработанных (20% H_2SO_4) каолинитов Павлодарской области Казахстана (НПК-1, НПК-2 и НПК-3) с последующим модифицированием гидроксиокомплексами алюминия разных концентраций (2.5; 5.0 и 7.5 ммоль $Al_3^+/г$) и гелем гидроксида алюминия, приготовленным аммиачным способом, на активность в крекинге углеводородного сырья.

В экспериментальной части статьи для каолинитов Павлодарской области Казахстана – ПК-1, ПК-2 и ПК-3 рассмотрены величины мольных соотношений SiO_2/Al_2O_3 в исходных образцах, изменение этих соотношений при кислотной активации и последующем модифицировании гидроксиокомплексами алюминия. Показано, что критерием выбора каолинитов в качестве матриц цеолитных катализаторов может служить повышенное содержание в исходном каолините оксида алюминия. Из анализа данных по матричной активности каолинитов в крекинге вакуумного газойля следует, что для достижения оптимальных выходов бензина и легкого газойля для образцов с меньшим содержанием Al_2O_3 требуется введение гидроксиокомплекса с большей концентрацией.

На примере Al (2.5) НПК-1 образца показано, что дополнительное введение в модифицированную каолиновую матрицу геля гидроксида алюминия (5% Al_2O_3 от веса катализатора), полученного аммиачным способом, с последующим высушиванием и термической обработкой приводит к получению катализатора с высокой активностью. Катализатор испытан в крекинге мазута, смеси вакуумного газойля (ВГ) с мазутом (30%). Для сравнения приведены данные по крекингу утяжеленного вакуумного газойля. Выходы бензина для указанных видов сырья при 500°C составляют 26.8; 31.9 и 39.1%; соответственно, с конверсией сырья 88.4% и 92.1%. Бензины крекинга отличаются повышенным содержанием изо-парафиновых и ароматических углеводородов. Al (2.5) НПК-1+ Al_2O_3 может быть экономически выгодным и экологически безопасным катализатором и адсорбентом.

Ключевые слова: каталитический крекинг, каолинит, вакуумный газойль, модифицирование.

INTRODUCTION

One of the main components of zeolite-containing cracking catalysts is a matrix that provides thermal stability, bulk density and formability of the contact. Bentonite and kaolinite clays are widely used as matrices for modern cracking catalysts [1-3]. For Kazakhstan, which has large reserves of clays, their use is an urgent task.

Clay mineral catalysts have been used commercially since the 1930s. Recent years, an increasing number of studies have appeared on the use of kaolinite as precursors for the synthesis of zeolites of the faujasite structure, high-silica zeolites and adsorbents. The research carried out has become a breakthrough in the technology of obtaining of catalysts in petrochemical processes. The availability, efficiency and environmental safety of natural clays (Murray, 2000; Hettinger, 1991; Alaba, 2015) determine the attractiveness of this type of raw material. It was calculated that the cost of catalysts based on natural clays is more than an order of magnitude lower than the cost of catalysts based on synthetic aluminosilicates.

The widespread use of kaolinite is hampered by the presence of impurities, low specific surface area and low acidity. Kaolinite is known to be a hard aluminosilicate. It has a low cation exchange capacity. No noticeable isomorphous substitutions of aluminum by atoms of other metals are observed in it. Changes in the properties of kaolinite are promoted by activation and modification. Materials based on modified kaolinite (Miranda-Trevino, 2003; Shapkin, 2016; Silva-Valenzuela, 2013) have found practical application in the synthesis of microspherical cracking catalysts (Zheng, 2005; Rong, 2002; Belver, 2002; Ribero, 2013; Panda, 2010), as adsorbents in water treatment, in cosmetics (Silva-Valenzuela, 2013) and other fields.

There are a number of methods for enhancing of the activity of kaolinite: mechanochemical activation, leading to particle fragmentation, with an increase of surface area and pore volume, thermal heating, chemical (acid and alkaline) activation. Thermal heating in the temperature range from 450 to 1200°C leads to dehydroxylation of kaolinite with destruction of hydrogen bonds between dioctahedral layers with the formation of metakaolin, which is more reactive than

kaolin. This opens the way to increasing the efficiency of chemical activation of natural raw materials. Treatment of kaolinite with acid, like sequential treatment with acid and alkali, leads to dealumination of the material, disaggregation of kaolinite particles, and dissolution of its outer layer. With such treatment, the structure and composition of the kaolinite material change, the specific surface area, acidity, and the ratio of acid sites increase with the formation of stronger acid sites (Lenarda, 2007; Valaskova, 2011).

Based on the analysis of the physicochemical characteristics of modified kaolinite with varying processing conditions, conclusions were made about the possibility of synthesizing zeolites on their basis and methods were developed for obtaining of zeolites of faujasite structure from kaolinite (Johnson, 2014; Salahudeen, 2016; Novembro, 2011; Krishnandy, 2019; Melaningtyas, 2019) and high-silica zeolites (Subagio, 2015; Hartanto, 2016; Mohiuddin, 2018). The number of works on the synthesis of zeolites from kaolinite is constantly growing, which indicates the attractiveness of the process. The synthesized zeolites can be used in cracking reactions (Liu, 2016; Makaou 2021) and other catalytic processes not only as carriers, but also as stand-alone catalysts.

In works (Liu, 2016; Makaou 2021) it is shown that kaolinite of different geological places of occurrence differ in composition. Variations in the structure and composition of kaolinite can affect its subsequent reactivity. One of the fundamental principles of kaolinite modification is control over the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio. Interesting data on the activity of catalysts for cracking residual petroleum feedstock based on Nigerian kaolinites are given in (Makaou 2021). Catalysts prepared included La_2O_3 (1) and Cr_2O_3 (2). In order to increase acidity, the catalysts were prepared with addition of silica and subjected to acid treatment. The authors managed to significantly increase surface area, porosity and acidity of the catalysts. The degree of fuel oil conversion exceeded 74.5%. In (Liu, 2016), the ability of kaolinites to undergo ion exchange due to the presence of various impurities in them was noted. This possibility of kaolinite activation we used when modifying kaolinite with hydroxo complexes of aluminum, iron and other metals (Volkova, 2020; Volkova, 2014; Zakarina, 2010). One of the fundamental principles for controlling changes in the characteristics of modified kaolinite is the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio. We took this characteristic of modified kaolinites into account when synthesizing catalysts.

The aim of this work was to establish the regularities of changes in the chemical composition of H-kaolinite at its modification with aluminum hydroxo complexes to obtain effective matrixes for cracking catalysts and to determine the possibility of additional activation of kaolinite in the cracking of petroleum feedstock with the introduction of aluminum hydroxide gel obtained by the ammonia method (5% Al_2O_3).

Experimental part

The objects of study were kaolinites of the Pavlodar region of Kazakhstan PK-1, PK-2 and PK-3, differing in their chemical composition. The H-form of kaolinite

was obtained by treating the initial kaolinite clays by boiling in 20% H_2SO_4 solution for 6 hours with following washing from SO_4^{2-} ions, drying and calcination. Due to decationation and dealumination, it is desirable to introduce additional amounts of aluminum to increase the catalytic, adsorption, and acidic characteristics (Alaba, 2015; Liu, 2016). The loss of aluminum during acid treatment was compensated by introducing additional amounts of aluminum in the form of aluminum hydroxo complexes with concentrations of 2.5; 5.0 and 7.5 mmol Al^{3+}/g according to the methods described in (Volkova, 2020; Volkova, 2014; Zakarina, 2010).

Chemical analysis of the composition of kaolinites was carried out by X-ray fluorescence spectroscopy (Nitron XRF – analyzer of Thermo – Scientific company).

For cracking heavy and residual petroleum feedstocks, zeolite-free $Al(2.5)HPK-1 + Al_2O_3$, obtained by mixing $Al(2.5)HPK-1$ with aluminum hydroxide gel, was also prepared and tested. The gel was prepared by mixing $Al(NO_3)_3$ salt with NH_4OH , followed by thermal decomposition to Al_2O_3 .

The process was carried out in a flow-type installation with a fixed catalyst bed according to the method described in (Volkova, 2014).

Three types of raw materials were used: fuel oil grade M-100, vacuum gas oil (VG) from the Pavlodar petrochemical plant with a boiling point of $532^\circ C$ and a mixture of fuel oil (35%) with VG. The activity of the catalysts was assessed by the yield of gasoline obtained from cracking in accordance with ASTM D3907-13. We studied the change in process activity depending on the cracking temperature, the volumetric feed rate of raw materials, and the catalyst: raw material ratio. It should be noted that feeding fuel oil into the reactor is difficult due to its increased viscosity, which is determined by the presence of paraffin hydrocarbons, resins, and asphaltenes in it. To supply fuel oil, the temperature in the feed tank was maintained within $60-70^\circ C$.

Reactors with a volume of 40 and 100 cm^3 of catalyst were used. Cracking of fuel oil and mixtures of fuel oil with VG was carried out at 500 and $550^\circ C$, VG - at 470 and $500^\circ C$. The cracking products and feedstock were analyzed by chromatography. To analyze gasoline and the gas phase in cracking products, a Chromos GC-100 chromatograph with a 100 m capillary column with a stationary phase HP-1 (ASTM D 6729-04) was used. The carrier gas is helium. The hydrocarbon composition of the cracked raw material was determined in accordance with ASTM D 2887-95 and ASTM D 3710-95 Auto-System XL SIMIDIS with a PE ELITE column 60 m long at a helium feed rate of 1 ml/min with a programmable thermostat operating temperature. X-ray fluorescence analysis data show that the mineral part of the used M-100 fuel oil includes 2.5% sulfur, 0.07 vanadium and 0.02 nickel, 0.3 iron. Certain elements include calcium, potassium, phosphorus, silicon, zinc.

Results and discussion

According to chromatographic analysis of the hydrocarbon composition of the original gas oil, a mixture of gas oil with 30% fuel oil and M-100 fuel oil (Table 1) VG contains the most paraffin, isoparaffin and

Table 1 - Hydrocarbon composition of VG, mixture of VG with masut (30%) and masut aromatic hydrocarbons, naphthenic hydrocarbons and heavy residues - fuel oil.

Hydrocarbon composition	VG	VG+Masut	Masut
Paraffins	34.139	28.730	28.346
Isoparaffins	24.345	23.475	22.487
Olefins	3.727	4.632	5.445
Aromatic hydrocarbons	9.440	7.860	6.396
Naphthenic hydrocarbons	3.441	3.952	5.046
Oxygen containing compounds	1.902	2.197	2.459
Resins + coke	23.0	29.15	29.82

As follows from the data on the fractional composition of the raw material (Table 2), vacuum gas oil contains lower-boiling fractions. At 200°C, for example, 6.984% of VG, 5.819 mixtures of VG with fuel oil and 5.775% of fuel oil are distilled. In general, the difference between the three types of raw materials used is the higher content of resins and asphaltenes in the fuel oil and the higher boiling points of its components.

Table 2 - Fractional composition of VG, mixtures of VG + masut and masut

T _{boil} , °C	VG	VG+Masut	Masut
100	6.2	5.279	5.138
150	6.768	6.663	5.842
200	6.984	5.819	5.775
250	8.247	7.478	6.403
300	11.247	8.328	6.981
350	13.675	10.516	7.848
400	14.469	11.809	10.030
450	32.0	26.944	25.373

After the experiment the liquid phase was subjected to distillation. Fraction n.c. - 205°C was attributed to gasoline, 205-350°C - to light gas oil, > 350°C - to heavy gas oil. Previously, we [24-26] showed that modification of kaolinites with aluminum hydroxo complexes leads to an increase in pore volume, the number of mesopores, and an increase in acidity. The data obtained suggested that the Al₂O₃ content in the initial kaolinite is one of the factors of the possible initial (matrix) activity of the contact.

The chemical composition of the initial kaolinites, H-forms, and samples of modified kaolinites and so the calculation of the molar ratios of SiO₂/Al₂O₃ are given in the table 3.

Table 3 - Chemical composition of PK-1, PK-2, PK-3, their H- and aluminum-modified forms

Sample	Amount, weight %								
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
PK-3	28.44	57.4	0.83	2.14	1.50	0.70	0.72	8.20	2.02
HPK-3	27.22	60.7	0.64	2.10	0.69	0.12	0.70	7.83	2.23

Al(2.5)HPK-3	29.61	58.84	0.42	2.16	0.34	0.10	0.78	7.75	1.99
Al(5.0)HPK-3	31.36	57.66	0.36	2.15	0.37	0.10	0.78	7.28	1.84
Al(7.5)HPK-3	33.38	54.29	0.81	2.44	0.41	0.10	0.88	7.69	1.63
PK-2	29.52	59.07	0.00	1.58	0.71	0.84	0.82	7.46	2.01
HPK-2	28.46	62.12	0.00	1.56	0.21	0.10	0.71	6.84	2.19
Al(2.5)HPK-2	31.24	59.34	0.00	1.58	0.15	0.10	0.75	6.84	1.90
Al(5.0)HPK-2	32.62	57.94	0.00	1.58	0.19	0.10	0.76	6.85	1.78
Al(7.5)HPK-2	32.75	57.26	0.00	1.67	0.23	0.10	0.79	7.20	1.75
PK-1	34.86	59.52	0.08	0.10	0.15	0.18	1.25	3.83	1.71
HPK-1	32.81	63.10	0.03	0.08	0.10	0.03	1.28	2.57	1.93
Al(2.5)HPK-1	35.00	59.80	0.12	0.14	0.14	0.12	1.20	4.50	1.71
Al(5.0)HPK-1	35.80	59.26	0.10	0.12	0.10	0.10	1.25	3.27	1.66
Al(7.5)HPK-1	36.10	58.76	0.10	0.10	0.10	0.10	1.27	3.47	1.63

As follows from the data in the table, PK-1 - kaolinite - 34.86% with $SiO_2 / Al_2O_3 = 1.71$ has the largest amount of aluminum in the initial sample. Acid activation leads to decationation and dealumination of the samples. Subsequent modification with aluminum leads to an increase in the Al_2O_3 content, as a result of which the SiO_2 / Al_2O_3 molar ratios become close for all three studied samples.

The figure 1 shows data on the yield of the main products of the cracking of vacuum gas oil - gasoline and the sum of light products(of gasoline and light gas oil).

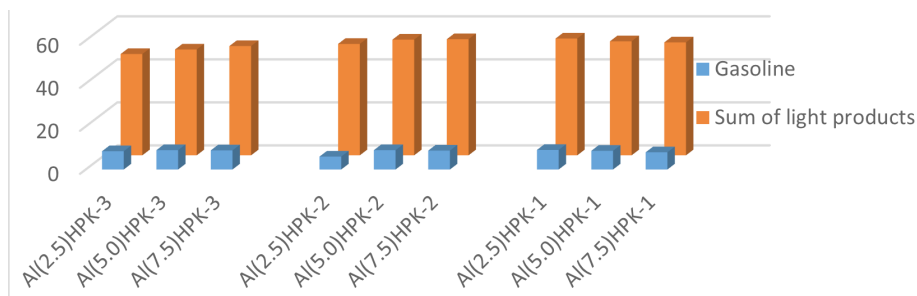


Figure 1 - The yields of gasoline and light products in an amount cracking of VG on kaolinites modified with aluminum depending on the concentration of aluminum hydroxocomplexes at 500°C

Modified by aluminum kaolinites exhibit a fairly close matrix activity. The highest yields of gasoline (9.1%) and the amount of light products (54.3%) are obtained on the Al(2.5)HPK-1 sample with the maximum initial Al_2O_3 content. The maximum yields of gasoline and light gas oil are observed on Al(5.0)HPK-2 and Al (5.0)HPK-3 contacts.

Previously (Volkova, 2020; Volkova, 2014; Zakarina, 2010) it was shown by us that the modification of kaolinites by aluminum hydroxocomplexes leads to an increase of pore volume, the number of mesopores and an increase of acidity. The data obtained suggest that the Al_2O_3 content in the initial kaolinite is one of the factors of the possible matrix activity of the sample.

As noted above, an additional modification of the Al (2.5) HPK-1 sample was carried out with an aluminum hydroxide gel. Table 4 shows data on the cracking of vacuum gas oil, a mixture of VG with 30% fuel oil and fuel oil on the Al(2.5) HPK-1 + Al₂O₃ (5%) catalyst.

Table 4 - Cracking of masut, mixtures of masut with VG and VG on the Al(2.5)HPK-1 + Al₂O₃ catalyst

Name of products	Masut		Masut + VG		VG	
	500°C	550°C	500°C	550°C	470°C	500°C
Gas	28.1	28.0	23.4	26.4	15.2	17.0
Gasoline (to 205°C)	23.8	26.8	29.6	31.9	36.7	39.1
Coke	15.1	13.3	10.0	9.0	8.5	7.8
Light gas oil (205 ⁰ – 350 ⁰ C)	19.3	20.3	25.7	21.1	28.3	28.2
Heavy gas oil	13.7	9.6	9.4	9.6	9.3	5.9
Losses	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Conversion	84.3	88.4	88.7	88.4	82.7	92.1
Sum of light products	43.1	47.1	55.3	53.0	65.0	67.3
Octane number	78	78	78	78	78	78
Total	100	100	100	100	100	100

In the cracking of VG on this modified contact at 500°C, the gasoline yield is 39.1% at 500°C. In the cracking of masut the yield of gasoline was 26.8% at 550°C, in the cracking of a mixture of masut with VG - 31.9%. The conversion of raw materials is the highest (92.1%) in VG cracking at 500°C, in masut cracking - 88.4% at 550°C. Thus, there is an economic feasibility of using a zeolite-free activated Al(2.5)HPK-1+Al₂O₃ contact in the cracking of all three types of raw materials.

Table 5 - Hydrocarbon compositions of the gasoline fraction on the Al(2.5)HPK-1 + Al₂O₃ catalyst

Raw	T, °C	Paraffins	Isoparaffins	Aromatic hydrocarbons	Naphthenes	Olefins
VG	470	14.1	26.8	29.4	11.0	17.7
VG	500	12.6	27.9	33.6	8.7	17.3
VG+M	500	12.1	25.9	27.5	10.6	23.7
VG+M	550	13.2	34.1	38.1	6.1	8.5
Masut	500	12.4	25.6	30.7	8.3	23.0
Masut	550	12.5	27.3	38.3	5.6	16.3

The gasolines of cracking are characterized by a significant content of isoparaffinic and aromatic hydrocarbons, the content of which increases with increasing temperature (table 5). Cracking on the matrix by comparison with zeolite contacts proceeds with the release of significant amounts of dry gas (table 6), which is optimal in the cracking of masut, the ratio of ethylene and propylene is close to 1.0 at the cracking of mixture and masut. In VG cracking, the propylene: ethylene ratio is 1.33. A significant amount of butylenes is formed on this catalyst (up to 13.1% in VG cracking).

Table 6 - Hydrocarbon composition of the gas phase in the cracking of masut, a mixture of masut with VG and VG on the Al(2.5)HPK-1 + Al₂O₃ catalyst at 500°C

Name of products	VG	VG+Masut	Masut
	500°C	500°C	500°C
Dry gas:	35.0	40.5	43.7
methane	15.9	25.2	26.3
ethane	19.1	15.3	17.4
Ethylene	15.1	15.9	18.1
Propane	10.1	9.8	7.0
Propylene	20.2	18.3	19.4
Iso-butane	3.5	2.9	2.5
Butane	3.0	3.5	2.7
Butylenes	13.1	9.1	6.6
Σ C ₂ + C ₃ -alkenes	35.3	34.2	37.5
ΣC ₂ + C ₄ -alkenes	48.4	43.3	44.1

CONCLUSION

On the obtained experimental data, the following conclusions are made:

1 The optimal activity in cracking is showed on Pavlodar kaolinite with the highest Al₂O₃ content and the lowest SiO₂/Al₂O₃ ratio.

2 Acid activation leads to decationing and dealumination of contacts and the convergence of SiO₂/Al₂O₃ values.

Thus, aluminum-modified acid-activated kaolinites having an initial matrix activity can be proposed as catalysts and components of cracking catalysts.

Acknowledgment

This work was supported by a grant of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (project no. AP05132064).

References

- Murray HH (2000) Traditional and new applications for Kaolin, smectite, and polyquorskite: a general overview, *Appl. Clay Sci.*, 17:207-221. DOI: 10.1016/S0169-1317(00)00016-8 (in Eng.).
- Hettinger IWP (1991) Contribution to catalytic cracking in the petroleum industry, *Appl. Clay Sci.*, 5: 445-468. DOI: 10.1016/0169-1317(91)90017-4 (in Eng.).
- Alaba PA, Sani GM, Daud WMA (2015) Kaolinite properties and advances for solid acid and basic catalyst synthesis, *RSC Advances*, 5:101127-101147. DOI: 10.1039/C5RA18884A (In Eng.).
- Miranda-Trevino JC, Coles CA (2003) Kaolinite properties, structure and influence retention on pH, *Appl. Clay Sci.*, 23(1):133-139. DOI: 10.1016/SO169-1317(03)00095-4 (in Eng.).
- Shapkin NP, Razov VI, Mayorov VI, Khalchenko IG, Shkuratov AL, Korochentsev VV (2016) Study of natural kaolinite and its modified forms [*Zh. neorg. ximii*] 61: 1519-1528. DOI: 1078681S0044457X17090124. (In Russ.)
- Silva-Valenzuela M G, Matos Z M, Shach L A, Carvalho F M C, Sayeg L J, Diaz-Valenzuela F R (2013) Engineering Properties of Kaolinite Clay with potencial Use in Drugs Cosmetics, *Int. Journ. of Modern Engineering Research (IJMER)*, 3: 163-165 (in Eng.).
- Zheng ShQ, Sun ShH, Wang ZhF, Gao XH, Xu XL(2005) Suzhou kaolin as a FCC catalyst, *Clay minerals*, 40:303-310. DOI:10.1180/0009855054030175 (in Eng.).
- Rong TJ, Xiao J (2002). The catalytic cracking activity of the kaolin-group minerals, *Mater. Lett.*, 57: 297-301. DOI: 10.1016/S0167-577X(02)00781-4 (in Eng.)

Belver C, Munor MA, Vicente MA (2002) Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions, *Chemistry of Materials*, 14: 2033-2043. DOI: 10.1021/cm0111736 (in Eng.).

Ribero AM, Machado JHF, Costa DA (2013) Kaolin and commercial FCC catalysts in the cracking of loads of polypropylene under refinery conditions, *Brazilian J. of Chemical Engineering*, 3: 825-834. DOI 10.1590/SO104-66322013000400014. (in Eng.).

Panda AK, Mishra BG, Mishra DK, Singh RK (2010) Effect of sulphuric acid treatment on the physic-chemical characteristics of kaolin clay, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 363: 98-104. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.04.22. (in Eng.).

Lenarda M, Storaro L, Talona A, Moretti E, Riello P (2007) Solid Acid Catalysts from Clays: Preparation of Mesoporous Catalysts by Chemical activation of Metakaolin under Acid Conditions, *J. of Colloids and Interface Science*, 311:537-543. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.03.015. (in Eng.).

Valaskova M, Barabaszova K, Hundakova M, Ritz M, Plevova E (2011) Effects of Brief Milling and Acid Treatment on Two Ordered and Disordered Kaolinite Structures, *Appl. Clay Sci.*, 54:70-76. DOI: 10.1016/j.clay.2011.07.014. (in Eng.).

Johnson EBG, Arshad SE.B, Asik J (2014) Hydrothermal Synthesis of Zeolite A Using Natural Kaolin from KG Gading Bongawan Sabah, *J. Appl. Sciences*, 14(23):3282-3287. DOI: 10.3923/jas.2014.3282-3287. (in Eng.).

Salahudeen N, Ahmed SA(2016) Synthesis of hexagonal zeolite Y from Kankara Kaolin using a split technique, *J. of Inclusion Phenomena and macrocyclic chemistry*, 87(1). DOI: 10.1007/s 10847-016-0686-0. (in Eng.).

Novembro D, Sabatino B, Gimeno D, Pace C (2011) Synthesis and characterization of NaX, NaA and NaP zeolites and hudroxysodalite from metacaolinite, *Clay Minerals*, 46(3):339-354. DOI: 10180/Clay min.2011.046.339. (in Eng.).

Krishnandy YK, Saragi JR, Sihombing R, Ekananda R, Sari IP, Griffiths BE, Hanna JV (2019) Synthesis and characterization of Crystalline NaY zeolite from Belitung Kaolin as Catalyst for n-Hexadecane Cracking, *Crystals*, 9(8):404. DOI: 10.3390/cryst 9080404. (in Eng.).

Melaningtyas GSA, Ekananda R, Krishnandy YK (2019) Synthesis and characterization of HY zeolite from Natural Aluminosilikate for n-Hexadecan Cracking, *Mater. Today Proc.*, 13: 76-81. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.03.191 (in Eng.).

Subagio S, Samadhi T, Gunavan M, Rahay ES (2015) Synthesis of NaY Zeolite using Mixed Calcined Kaolins, *J. Engineering and Technology Sciences*, 47(6):633-639. DOI:10/5614/j.eng.technol.sci 2015.47-64. (in Eng.).

Hartanto D (2016) Synthesis of ZSM-5 directly from Kaolin without organic Template, *Asian Journal Chemistry*, 28(1): 211-215. DOI: 10.14233/j.chem. 2016.19348. (in Eng.).

Mohiuddin El Yu M, Mdleny MM, Key D (2018) Synthesis and Application of Porous Kaolin Based ZSM-5 in the Petrochemical Industry, *Flow in Porous media*, 1-25. Doi: 10.5772/intechopen.81375. (in Eng.).

Liu Zh, Shi Ch, Wu D, He Sh, Ren B (2016) A simple Preparative of High Silica Zeolite Y and its Performance in the Catalytic Cracking of Cumene, *J. of Nanotechnology*, 2016: 1- 6. DOI: 10.1155/2016/1486107 (in Eng.).

Makaou O. A. Dan, Gueu S., Gourouza M. ,Yao K. B.(2021) Development of semi-synthetic catalyst based on clay and their use in catalytic cracking of petroleum residue, *Applied Petrochemical Research*, 2021 11:147–154. DOI: 10.1007/s13203-021-00268-w(in Eng.).

Volkova LD, Zakarina NA, Kim OK, Akurpekova AK, Zhumadullaev DA, Yaskevich VI, Grigorjeva VP, Gabdrakipov AV (2020) Kaolinite modified by aluminum in the cracking of vacuum gasoil and its mixture with fuel oil, *News of NAS RK, Chemical Series*, 2:107-114. DOI: 10.32014/2020.2518-1491.31. (in Eng.).

Volkova LD, Zakarina NA, Akurpekova AK (2014) Cracking of heavy gas oils over (HCeY) zeolite containing aluminum pillared montmorillonite and activated caolinite clays, *Petroleum Chemistry*, 54:37-41. DOI:10.1134/S096554411404010113.(in Eng.).

Zakarina NA, Volkova LD, Kim OK, Akulova GV, Chanysheva IS, Latypov IF, Grigor'eva VP (2010) Physicochemical study of layered silicates of Kazakhstan [*Promyshlennost' Kazahstana*] 6: 83-85.(in Russ.).

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

ISSN 2224-5227

Volume 3. Number 351 (2024), 108–121

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.301>

УДК 542.973:546.9:547.3

**Zh. Kairbekov, T.Z. Akhmetov, M.Z. Esenalieva, I.M. Dzheldybaeva,
S.M. Suimbayeva*, M.Zh. Zhomart**

SELECTIVE HYDROGENATION OF ISOPRENE, PIPERYLENE AND THEIR MIXTURES ON SKELETAL NICKEL CATALYSTS

NPJSC Al-Farabi Kazakh National University,

RSI of New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan.

*E-mail: saltanat_suimbayeva@mail.ru

Kairbekov Zh. – Professor, Doctor of Chemical Sciences, NPJSC Al-Farabi Kazakh National University, RSI of New Chemical Technologies and Materials, 050010, Almaty, Kazakhstan, E-mail: zh_kairbekov@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-0255-2330>;

Akhmetov T.Z. – Professor, Doctor of Chemical Sciences, NPJSC Al-Farabi Kazakh National University, RSI of New Chemical Technologies and Materials, 050010, Almaty, Kazakhstan, E-mail: takhmetov1947@gmail.com <https://orcid.org/0000-0001-9096-8813>;

Esenalieva M.Z. – Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, NPJSC Al-Farabi Kazakh National University, RSI of New Chemical Technologies and Materials, 050010, Almaty, Kazakhstan, E-mail: manshuk_esenalieva@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-0817-2048>;

Dzheldybaeva I.M. – PhD, Leading Researcher, NPJSC Al-Farabi Kazakh National University, RSI of New Chemical Technologies and Materials, 050010, Almaty, Kazakhstan, E-mail: indiko_87@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-1524-4046>;

Suimbayeva S.M. – PhD, Leading Researcher, NPJSC Al-Farabi Kazakh National University, RSI of New Chemical Technologies and Materials, 050010, Almaty, Kazakhstan, E-mail: saltanat_suimbayeva@mail.ru <https://orcid.org/0000-0003-3990-4974>;

Zhomart M.Zh. – Master student, NPJSC Al-Farabi Kazakh National University, RSI of New Chemical Technologies and Materials, 050010, Almaty, Kazakhstan, E-mail: madina09112002@mail.ru <https://orcid.org/0009-0008-6389-8555>.

Abstract: Results of the hydrogenation process of isoprene and piperylene mixtures, as well as their mixtures on multicomponent skeletal nickel catalysts are reported in this article. Hydrogenation of piperylene and isoprene proceeds at a higher rate ($W=215-220 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{g Ni}$) on Ni-Mo-Cu alloy catalyst than on skeletal nickel ($W=112-115 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{g Ni}$). The results of chromatographic analysis indicate that the hydrogenation of piperylene proceeds with high selectivity. The selectivity coefficient K_s is 0.95 and 0.98 on skeletal nickel and Ni-Mo-Cu catalyst, respectively. At hydrogenation of the piperylene-isoprene mixture the piperylene conversion rate ($P > J$) is prevailed. At piperylene conversion degree $P=50 \%$ the isoprene J conversion is 35-37 % on Renea Nickel. 34 % on Ni-Mo-Cu catalyst. The selectivity degree of hydrogenation of this mixture is $S_{p-i} = 0.34-0.36$ on

Renea Nickel, $S_{p-i} = 0.40$ on Ni-Mo-Cu. It was found that during hydrogenation of piperylene and isoprene mixtures on Ni-Al-Mo-Cu (42-50-3-5 %) catalysts the mono- and disubstituted acetylenes are saturated with a high degree of conversion compared with isoprene.

Keywords: selective hydrogenation, isoprene, piperylene, skeletal nickel catalysts

**Ж. Каирбеков, Т.З.Ахметов, М.З. Есеналиева, И.М. Джелдыбаева,
С. М. Суймбаева*, М.Ж. Жомарт, 2024.**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,
Жаңа химиялық технология мен материалдарды ҒЗИ, Алматы, Қазақстан.

*E-mail: saltanat_suimbayeva@mail.ru

ИЗОПРЕНДІ, ПИПЕРИЛЕНДІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ҚОСПАЛАРЫН ҚАҢҚАЛЫ НИКЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА ТАЛҒАМПАЗДЫ ГИДРЛЕУ

Каирбеков Ж. – Профессор, химия ғылымдарының докторы, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Жаңа химиялық технология мен материалдарды ҒЗИ, 050010, Алматы, Қазақстан E-mail: zh_kairbekov@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-0255-2330>;

Ахметов Т.З. – Профессор, химия ғылымдарының докторы, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Жаңа химиялық технология мен материалдарды ҒЗИ, 050010, Алматы, Қазақстан E-mail: takhmetov1947@gmail.com <https://orcid.org/0000-0001-9096-8813>;

Есеналиева М.З. – Доцент, химия ғылымдарының кандидаты, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Жаңа химиялық технология мен материалдарды ҒЗИ, 050010, Алматы, Қазақстан, E-mail: manshuk_esenalieva@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-0817-2048>;

Джелдыбаева И.М. – PhD, жетекші ғылыми қызметкер, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Жаңа химиялық технология мен материалдарды ҒЗИ, 050010, Алматы, Қазақстан, E-mail: indiko_87@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-1524-4046>;

Суймбаева С.М. – PhD, жетекші ғылыми қызметкер, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Жаңа химиялық технология мен материалдарды ҒЗИ, 050010, Алматы, Қазақстан, E-mail: saltanat_suimbayeva@mail.ru <https://orcid.org/0000-0003-3990-4974>;

Жомарт М.Ж. – магистрант, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Жаңа химиялық технология мен материалдарды ҒЗИ, 050010, Алматы, Қазақстан, E-mail: madina09112002@mail.ru <https://orcid.org/0009-0008-6389-8555>

Аннотация. Бұл мақалада көп компонентті қаңқалы никель катализаторлар қатысында изопрен, пиперилен және олардың қоспаларын гидрлеу процесінің нәтижелері келтірілген. Қаңқалы никелмен салыстырғанда ($W=112-115$ см³/мин·г Ni) Ni-Al-Mo-Cu қорытпасының катализатор қатысында пиперилен мен изопрендi гидрлеу жоғарыжылдамдықпен жүреді ($W=215-220$ см³/мин·г Ni). Хроматографиялық талдау нәтижелері пипериленнің гидрленуі жоғары селективтілікпен жүретінін көрсетеді. Сәйкесінше, K_s селективтілік коэффициенті қаңқалы никел мен Ni-Mo-Cu катализаторында 0,95 және 0,98 құрайды. Пиперилен-изопрен қоспасын гидрлеу кезінде пипериленнің конверсия жылдамдығы басым болады ($P > J$). Пипериленнің конверсиялану

дәрежесінде $P=50\%$ изопреннің конверсиясы Реней никелінде $35-37\%$ құрайды, ал Ni-Mo-Cu катализаторында 34% . Бұл қоспаның гидрленуінің селективтілік дәрежесі Реней никелінде $S_{\text{п-н}} = 0,34-0,36$, ал Ni-Mo-Cu катализаторында $S_{\text{п-н}} = 0,40$. Пиперилен – изопрен қоспаларын Ni-Al-Mo-Cu ($42-50-3-5\%$) катализаторлар қатысында гидрлеу кезінде моно-және алмастырылмаған ацетилендер изопренмен салыстырғанда үлкен трансформация дәрежесімен қанықтырылатыны анықталды.

Түйін сөздер: талғампазды гидрлеу, изопрен, пиперилен, қаңқалы никель катализаторлары

**Ж. Каирбеков, Т.З. Ахметов, М.З. Есеналиева, И. М. Джелдыбаева,
С.М. Суймбаева*, М.Ж. Жомарт**

НАО Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
НИИ Новых химических технологий и материалов, Алматы, Казахстан
*E-mail: saltanat_suimbayeva@mail.ru

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ИЗОПРЕНА, ПИПЕРИЛЕНА И ИХ СМЕСЕЙ НА СКЕЛЕТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Каирбеков Ж. – Профессор, доктор химических наук, НАО Казахский национальный университет имени аль-Фараби, НИИ Новых химических технологий и материалов, 050010, Алматы, Казахстан, E-mail: zh_kairbekov@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-0255-2330>;

Ахметов Т.З. – Профессор, доктор химических наук, НАО Казахский национальный университет имени аль-Фараби, НИИ Новых химических технологий и материалов, 050010, Алматы, Казахстан, E-mail: takhmetov1947@gmail.com <https://orcid.org/0000-0001-9096-8813>;

Есеналиева М.З. – Доцент, кандидат химических наук, НАО Казахский национальный университет имени аль-Фараби, НИИ Новых химических технологий и материалов, 050010, Алматы, Казахстан, E-mail: manshuk_esenalieva@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-0817-2048>

Джелдыбаева И.М. – PhD, ведущий научный сотрудник, НАО Казахский национальный университет имени аль-Фараби, НИИ Новых химических технологий и материалов, 050010, Алматы, Казахстан, E-mail: indiko_87@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1524-4046>;

Суймбаева С.М. – PhD, ведущий научный сотрудник, НАО Казахский национальный университет имени аль-Фараби, НИИ Новых химических технологий и материалов, 050010, Алматы, Казахстан, E-mail: saltanat_suimbayeva@mail.ru <https://orcid.org/0000-0003-3990-4974>;

Жомарт М.Ж. – магистрант, НАО Казахский национальный университет имени аль-Фараби, НИИ Новых химических технологий и материалов, 050010, Алматы, Казахстан, E-mail: madina09112002@mail.ru <https://orcid.org/0009-0008-6389-8555>

Аннотация: В настоящей статье приведены результаты процесса гидрирования смесей изопрена, пиперилена и их смесей на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах. На катализаторе из сплава Ni-Al-Mo-Cu гидрирование пиперилена и изопрена идет с большой скоростью ($W=215-220$ см³/мин·г Ni), в отличие от скелетного никеля ($W=112-115$

см³/мин·г Ni). Результаты хроматографического анализа свидетельствуют, что гидрирование пиперилена протекает с высокой селективностью. Коэффициент селективности K_s составляет 0,95 и 0,98 на скелетном никеле и Ni-Mo-Cu катализаторе, соответственно. При гидрировании смеси пиперилена-изопрена преобладает скорость превращения пиперилена ($P > J$). При степени превращения пиперилена $P=50\%$ конверсия изопрена J составляет 35-37% на Ni-Al. 34% - на Ni-Mo-Cu катализаторе. Степень селективности гидрирования этой смеси $S_{п-и} = 0,34-0,36$ на Ni-Al, $S_{п-и} = 0,40$ на Ni-Al-Mo-Cu. Установлено, что при гидрировании смесей пиперилена – изопрена на Ni-Al-Mo-Cu (42-50-3-5%) катализаторах моно- и дизамещенные ацетилены насыщаются с большей степенью превращения по сравнению с изопреном.

Ключевые слова: селективное гидрирование, изопрен, пиперилена, скелетные никелевые катализаторы.

Introduction

Hydrogenation of unsaturated hydrocarbons is an industrially important process underlying the production of fuels that meet modern requirements for their quality, polymers, synthetic rubbers. Modernization of existing, development of new effective, environmentally friendly (Shafigulin et al., 2017; Mikhailova et al, 2014), economically more profitable technologies is a priority direction of modern science and economics (Khorkova et al, 2010; Konkova et al, 2013). An important point here is the development of inexpensive catalysts based on new materials that provide an acceptable value of catalytic activity comparable to that shown by the catalysts currently used in industry (Lakshmi et al, 2016).

The most applicable for this purpose are nickel-based hydrogenation catalysts, which have high activity and relatively low cost compared to catalysts based on noble metals (Kasyanova et al, 2016; Putilin et al, 2015; Statsenko et al, 2016; Kairbekov et al, 2023).

In industry, nickel catalysts are mainly used for hydrogenation processes. This is due to the high activity and selectivity, ease of preparation and regeneration, stability of operation in a long cycle, resistance to poisoning by catalytic poisons (Karakhanov et al, 2014; Boymans, 2015). It has been shown that the modification of skeletal nickel by various metals makes it possible to regulate the properties of the catalyst in a wide range (Jeldybaeva et al, 2022; Jeldybayeva et al, 2021).

Thus, the search for new cheap, highly active and selective catalysts for hydrogenation of individual unsaturated hydrocarbons and their technical mixtures is a task of great practical importance.

In this paper, studies were carried out on the selective hydrogenation of isoprene, piperylene and their mixtures on skeletal nickel catalysts made of Ni-Al and Ni-Al-Mo-Cu alloys.

Materials and methods

Raw materials, catalysts, experimental methods

Table 1 shows the physicochemical characteristics of piperylene and isoprene.

Table 1: Main physicochemical characteristics of piperylene and isoprene

Connection	The structural formula	Molecular weight	Boiling point, °C	Density, d_4^{20}	Refractive index, n_D^{20}	Solubility in:		
						water	ethanol	hexane
Isoprene (2-methyl-1,3-butadiene)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	68.12	34.07	0.6806	1.4194	not soluble	∞	∞
Piperylene (1,3-pentadiene)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}- \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	68.12	44.07 (c) 42.03 (t)	0.6910 0.6760	1.3883	not soluble	∞	∞

Preparation of catalysts. The weighed amount (0.4-0.8 g) of the ground, powdered Ni-Al-alloy from the fractions of 0.06-0.20 mm was treated with a 20 % KOH solution at a temperature of 96 °C in a boiling water bath for 2 hours. The obtained products were washed from the alkali by decantation with distilled water 4-5 times, until a negative reaction to OH-ions in washing water was obtained. The catalyst was then washed with a solvent in which the hydrogenation process was carried out (Jeldybayeva et al, 2021).

Methodology of the study. Hydrogenation was carried out in a thermostatically controlled catalytic “chamber” at atmospheric pressure and a temperature of 20 °C. Simultaneously, the reaction rates (the amount of absorbed hydrogen per unit time, cm³/min) and the catalyst potential (mV) relative to the calomel reference electrode were recorded according to the methodology (Kairbekov et al, 2021). Before the reaction, the catalyst was treated with hydrogen in a solvent ($V = 25 \text{ cm}^3$) until a reversible hydrogen potential was established. Hydrogenation was carried out in the kinetic mode (700-800 pumps/min).

The selectivity index (α) was determined graphically using equation (1). The selectivity index is determined by both kinetic and thermodynamic factors, together reflecting the presence of energy and structural correspondence:

$$\alpha = \frac{K_2 \times B_2}{K_1 \times B_1} \quad (1)$$

where K_1 , K_2 are the hydrogenation rate constants of the 1st and 2nd substances; B_1 , B_2 are the adsorption coefficients of the hydrogenated substances on the hydrocarbon surface.

The degree of selectivity (S) of hydrogenation of the mixture of substances was calculated by formula (2):

$$S = 1 - \alpha \quad (2)$$

The ratio of adsorption coefficients B_2/B_1 was determined using equation (3):

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{K_2 B_2 C_2}{K_1 B_1 C_1} \quad (3)$$

where K_p , K_2 are the rate constants of the hydrogenation reaction of 1.2 substances, B_p , B_2 are the adsorption coefficients of the components of the mixture, C_p , C_2 are the concentrations of the components in the initial mixture.

The selectivity coefficient, migration coefficient and hydrogenation isomerization coefficient of isoprene and piperylene were determined by the following formulas (4-6).

$$K_s = \frac{\text{alkene output, \%}}{\text{output (alkene+alkane) \%}} \quad (4)$$

$$K_{migr} = \frac{\text{output (cis-alkene-2+trans-alkene-2)}}{\text{output (alkene-1+cis-alkene-2+trans-alkene-2)}} \quad (5)$$

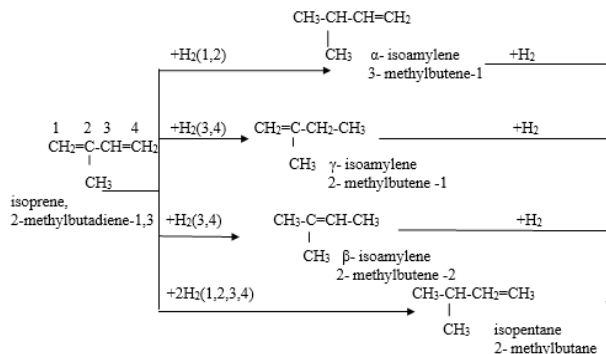
$$K_{ism} = \frac{\text{output trans-alkene-2, \%}}{\text{output (cis-alkene-2+trans-alkene-2), \%}} \quad (6)$$

Chromatographic analysis was performed on a Chromos GC-1000 chromatograph ("Chromos", Russia) with a flame ionization detector in isothermal mode using a BP21 capillary column (FFAP) with a polar phase (PEG modified with nitroterephthalate) 50 m long and 0.32 mm inner diameter. The column was maintained at a temperature of 90 °C, the temperature in the evaporation chamber was 200 °C, the carrier gas was helium, the volume of the injected sample was 0.2 µl. During the experiment, 2-3 samples of the liquid reaction mixture were taken for analysis (Jeldybayeva et al, 2021).

Results and discussion

Isoprene hydrogenation

To clarify in detail, the mechanism of hydrogenation of mixtures of hydrocarbons, the hydrogenation of individual components was previously studied. The connection of hydrogen to the conjugated system of isoprene bonds on the studied catalysts goes in all possible directions (scheme 1):



Scheme-1

The rate of hydrogenation of isoprene to the absorption of about half of the calculated amount of hydrogen remains constant. At the moment of attachment of one mole of hydrogen, a sharp fracture is observed ("critical point of the conjugated system"), and then the intermediate isoamylenes are saturated at a significantly slower rate (1.5-2 orders of magnitude) than the diene bond (Fig. 1).

Modification of the skeletal nickel Mo-Cu leads to a decrease in the adsorption capacity of the catalyst for isoprene ($\Delta E=190$ mV) and an increase in selectivity from 0.96 to 0.98 (Table 2).

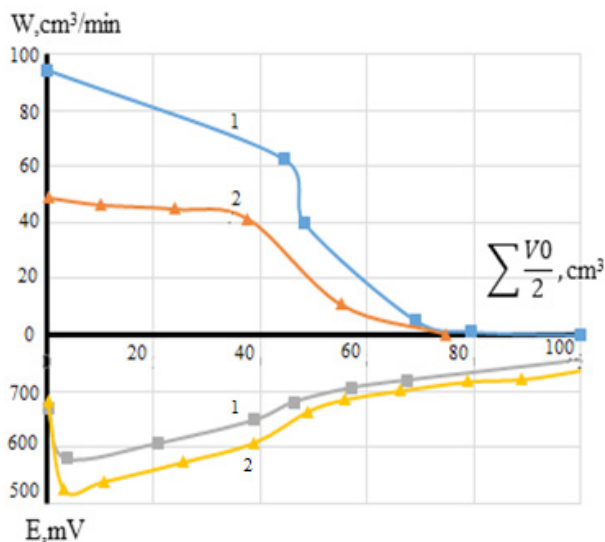
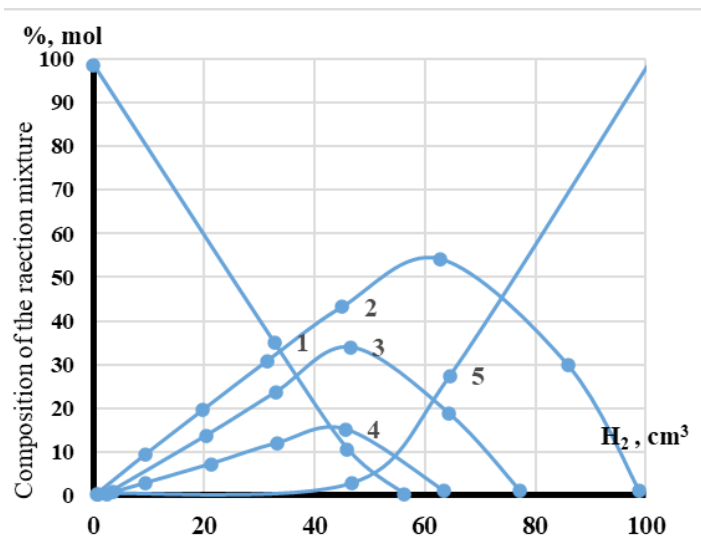


Figure 1: Kinetic and potentiometric curves of isoprene hydrogenation ($A_{h_2}=100$ cm³H₂) In ethanol on skeletal nickel catalysts made of alloys: 1-Ni-al (50-50 %), 2-Ni-Al-Mo-Cu (45-50-5) (m=0.8 g)



1-isoprene, 2- β -isoamylene, 3- γ -isoamylene, 4- α -isoamylene, 5-isopentane.

Figure 2: Composition diagrams of isoprene hydrogenation catalyst on Ni-Al-Mo-Cu skeletal catalyst

According to the chromatographic analysis of the catalyst composition during the isoprene hydrogenation reaction (Table 2, Fig. 2), it follows that at the first stage - before the absorption of approximately I mole of hydrogen - isoamylene is predominantly formed on the studied catalysts (Selectivity factor of isoprene = 0.96-0.98), and isopentane is formed only in insignificant amounts (1-2 %). The formation of alkanes in the first step of the reaction can be explained on the basis of a multi-step mechanism of hydrogenation of alkadienes, including the formation of semi-hydrogenated forms of the compound, which may not be desorbed (Kairbekov et al, 2023).

Table 2: Hydrogenation of isoprene, piperylene and their mixtures on skeletal nickel catalysts ($m_{ally} = 0.8$ g, $T_{temp} = 20$ °C, $P_{H_2} = 0.1$ MPa, $V_{slutin} = 30$ ml)

Hydrocarbons	Alloy composition	$W_{C=C=C}$ $cm^3 / min \cdot g$ Ni	ΔE beg., mV		K_S	$K_{migr.-C=C}$	$K_{ismer.}$			
			J							
Piperylene - Isoprene		W	ΔE beg., mV	P=50	P=100	α	B_p / B_i	S	K_S piperylene	K_S isoprene
				%	%					
Isoprene	Ni-Al	115	220		0.96	0.61	0.76			
	Ni-Al-Mo-Cu	220	190		0.98	0.59	0.73			
Piperylene	Ni-Al	112	270		0.95	0.61	0.74			
	Ni-Al-Mo-Cu	215	210		0.98	0.58	0.72			

1:1	Ni-Al	117	260	35	90	0.64	1.6	0.36	0.98	0.98
1:3	Ni-Al	120	240	37	93	0.66	4.5	0.34	0.98	0.98
1:1	Ni-Al-Mo-Cu	218	220	34	87	0.60	1.7	0.40	0.99	0.99

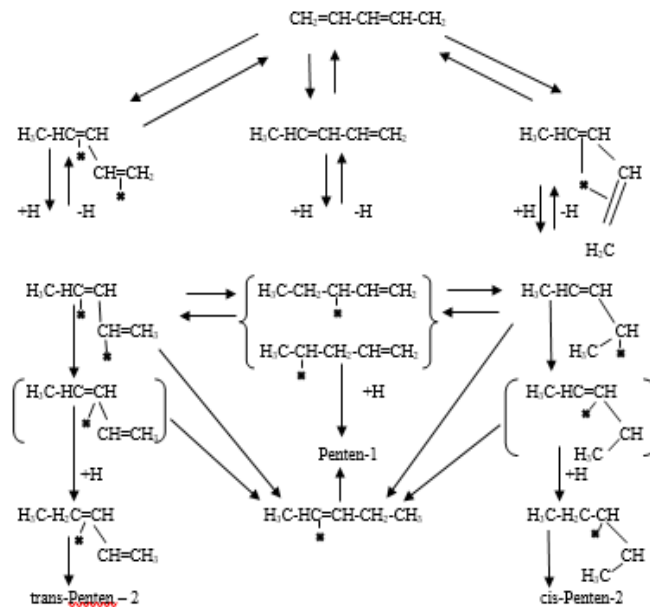
P, J – degree of conversion of piperylene, isoprene (relative %) at absorption of 50 cm³ of H₂

Hydrogenation of piperylene

For hydrogenation reactions, piperylene with a ratio of trans/cis-stereoisomers equal to 2 was used (Table 2, Fig. 3.4). Fracture on the kinetic curve of hydrogenation of piperylene (A_{H₂} = 100 cm³) corresponds to the addition of 1 mole of hydrogen to piperylene (Fig. 3). The absorption of 2 moles of hydrogen proceeds at a significantly lower rate (by 1-2 orders of magnitude).

On a Ni-Al-Mo-Cu alloy catalyst, piperylene is hydrogenated at a higher rate (W = 215 cm³/min · g Ni) than on skeletal nickel (W = 112 cm³/min · g Ni). The results of chromatographic analysis indicate that the hydrogenation of piperylene proceeds with high selectivity. The Selectivity factor is 0.95 and 0.98 on skeletal nickel and Ni-Mo-Cu catalyst, respectively (Kairbekov et al, 2023).

When piperylene is hydrogenated on skeletal nickel catalysts (Table 2, Fig. 4), pentene-1, cis- and trans-pentenes-2 are formed, and in insignificant amounts - pentane (Selectivity factor = 0.95 on Nial, Selectivity factor = 0.98 on Ni-Al-Mo-Cu). The formation of pentene isomers is shown in Scheme 2 below.



The ratio of the rates of formation of pentene-1; trans-pentene-2; cis-pentene-2 is approximately constant and is 2:2:1 (Fig. 4). After piperylene disappears from the reaction mixture, pentene-1 is hydrogenated at a higher rate. At the same time, the content of trans-pentene-2 and cis-pentene-2 increases (mainly the trans isomer), which indicates the isomerization of pentene-1.

When hydrogenating alkadienes (piperylene, isoprene), high selectivity (Selectivity factor of isoprene), constancy of the ratios of the amounts formed by C_5 -alkenes, as well as their lack of isomerization at the first stage are associated with adsorption displacement of alkenes by alkadienes on the surface of catalysts.

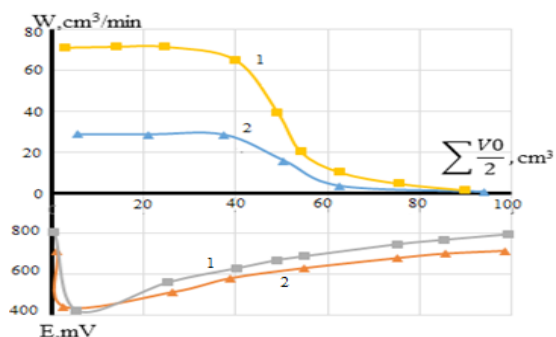
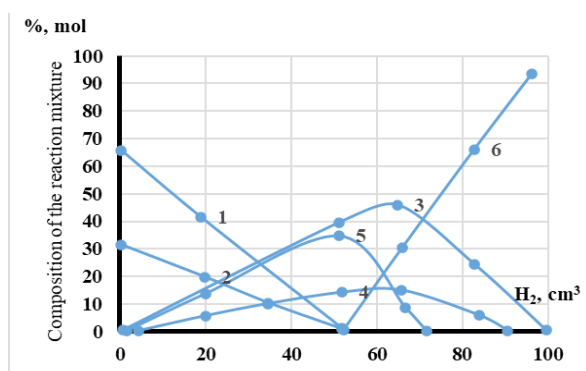


Figure 3: Kinetic and potentiometric hydrogenation curves of piperylene ($A_{H_2} = 100 \text{ cm}^3$) in ethanol on skeletal nickel alloy catalysts:
1 - Ni-Al-Mo-Cu (42-50-3-5%), 2 - Ni-al (50-50%) ($m = 0.8 \text{ g}$)



1 - trans-piperylene, 2 - cis-piperylene, 3 - trans-pentene-2, 4 - cis-pentene-2, 5 - pentene-1, 6 - pentane.

Figure 4: Diagram of the composition of the hydrogenation catalyst of piperylene on a skeletal catalyst from the Ni-Al-Mo-Cu alloy (42-50-3-5 %)

Hydrogenation of mixtures of piperylene with isoprene

To assess the possibility of joint removal of piperylene impurities from isoprene, along with monosubstituted acetylenes, by selective catalytic hydrogenation, the hydrogenation processes of the following mixtures were studied: piperylene-isoprene (100:100 cm³ H₂), on catalysts made of Ni-al (50-50 %), Ni-Al-Mo-Cu (42-50-3-5 %) alloys in ethanol at a temperature of 20 °C (Table 2, Fig. 5).

The results of the hydrogenation curves (Fig. 5) and chromatographic studies (Fig. 6) of the mixture of piperylene-isoprene on skeletal nickel catalysts from Ni-al and Ni-Al-Mo-Cu alloys in ethanol showed that the hydrogenation+ rate of the mixture before absorbing about half of the calculated amount of hydrogen remains constant, and then the fracture and saturation of the formed piperylenes and isoamylenes is observed at a much lower rate.

When hydrogenating the piperylene-isoprene mixture on skeletal nickel catalysts, the conversion rate of piperylene (P > J) predominates. At the degree of conversion of piperylene P=50 %, the conversion of isoprene J is 35-37 % on Raney nickel, 34 % on Ni-Mo-Cu catalyst. The degree of hydrogenation selectivity of this mixture is = 0.34-0.36 on Raney nickel, and 0.40 on Ni-Mo-Cu.

The saturation of the piperylene-isoprene mixture is characterized by the preferential addition of hydrogen to the piperylene. Piperylene is saturated more intensively than isoprene. The degree of conversion of hydrocarbons at the time of absorption of 50 cm³ of H₂ on a Ni-Mo-Cu catalyst is 36 and 22 % for piperylene and isoprene, respectively.

The alkadien mixtures used are hydrogenated at a higher rate on a Ni-Mo-Cu catalyst (W = 218 cm³/min·g Ni) than on Raney nickel (W = 117-120 cm³/min·g Ni). The addition of the Mo-Cu composition reduces the adsorption of alkadienes on the catalyst surface ($\Delta E = 240-260$ mV on Raney Δ nickel, $\Delta E = 220$ mV on Ni-Al-Mo-Cu).

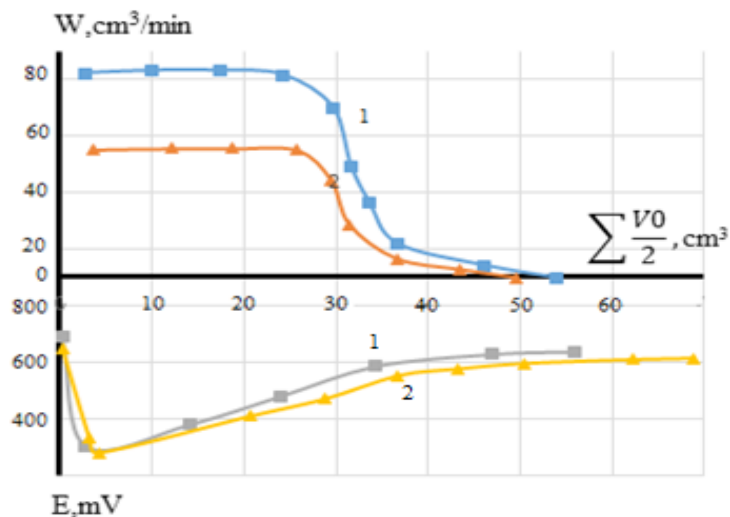
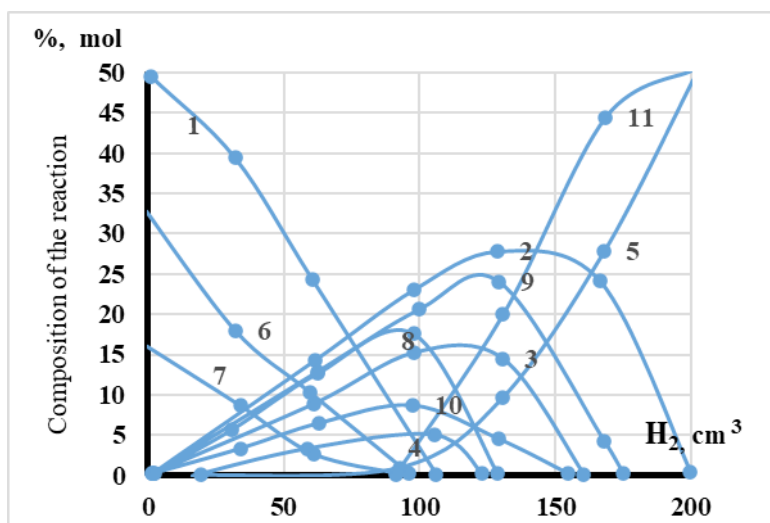


Figure 5: Kinetic and potentiometric hydrogenation curves
 1.3 – mixtures of isoprene – piperylene (100:100 $\text{cm}^3 \text{H}_2$) in ethanol on skeletal nickel catalysts
 from alloys:
 1 – Ni-Al-Mo-Cu (42-50-3-5 %), 2 – Ni-al (50-50 %) ($m = 0.8 \text{ g}$)



1-isoprene, 2- β -isoamylene, 3- γ -isoamylene, 4- α -isoamylene, 5-isopentane,
 6 – trans-piperylene, 7 – cis-piperylene, 8 – pentane-1, 9 – trans-pentene-2,
 10 – cis-pentene-2, 11 – pentane.

Figure 6: Diagrams of the composition of the hydrogenation catalyst of piperylene and isoprene
 on a skeletal
 catalyst from the Ni-Al-Mo-Cu alloy (42-50-3-5 %)

The introduction of small Mo additives to the Ni-al alloy in combination with Cu, slightly reducing the strong promotional effect of Cu, contributes to the formation of a selective and stable catalyst. A favorable combination of Mo and Cu is associated, apparently, with the presence of the following factors: the introduction of Mo promotes the strengthening of the Me-H bond due to the formation of Mo oxides, while Cu additives lead to an increase in the adsorption capacity of the $-C=C-$ bond of alkanes. Modification of Mo complicates the phase composition of the catalyst both due to partial oxidation of Ni and the formation of significant amounts of Al_2O_3 . When Mo and Cu are co-administered, the stabilizing effect of the formed metal oxides is enhanced, which prevents the catalyst from recrystallization and reduces activity.

Conclusion

On a Ni-Al-Mo-Cu alloy catalyst, piperylene and isoprene are hydrogenated at a higher rate ($W = 215-220 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{g Ni}$) than on skeletal nickel ($W = 112-115 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{g Ni}$).

According to the chromatographic analysis of the catalyst composition during the hydrogenation reaction of isoprene, it follows that in the first stage - before the absorption of approximately 1 mole of hydrogen - isoamylene is predominantly formed on the studied catalysts (Selectivity factor of isoprene = 0.96-0.98), and isopentane are formed only in insignificant amounts (1-2 %).

Hydrogenation of piperylene also proceeds with high selectivity. The selectivity factor is 0.95 and 0.98 on skeletal nickel and Ni-Mo-Cu catalyst, respectively.

The hydrogenation of the piperylene-isoprene mixture is dominated by the conversion rate of piperylene ($P > J$). At the degree of conversion of piperylene $P=50 \%$, the conversion of isoprene J is 35-37 % on Raney nickel, 34 % on Ni-Mo-Cu catalyst. The degree of hydrogenation selectivity of this mixture is 0.34-0.36 on Raney nickel, and 0.40 on Ni-Al-Mo-Cu.

Acknowledgements This research has is funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP19677222 “Development of new active and selective catalysts for hydrogenation process of diene and acetylene hydrocarbons and their mixtures”).

References

- Shafigulin R.V., Filimonov N.S., Filippova E.O., Shmelev A.A., Bulanova A.V. (2017) Journal of Applied Chemistry [Zhurnal prikladnoy khimii] 90(10):1332-1338 (in Russ)
Mikhailova I. V. et al. (2014) Immunology [Immonologia] 35(1):51-55 (in Russ)
Khorkova E.M., Rozantseva L.E., Frolov V.M. (2010) Petrochemistry [Neftekhimiya] 50(3):226-230 (in Russ)

Konkova T. V. et al. (2013) Supercritical Fluids: Theory and Practice [Sverkhkriticheskiye flyuidy: teoriya i praktika] 8(4):29-35 (in Russ)

Lakshmi Kantam M., Kishore R., Yadav J. et al. Chapter (2016) Hydrogenation for Fine Chemical Synthesis: Status and Future Perspectives, Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals 427-462 DOI:10.1016/B978-0-12-801457-8.00010-0 (in Eng)

Kasyanova L.Z., Daminev R.R., Karimov O.H., Karimov E.H., Bakeev D.V., Cherezov M.Y. (2016) Bashkir Chemical Journal [Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal] 23(1):30-33 (in Russ)

Putilin F.N., Shatokhin A.N., Guliyev F.F., Aksenov I.A., Kardashev S.V., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. (2015) Petrochemistry [Neftekhimiya] 5:396-402. DOI:10.7868/S0028242115030107 (in Russ)

Statsenko V.D., Melnikov D.P. (2016) Journal of Physical Chemistry [Zhurnal fizicheskoy khimii] 90(5):691-702 DOI:10.7868/S0044453716040300 (in Russ)

Kairbekov Zh., Jeldybayeva I.M., Kairbekov A.Zh., Suimbayeva S.M. (2023) Materials of the VII International Scientific and Practical Conference dedicated to the 50th anniversary of the Faculty of Chemistry and the 100th anniversary of the first Dean, Professor R.G.Omarova [Materialy VII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii, posvyashchennoy 50-letiyu khimicheskogo fakul'teta i 100-letiyu pervogo dekana, professora R.G.Omarovoy] 132-135 (in Russ)

Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Aksenov I.A., Kuznetsov V.S., Filippova T.Yu., Kardashev S.V., Volkov D.S. (2014) News of the Russian Academy of Sciences. Chemical series. [Izvestiya RAN. Seriya khimicheskaya] 8:1710-1716 (in Russ)

Boymans, E.H. (2015) Pd- and Pt nanoparticles as selective hydrogenation catalysts. Technische University of Eindhoven. Holland. 174 (in Eng)

Jeldybayeva I.M., Kairbekov Zh.K., Kishibayev K.O., Yermoldina E.T., Suimbayeva S.M. (2022) Catalytic activity and selectivity of Palladium and Nickel catalysts in hydrogenation reactions of nitro- and acetylene compounds, Chimica Techno Acta, 9(3):20229306. DOI:10.15826/chimtech.2022.9.3.06 (in Eng)

Kairbekov Zh.K., Suimbayeva S.M., Jeldybayeva I.M., Kairjanova K. (2021) Investigation of the catalytic and isomerization activity of multi-component skeletal nickel catalysts in the hydrogenation of hexene-1, News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan, Series chemistry and technology, 2(446):58-64. DOI:10.32014/2021.2518-1491.27 (in Eng)

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC
OF KAZAKHSTAN

ISSN 2224-5227

Volume 3. Number 351 (2024), 122–136

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.302>

ӘОЖ (УДК) 541.64

ҒТАХР (МРНТИ) 31.25.15

**A.K. Toktabayeva^{1*}, R.K. Rakhmetullaeva¹, G.S. Irmukhamedova¹,
G.O. Rvaidarova², G.D. Issenova², 2024.**

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

² Kazakh Plant Protection and Quarantine Research Institute named after Zhazken

Zhiyembayev, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: Asel.Toktabayeva@gmail.com

STUDY OF THE PHYSIC-CHEMICAL PROPERTIES OF THERMOSENSITIVE COPOLYMERS BASED ON POLYETHYLENE GLYCOL

Toktabayeva Assel - Ph.D., Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Organic Substances, Natural Compounds and Polymers, Al Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: Asel.Toktabayeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-1313-8696>;

Rakhmetullayeva Raikhan - Ph.D., Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Organic Substances, Natural Compounds and Polymers, Al Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: Raikhan.rakhmetullayeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-1002-2046>;

Irmukhametova Galya - Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Organic Substances, Natural Compounds and Polymers, Al Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: Galiya.Yrmukhametova@kaznu.edu.kz; galiya.irm@gmail.com, AF-1026-2019, 0000-0002-1264-7974, 22979722000

Rvaidarova Gulnissam Olakaevna - Head of the Laboratory of Pesticide Toxicology Kazakh Plant Protection and Quarantine Research Institute named after Zhazken Zhiyembayev, Almaty, Kazakhstan, E-mail: gulnissam@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4260-4411>;

Issenova Gulmira Dzhanybekovna - Head of the testing center for Phytosanitary laboratory analysis Kazakh Plant Protection and Quarantine Research Institute named after Zhazken Zhiyembayev, Almaty, Kazakhstan, E-mail: isenova-gulmira@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3608-3146>.

Abstract. Thermal polymer compounds were used in biotechnology in the quality of highly effective reagents from foreign sources, the availability of proteins and enzymes, in medicine for the development of medical products, as well as in electronics for reshuffle different environmental problems. In this regard, a large share is used in the study of physical and chemical properties of thermosetting polymers, their synthesis and modification of complex packaging with complementary macromolecules of specific types.

The copolymerization method can create a wide range of opportunities for obtaining thermosensitive polymers. The use of somonomers, which differ in their solubility in water, makes it possible to adjust the ratio of hydrophilic and hydrophobic joints in macros, the phase transition temperature in the polymer-cy system at wide intervals.

By the polycondensation method had received thermo sensitive polymers based on polyethylene glycol. Changes of optical density of copolymer depending on temperature have been investigated. Also, influences of ionic force have been investigated at a temperature on copolymers based on polyethylene glycol. As a result there proved that with increasing of ionic force concentration the thermo sensitive properties of copolymer increase. In order to prove formation of copolymer between polyethylene glycol and sebacic acid the IR spectrum was received. Received –COO- the carboxyl group proved polycondensation reaction passed. Following the results of work, properties of the formed copolymers give a chance to use it in chemical, biochemical and medical regions.

Keywords: Polyethylene glycol, sebacic acid, smart and thermo sensitive polymers, thermo sensitive copolymers.

**А.Қ. Тоқтабаева^{1*} Р.Қ. Рахметуллаева¹, Г.С. Ирмухаметова¹,
Г.О. Рвайдарова², Г.Д. Исенова²**

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Жазкен Жиёмбаев атындағы Қазақ өсімдік қорғау және карантин ғылыми зерттеу институты, Алматы, Қазақстан.

E-mail: Asel.Toktabayeva@gmail.com

ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ НЕГІЗІНДЕГІ СОПОЛИМЕРДІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Тоқтабаева А.Қ. – х.ғ.к., әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, органикалық заттар, табиғи қосылыстар мен полимерлер химиясы және технологиясы кафедрасының доценті, Алматы, Қазақстан, E-mail: Asel.Toktabayeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-1313-8696>;

Рахметуллаева Р.Қ. – х.ғ.к., әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, органикалық заттар, табиғи қосылыстар мен полимерлер химиясы және технологиясы кафедрасының доценті, Алматы, Қазақстан, E-mail: Raikhan.rakhmetullayeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-1002-2046>;

Ирмухаметова Г.С. – әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің органикалық заттар, табиғи қосылыстар мен полимерлер химиясы және технологиясы кафедрасының доценті, Алматы, Қазақстан, E-mail: Galiya.Yrмуhametova@kaznu.edu.kz; galiya.irm@gmail.com, h-индекс 7, АҒ-1026-2019, 0000-0002-1264-7974, 22979722000;

Рвайдарова Г.О. – Жазкен Жиёмбаев атындағы Қазақ өсімдік қорғау және карантин ғылыми-зерттеу институтының («Ж.Жиёмбаев атындағы ҚазӨҚЖКҒЗИ» ЖШС) пестицидтер токсикологиясы зертханасының меңгерушісі, Алматы қ., Қазақстан, E-mail: gulnisam@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4260-4411>;

Исенова Г.Д. – Жазкен Жиёмбаев атындағы Қазақ өсімдік қорғау және карантин ғылыми-зерттеу институтының фитосанитарлық зертханалық талдау сынақ орталығының басшысы, Алматы, Қазақстан, E-mail: isenova-gulmira@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3608-3146>.

Аннотация. Термосезімтал полимерлі қосылыстар сыртқы орта әсеріне, төзімділігіне байланысты биотехнологияда жоғары эффективті реагент ретінде ақуыз бен ферменттерді байыту, медицинада дәрілік заттарды бөлу үшін, сонымен қатар электроникада әр түрлі экологиялық мәселелерді шешу үшін пайдаланылды. Осыған байланысты термосезімтал полимерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу, оларды синтездеу және табиғаты бөлек комплементарлы макромолекулалармен комплекстүзу арқылы модификациялау үлкен сұранысқа ие болып отыр.

Сополимерлену әдісі термосезімтал полимерлерді алу барысына кең мүмкіндіктер жасай алады. Өздерінің судағы ерігіштіктері бойынша ерекшелігімен сомономерлерді қолдану макротізбектердегі гидрофильді және гидрофобты буындардың қатынасын, полимер-су жүйесіндегі фазалық ауысу температурасын кең аралықта реттеуге мүмкіндік жасайды.

Полиэтиленгликоль негізіндегі термосезімтал сополимер полиэтиленгликоль (ПЭГ) және себацин қышқылының (СҚ) поликонденсациясы әдісімен синтезделіп алынды. Алынған сополимердің турбидиметриялық титрлеу әдісімен әр түрлі температурада термосезімталдық қасиеттері зерттелінді. Сонымен қатар, полиэтиленгликоль негізіндегі сополимердің термосезімтал қасиетіне иондық күштің әсері зерттелінді. Нәтижесінде иондық күштің концентрация мөлшері өскен сайын, сополимердің термосезімталдық қасиетінің артатыны дәлелденді. Полиэтиленгликоль мен себацин қышқылының әрекеттесуінен алынған сополимердің құрылысын дәлелдеу мақсатында ИҚ-, ЯМР-спектрлері түсірілді. Алынған нәтижелер бойынша ПЭГ-СҚ сополимерінің түзілгені дәлелденді. Синтезделген ПЭГ-СҚ сополимерінің физика-химиялық қасиеттері химия, биохимия, медицина салаларында қолданылуына кең мүмкіндік беретіні анықталды.

Түйін сөздер: Полиэтиленгликоль, себацин қышқылы, ақылды, термосезімтал полимерлер, термосезімтал сополимерлер.

**А.К. Токтабаева^{1*}, Р.К. Рахметуллаева¹, Г.С. Ирмухаметова¹,
Г.О. Рвайдарова², Г.Д. Исенова²**

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

²Казахский научно-исследовательский институт защиты и карантин
растений имени Жазкена Жиембаева, Алматы, Казахстан.
E-mail: Asel.Toktabayeva@gmail.com

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Токтабаева А.К. – к.х.н., КазНУ им. аль-Фараби, доцент кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров, Алматы, Казахстан, E-mail: Asel.Toktabayeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-1313-8696>;

Рахметуллаева Р.К. – к.х.н., КазНУ им. аль-Фараби, доцент кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров, Алматы, Казахстан, E-mail: Raikhan.rakhmetullayeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-1002-2046>;

Ирмухаметова Г.С. – к.х.н., КазНУ им. аль-Фараби, доцент кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров, Алматы, Казахстан, E-mail: Galiya.Yrmuhametova@kaznu.edu.kz; galiya.irm@gmail.com
h-индекс 7, AF-1026-2019, 0000-0002-1264-7974, 22979722000;

Рвайдарова Г.О. – ТОО «Казахский научно-исследовательский институт защиты и карантина растений имени Жазкена Жиембаева» (ТОО «КазНИИЗиКР им. Ж. Жиембаева»), заведующий лабораторией токсикологии пестицидов, Алматы, Казахстан, E-mail: gulnisam@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4260-4411>;

Исенова Г.Д. – ТОО «Казахский научно-исследовательский институт защиты и карантина растений имени Жазкена Жиембаева» (ТОО «КазНИИЗиКР им. Ж. Жиембаева»), начальник испытательного центра фитосанитарного лабораторного анализа, Алматы, Казахстан, E-mail: isenova-gulmira@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3608-3146>

Аннотация. Термочувствительные полимерные соединения использовались в биотехнологии в качестве высокоэффективного реагента из-за воздействия внешней среды, устойчивости к обогащению белков и ферментов, в медицине для разделения лекарственных средств, а также в электронике для решения различных экологических проблем. В связи с этим большим спросом пользуются исследования физико-химических свойств термочувствительных полимеров, их синтез и модификация путем комплексообразования с комплементарными макромолекулами отдельной природы.

Сополимеризационный метод создает широкие возможности для получения термочувствительных полимеров. Благодаря своей растворимости в воде, сополимеры позволяют регулировать соотношение гидрофильных и гидрофобных сегментов в макромолекулах, а также управлять температурой фазового перехода в системе полимер-вода в широком диапазоне.

Методом поликонденсации были получены термочувствительные полимеры на основе полиэтиленгликоля. Были исследованы изменения оптической плотности сополимера в зависимости от температуры. Также, были исследованы влияния ионной силы при температуре на сополимеры на основе полиэтиленгликоля. В результате было доказано, что при повышении концентрации ионной силы термочувствительные свойства сополимера увеличиваются. Образование сополимера между полиэтиленгликолем и себациновой кислотой были доказаны ИК-, ЯМР-спектрами. Полученные результаты свидетельствуют об образовании сополимера между полиэтиленгликолем и себациновой кислотой. По исследуемым физико-химическим свойствам синтезированный сополимер ПЭГ-СК дают возможность использования в химической, биохимической и медицинской областях.

Ключевые слова: полиэтиленгликоль (ПЭГ), себациновая кислота (СК), умные, термочувствительные полимеры, термочувствительные сополимеры.

Кіріспе

Қазіргі кезде ғылым мен техниканың, технология мен медицинаның

түрлі салаларының қарқынды дамуы салдарынан полимерлі материалдарға қойылатын талаптар артуда. Осыған байланысты өндірістік жағдайда қолжетімді шикізаттан арнайы пайдалану шарттарына жауап беретін физика-химиялық қасиеттері бар полимерлі материалдар алу өзекті мәселе болып отыр. Бұл жағдайда температура әсерінен фазалық ауысуға қабілетті сызықты және торлы құрылымды термосезімтал полимерлер қызығушылық тудырып отырғаны белгілі (Azhkeyeva, 2017). Полимер термосезімтал қасиет көрсетуі үшін макромолекула дифильді болуы қажет, яғни бұл макротізбектегі гидрофильді және гидрофобты буындардың үйлесімдігінен жүзеге асады (Azhkeyeva, 2018). Бірқатар мамандардың айтуынша осындай стимулсезімтал полимерлердің негізінде өте бағалы физика-химиялық қасиеттерге ие комплекстер және көп функционалды материалдар алуға болады (Chilkoti, 2002).

Қазіргі таңда дифильді суда еритін, құрамында бір уақытта гидрофильді топтар және гидрофобты фрагменттері бар мономерлерді поликонденсация әдісімен алатын термосезімтал полимерлер аясы шектеулі. Осыған сәйкес өндірісте қол жетімді мономерлер негізінде жаңа термосезімтал полимерлер алу ғылыми, сондай-ақ практикалық жақтан маңызды мәселе болып келеді (Ford, 2000). Температураға байланысты өзгеріске ие полимерлі материалдар ғылым саласында аса үлкен қызығушылыққа ие. Құрамында гидрофобты және гидрофильді функционалдық топтары бар термосезімтал полимерлер маңызы зор (Galaev, 1993). Термосезімтал полимерлердің синтезі барысында критикалық температурасының және сыртқы орта факторларының әсерінен температурасының өзгеруі олардың әр түрлі жоғары технологияларда қолданылуына мүмкіндік береді (Karg M., 2008).

Термосезімтал полимерлі қосылыстар сыртқы орта әсеріне төзімділігіне байланысты биотехнологияда жоғары эффективті реагент ретінде ақуыз бен ферменттерді байыту, медицинада дәрілік заттарды бөлу және жақпа майдың қасиетін жақсарту үшін, сонымен қатар косметика және тағы да басқа ғылым салаларында пайдаланылады (W. Lv, 2011). Осыған байланысты термосезімтал полимерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу, оларды синтездеу және табиғаты бөлек комплементарлы макромолекулалармен комплекс түзу арқылы модификациялау үлкен сұранысқа ие болып отыр (F. Wang, 2016; Juan Carlos Rueda, 2012). Сондықтан полиэтиленгликоль мен себацин қышқылы негізінде термосезімтал полимерлерді алу үлкен маңызға ие болып келеді. Қазіргі кезде термосезімтал полимерлерді қол жетімді мономерлерден синтездеп алып, олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу және практикада оларды қолдану өзекті мәселелердің бірі болып табылады (Dimitrov, 2007).

Материалдар және негізгі әдістер

Бастапқы заттар мен еріткіштердің сипаттамасы:

Полиэтиленгликоль – этиленгликоль полимері, («Aldrich», Нидерландия) фирмасының өнімі, таза күйінде қолданылды. $T_{\text{тұтану}} = 455-560 \text{ К}$.

Себацин қышқылы – екі негізді карбон қышқылы, («Aldrich», Қытай) фирмасының өнімі, таза күйінде қолданылды. $T_{\text{балк.}} = 406-407 \text{ K}$, $T_{\text{кай.}} = 505 \text{ K}$.

Сополимердің синтезі:

Жұмыста полиэтиленгликоль мен себацин қышқылы негізінде термосезімтал сополимер поликонденсация әдісімен синтезделіп алынды. Синтез үш мойынды колбада азот газының үздіксіз беріліп тұруымен 175°C температурада жүргізілді. Синтез ұзақтығы 4 сағатқа созылды. Бастапқы мономер қоспасының (БМК) әр түрлі мольдік қатынасындағы [ПЭГ]:[СК] (60:40; 50:50 мол.%) сополимерлер синтезделді.

Зерттеулердің физика-химиялық әдістері:

ИҚ-спектроскопиялық әдіс. Сополимердің құрамындағы функционалды топтарды анықтау мақсатында полиэтиленгликоль негізіндегі термосезімтал сополимердің инфрақызыл спектрі Фурье-түрлендіргіші бар ATR/FTIR спектрометрінде («Spectrum Two IR Spectrometers», АҚШ) түсірілді. Барлық спектрлер бөлме температурасында $4000-800 \text{ см}^{-1}$ диапазонында алынған.

УК-спектроскопиялық әдіс. Алынған сополимерге температура, концентрация және иондық күштің әсерін зерттеу (UV-2401 PC Shimadzu, Жапония) қондырғысында өлшенді.

ЯМР-спектроскопиялық әдіс. Сополимердің сутек және көміртек санын анықтау мақсатында, үлгілер «Jeol» (Япония) компаниясының JNN-ECA 400 спектрометрінде түсірілді. Спектрометрдің жұмыс жиілігі ^1H и ^{13}C үшін сәйкесінше 400 және 100 МГц тең болады.

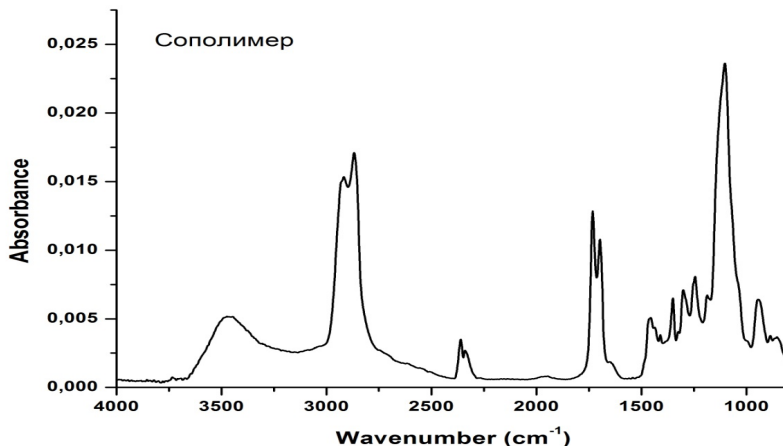
Нәтижелер

Температураға байланысты өзгеріске ие полимерлі материалдар ғылым саласында аса үлкен қызығушылыққа ие. Құрамында гидрофобты және гидрофильді функционалды топтары бар термосезімтал полимерлердің маңызы зор (S. Najebi, 2019; Qureshi M. A., 2019). Полярлы топтардың сутекті байланыс түзуі және спецификалық гидрофобты әрекеттесу арасындағы бәсекелестік қатынасы аталған полимерлердің сумен туыстығын анықтап береді. Гидрофобты әрекеттесу температураға тәуелді түрде жоғарылап отырады.

Бұл жұмыста поликонденсация әдісімен алғаш рет полиэтиленгликоль мен себацин қышқылы негізінде поликонденсация әдісімен термосезімтал сополимер алынды. Синтез үш мойынды колбада азот газының үздіксіз беріліп тұруымен 175°C температурада жүргізілді. Синтез ұзақтығы 4 сағатқа созылды. Жұмыста бастапқы мономер қоспасының (БМК) әр түрлі мольдік қатынасындағы [ПЭГ]:[СК] (60:40; 50:50 мол.%) сополимерлер синтезделді.

Полиэтиленгликоль мен себацин қышқылының әрекеттесуінен алынған сополимердің осы поликонденсация реакциясына түскенін дәлелдеу мақсатында инфра-қызыл спектрі Фурье-түрлендіргіші бар ATR/FTIR спектрометрінде түсірілді. Спектр бөлме температурасында $4000-800 \text{ см}^{-1}$ диапазонында алынған. 1-суретте көрсетілгендей, 3400 см^{-1} және 2900 см^{-1} шыңдары гидроксил тобының ассиметриялық валентті тербелістеріне сәйкес

келеді. Күрделі эфирдің валентті тербелістері $C=O$ тобы $1750-1700\text{ см}^{-1}$ және $C-O$ тобы $1275-1050\text{ см}^{-1}$ шыңдарында байқалады. Нәтижесінде алынған $-COO-$ күрделі эфир тобы полиэтиленгликоль мен себацин қышқылы негізінде поликонденсация реакциясының жүргенін дәлелдейді.



1-сурет. [ПЭГ]:[СК] сополимерінің ИК-спектрі

Сонымен қатар, ПЭГ-СК сополимерінің құрамын дәлелдеу мақсатында синтезделген сополимердің және мономерлердің ЯМР – спектрлері түсірілді. Үлгілер «Jeol» (Япония) компаниясының JNN-ECA 400 спектрометрінде түсірілді. Спектрометрдің жұмыс жиілігі 1H и ^{13}C үшін сәйкесінше 400 және 100 МГц тең болады. Түсірілім бөлме температурасында $DMCO-d_6$ еріткішінің қолданылуымен жүзеге асты. Қалдық протондар немесе дейтерирленген диметилсульфоксидтің көміртек атомдары сигналдарына қатысты химиялық ығысулар өлшенді.

Себацин қышқылының 2, а -суретте көрсетілгендей симметриялық молекулаларының ПМР спектрінде үш 1H сигналы байқалды. Химиялық ығысуы 1,20 м.ү. және интегралы 8H болатын синглет төрт орталық CH_2 –топтарға (H-6,7,8,9) жауап береді. H-5 және H-10 протондары 1,43 м.ү. жиілігінде кеңейтілген сигнал (4H) береді. Орталығы 2,14 м.ү. болатын триплет (4H) H-4,11 эквивалентіне сәйкес келеді. 2,45 және 3,32 м.ү. жиілігіндегі сигналдар еріткіш пен судың протондарын береді.

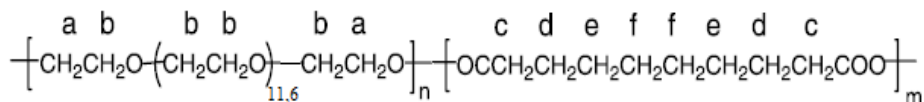
2, б-суретте көміртек спектріндегі күшті өрісті сигналдарды (25,00; 29,15 и 34,17 м.ү.) метиленді көміртек атомына жатқызуға болады. Ең жоғары жиілікті сигнал (175,03 м.ү.) C-2 және C-12 карбоксильді атомдарына жауап береді.

ПМР-спектрде (3, а-сурет) 3,47 м.ү. жиілікке тең жоғары интенсивті сигнал мономерлі буындағы метиленді топқа жатады. Ал, химиялық ығысуы 3,32 және 3,37 м.ү. жиілікке тең интенсивті сигналдарды ПЭГ-дің соңғы

фрагментінің протонына жатқызуға болады.

Көміртек спектрінде (3, б-сурет) CH_2 -тобының сигналдары 70,31 және 72,86 м.ү. жиіліктерде көрінеді.

Зерттелініп отырған сополимердің ЯМР-спектрі келесі мономерлі буындардың түзілуімен жүзеге асты:

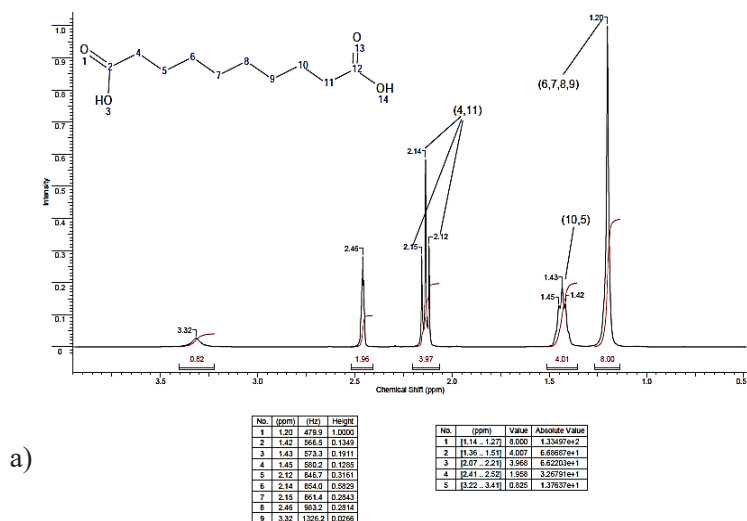


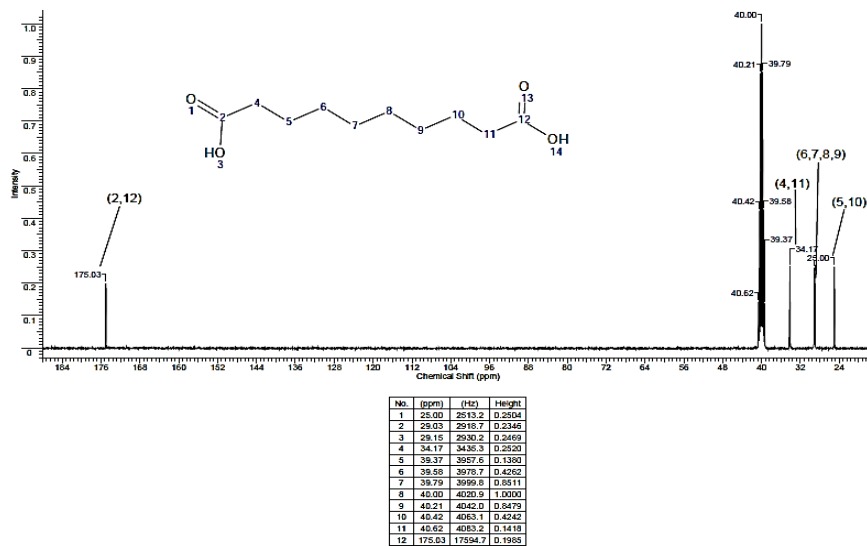
ЯМР-спектрде (4-сурет) себацин қышқылының сигналдары 1,20-1,43 және 2,12-2,25 м.ү. жиілікте қаралды. Әлсіз өрісті сигналдар (3,18-4,08 м.ү.) ПЭГ-дің метилен тобының протонына жатады.

СҚ:ПЭГ молярлық қатынасын шығару үшін әрбір мономердің бір сигналының интегралды интенсивтіліктерінің орта мәні пайдаланылды. Есептеу 4CH_2 - тобына сәйкес келетін, химиялық ығысуы $\delta=1,20\text{м.ү.}$ және $I=8.00$ тең болатын себацин қышқылының сигналы бойынша, сонымен қатар $11,6 \text{CH}_2\text{-CH}_2 + 2\text{CH}_2$ және химиялық ығысуы $\delta=3,47 \text{ м.ү.}$, $I=42,16$ тең ПЭГ-дің сигналы бойынша жүзеге асты. Сонда:

$$m : n = \frac{8}{4 \cdot 2} : \frac{42,16}{11,6 \cdot 4 + 2 \cdot 2} = 1 : 0,84 \sim 1 : 1.$$

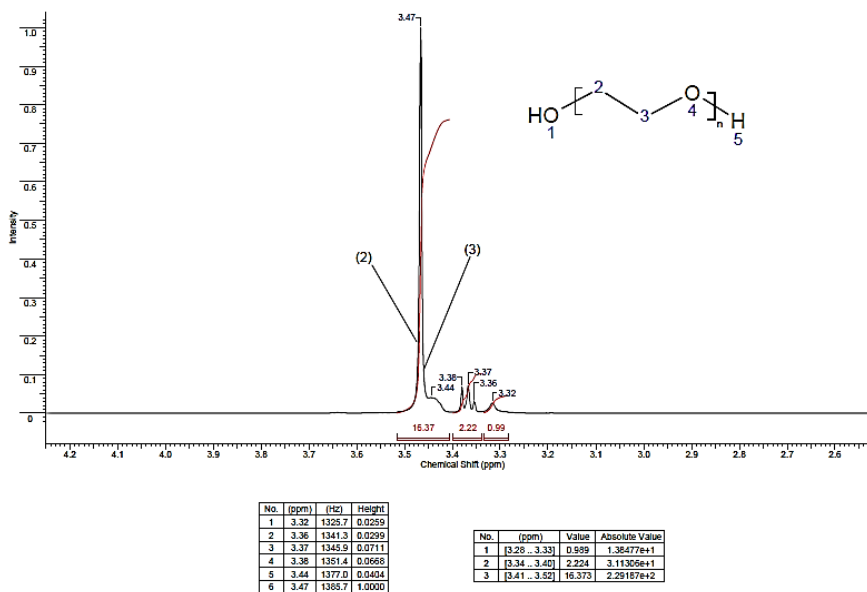
Көміртек спектрінде (5-сурет) себацин қышқылының атомына 25,00-34,18 м.ү. облысындағы сигналдар жатады. Химиялық ығысуы 60,73; 70,31 және 72,86 м.ү. тең болатын сигналдар ПЭГ-дің көміртек атомына қатысты. Ең жоғары жиілікті сигнал (175,03 м.ү.) карбоксильді көміртек атомына сәйкес келеді.



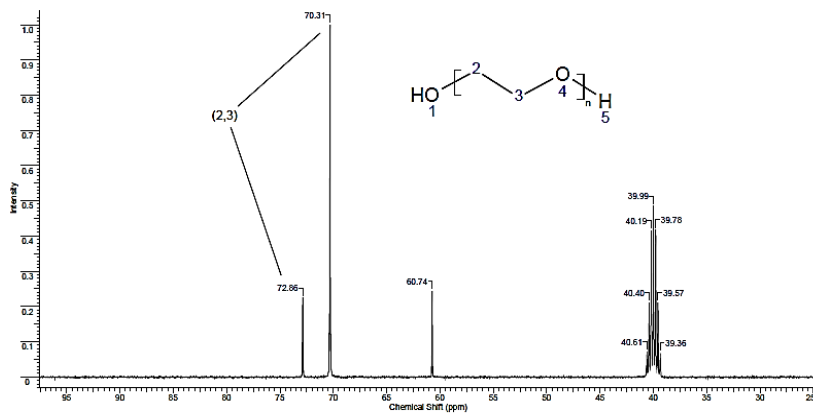


б)

2-сурет. Себацин қышқылының ¹H (а), ¹³C (б) ЯМР-спектрлері



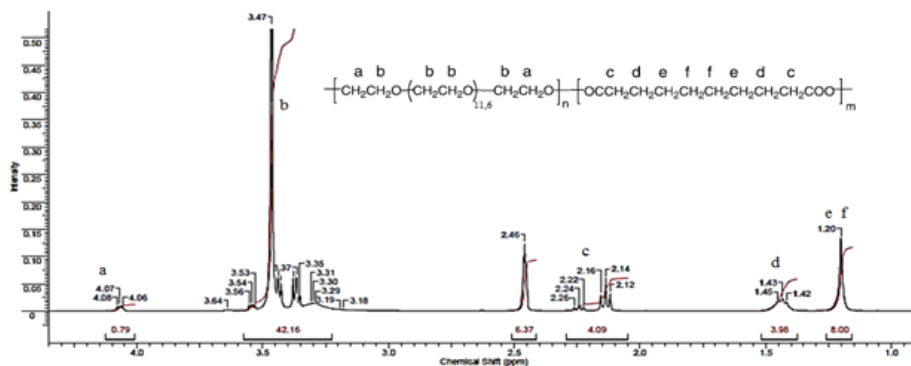
а)



б)

No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	39.36	3956.7	0.0660
2	39.67	3977.8	0.2111
3	39.78	3966.9	0.4179
4	39.99	4019.9	0.4853
5	40.19	4040.1	0.4150
6	40.40	4061.2	0.2103
7	40.61	4082.2	0.0720
8	60.74	6105.6	0.2432
9	70.31	7067.9	1.0000
10	72.66	7324.7	0.2290

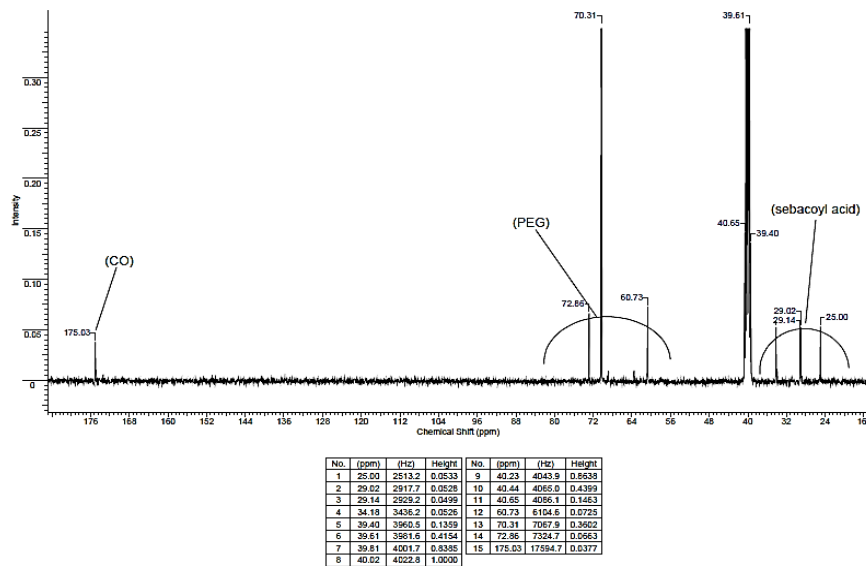
3-сурет. Полиэтиленгликольдің ¹H (а), ¹³C (б) ЯМР-спектрлері



No.	(ppm)	(Hz)	Height	No.	(ppm)	(Hz)	Height	No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	1.20	480.4	0.1330	11	2.46	902.7	0.1231	21	3.44	1375.2	0.0608
2	1.42	566.5	0.0156	12	3.18	1279.3	0.0022	22	3.47	1385.3	1.0000
3	1.43	573.3	0.0231	13	3.19	1277.2	0.0031	23	3.53	1411.8	0.0102
4	1.45	580.2	0.0185	14	3.25	1315.2	0.0142	24	3.54	1416.4	0.0121
5	2.12	847.2	0.0321	15	3.30	1316.9	0.0150	25	3.56	1421.4	0.0104
6	2.14	854.5	0.0603	16	3.31	1323.4	0.0133	26	3.64	1454.9	0.0022
7	2.16	861.8	0.0200	17	3.35	1340.9	0.0293	27	4.06	1621.6	0.0051
8	2.22	889.3	0.0076	18	3.37	1348.9	0.0633	28	4.07	1626.6	0.0100
9	2.24	896.6	0.0141	19	3.30	1350.9	0.0600	29	4.68	1831.2	0.0077
10	2.26	904.0	0.0070	20	3.43	1370.1	0.0516				

No.	(ppm)	Value	Absolute Value
1	(1.16 - 1.26)	0.650	3.84426e+1
2	(1.37 - 1.52)	3.975	1.91014e+1
3	(2.05 - 2.30)	4.090	1.96533e+1
4	(2.41 - 2.51)	6.374	3.06279e+1
5	(3.22 - 3.56)	42.156	2.02277e+2
6	(4.01 - 4.12)	0.760	3.75827e+0

4-сурет. [ПЭГ]:[СК] негізіндегі сополимердің ¹H ЯМР-спектрі



5-сурет. [ПЭГ]:[СК] негізіндегі сополимердің ¹³C ЯМР-спектрі

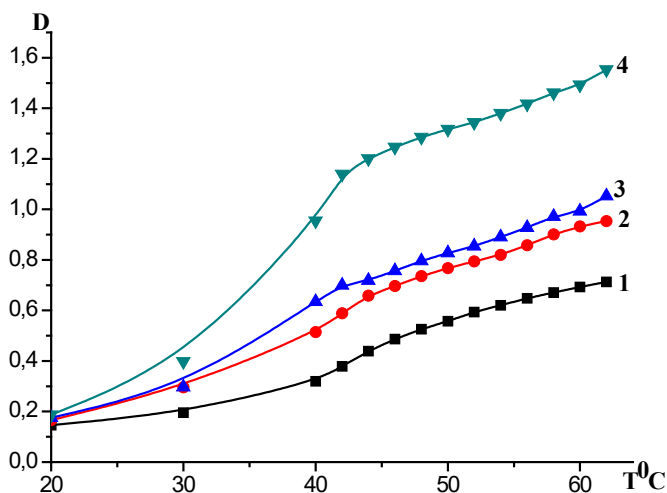
Термосезімтал полимерлердің макромолекуласындағы гидрофобты фрагменттер және судағы ерігіштікті қамтамасыз ететін – функционалды гидрофильді топтары болуы қажет. Температураның өсуімен гидрофобты әсерлесу күшейе түседі және термосезімтал полимер-су жүйесінде критикалық құбылыстардың әртүрлі әсерлесу мүмкіндігі туады.

Алғаш рет синтезделіп алынған ПЭГ-СК сополимердің термосезімталдық қасиетін анықтау мақсатында сополимердің әр түрлі температурада судағы ерітінділерінің (БМҚ [ПЭГ]:[СК] = 60:40 моль, %) фазалық ауысуы турбидиметриялық әдіспен зерттелді (6-сурет). Суреттен көрініп тұрғандай температураның өсуімен жүйенің бұлыңғырлығы бірден күшейеді, яғни температураның әсерінен сополимер жиырылып тұнбаға түсу қабілеті арта түседі. Сәйкесінше, судағы ерітінділеріндегі полиэтиленгликоль негізіндегі термосезімтал сополимердің температураның өсуімен агрегацияға қабілеттілігі олардың құрылысындағы себацин қышқылының гидрофобты компоненттерінің болуына байланысты. Полиэтиленгликольдің гидрофильді буындары сополимердің судағы ерігіштігін қамтамасыз етеді, ал себацин қышқылының буындары гидрофобты әсерлесуге қатысады, яғни температураның өсуімен сополимердің сулы ерітіндісіндегі фазалық бөлуін қабілеттендіреді.

Молекулалық деңгейдегі фазалық ауысудың себебі, гидрофобтық әсерлесулер, сонымен қатар макромолекуладағы гидрофильді топтар мен су молекулаларының арасындағы сутектік байланыстың бұзылуына байланысты. Сутектік байланыстар төменгі температурада жеткілікті түрде

мықты болып келеді, яғни макромолекулалардың ерітіндіде ассоцирленбеген күйде қалуына мүмкіндік тудырады. Ал температура артқан сайын сутектік байланыс бұзылады да, фазалық қабаттану мен полимердің сольваттық қабаттанудың дестабилизациясына әкелетін гидрофобты әсерлесу күшейеді. Сонымен қатар, сополимердің концентрация мөлшері жоғарылаған сайын, оптикалық тығыздығының мәні арта түседі.

Сонымен, алынған полиэтиленгликоль негізіндегі сополимері үшін бұлынғырлану температурасының мәні ерітіндідегі сополимерлер құрамы мен олардың концентрациясына тәуелділігі анықталды.

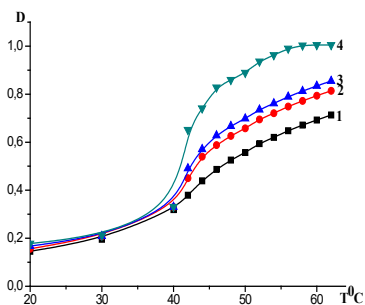


БМҚ [ПЭГ]:[СК] = 60:40 моль, %;
 [Сополимер] = 0,05 (1); 0,1 (2); 0,3 (3); 0,5 (4) %
 6-сурет. ПЭГ-СК негізіндегі сополимердің оптикалық тығыздығының температураға тәуелділігі

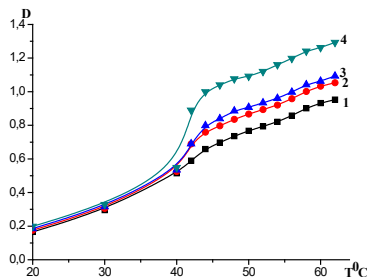
Алынған сополимердің термосезімталдық қасиеттерін зерттеу барысында иондық күштің әсері зерттелді. Нәтижелер бойынша 7 (а-г)-суреттерде полиэтиленгликоль негізіндегі термосезімтал сополимерінің термосезімталдық қасиетінің қабілеттілігіне иондық күштің әсерінің мәліметтері көрсетілген. Суреттерден көрініп тұрғандай, ортаның иондық күшінің өсуі сополимердің термосезімталдық қасиетін жоғарылатқанын көреміз, яғни бұл жүйедегі төменгі молекулалық тұздың концентрациясының өсуімен алынған полиэтиленгликоль негізіндегі сополимерге тән термосезімтал қасиеттің артуы түсіндіріледі. Яғни, төмен молекулалық тұздардың болуы фазалық ауысуына жағдай жасайтын фактор болып табылатыны дәлелденді. Бұл еріткіштің термодинамикалық сапасының төмендеуімен түсіндіріледі. Сонымен қатар, ПЭГ-СК сополимерінің концентрациясын 0,05-тен 0,5 %-ке арттырғанда оптикалық тығыздықтың мәні 1-ден 2-ге дейін

артатыны суреттерден көрініп тұр. Алынған нәтижелер бойынша, ПЭГ-СК сополимерінің термосезімталдығын арттыру үшін ерітіндінің иондық күшін және сополимердің концентрациясын арттыру қажет.

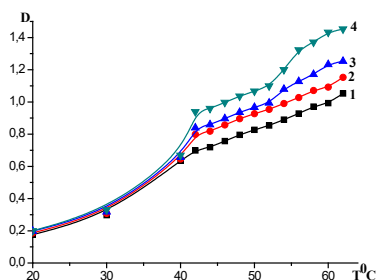
а)



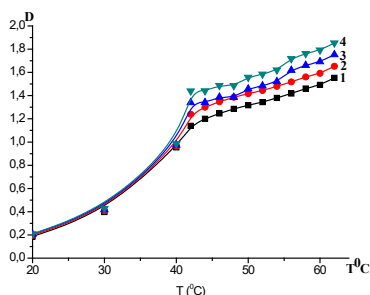
б)



в)



г)



БМК [ПЭГ]:[СК] = 60:40 моль, %;
 [NaCl] = 0 (1); 0,01 (2); 0,02 (3); 0,05 (4) моль/л;
 [Сополимер] = 0,05 (а); 0,1 (б); 0,3 (в); 0,5 (г) %

7-сурет. Сополимердің иондық күштің әсерімен температура бойынша оптикалық тығыздығының өзгерісі

Қорытынды

Сыртқы әсер табиғатына байланысты полимерлер: жылу, ортаның қышқылдығына (рН), сәуле, электр өрісіне сезімталдық қасиет көрсететіні белгілі. Осылардың ішінде, қазіргі кезде көп көңіл бөлінгені полимер ерітінділерінің жүйе температурасына байланысты фазалық өзгерістерге ұшырауы болып табылады. Термосезімтал полимерлердің сулы ерітінділері макромолекуланың дифильдігінің әсерінен төменгі критикалық еру температурасына (ТКЕТ) ие болады. Макромолекулалық кеңістік

құрылымы негізінен Ван-дер-Ваальс күшімен, сутектік байланыстармен, электростатикалық және гидрофобтық әрекеттесулермен белгілі болады. Гидрофобты тартылыс күштері температураның ауысуымен жоғарылайды. Өзіндік гидрофобтық әрекеттесу және су молекуласымен полярлы топтың сутектік байланыс түзілуінің әсерлесумен оның ынтықтығын анықтайды. Макромолекуланың полярсыз беттік ауданы сумен әрекеттесуге ұмтылады және бір-бірімен ассоциацияланады.

Қорыта келе, алғаш рет ПЭГ-СҚ негізінде жаңа суда еритін сополимер синтезделіп алынды. ИҚ-, ЯМР-спектроскопия әдістері көмегімен ПЭГ-СҚ сополимерінің құрамындағы –COO күрделі эфир тобы полиэтиленгликоль мен себацин қышқылы негізінде поликонденсация реакциясының жүргенін дәлелдейді. Жұмыста алынған ПЭГ-СҚ сополимерінің әр түрлі температурада судағы ерітінділерінің фазалық ауысуы турбидиметриялық әдіспен зерттелді. Зерттеу нәтижелері бойынша ПЭГ-СҚ сополимерінің иондық күштің артуымен термосезімталдық қасиетінің артатыны, сонымен қатар сополимердің жайылған күйден шумақталған күйге ауысатыны дәлелденді.

Әдебиеттер

Azhkeyeva A.N., Yeligbayeva G.Zh., Shaikhutdinov Ye.M., Mun G.A., Abutalip M., Rakhmetullayeva R.K. New Thermo-Sensitive Hydrogel Based on Copolymer of 2-hydroxyethyl Acrylate and Ethyl Acrylate // Eurasian Chemico-Technological Journal - №1(19). – 2017. - P. 47-55. - <https://doi.org/10.18321/ectj502>

Azhkeyeva A.N., Yeligbayeva G.Zh., Shaikhutdinov Ye.M., Nakan U., Abutalip M., Park K., Rakhmetullayeva R.K. Synthesis of novel thermosensitive copolymers based on ethylacrylate // International Journal of Biology and Chemistry 11. № 1. – 2018. – Алматы. - С.169-177. - <https://doi.org/10.26577/ijbch-2018-1-302>

Chilkoti A., Dryhyr M.R., Meyer D.E., Raucher D. Targeted drug delivery by thermally responsive polymers // Adv. Drug. Deliv.Rev. – 2002. – Vol. 54. – P.613-630. — [https://doi:10.1016/s0169-409x\(02\)00041-8](https://doi:10.1016/s0169-409x(02)00041-8).

Ford W.T., Nishioka T., Qiu F., D'Souza F., Choi J. Dimethyl Azo(bisisobutyrate) and C60 Produce 1,4- and 1,16-Di(2-carbomethoxy-2-propyl)-1, x-dihydro[60]fullerenes // J. Org. Chem. – 2000.– Vol. 65. – P.5780. <https://doi.org/10.1021/jo000686d>

Galaev I.Yu., Mattiason B. Termoreactive water-soluble polymers, nonionic surfactants, and hydrogels as reagents in biotechnology // Enzyme Microb. Technol.– 1993.–Vol. 15. – P.354-366. — [https://doi:10.1016/0141-0229\(93\)90122-и](https://doi:10.1016/0141-0229(93)90122-и).

Karg M., Pastoriza_Santos I. and Hellweg T. Temperature, pH, and Ionic Strength Induced Changes of the Swelling Behavior of PNIPAM–Poly(allylacetic acid) Copolymer Microgels// Langmuir. – 2008. – Vol. 24. – P.6300. - <https://doi.org/10.1021/la702996p>.

W. Lv, S. Liu, W. Feng [et al.] Temperature- and Redox-Directed Multiple Self Assembly of Poly(N - Isopropylacrylamide) Grafted Dextran Nanogels // Macromol. Rapid Commun. – 2011. – Vol. 32, is. 14. – P. 1101–1107. DOI: 10.1002/marc.201100112

F. Wang, G. Xia, X. Lang [et al.] Influence of the graft density of hydrophobic groups on thermo-responsive nanoparticles for anti-cancer drugs delivery // Colloids Surfaces B Biointerfaces. – 2016. – Vol. 148. – P. 147–156. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2016.08.042

Juan Carlos Rueda, Estuardo Campos, Hartmut Komber, Stefan Zschoche, Liane Häussler & Brigitte Voit. Reversibly Switchable pH- and Thermoresponsive Core-Shell Nanogels Based on Poly(NiPAAm)- graft -poly(2-carboxyethyl-2-oxazoline)s // Macromol. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 213, is. 2. – P. 215–226. <https://doi.org/10.1080/15685551.2013.840471>

Dimitrov I., Trzebicka B., Muller A., Dworak A., Tsvetanov C. B. Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities // *Prog. Polym.Sci.* – 2007. – Vol. 32.№11. – P.1275-1343. -<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.07.001>.

Near-infrared light remote-controlled intracellular anti-cancer drug delivery using thermo/pH sensitive nanovehicle / Y. Qin, J. Chen, Y. Bi [et al.] // *Acta Biomater.* – 2015. – Vol. 17. – P. 201–209. DOI: 10.1016/j.actbio.2015.01.026

S. Hajebi, N. Rabiee, M. Bagherzadeh [et al.]. Stimulus-responsive polymeric nanogels as smart drug delivery systems// *Acta Biomater.* – 2019. – Vol. 92. – P. 1–18.

Qureshi M. A., Khatoun F. Different types of smart nanogel for targeted delivery // *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* – 2019. – Vol. 4, is. 2. – P. 201–212. DOI:10.1016/j.jsamd.2019.04.004

References

Azhkeyeva A.N., Yeligbayeva G.Zh., Shaikhutdinov Ye.M., Mun G.A., Abutalip M., Rakhmetullayeva R.K. New Thermo-Sensitive Hydrogel Based on Copolymer of 2-hydroxyethyl Acrylate and Ethyl Acrylate // *Eurasian Chemico-Technological Journal* - №1(19). – 2017. - P. 47-55. - <https://doi.org/10.18321/ectj502>

Azhkeyeva A.N., Yeligbayeva G.Zh., Shaikhutdinov Ye.M., Nakan U., Abutalip M., Park K., Rakhmetullayeva R.K. Synthesis of novel thermosensitive copolymers based on ethylacrylate // *International Journal of Biology and Chemistry* 11. № 1. – 2018. – Алматы. - C.169-177. - <https://doi.org/10.26577/ijbch-2018-1-302>

Chilkoti A., Dryhyr M.R., Meyer D.E., Raucher D. Targeted drug delivery by thermally responsive polymers // *Adv. Drug. Deliv.Rev.* – 2002. – Vol. 54. – P.613-630. — [https://doi:10.1016/s0169-409x\(02\)00041-8](https://doi:10.1016/s0169-409x(02)00041-8).

Ford W.T., Nishioka T., Qiu F., D'Souza F., Choi J. Dimethyl Azo(bisisobutyrate) and C60 Produce 1,4- and 1,16-Di(2-carbomethoxy-2-propyl)-1, x-dihydro[60]fullerenes // *J. Org. Chem.* – 2000.– Vol. 65. – P.5780. <https://doi.org/10.1021/jo000686d>.

Galaev I.Yu., Mattiason B. Thermoreactive water-soluble polymers, nonionic surfactants, and hydrogels as reagents in biotechnology // *Enzyme Microb. Technol.*– 1993.–Vol. 15. – P.354-366. — [https://doi:10.1016/0141-0229\(93\)90122-н](https://doi:10.1016/0141-0229(93)90122-н).

Karg M., Pastoriza Santos I. and Hellweg T. Temperature, pH, and Ionic Strength Induced Changes of the Swelling Behavior of PNIPAM–Poly(allylacetic acid) Copolymer Microgels// *Langmuir.* – 2008. – Vol. 24. – P.6300. - <https://doi.org/10.1021/la702996p>

W. Lv, S. Liu, W. Feng [et al.] Temperature- and Redox-Directed Multiple Self Assembly of Poly(N - Isopropylacrylamide) Grafted Dextran Nanogels // *Macromol. Rapid Commun.* – 2011. – Vol. 32, is. 14. – P. 1101–1107. DOI: 10.1002/marc.201100112

F. Wang, G. Xia, X. Lang [et al.] Influence of the graft density of hydrophobic groups on thermo-responsive nanoparticles for anti-cancer drugs delivery // *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* – 2016. – Vol. 148. – P. 147–156. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2016.08.042

Juan Carlos Rueda, Estuardo Campos, Hartmut Komber, Stefan Zschoche, Liane Häussler & Brigitte Voit. Reversibly Switchable pH- and Thermoresponsive Core-Shell Nanogels Based on Poly(NiPAAm)- graft -poly(2-carboxyethyl-2-oxazoline)s // *Macromol. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 213, is. 2. – P. 215–226. <https://doi.org/10.1080/15685551.2013.840471>

Dimitrov I., Trzebicka B., Muller A., Dworak A., Tsvetanov C. B. Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities // *Prog. Polym.Sci.* – 2007. – Vol. 32.№11. – P.1275-1343. -<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.07.001>.

Near-infrared light remote-controlled intracellular anti-cancer drug delivery using thermo/pH sensitive nanovehicle / Y. Qin, J. Chen, Y. Bi [et al.] // *Acta Biomater.* – 2015. – Vol. 17. – P. 201–209. DOI: 10.1016/j.actbio.2015.01.026

S. Hajebi, N. Rabiee, M. Bagherzadeh [et al.]. Stimulus-responsive polymeric nanogels as smart drug delivery systems// *Acta Biomater.* – 2019. – Vol. 92. – P. 1–18.

Qureshi M. A., Khatoun F. Different types of smart nanogel for targeted delivery // *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* – 2019. – Vol. 4, is. 2. – P. 201–212. DOI:10.1016/j.jsamd.2019.04.004

CONTENTS

PHYSICAL

- B.Zh. Abdikarimov, A.Zh. Seitmuratov, Z.A. Ergalauova**
MATHEMATICAL MODELS OF RELAXATION TIMES OF
INHOMOGENEOUS LIQUIDS ALONG CRITICAL DIRECTIONS.....5
- E.A. Dmitriyeva, E.A. Bondar, I.A. Lebedev, K.K. Yelemessov,
A.E. Kemelbekova**
ANTI-REFLECTIVE COATINGS BASED ON TIN OXIDE.....16
- A.A. Zhadyranova, U. Ismail, Zh. Beisekeyeva, G. Bekova, U. Ualikhanova,**
STUDY OF THE FREEZING QUINTESENCE OF LATE-TIME SPACE
EXPANSION IN F (R, L_m) GRAVITY.....26
- N. Ussipov, A. Akhmetali, M. Zaidyn, A. Akniyazova, A. Sakan,
G. Subebekova**
ENTROPY OF GRAVITATIONAL WAVES.....47

CHEMISTRY

- A.Z. Abilmagzhanov, N.S. Ivanov, I. E. Adelbayev, O.S. Kholkin**
DEVELOPMENT OF AN AUTOMATED SYSTEM FOR THE PURIFICATION
OF ALKANOLAMINE SOLUTIONS.....57
- A. Auyeshov, K. Arynov, A. Dikanbayeva, A. Tasboltayeva**
INTERACTION OF SERPENTINITE FROM THE ZHITIKARA DEPOSIT
WITH STOICHIOMETRIC AMOUNT OF SULFURIC ACID.....70
- A.S. Dauletbayev, K.A. Kadirbekov, S.O. Abilkasova, L.M. Kalimoldina,
Zh.S. Mukhatayeva**
PURIFICATION OF WASTE SOLUTIONS GENERATED DURING
URANIUM PRODUCTION WITH POLYMER FLOCCULANTS.....83
- L.D. Volkova, N.A. Zakarina, O.K. Kim, A.K. Akurpekova, A.V.
Gabdrakipov, T.V.Kharlamova**
INFLUENCE OF MODIFICATION OF KAOLINITES BY ALUMINUM
OXIDE ON THE CRACKING ACTIVITY OF PETROLEUM RESIDUE.....96
- Zh. Kairbekov, T.Z. Akhmetov, M.Z. Esenalieva, I.M. Dzheldybaeva,
S.M. Suimbayeva, M.Zh. Zhomart**
SELECTIVE HYDROGENATION OF ISOPRENE, PIPERYLENE AND THEIR
MIXTURES ON SKELETAL NICKEL CATALYSTS.....108

**A.K. Toktabayeva, R.K. Rakhmetullaeva, G.S. Irmukhamedova,
G.O. Rvaidarova, G.D. Issenova**

STUDY OF THE PHYSIC-CHEMICAL PROPERTIES OF
THERMOSENSITIVE COPOLYMERS BASED ON POLYETHYLENE
GLYCOL.....122

МАЗМҰНЫ

ФИЗИКА

Б.Ж. Абдикаримов, А.Ж. Сейтмуратов, З.А. Ергалауова
БІРТЕКТІ ЕМЕС СҰЙЫҚТАРДЫҢ КРИТИКАЛЫҚ БАҒЫТТАР
БОЙЫНДАҒЫ РЕЛАКСАЦИЯ УАҚЫТЫ БОЙЫНША МАТЕМАТИКАЛЫҚ
МОДЕЛЬДЕРІ.....5

**Е.А. Дмитриева, Е.А. Бондарь, И.А. Лебедев, К.К. Елемесов,
А.Е. Кемелбекова**
ҚАЛАЙЫ ОКСИДІ НЕГІЗІНДЕГІ ШАҒЫЛЫСТЫРУҒА ҚАРСЫ
ЖАБЫНДАР.....16

**А.А. Жадыранова, У. Исмаил, Ж.М. Бейсекеева, Г.Т. Бекова,
У.А. Уалиханова**
 $F(R, L_m)$ ГРАВИТАЦИЯДАҒЫ КЕШ ҒАРЫШТЫҚ КЕҢЕЮДІҢ
МҰЗДАТЫЛҒАН КВИНТЕССЕНЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ.....26

**Н. Усипов, А. Ахметәлі, М. Зайдын, А. Акниязова, А. Сақан,
Г. Сүбебекова**
ГРАВИТАЦИЯЛЫҚ ТОЛҚЫНДАРДЫҢ ЭНТРОПИЯСЫ.....47

ХИМИЯ

А.З. Абилямжанов, Н.С. Иванов, И.Е. Адельбаев, О.С. Холкин
АЛКАНОЛАМИН ЕРІТІНДІЛЕРДІ ТАЗАЛАУДЫҢ
АВТОМАТТАНДЫРЫЛҒАН ЖҮЙЕСІН ӘЗІРЛЕУ.....57

А. Ауешов, К. Арынов, А. Диканбаева, А. Тасболтаева
«ЖІТІҚАРА» КЕНОРНЫНЫҢ СЕРПЕНТИНИТІНІҢ КҮКІРТ
ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ СТЕХИОМЕТРИЯЛЫҚ МӨЛШЕРІМЕН
ӘРЕКЕТТЕСУІ.....70

**Ә.С. Дәулетбаев, К.А. Кадирбеков, С.О. Абилкасова,
Л.М. Калимолдина, Ж.С. Мұқатаева**
УРАН ӨНДІРУ БАРЫСЫНДА ТҮЗІЛЕТІН ҚАЙТАРЫМДЫ
ЕРІТІНДІЛЕРДІ ПОЛИМЕРЛІ ФЛОКУЛЯНТТАРМЕН ТАЗАЛАУ.....83

**Л.Д. Волкова, Н.А. Закарина, О.К. Ким, А.К. Акурпекова,
А.В. Габдракипов Т.В.Харламова**
КАОЛИНИТТЕРДІ АЛЮМИНИЙ ОКСИДІМЕН ТҮРЛЕНДІРУДІҢ
ҚАЛДЫҚ МҰНАЙ ҚОРЫМДАРЫНЫҢ КРЕКИНГТЕГІ
БЕЛСЕНДІЛІККЕ ӘСЕРІ.....96

**Ж. Каирбеков, Т.З.Ахметов, М.З. Есеналиева, И.М. Джелдыбаева,
С. М. Суймбаева, М.Ж. Жомарт**
ИЗОПРЕНДІ, ПИПЕРИЛЕНДІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ҚОСПАЛАРЫН
ҚАҢҚАЛЫ НИКЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА ТАЛҒАМПАЗДЫ
ГИДРЛЕУ.....108

**А.Қ. Тоқтабаева, Р.Қ. Рахметуллаева, Г.С. Ирмухаметова,
Г.О. Рвайдарова, Г.Д. Исенова**
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ НЕГІЗІНДЕГІ СОПОЛИМЕРДІҢ
ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ.....122

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Б.Ж. Абдикаримов, А.Ж. Сейтмуратов, З.А. Ергалауова
МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ
НЕОДНОРОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ВДОЛЬ КРИТИЧЕСКИХ
НАПРАВЛЕНИЙ.....5

**Е.А. Дмитриева, Е.А. Бондарь, И.А. Лебедев, К.К. Елемесов,
А.Е. Кемелбекова**
АНТИОТРАЖАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ОЛОВА.....16

**А.А. Жадыранова, У. Исмаил, Ж.М. Бейсекеева, Г.Т. Бекова, У.А.
Уалиханова**
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМОРОЖЕННОЙ КВИНТЭССЕНЦИИ ПОЗДНЕГО
КОСМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ В $F(R, L_m)$ ГРАВИТАЦИИ.....26

**Н. Усипов, А. Ахметәлі, М. Зайдын, А. Акниязова*, А. Сақан,
Г. Сүбебекова**
ЭНТРОПИЯ ГРАВИТАЦИОННЫХ ВОЛН.....47

ХИМИЯ

А.З. Абилямгажанов, Н.С. Иванов, И.Е. Адельбаев, О.С. Холкин
РАЗРАБОТКА АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ
РАСТВОРОВ АЛКАНОЛАМИНОВ.....57

А. Ауешов, К. Арынов, А. Диканбаева, А. Тасболтаева
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕРПЕНТИНИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ
"ЖИТИКАРА" СО СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ КОЛИЧЕСТВОМ
СЕРНОЙ КИСЛОТЫ.....70

**А.С. Даулетбаев, К.А. Кадирбеков, С.О. Абилкасова, Л.М. Калимолдина,
Ж.С.Мукатаева**
ОЧИСТКА ОБОРОТНЫХ РАСТВОРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ
ПРОИЗВОДСТВЕ УРАНА ПОЛИМЕРНЫМИ ФЛОКУЛЯНТАМИ.....83

**Л.Д. Волкова, Н.А. Закарин, О.К. Ким, А.К. Акурпекова,
А.В. Габдракипов, Т.В.Харламова**
ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КАОЛИНИТОВ ОКСИДОМ
АЛЮМИНИЯ НА АКТИВНОСТЬ В КРЕКИНГЕ ОСТАТОЧНОГО
НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ.....96

**Ж. Каирбеков, Т.З. Ахметов, М.З. Есеналиева, И. М. Джелдыбаева,
С.М. Суймбаева*, М.Ж. Жомарт**
СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ИЗОПРЕНА, ПИПЕРИЛЕНА И ИХ
СМЕСЕЙ НА СКЕЛЕТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....108

**А.К. Токтабаева, Р.К. Рахметуллаева, Г.С. Ирмухаметова, Г.О. Рвайдарова,
Г.Д. Исенова**
ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ.....122

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 work described 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 originality detection service Cross Check <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

ISSN 2518-1483 (Online), ISSN 2224-5227 (Print)

<http://reports-science.kz/index.php/en/archive>

Директор отдела издания научных журналов НАН РК *А. Ботанқызы*

Редакторы: *Д.С. Аленов, Ж.Ш. Әден*

Верстка на компьютере *Г.Д. Жадырановой*

Подписано в печать 12.12.2023.

Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать - ризограф.

9,0 п.л. Тираж 300. Заказ 3.

*РОО «Национальная академия наук РК» 050010,
Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-19*