ЖақыаМРНТИ 61.01.94

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПРИРОДНЫМИ**

**СОРБЕНТАМИ**

**1М.А. Джетимов🖂, 2Л.К. Ыбраймжанова, 3Н.А. Бектенов,**

**4Э.А. Камбарова, 5С.А. Маманова**

1,2,5Жетысуский университет имени И.Жансугурова, г.Талдыкорган, Казахстан,

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

4Таразский региональный университет им М.Х.Дулати, г. Тараз, Казахстан

**🖂**Корреспондент-автор: [make.\_d\_61@mail.ru](mailto:make._d_61@mail.ru)

В данной статье представлены результаты исследования применения комплексных природных минеральных сорбентов на основе бентонит-монтмориланита, диатомита и цеолита распространенных у подножья Жетысуского Алатау для очистки и кондиционирования питьевой воды и очистки сточных вод от тяжелых металлов и других примесей.

Изучен физико-химический, минералогический состав природных сорбентов и адсорбционная эффективность полученных комбинированных сорбентов, обнаружено увеличение сорбционной активности в зависимости от состава сорбента и влияния модификации сорбентов от температуры обжига. Для повышения адсорбционной способности сорбентов при термообработке использовали механизм термической активации, что обусловлено удалением адсорбированной и конституционной воды, то есть увеличение общей пористости. Близко к термической активации стоит метод гидротермального модифицирования природных сорбентов - обработка в парах воды при высоких температурах и давлении.

Научной и практической ценностью нашего исследования, является получение модификации сорбента, для очистки воды бытовых и промстоков, с единовременной адсорбцией, содержащихся в сточной воде химических и микробиологических загрязнений, способствующего обеззараживанию и умягчению воды, повышающее степень насыщения обработанной воды солями кальция, магния и микроэлементами не требующего для использования сложного оборудования. Результатом исследования является создание модифицированного комплекса из природных сорбентов с очищающей способностью по значению ПДК.

Проводимых экспериментах по использованию природных минеральных сорбентов, в процессах очистки воды от загрязнений выявлены существенные различия в эффективности рассмотренных сорбентов, определяемые их минеральным составом, микроструктурой, сорбционной емкостью и наличием каталитической активности.

**Ключевые слова:** цеолит, бентонит, диатомит, сорбенты, адсорбция, тяжелые металлы.

**МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН ТАБИҒИ СОРБЕНТТЕРМЕН АҒЫНДЫ СУЛАРДЫ ТАЗАЛАУ**

**1М.А. Джетимов🖂, 2Л.К. Ыбраймжанова, 3Н.А. Бектенов,**

**4Э.А. Камбарова, 5С.А. Маманова**

1,2,5 І.Жансүгіров атындағы Жетісу университеті, Талдықорған қ., Казақстан,

2Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Қазақстан,

4М.Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз қ., Қазақстан,

e-mail: [make.\_d\_61@mail.ru](mailto:make._d_61@mail.ru)

Бұл мақалада Жетісу (Жоңғар) Алатауының аласа тауларында цеолит, бентонит саздары және диатомит негізіндегі табиғи минералды сорбенттерді ауыз суды тазарту және кондиционерлеу және ағынды суларды сульфаттардан, бикарбонаттардан, нитраттардан, ауыр металл иондарынан және басқа да зиянды қоспалардан тазарту үшін пайдалану тиімділігін зерттеу нәтижелері келтірілген.

Табиғи сорбенттердің физика-химиялық және минералогиялық құрамы және алынған аралас сорбенттердің адсорбциялық тиімділігі зерттеліп, сорбенттің құрамына және сорбенттердің күйдіру температурасына модификациясының әсеріне байланысты сорбциялық белсенділіктің жоғарылауы анықталды. Термиялық өңдеу кезінде сорбенттердің адсорбциялық қабілетін арттыру үшін термиялық белсендіру механизмі қолданылды, ол адсорбцияланған және конституционалды суды жоюға, яғни жалпы кеуектіліктің жоғарылауына байланысты. Термиялық активацияға жақын табиғи сорбенттерді гидротермиялық модификациялау әдісі – жоғары температура мен қысымда су буында өңдеу.

Зерттеу жұмысымыздың ғылыми-практикалық құндылығы судың құрамындағы химиялық және микробиологиялық ластаушы заттарды бір мезгілде сорбциялай отырып, суды зарарсыздандыруға және жұмсартуға, тазартылған судың кальциймен қанығу дәрежесін арттыруға көмектесетін ағынды суларды тазартуға арналған сорбенттің модификациясын алу болып табылады, магний тұздары мен микроэлементтер, күрделі жабдықты пайдалануды қажет етпейтін. Техникалық нәтиже химиялық және микробиологиялық ластаушы заттарды сорбциялау қабілеті бар табиғи адсорбенттердің модификацияланған кешенін жасаудан, суды зарарсыздандырудан және жұмсартудан, оны кальций, магний, натрий, калий иондарымен, сонымен қатар микроэлементтермен байытудан тұрады.

Табиғи минералды сорбенттерді суды ластаушы заттардан тазарту процестерінде қолдану бойынша жүргізілген тәжірибелер минералдық құрамымен, микроқұрылымымен, сорбциялық қабілетімен және каталитикалық активтілігімен анықталатын қарастырылып отырған сорбенттердің тиімділігінде айтарлықтай айырмашылықтарды анықтады.

**Түйін сөздер:** цеолит, бентонит, диатомит, сорбенттер, адсорбция, ауыр металдар.

**WASTEWATER TREATMENT USING MODIFIED NATURAL SORBENTS**

**1M.A. Jetimov🖂, 2L.K. Ybraimzhanova, 3N.A. Bektenov,**

**4E.A. Kambarova, 5S.A. Mamanova**

1,2,5Zhetysu University named after I. Zhansugurov, Taldykorgan, Kazakhstan,

3Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan,

4M.Kh.Dulati Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan,

e-mail: [make.\_d\_61@mail.ru](mailto:make._d_61@mail.ru)

This article presents the results of a study of the effectiveness of using natural mineral sorbents based on zeolite, bentonite clays and diatomite in the low mountains of Zhetysu (Dzungar) Alatau for purification and conditioning of drinking water and wastewater treatment from sulfates, bicarbonates, nitrates, heavy metal ions and other harmful impurities .

The physicochemical and mineralogical composition of natural sorbents and the adsorption efficiency of the resulting combined sorbents were studied, and an increase in sorption activity was found depending on the composition of the sorbent and the influence of modification of the sorbents on the firing temperature. To increase the adsorption capacity of sorbents during heat treatment, the mechanism of thermal activation was used, which is due to the removal of adsorbed and constitutional water, that is, an increase in total porosity. Close to thermal activation is the method of hydrothermal modification of natural sorbents - treatment in water vapor at high temperatures and pressure.

The scientific and practical value of our research is to obtain a modification of the sorbent for wastewater purification, with simultaneous sorption of chemical and microbiological contaminants contained in water, promoting disinfection and softening of water, increasing the degree of saturation of the treated water with calcium, magnesium salts and microelements, not requiring for use complex equipment. The technical result consists in creating a modified complex of natural adsorbents with the sorbing ability of chemical and microbiological contaminants, disinfecting and softening water, enriching it with calcium, magnesium, sodium, potassium ions, as well as microelements.

Experiments conducted on the use of natural mineral sorbents in water purification processes from contaminants have revealed significant differences in the effectiveness of the considered sorbents, determined by their mineral composition, microstructure, sorption capacity and the presence of catalytic activity.

**Keywords:** zeolite, bentonite, diatomite, sorbents, adsorption, heavy metals.

**Введение.** В настоящее время проблема очистки сточных вод актуальна для всех стран мира, включая Республику Казахстан. Одним из основных загрязнителей природных вод являются ионы тяжелых металлов, поступающие в сточные воды из черной и цветной металлургии, горнодобывающей и химической промышленности [1-4].

Известны многочисленные способы очистки питьевой и сточной воды, но среди них методы адсорбции с использованием природных адсорбентов просты и эффективны. Преимуществами этих методов является высокая эффективность очистки сточных вод, содержащие различные химические вещества. В литературе появляются все больше сообщений об эффективности использования природных сорбентов для удаления дисперсных примесей, ионов тяжелых металлов, нефти и нефтепродуктов, радиоактивных загрязнений подземных и надземных вод [1, 2].

В качестве сорбентов используются активированные угли, зола, шлаки, колбы, опилки, минеральные сорбенты - глины и другие. Первоначальные исследования показали, что основным недостатком природных глинистых минералов является их низкая сорбционная способность. Кроме того, вышеупомянутые сорбенты являются либо одноразовыми, либо трудными для удаления, некоторые из них являются токсичными [3,4,5].

Многие природные минералы обладают сорбционными свойствами. Цеолиты и породы, сложенные преимущественно опалом (фляга, диатомит, трепел), широко используются в качестве природных материалов, перспективных для извлечения ионов цветных и тяжелых металлов из водных растворов [6, 7].

Многолетние исследования ученых Загребского университета Кармен Маргета, Наташа Забуковец Логар, Марио Шилег и Анамария Фаркаш, использование природных цеолитов для очистки сточных вод является наиболее перспективным [8].

Значение тяжелых металлов (Fe Zn, Pb, Cr, Cd, Cu, и др.) в загрязненных водах бытовых и промстоков и их очистка является серьезной экологической проблемой [8, 9].

Природные сорбенты широко исследовались вместе с другими методами, в том числе химическими: ионообменная, коагуляционная флокуляция, мембранная фильтрация, площадная, адсорбционная, флотация и электрохимические методы [8]. Наши исследования природных цеолитов в качестве адсорбентов при очистке сточных вод, подтвердили их свойства и значение модификации.

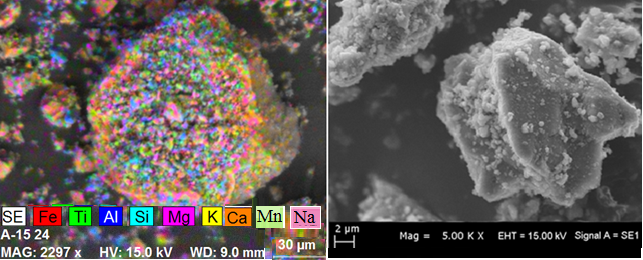
Представляется весьма перспективным использование природных сорбентов, месторождения которых находятся на территории Республики Казахстан. У модифицированного сорбента эффективность адсорбционной емкости достигает 70-80%, что зависит от химического состава природного адсорбента, размера адсорбционной емкости и ее доступности, а также от химической формы его присутствия в среде.

Поэтому перспективным природным сорбентом для очистки питьевых и сточных вод промышленных предприятий и предприятий коммунального хозяйства является цеолит месторождения Майтобе в нижней части западного отрога Жетысу Алатау и бентонитовые глины месторождения Мукры области Жетісу Республики Казахстан.

Интересным направлением повышения эффективности и универсальности сорбентов на основе природных материалов является получение комбинированных сорбентов из цеолита и бентонита.

Целью исследования является получение модифицированных адсорбентов на основе цеолита, диатомита и бентонита, исследование их физико-химических параметров и сорбционных свойств, определения эффективности при очистке бытовых и промышленных сточных вод, способствующих обеззараживанию и умягчению воды, при этом не требующих использования дорогостоящей и сложной технологии.

**Материалы и методы.** В ходе исследования методом количественного химического и рентгенофазного анализа, изучен химический состав цеолита Майтобинского месторождения и бентонитовой глины Мукрынского месторождения, расположенной в области Жетісу Республики Казахстан.



**Рис. 1 - Результаты рентгенофазного анализа сканирующим электроным микроскопом «EVO 50 XVP» (Carl Zeiss) с зондовой системой микроанализа «INCA Energy - 350» (Oxford Instruments), цеолита месторождения Майтобе**

По данным рентгенофазного и количественно-химического анализа цеолиты относятся к водным [алюмосиликатам](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BB%D1%8E%D0%BC%D0%BE%D1%81%D0%B8%D0%BB%D0%B8%D0%BA%D0%B0%D1%82%D1%8B) [кальция](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%86%D0%B8%D0%B9) и [натрия](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B0%D1%82%D1%80%D0%B8%D0%B9) из подкласса каркасных [силикатов](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%B8%D0%BB%D0%B8%D0%BA%D0%B0%D1%82%D1%8B_(%D0%BC%D0%B8%D0%BD%D0%B5%D1%80%D0%B0%D0%BB%D1%8B)), со стеклянным или перламутровым [блеском](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%BB%D0%B5%D1%81%D0%BA), известных своей способностью отдавать и вновь поглощать [воду](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%BE%D0%B4%D0%B0) в зависимости от температуры и влажности (Рис. 1).

Исследование с использованием электронного микроскопа с увеличением до 2 мкм показало пустоты, содержащиеся в структуре цеолитной рамки. Сорбционные емкости заняты крупными ионами и молекулами H2O, что приводит к обмену ионнами и обратимости дегидратации (Рис. 1).

Кристаллическая решётка цеолита имеет тетраэдрическое строение, а центры занимают атомы кремния и алюминия, а атомы кислорода находятся на вершинах тетраэдра. Значение отрицательного заряда атомов кислорода не пополняется суммарным положительным зарядом атомов алюминия и кремния, поэтому, тетраэдрическая кристаллическая решетка несет избыточный отрицательный заряд [10].

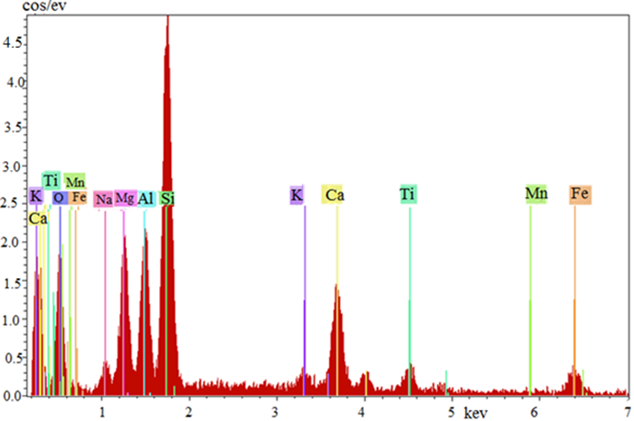
Внутренние полости цеолитов содержат множество катионов, в основном щелочных и щелочноземельных металлов, которые могут заменять друг друга. (Рис. 2).

Химическая формула: Цеолит месторождения Майтобе, имеет общую формулу (К, Nа) 4CaAl6Si30O72 • 24Н2О - кристаллический водный алюмосиликат [11, 12].

Химический состав цеолита определяли электронным микроскопом «EVO 50 XVP» (Carl Zeiss) с зондовой системой микроанализа «INCA Energy - 350» (Oxford Instruments): Na2O- 1,9-2,3%; Fe2O3- 0,8-1,2%; AI2O3- 12,9-13,2%; CaO- 1,7-2,3%; K2O- 4,0-4,9%; V- 0,001%; Cu-0,002%; Rb- 0,001%; SiO2- 67,2-76,3%; Мn-0,001%; Be-0,002%; As-0,03% (Рисунок 1 и 2).

Важной особенностью цеолита месторождения Майтобе, является наличие в их структуре системы сорбционной емкости и продольных каналов, которые составляют до 54% от общего объёма цеолита, что определяет его ценность как адсорбента [13].

Входные отверстия из каналов в полость цеолита, образованные кольцами атомов кислорода, являются узкими местами каналов. Эти показатели определяют адсорбционные свойства природного сорбента.



**Рис. 2 - Диаграмма элементного анализа цеолита сканирующим микроскопом**

Вторым компонентом природного комбинированного адсорбента является бентонит-монтмориллонит Мукрынского месторождения. Бентонит представляет собой глину с 70% содержанием высокодисперсного слоистого монтмориллонитового алюмосиликата [14].

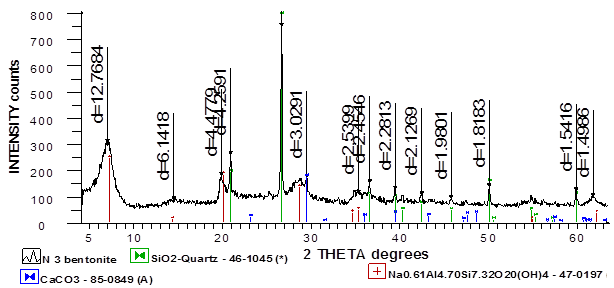
Бентонитовые глины очищают воду от тяжелых металлов, обесцвечивают, поглощают неорганические примеси, токсичные хлорорганические соединения и различные поверхностно-активные вещества.

Химический состав бентонита: AI2O3-25,32%; SiO2-53,42%; Ca-4,4%; Fe2O3-14,57%; Mn-0,896%; Ti-0,28%; Cl- 0,75%; Sr-0,36% [15].

Минерал содержит избыток отрицательного заряда, поэтому он компенсирует обмен катионов в межслойном пространстве монтмориллонита, что свидетельствует о высокой гидрофильности исследуемого бентонита. При опускании бентонита в водный раствор вода проникает через межслойное пространство монтмориллонита, что вызывает гидратацию последнего, приводящее к набуханию [16].

Бентонит Мукрынского месторождения с катионным обменом Na+, имеющую щелочную среду и относится к натриевым бентонитам.

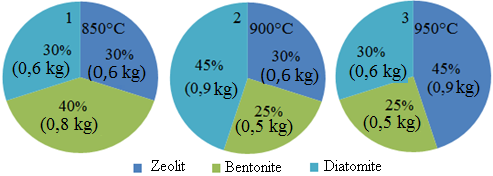
В результате исследования качественного минералогического состава бентонита было доказано, что монтмориллонит является основным минералом природного бентонита. На бентонитовой дифрактограмме показано значение угла вершины 2θ равной 6,06; 19,78; 26,57; 35,18 и 61,98° (Рис. 3).



**Рис. 3 - Рентгенограмма образца бентонитовой глины Мукрынского месторождения области Жетісу**

В рентгеновских дифракционных моделях в монтмориллоните были установлены отражения в угловом диапазоне 2θ, равном 6,06, а также 2 = 19,78° и 2θ = 26,57° минералла кристаболита, плагиоклаза, гидромики. Образована структура бентонита из интерстициальных пространств, где расстояние между слоями равен 12,77 Å.

Результаты и обсуждение. В 2020-2022 года из сорбентов был разработан модифицированный фильтр из бентонита, цеолита и диатомита взятых в разных процентых соотношениях (рисунок 4). (0,5 кг) (0,8 кг) (0,5 кг)



**Рис. 4 -** **Модифицированные естественные сорбенты на основе бентонита, цеолита и диатомита, выдержанные при тепературе 850С°, 900С°, 950°С**

Для проверки эффективности модифицированного естественного сорбента взяли в разных процентных соотношениях, получили агламерат: 1. Бентонит 40%, цеолит 30%, диатомит 30%; 2. Бентонит 25%, цеолит 30%, диатомит 45%; 3. Бентонит 25%, цеолит 45%, диатомит 30%.

В дальнейшем из полученной массы изготовили капсулы диаметром 14-16 мм, длиной 15мм, провели кислотную активацию, использовав 15 % H2SO4, взятых в количестве 50 % от воздушно-сухой навески, длительность обработки составила 4 часа. В муфельной печи при температурах 850 °С С°, 900°С, 950°С градусов провели термообработку, для увеличения общей пористости. Определение пористости сорбента проводили по следующей методике. Исследуемые образцы кипятили с дистиллированной водой на протяжении 1,5–2,0 часов и затем проводили взвешивание.

Плотность образцов, водопоглощения и пористость рассчитывали по данным таблицы 1, где: m0  — масса исследуемых образцов с подвеской в воде, г; m1 — масса влажных образцов, г; m2 — масса сухих образцов, г; m3 — масса подвески, г.

**Таблица 1 - Входящие данные для расчета водопоглощения**

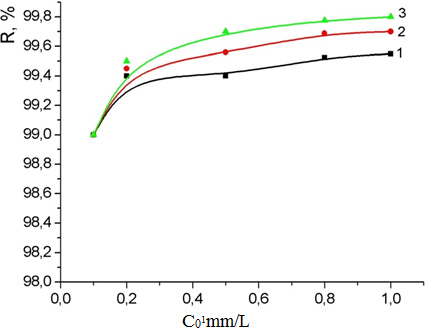
|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № опыта | Название материала, tС° | m0,г | m1,г | m2,г | m3,г |
| 1 | Бентонит 40%, цеолит 30%, диатомит 30%; t-850С° | 10,0018 | 31,4312 | 19,0645 | 0,5923 |
| 2 | Бентонит 25%, цеолит 30%, диатомит 45%; t-900С° | 9,6453 | 29,2576 | 16,7312 | 0,4627 |
| 3 | Бентонит 25%, цеолит 45%, диатомит 30%; t-950С° | 9,9459 | 31,2057 | 18,1124 | 0,4134 |

Определяли оптическую плотность сорбции по метилоранжу на фотоэлектроколориметре.

В качестве контрольного раствора использовали талую воду. По полученным оптическим плотностям на основании градуировочного графика определяли остаточную концентрацию красителя. Сорбционную активность рассчитывали по формуле 1:

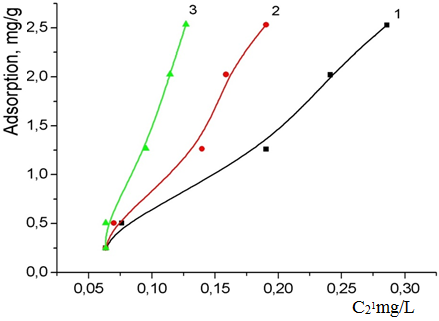
http://masters.donntu.org/m2016/feht/milova/diss/images/f3.png

где С1 — концентрация исходного раствора красителя, мг/дм3; С2 — концентрация раствора красителя после взаимодействия с трепелом, мг/дм3; К — коэффициент разбавления; m — масса навески комплекса, г; 0,025 — объём раствора метилоранжа, дм3.



**Рис. 5 - Степень очистки меди от природных сорбентов спектрофотометром JENWAY   
6300. T = 298 K**

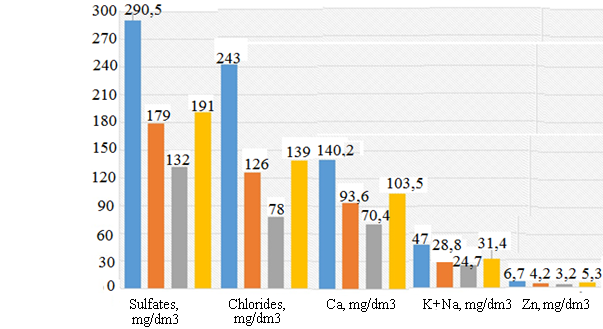
По результатам эксперимента по адсорбции ионов меди (II) значение адсорбции было примерно одинаковым на поверхности 3 модифицированных сорбентов. При максимальной концентрации меди, как видно из рисунка 1, степень очистки (экстракции) выше 99,6%. Кроме того, кривые изотермической адсорбции в 3 композитах ниже, чем адсорбция при низкой концентрации, при повышенной концентрации кривые резко возрастают, кривые имеют S-образную форму, что относится к полимолекулярной адсорбции.



**Рис. 6 - Изотермы сорбции меди комбинированных природных сорбентов спектрофотометром JENWAY 6300. Т =298К**

Для проверки эффективности фильтрации воды анализы проводились в национальной коллективной исследовательской лаборатории по приоритетному направлению «технологии для углеводородного и горно-металлургического секторов и смежных сервисных отраслей» акционерного общества «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» г. Алматы (Рис. 7).

Анализ результатов лабораторного исследования воды показали, что содержание химических элементов в очищенных водах ниже, чем в загрязненных водах, их доля в трех пробах различна и соответствует санитарным нормам (Рис. 7).



**Рис. 7-Разница хлоридов, сульфатов, Са, К, Na, Zn в неочищенной и очищенной воде**

По результатам лабораторного анализа проб неочищенных и очищенных воды в третьей пробе сульфаты, хлориды, бикарбонаты, F, Ca, Sr, K + Na и общая минерализация значительно ниже, чем фильтра из природных сорбентов первой и второй пробы (Рис. 7).

Фильтрация воды во второй пробе фильтрата доля стронция снизилась на 62,5% (0,005 мг/дм3), сульфатов - на 54% (158 мг/дм3), хлоридов - на 67,9% (165 мг/дм3), Ca - на 50% (70 мг/дм3), общая минерализация - на 59,5% (338,5 мг/дм3).

Фильтрат воды в первой фильтрационной пробе доля стронция снизилась на 62,5% (0,035 мг/дм3), сульфатов 158 мг/дм3 или 54%, хлоридов 165 мг/дм3 или 67,9%, Ca 70 мг/дм3 или 50%.

Анализируя результаты проведенных исследований (диаграмма 5 и 6) мы пришли к выводу, что по сравнению с первым и третьим образцами фильтра из природных сорбентов второй более эффективен.

**Выводы.** При исследовании сорбционных свойств модифицированных природных сорбентов трех образцов сделали следующие выводы:

1. Исследования показали предлагаемые нами модефицированные природные сорбенты наиболее эффективны, чем активированный уголь, зола, шлаки, фляга, опилки, они нетоксичны, отсутствуют вредные примеси и другие побочные эффекты.

2. Установлено, что наибольшая эффективность адсорбции ионов тяжелых металлов наблюдается для сорбента, выдержанного при температуре 900° С.

3. Эффективность очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов (меди) достигает 86,1%, радионуклидов (стронции) - 66,6%, от редких металлов (кадмия) - 44,1%, от сульфатов 54%.

4. Положительным показателем сорбентов, является изменение рН, диапазон от 6,67 до 7,95 повышает эффективность адсорбции сульфатов, углеводородов, хлоридов, тяжелых, редких металлов и радионуклидов из сточных вод. Таким образом, предложенный нами сорбент позволит очищать сточную воду от вредных примесей без снижения параметров очистки.

5. Полученные результаты свидетельствуют о том, что после фильтрации произошли значительные изменения в составе воды, улучшены его органолептические характеристики, запах и вкус воды, что соответствуют санитарным правилам и нормам регулирования.

**Литература**

1. [Abidin Kaya](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389405002669#!), [Ali Hakan Oren](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389405002669#!). Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite// [Journal of Hazardous Materials](https://www.sciencedirect.com/science/journal/03043894). -2005. - [Vol. 125. - Iss 1–3](https://www.sciencedirect.com/science/journal/03043894/125/1). - P. 183-189. DOI 10.1016/j.jhazmat.2005.05.027

2. Алтынбеков Ф.Е. Гигиеническая оценка цеолитов закавказских месторождений, предлагаемых для совершенствования технологических схем обработки воды хозяйственно-питьевых водоисточников / Автореф. дисс. канд.мед. наук. – Алматы, 1985. -21 с.

3. Kaušpediene D., Kazlauskiene E., Gefeniene A., Binkiene R., Comparison of the efficiency of activated carbon and neutral polymeric adsorbent in removal of chromium complex dye from aqueous solutions // Journal of Hazardous Materials. -2010. - Vol. 179(1–3). -P. 933–939. DOI 10.1016/j.jhazmat.2010.03.095

4. Оникиенко С.Б, Земляной А.В., Смуров А.В. и др. Перспективные направления в применении водоочистительных систем на основе природных минералов // Мат. Всеармейской научн. конфе­ренции «Военно-медицинские аспекты экологического обеспече­ния деятельности вооруженных сил РФ»,-СПб.: ВМедА, 1998.-С. 88-91

5. Bhatnagar A., Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review // Chemical Engineering Journal. -Vol. 157(2-3). -P. 277–296. DOI 10.1016/j.cej.2010.01.007

# 6. [Khan](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0956053X9500025U#!) S.A., [Riaz-ur-Rehman](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0956053X9500025U#!), [Khan](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0956053X9500025U#!) M.A. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite // [Waste Management](https://www.sciencedirect.com/science/journal/0956053X). -1995. -[Vol. 1. -Iss. 4](https://www.sciencedirect.com/science/journal/0956053X/15/4), - P. 271-282. DOI 10.1016/0956-053X(95)00025-U

7. Jetimov M., Yessengabylov I., Maymekov Z., Tokpanov E., S. Sydykbayeva, Imangazinova Zh., Issayeva G. Sorption characteristics of zeolite and bentonite natural adsorbents modified complex // NEWS of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. Series of geology and technical sciences. -2020. – Vol. 4(442). -P. 165-173. DOI [10.32014/2020.2518-170X.94](http://dx.doi.org/10.32014/2020.2518-170X.94)

8. [Rozić M](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=Rozi%C4%87%20M%5BAuthor%5D&cauthor=true&cauthor_uid=15752783)**,** [Cerjan-Stefanović S](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=Cerjan-Stefanovi%C4%87%20S%5BAuthor%5D&cauthor=true&cauthor_uid=15752783), [Kurajica S](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=Kurajica%20S%5BAuthor%5D&cauthor=true&cauthor_uid=15752783), [Maeefat MR](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=Maeefat%20MR%5BAuthor%5D&cauthor=true&cauthor_uid=15752783), [Margeta K](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=Margeta%20K%5BAuthor%5D&cauthor=true&cauthor_uid=15752783), [Farkas A](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=Farkas%20A%5BAuthor%5D&cauthor=true&cauthor_uid=15752783). Decationization and dealumination of clinoptilolite tuff and ammonium exchange on acid-modified tuff // [J Colloid Interface Sci.](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15752783) - 2005. - Vol. 284(1).48-56. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.09.061

# 9. Removal of Mn2+ ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite–Fe oxide system / M.K. Doula // Water Research. - 2006. -Vol. 40(17). - Р. 3167–3176. DOI: 10.1016/j.watres.2006.07.013

10. Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate hydroxyapatite / H. Xu, L. Yang, P. Wang, Y. Liu, M. Peng // J. Environ. Manage. - 2008. - V. 86. - Р. 319–328. DOI: 10.1016/j.jenvman.2006.12.011

11. Комарова Л.Ф. Физико-химические основы применения природных и модифицированных сорбентов в процессах очистки воды // Химия и технология воды, 1998. -Т. 20(1). -С.42-51.

12. Wang S, Peng Y Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment // Chem. Engin J. – 2010. -Vol. 156. -P.11-24.

13. L. Harutyunyan and G. Pirumyan, Purification of waters from anionic and cationic surfactants by natural zeolite // Chemistry and Biology. -2015. - Vol. 1. - P. 21–28.

14. Bourliva A., Michailidis K., Sikalidis C., Filippidis A., and Apostolidis N. Municipal wastewater treatment with bentonite from Milos Island, Greece //Bulletin of the geological society of Greece. – 2010. –Vol. 43(5). –P. 2532-2539. DOI 10.12681/bgsg.11660

15. Jetimov M., Andasbayev E., Sataeva A. Efficiency of using a complex of modified natural adsorbents for wastewater treatment. In the collection //The Europe and the Turkic World: Science, Engineering and Technology Materials of the III International Scientific-Practical Conference. - 2018. -P. 447-452.

16. Chartterjee T., Chartterjee S., and HanWoo S Enhanced coagulation of bentonite particles in water by a modified chitosan biopolymer // Chemical engineering journal. -2009. –Vol. 148. –P. 414-419. DOI 10.1016/j.cej.2008.09.016

**References**

1. [Abidin Kaya](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389405002669#!), [Ali Hakan Oren](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389405002669#!). Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite// [Journal of Hazardous Materials](https://www.sciencedirect.com/science/journal/03043894). -2005. - [Vol. 125. - Iss 1–3](https://www.sciencedirect.com/science/journal/03043894/125/1). - P. 183-189. DOI 10.1016/j.jhazmat.2005.05.027

2. Altynbekov F.E. Gigienicheskaya otsenka tseolitov zakavkazskikh mestorozhdenii, predlagaemykh dlya sovershenstvovaniya tekhnologicheskikh skhem obrabotki vody khozyaistvenno-pit'evykh vodoistochnikov / Avtoref. diss. kand.med. nauk. – Almaty, 1985. -21 s. [in Russian]

3. Kaušpediene D., Kazlauskiene E., Gefeniene A., Binkiene R., Comparison of the efficiency of activated carbon and neutral polymeric adsorbent in removal of chromium complex dye from aqueous solutions // Journal of Hazardous Materials. -2010. - Vol. 179(1–3). -P. 933–939. DOI 10.1016/j.jhazmat.2010.03.095

4. Onikienko S.B, Zemlyanoi A.V., Smurov A.V. i dr. Perspektivnye napravleniya v primenenii vodoochistitel'nykh sistem na osnove prirodnykh mineralov // Mat. Vsearmeiskoi nauchn. konfe¬rentsii «Voenno-meditsinskie aspekty ekologicheskogo obespeche¬niya deyatel'nosti vooruzhennykh sil RF»,-SPb.: VMedA, 1998.-S. 88-91. [in Russian]

5. Bhatnagar A., Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review // Chemical Engineering Journal. -Vol. 157(2-3). -P. 277–296. DOI 10.1016/j.cej.2010.01.007

# 6. [Khan](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0956053X9500025U#!) S.A., [Riaz-ur-Rehman](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0956053X9500025U#!), [Khan](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0956053X9500025U#!) M.A. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite // [Waste Management](https://www.sciencedirect.com/science/journal/0956053X). -1995. -[Vol. 1. -Iss. 4](https://www.sciencedirect.com/science/journal/0956053X/15/4), - P. 271-282. DOI 10.1016/0956-053X(95)00025-U

7. Jetimov M., Yessengabylov I., Maymekov Z., Tokpanov E., S. Sydykbayeva, Imangazinova Zh., Issayeva G. Sorption characteristics of zeolite and bentonite natural adsorbents modified complex // NEWS of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. Series of geology and technical sciences. -2020. – Vol. 4(442). -P. 165-173. DOI [10.32014/2020.2518-170X.94](http://dx.doi.org/10.32014/2020.2518-170X.94)

8. [Rozić M](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=Rozi%C4%87%20M%5BAuthor%5D&cauthor=true&cauthor_uid=15752783)**,** [Cerjan-Stefanović S](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=Cerjan-Stefanovi%C4%87%20S%5BAuthor%5D&cauthor=true&cauthor_uid=15752783), [Kurajica S](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=Kurajica%20S%5BAuthor%5D&cauthor=true&cauthor_uid=15752783), [Maeefat MR](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=Maeefat%20MR%5BAuthor%5D&cauthor=true&cauthor_uid=15752783), [Margeta K](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=Margeta%20K%5BAuthor%5D&cauthor=true&cauthor_uid=15752783), [Farkas A](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=Farkas%20A%5BAuthor%5D&cauthor=true&cauthor_uid=15752783). Decationization and dealumination of clinoptilolite tuff and ammonium exchange on acid-modified tuff // [J Colloid Interface Sci.](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15752783) - 2005. - Vol. 284(1).48-56. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.09.061

# 9. Removal of Mn2+ ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite–Fe oxide system / M.K. Doula // Water Research. - 2006. -Vol. 40(17). - Р. 3167–3176. DOI: 10.1016/j.watres.2006.07.013

10. Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate hydroxyapatite / H. Xu, L. Yang, P. Wang, Y. Liu, M. Peng // J. Environ. Manage. - 2008. - V. 86. - Р. 319–328. DOI: 10.1016/j.jenvman.2006.12.011

11. Komarova L.F. Fiziko-khimicheskie osnovy primeneniya prirodnykh i modifitsirovannykh sorbentov v protsessakh ochistki vody // Khimiya i tekhnologiya vody, 1998. -T. 20(1). -S.42-51. [in Russian]

12. Wang S, Peng Y Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment // Chem. Engin J. – 2010. -Vol. 156. -P.11-24.

13. L. Harutyunyan and G. Pirumyan, Purification of waters from anionic and cationic surfactants by natural zeolite // Chemistry and Biology. -2015. - Vol. 1. - P. 21–28.

14. Bourliva A., Michailidis K., Sikalidis C., Filippidis A., and Apostolidis N. Municipal wastewater treatment with bentonite from Milos Island, Greece //Bulletin of the geological society of Greece. – 2010. –Vol. 43(5). –P. 2532-2539. DOI 10.12681/bgsg.11660

15. Jetimov M., Andasbayev E., Sataeva A. Efficiency of using a complex of modified natural adsorbents for wastewater treatment. In the collection //The Europe and the Turkic World: Science, Engineering and Technology Materials of the III International Scientific-Practical Conference. - 2018. -P. 447-452.

16. Chartterjee T., Chartterjee S., and HanWoo S Enhanced coagulation of bentonite particles in water by a modified chitosan biopolymer // Chemical engineering journal. -2009. –Vol. 148. –P. 414-419. DOI 10.1016/j.cej.2008.09.016

***Сведения об авторах***

Джетимов М.А.- кандидат технических наук, преподаватель-лектор, Жетысуского университета им. И. Жансугурова, Талдыкорган, Казахстан, e-mail: [make.\_d\_61@mail.ru](mailto:make._d_61@mail.ru);

Ыбраймжанова Л.К.- магистр технических наук, преподаватель-лектор, естественнонаучного направления Жетысуского университета им. И. Жансугурова, Талдыкорган, Казахстан, e-mail: [ybraymzhanova@mail.ru](mailto:ybraymzhanova@mail.ru);

Бектенов Н.А.- доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник , АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан, профессор кафедры химии Казахского национального педагогического университета имени Абая, Алматы, Казахстан, e-mail: [bekten\_1954@mail.ru](mailto:bekten_1954@mail.ru);

Камбарова Э.А.- магистр химии, Таразский региональный университет им М.Х.Дулати, г. Тараз, Казахстан, e-mail: [ilmira080884@mail.ru](mailto:ilmira080884@mail.ru);

Маманова С.А.- магистр, преподаватель-ассистент, Жетысуского университета им. И. Жансугурова, Талдыкорган, Казахстан, e-mail: [Msalta81@mail.ru](mailto:Msalta81@mail.ru)

***Information about the authors***

Jetimov M.A.- Candidate of Technical Sciences, teacher-lecturer, Zhetysu University named after I. Zhansugurov, Taldykorgan, Kazakhstan, e-mail: [make.\_d\_61@mail.ru](mailto:make._d_61@mail.ru);

Ybraimzhanova L.K. - Master of Technical Sciences, teacher-lecturer, Zhetysu University named after I. Zhansugurov, Taldykorgan, Kazakhstan, e-mail: [ybraymzhanova@mail.ru](mailto:ybraymzhanova@mail.ruu);

Bektenov N.A.- Doctor of Chemical Sciences, Professor, JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences»,

Almaty, Kazakhstan, Professor of the Department of Chemistry of the Kazakh National Pedagogical University named after Abai, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [bekten\_1954@mail.ru](mailto:bekten_1954@mail.ru);

Kambarova E.A.- Master of Chemistry, M.Kh.Dulati Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan, e-mail: [ilmira080884@mail.ru](mailto:ilmira080884@mail.ru)

Mamonova S.A.- Master's degree, lecturer-assistant of educational programs of the natural science direction of I. Zhansugurov Zhetysu University, Taldykorgan, Kazakhstan, e-mail: [Msalta81@mail.ru](mailto:Msalta81@mail.ru)

МРНТИ 31.23.39

**исследование антиоксидантной и антирадикальной активностей *in vitro* экстрактов растений, произрастающих на территории Казахстана**

**1А.О. Сапиева, 2М.Г. Мурзагалиева, 2Н.С. Ашимхан, 1А.С. Зейнульдина,**

**1А.М. Габбасова, 1Ш.А.Мадиева, 1С.Б. Дюсекеева**🖂

1НАО «Медицинский университет Астана», Астана, Казахстан,

2 КазНМУ им. С.Д. Асфендиярова, Алматы, Казахстан

🖂Корреспондент-автор: [dyussekeyeva.s@amu.kz](mailto:dyussekeyeva.s@amu.kz)

Данная работа посвящена сравнительному изучению содержания суммы растворимых полифенольных соединений, антиоксидантной и антирадикальной активностей экстрактов растений, произрастающих на территории Республики Казахстан. Эксперименты *in vitro* были проведены по общепринятой методике определения общего содержания фенольных соединений методом Фолина-Чокальтеу, общую антиоксидантную (восстановительную) активность определяли методом железо - восстанавливающего потенциала (FRAP-метод), антирадикальную активность методом ингибирования DPPH (1,1-дифенил-2-пикрилгидразил) радикала анализируемыми веществами, с использованием спектрофотометрических методов анализа. Анализ совокупности полученных данных позволяет расположить исследуемые экстракты в следующем ряду в зависимости от количества фенольных соединений и значений антирадикальной и общей антиоксидантной активностей экстрактов: Гармала>Хвощ>Одуванчик>Солодка.

Выявлена выраженная положительная корреляция между содержанием фенольных соединений и всеми показателями антиоксидантных свойств протестированных фитопрепаратов. Среди исследуемых растений выделяются экстракты Гармалы и Хвоща, как демонстрирующие наиболее высокий суммарный антиоксидантный и антирадикальный потенциал. Представленные результаты являются основой для дальнейшего более детального изучения антиоксидантных, антирадикальных и гепатопротекторных свойств растительного лекарственного сырья.

**Ключевые слова:** антиоксидантная активность, антирадикальная активность, полифенольные соединения, экстракты растений, *in vitro*, флавоноиды, спектрофотометрия.

**ҚАЗАҚСТАН АЙМАҒЫНДА ӨСЕТІН ӨСІМДІК ЭКСТРАКТТАРЫНЫҢ АНТИОКСИДАНТТЫ ЖӘНЕ АНТИРАДИКАЛЫҚ ҚЫЗМЕТІН IN VITRO ЗЕРТТЕУ**

**1А.О. Сапиева, 2М.Г. Мурзагалиева, 2Н.С. Ашимхан, 1А.С. Зейнульдина,**

**1А.М. Габбасова, 1Ш.А.Мадиева, 1С.Б. Дюсекеева**🖂

1КеАҚ «Астана медицина университеті», Астана, Казахстан,

2 С.Д. Асфендияров атындағы КазҰМУ, Алматы, Казахстан,

e-mail: [dyussekeyeva.s@amu.kz](mailto:dyussekeyeva.s@amu.kz)

Бұл жұмыс Қазақстан Республикасының аумағында өсетін өсімдік сығындыларының еритін полифенолды қосылыстардың құрамын, антиоксиданттық және антирадиалды белсенділігін салыстырмалы зерттеуге арналған. In vitro эксперименттер фенолды қосылыстардың жалпы құрамын Фолин-Циокалтеу әдісімен анықтаудың жалпы қабылданған әдісін қолдану арқылы жүргізілді, жалпы антиоксиданттық (тотықсыздандырғыш) белсенділік темірді қалпына келтіру потенциалы әдісімен (FRAP әдісі), антирадиалды белсенділік DPPH тежеу әдісі (1,1-дифенил-2-пикрилгидразил) талдаудың спектрофотометриялық әдістерін қолдана отырып, талданатын заттар бойынша радикал. Алынған мәліметтердің жиынтық талдауы зерттелетін сығындыларды фенолдық қосылыстардың мөлшеріне және сығындылардың антирадиалды және жалпы антиоксиданттық белсенділіктерінің мәндеріне байланысты келесі қатарға орналастыруға мүмкіндік береді: Гармала>Жылқықұйрығы>Одуванчик>Мия. Фенолдық қосылыстардың құрамы мен тексерілген шөптік препараттардың антиоксиданттық қасиеттерінің барлық көрсеткіштері арасында айқын оң корреляция анықталды. Зерттелген өсімдіктердің ішінде Хармала мен Жылқы құйрығы сығындылары ең жоғары антиоксиданттық және антирадиалды әлеуетті көрсететін ретінде ерекшеленеді. Ұсынылған нәтижелер өсімдік тектес дәрілік шикізаттың антиоксиданттық, антирадиалды және гепатопротекторлық қасиеттерін одан әрі егжей-тегжейлі зерттеуге негіз болып табылады.

**Түйін сөздер:** антиоксиданттық белсенділік, антирадикалдық белсенділік, полифенолды қосылыстар, өсімдік сығындылары, in vitro, флавоноидтар, спектрофотометрия.

**Research of antioxidant and antiradical activities *in vitro* of extracts of plants growing on the territory of Kazakhstan**

**1А. Sapiyeva, 2M. Murzagalieva, 2N. Ashimkhan, 1A. Zeinuldina,** **1A. Gabbasova,**

**1Sh. Madiyeva, 1S. Dyusekeeva**🖂

1Astana Medical University, Astana, Kazakhstan,

2Asfendiyarov Kazakh National Medical University, Almaty, Kazakhstan,

e-mail: [dyussekeyeva.s@amu.kz](mailto:dyussekeyeva.s@amu.kz)

This work is devoted to the comparative study of the content of the sum of soluble polyphenolic compounds, antioxidant and antiradical activities of plant extracts growing in the territory of the Republic of Kazakhstan. In vitro experiments were carried out according to the generally accepted method for determining the total content of phenolic compounds by the Folin-Chocalteu method, the total antioxidant (reducing) activity was determined by the method of iron-reducing potential (FRAP method), antiradical activity by inhibition of the DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) radical by the analyzed substances, using spectrophotometric analysis methods. The analysis of the totality of the data obtained allows us to place the studied extracts in the following row, depending on the number of phenolic compounds and the values of the antiradical and total antioxidant activities of the extracts: Harmala>Equisetum>Taraxacum > Liquorice.

A pronounced positive correlation was revealed between the content of phenolic compounds and all indicators of the antioxidant properties of the tested phytopreparations. Among the studied plants, extracts of Harmala and Equisetum are distinguished as demonstrating the highest total antioxidant and antiradical potential. The presented results are the basis for further more detailed study of the antioxidant, antiradical and hepatoprotective properties of herbal medicinal raw materials.

**Keywords**: antioxidant activity, antiradical activity, polyphenolic compounds, plant extracts, in vitro, flavonoids, spectrophotometry.

**Введение.** Внимание исследователей в качестве объектов для создания лекарственных средств привлекают природные соединения. В настоящее время лекарственные препараты с антиоксидантной активностью (АОА) широко используются в медицине для ингибирования процессов перекисного окисления [1]. Известно, что в нормальных условиях жизнедеятельности клетки постоянно присутствует определенный уровень перекисного окисления липидов, индуцированный образованием активных форм кислорода. Перекисное окисление липидов в клетке поддерживается на постоянном уровне благодаря многоуровневой антиоксидантной системе защиты [2]. Высокой антиоксидантной активностью характеризуются аскорбиновая кислота, каротиноиды, вещества полифенольной природы, которые содержатся в различных соотношениях в растительном сырье и их экстрактах [3]. В природе есть более сильные антиоксиданты это, флавоноиды и ароматические гидроксикислоты растительного происхождения. Более 2 % от общего количества органического углерода, полученного в результате фотосинтеза в растениях, участвует в образовании флавоноидов или других полифенолов [4]. Перспективы разработки новых и эффективных фитопрепаратов связаны с поиском антиоксидантов, действующих на данные процессы, поэтому поиск новых веществ с АОА во многих случаях проводится в ряду флавоноидов, представляющих собой многочисленную группу природных полифенолов. В настоящее время единичны случаи применения отдельных флавоноидов, несмотря на их широкое разнообразие, а также возобновляемость источников их получения. Выделение флавоноидов из растительного сырья Казахстана с их последующей химической модификацией, установление строения полученных производных и изучение их АОА в настоящее время является весьма актуальным вопросом [5].

Казахстан располагает уникальными запасами растений дикорастущих видов, обладающих лекарственными свойствами, значительная часть которых перспективна для исследований их химического состава и биологической активности. В связи с этим очень актуальна задача разработки и внедрения в производство фитопрепаратов и разработка научно-обоснованного алгоритма рационального использования растительных богатств.

Как известно важным показателем биологической активности природных соединений растительного происхождения является их разнообразие. В первую очередь, это связано со структурным разнообразием природных соединений, а также с тем, что каждое соединение способно воздействовать на множество структурных и функциональных систем клетки и организма в целом [6]. В настоящее время многие антиоксидантные и гепатопротекторные препараты, применяемые в клинической практике, являются синтетическими, вызывают аллергические реакции и обладают выраженными кумулятивными свойствами. Именно это обстоятельство обуславливает актуальность в фармакотерапии и профилактике заболеваний "свободнорадикальной патологии" применение лекарственных средств растительного происхождения, влияние которых вызвано синергизмом действия таких основных классов природных соединений как полифенолы, алкалоиды, аминофенолокислоты, витамины и другие вещества [7]. В связи с вышеуказанным исследование антиоксидантной, антирадикальной и гепатопротекторной активности веществ растительного происхождения, а также определение возможности взаимосвязи между данными свойствами приобретают актуальность и востребованность для медицины.

Как известно наиболее обширной группой фенольных соединений растительного сырья являются флавоноиды. Большинство флавоноидов оказывают на организм человека капилляроукрепляющее, противовоспалительное и противоопухолевое действие [8]. Анализ литературных сведений об исследуемых растениях показал, что одними из основных биологически активных веществ, определяющих многие их терапевтические свойства, являются фенольные соединения. Основу комплексов составляют один или несколько классов фенольных соединений: фенольные кислоты, фенилпропаноиды, флавоноиды, танины [9]. Фенольные соединения – одна из важнейших групп природных антиоксидантов [10]. По своей активности они опережают такие мощные антиокислители, как витамины C, E и бета-каротин. Появляется все больше доказательств их протекторной активности в отношении множества неинфекционных заболеваний человека.

*Цель работы:* сравнительное изучение содержания суммы растворимых полифенольных соединений, антиоксидантной (АОА) и антирадикальной активностей экстрактов эндемичных растений Казахстана *in vitro* с помощью современных спектрофотометрических методов.

**Материалы и методы:** Объектами исследования были выбраны водные растительные экстракты солодки, хвоща, одуванчика и гармалы, широко распространенных на территории Казахстана. В таблице 1 приведен химический состав и полезные свойств данных растений.

**Таблица 1- Химический состав и полезные свойства экстрактов растений**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Растение | Химический состав надземной части в % | Полезные свойства |
| Хвощ  ***Equisetum*** | алкалоиды (эквизетин, никотин, 3-метоксипиридин), сапонин эквизетонин, флавоноиды, органические кислоты (аконитовая, яблочная, щавелевая), жирное масло, эфирное масло, большое количество солей кремниевой кислоты, растворимых в органических соединениях, горечи, дубильные вещества, смолы и полиоксиантрахиноновые соединения. Найдены также небольшие количества аскорбиновой кислоты и каротина. | Мочегонное, кровоостанавливающее, противовоспалительное, способствует выведению свинца из организма.  У животных с экспериментальным аллоксановым диабетом при введении 20% настоя хвоща полевого снижается уровень глюкозы на 9,3%. противовоспалительное, антимикробное, цитотоксическое действие. |
| Одуванчик  ***Taraxacum*** | тритерпеновые соединения: тараксастерол, тараксерол, псевдотараксастерол, β-амирин; стерины: β-ситостерин, стигмастерин, тараксол; углеводы: до 40 % инулина; жирное масло, в **состав** которого входят глицериды пальмитиновой, мелиссовой, линолевой, олеиновой, церотиновой кислот; каучук, белки | спазмолитическое, слабительное действие, повышают кислотность желудочного сока, противовоспалительное, противоопухолевое, гепатопротективное, антиатерсклеротическое, мочегонное, гипогликемическое, терапевтическое воздействие при гастритах и язвенной болезни желудка. |
| Гармала  ***Peganum harmala*** | алкалоиды, производные хиназолина и индола. В том числе –**гармалин**, гармин (банистерин), гармалол и L-пеганин (вазицин), пегамин, пеганол, дезоксипеганин, пеганидин (в траве) и др. | ингибирующее, противоопухолевое, антикоагулянтное, гипотензивное, антидиабетическое, антибактериальное, противовирусное, противовоспалительное, антипаразитарное, антидепрессантное,  нейропротективное |
| Солодка  ***Glycyrrhí́za glábra*** | тритерпеновый сапонин глицирризин, флавоноиды,  флавонолы, халконы, большое количество сахара, крахмала, слизи, аскорбиновой кислоты, стероидов, алкалоидов, эфирных масел, жироподобных, дубильных, смолистых, пектиновых, белковых и других веществ | адаптогенное, противовоспалительное, противоаллергическое, стимулирующее кору надпочечников, детоксицирующее, противовирусное, повышающее защитные свойства слизистой желудочно-кишечного тракта, отхаркивающее, нормализующее уровень глюкозы в крови, нормализующее баланс эстрогенов. |

Эксперименты *in vitro* были проведены по общепринятой методике Фолина-Чокальтеу, железо - восстанавливающего потенциала (FRAP) и ингибированием DPPH (1,1-дифенил-2-пикрилгидразил) радикала анализируемыми веществами с использованием спектрофотометрических методов анализа.

1. *Определение содержания растворимых полифенолов по методу Фолина-Чокальтеу.*Данный метод основан на реакции полифенольных соединений с реактивом Фолина-Чокальтеу [10]. Реактив состоит из солей фосфорновольфрамовой и фосфорномолибденовой кислот. В основе данного метода лежит механизм реакция восстановления фенолов фосфорномолибденовым кислотным реагентом. Фенольные соединения окисляются в щелочной среде с образованием супероксид иона, который, в свою очередь, при взаимодействии с молибдатом аммония образует оксид молибдена, который имеет интенсивное поглощение при 725нм. 5мг вещества (экстракта) растворяем в 5мл 90 % спирта. Затем готовится раствор реактива Фолина-Чокальтеу по следующей схеме: 10мл реактива Фолина-Чокальтеу наливаем в мерный цилиндр и доводим дистиллированной водой до 100 мл. В 3 пробирки наливаем по 1мл экстракта и добавляем по 5 мл разведенного реактива Фолина-Чокальтеу. В эти же пробирки добавляем по 4 мл Na2CO3 (7,5%). Выдерживаем растворы в течение 60 минут при комнатной температуре. По истечению времени с помощью спектрофотометра измеряем оптическую плотность при 765 nm. Содержание полифенольных соединений рассчитывали по эквиваленту вещества – стандарта галловой кислоты (ГК).
2. *Определение железо-восстанавливающего потенциала [FRAP (FerricReducing Antioxidant Powerassay)].* К 1 мл исследуемых экстрактов в диапазоне концентраций 0-1мг/мл добавляется 2,5 мл фосфатного буфера (0,2М, pH 6,6) и 2,5 мл 1 раствора гексацианоферрата (III) калия. Реакционная смесь инкубируется в течение 25 минут при температуре 500С, реакция останавливается добавлением 2,5 мл 10 раствора трихлоруксусной кислоты. Смесь центрифугируют 3 минуты (1,5 оборотов/мин). Верхний слой объемом 2,5 мл смешивается с 2,5 мл, дистиллированный воды и 0,5 мл 0,1 FeCl3. Измерение оптической плотности производится при =700nm. Для сравнения использовали вещество стандарт аскорбиновая кислота (АК).
3. *Ингибирование DPPH (1,1-дифенил-2-пикрилгидразил) радикала анализируемыми веществами.*Аликвоту исследуемого образца, в диапазоне концентраций 0,01-1 мг/мл, (0,1 мл) добавляли к 3 мл 6×10-5М этанольного раствора радикала. После интенсивного перемешивания растворы оставлялись в темноте на 30 минут. Изменение оптической плотности регистрировали при λ=520 нм. (Стандарт – Butylatedhydroxyanisole). Значения АРА определяли по формуле:

АРА (%) = А0-Аt/А0·100.

**Результаты и обсуждения.** По результатам анализа количественного содержания полифенольных соединений в растительных экстрактахбыло установлено, что экстракт Солодки, обладает наибольшей концентрацией полифенольных веществ, а у остальных видов растительных экстрактов разница по содержанию полифенольных соединений сравнительно небольшая. Например, Солодка содержит 0,4563±0,005мг/мл галловой кислоты, а Одуванчик0,4583±0,01 мг/мл. Можно отметить, что эти два вида проявляют почти одинаковые антиокислительные свойства. В свою очередь Хвощ содержит 0,5228±0,02 мг/мл галловой кислоты соответственно, а наиболее наибольшим показателем обладает экстракт Гармала 0,7041±0,01 мг/мл соответственно. Из этого мы можем сделать вывод о следующей последовательности возрастания антиокислительных свойств экстрактов - Солодка<Одуванчик<Хвощ<Гармала. Таким образом, в данном ряду можно выделить в качестве перспективных антиоксидантов 2 вида растительных экстрактов – это Хвощ и Гармала. Полученные данные приведены в таблице 2.

**Таблица 2 - Содержание полифенольных соедимнений в исследуемых экстрактах**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № | Экстракты | Содержание полифенольных соединений по эквиваленту галловой кислоты (ГК) при концентрации экстракта1 мг/мл |
| 1 | Солодка | 0,4563 ± 0,01 |
| 2 | Хвощ | 0,5228 ± 0,02 |
| 3 | Одуванчик | 0,4583 ± 0,005 |
| 4 | Гармала | 0,7041 ± 0,01 |

С целью сравнительного анализа и повышения достоверности определения нами выполнено исследование возможности наличия взаимосвязи между величинами оптической плотности и концентрациями водных растворов всех изученных растительных экстрактов. Нами было установлено, что увеличение значения оптической плотности указывает на рост восстановительного потенциала, то есть является показателем антиоксидантного свойства [11-12]. Из полученных результатов наибольшие значения восстановительного потенциала по FRAP-методу наблюдаются у экстракта гармалы по эквиваленту к аскорбиновой кислоте. Если сравнить экстракты между собой, то наибольшим потенциалом обладают гармала и хвощ, а наименьшими значениями восстановительного потенциала обладают одуванчик и солодка. Полученные данные исследования приведены в таблице 3.

**Таблица 3. Зависимость оптической плотности от концентрации растительных экстрактов. AAE – ascorbic acid equivalents (AAE)/mL**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Название | AAE/mL (M±SD) | | | |
| 0.25 мг/мл | 0.5 мг/мл | 0.75 мг/мл | 1.0 мг/мл |
| 1 | Солодка | 0.38 ± 0.064 | 0.75 ± 0.043 | 0.98 ± 0.049 | 1.18 ± 0.129 |
| 2 | Хвощ | 1.05 ± 0.055 | 1.24 ± 0.051 | 1.23 ± 0.153 | 1.32 ± 0.032 |
| 3 | Одуванчик | 0.98 ± 0.012 | 1.03 ± 0.041 | 1.37 ± 0.125 | 1.73 ± 0.153 |
| 4 | Гармала | 1.10 ± 0.050 | 1.73 ± 0.112 | 1.77 ± 0.681 | 1.79 ± 0.878 |
| 5 | Аскорбиновая кислота | 1,925 | 2,284 | 2,257 | 2,316 |

По результатам данной таблицы с использованием статического метода состалены диаграммы на рисунке 1, показывающие АОА экстрактов различных видов растении по эквиваленту к аскорбиновой кислоты.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| http://127.0.0.1:61433/b0480e80-c6b5-4c74-8a85-f3fb02c08c0b/4/res/04%20descriptives/resources/f7faf0c232da25fe.png | **Солодка**  0.25 vs 0.5  p = 0.002  0.25 vs 0.75  0.25 vs 1.0  p < 0.001  0.5 vs 0.75  p = 0.026  0.5 vs 1.0  p < 0.001 | http://127.0.0.1:61433/b0480e80-c6b5-4c74-8a85-f3fb02c08c0b/4/res/04%20descriptives/resources/cbcd1f370b7ff56d.png | **Хвощ**  0.25 vs 1.0  p = 0.019 |
| http://127.0.0.1:61433/b0480e80-c6b5-4c74-8a85-f3fb02c08c0b/4/res/04%20descriptives/resources/e9a0938898233160.png | **Одуванчик**  0.25 vs 0.75  p = 0.007  0.25 vs 1.0  p < 0.001  0.5 vs 0.75  p = 0.014  0.5 vs 1  p < 0.001  0.75 vs 1.0  p = 0.010 | http://127.0.0.1:61433/b0480e80-c6b5-4c74-8a85-f3fb02c08c0b/4/res/04%20descriptives/resources/165682c9265c6d2c.png | **Гармала** |
| 1 – 0.25 мг/мл, 2 – 0.5 мг/мл, 3 – 0.75 мг/мл, 4 – 1.0 мг/мл | | | |

**Рис. 1 -Статистический метод: ANOVA с Tukey Post-Hoc Test Доза-зависимый эффект**

Для оценки АРА указанных объектов применен метод ингибирования DPPH анализируемыми веществами.  Антирадикальный эффект исследуемого объекта проявляется в уменьшении оптической плотности раствора DPPH, обусловленного переходом радикала DPPH в нерадикальную форму в результате антирадикального действия исследуемого вещества. Показателем антирадикального свойства в данной методике является величина АРА, поэтому для объяснения механизма действия конкретного объекта необходимо знание химической структуры соединения. В таблице 4приведены данные исследования зависимости антирадикальной активности от концентрации исследуемых образцов по отношению к ВНА. Изучение антирадикального эффекта экстрактов выявило, что гармалаобладает выраженной активностью, однако ниже антиоксидантного эффекта ВНА, в свою очередь экстракты солодки, хвоща и одуванчика проявляют активность ниже, чем вещество стандарт, и с повышением концентрации активность соответственно понижается.

**Таблица 4 - Зависимость АОА (%) от концентрации растворов**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Экстракт | 0,25 мг/мл | 0,5 мг/мл | 0,75 мг/мл | 1 мг/мл |
| Солодка *(Glycyrrhiza glabra L.)* | 65,9 | 67,8 | 66,3 | 63,5 |
| Хвощ *(Equisétum arvense L.)* | 62,8 | 61,7 | 52,2 | 41,3 |
| Одуванчик *(Taroxacum officinale Wigg)* | 72,5 | 72,8 | 71,2 | 71,5 |
| Гармала *(Péganum hármala L.)* | 73,2 | 79,7 | 80,4 | 75,4 |
| ВНА | 83,7 | 81,3 | 80,9 | 80,7 |

**Выводы.**

1. Установлено, что наибольшее содержание полифенольных соединений по эквиваленту галловой кислоты имеет место с незначительной долей в экстрактах Солодки и Одуванчика, поэтому эти объекты можно рекомендовать для дальнейшего изучения на биологическую активность *in vivo*.

2. FRAP-методом определено, что по сравнению с Солодкой наибольшим потенциалом обладает экстракт Гармалы.

3. Изучение антирадикального эффекта экстрактов выявило, что Гармала обладает выраженной активностью, однако ниже антиоксидантного эффекта ВНА.

На основе полученных данных мы считаем, что экстракты указанных видов растений могут найти применение в качестве антиоксидантов и представляют интерес для изучения антирадикальной активности и антиоксидантного действия *in vivo*.

**Литература**

1. Adom, M. B., Taher, M., Mutalabisin, M. F., Amri, M. S., Abdul Kudos, M. B., Wan Sulaiman, M. W. A.,Susanti, D. Chemical constituents and medical benefits of Plantago major // Biomedicine & Pharmacotherapy. - 2017. –Vol. 96. –P. 348–360. DOI: 10.1016/j.biopha.2017.09.152
2. Нукебай, А.К. Применение экстрактов, выделенных из корней солодки голой (Glycyrrhiza glabra L.) // Молодой ученый. - 2021. - № 18 (360). - С. 75-77. URL: https://moluch.ru/archive/360/80637
3. Nile S.H., Keum Y.S., Nile A.S., Jalde S.S., Patel R.V. Antioxidant, anti-inflammatory, and enzyme inhibitory activity of natural plant flavonoids and their synthesized derivatives // J. Biochem. Mol. Toxicol. 2018. V. 32. № 1. DOI 10.1002/jbt.22002
4. K. Paulpriya, M. Packia Lincy, P.S. Tresina, V.R. Mohan. In vitro Antioxidant Activity, Total Phenolic and Total Flavonoid Contents of Aerial Part Extracts of Daphnipfyllum neilgherrense(WT) Rosenth // J. Bio. Innov.- 2015. –Vol. 4(6). - P. 257-268.
5. Адекенова А.С., Тулеуова Г.Х., Hohmann J., Адекенов С.М. Фармакогностическое изучение сырья Chartolepis intermedia Boiss. и Peganum harmala L. // Известия НАН РК. Серия биологическая и медицинская. - 2016. - № 2(314). - С. 200-204.
6. Ботиров Э.Ж., Боначева В.М., Коломиц Н.Э. Химический состав и биологическая активность метаболитов растений рода EQUISETUM L // Химия растительного сырья. – 2021. - № 1. -С. 5–26. DOI: 10.14258/jcprm.2021017760.
7. Теселкин Ю.О., Бабенкова И.В., Какорин П.А. Антиоксидантная активность биологически активных веществ водных извлечений караганы гривастой (Caragana Jubata (Pall.) // Сборник научных трудов съезда биофизиков России: в 2 томах, том 2. - Краснодар, 2019. - С. 262-263.
8. Grauso L., De Falco B., Lanzotti V., Motti R. Stinging nettle, Urtica dioica L.: botanical, phytochemical and pharmacological overview // Phytochemistry Reviews. – 2020. -Vol. 19. -P. 1341–1377. DOI:10.1007/s11101-020-09680-x
9. Иванова А.В., Газизуллина Е.Р., Попова К.Г., Матерн А.И. Исследование антиоксидантной активности и суммарного содержания полифенолов лекарственного растительного сырья // Журн. аналит. химии. - 2017. -Т. 72. -№ 4. -С. 363-368. DOI: 10.7868/S0044450217040053
10. Николаева Т.Н., Лапшин П.В., Загоскина Н.В. Метод определения суммарного соедржания в растительных экстрактах с реактивом Фолина-Дениса и реактивом Фолина-Чокальтеу: модификация и сравнение // Химия растительного сырья. – 2021. - № 2. - С. 291-299. DOI: 10.14258/jcprm.2021028250
11. Казбекова А.Т., Атажанова Г.А., Сейтембетов Т.С., Сейтембетова А.Ж., Болатов А.К., Адекенов С.М. Оценка антиоксидантной и антирадикальной активности *in vitro* экстрактов растений Казахстана//Вестник ЗКГМУ им. М. Оспанова.-2017.- №1. – С. 233-235.
12. Sapiyeva A.O., Kazbekova A.Т., Madiyeva Sh.A., Kenzheshova A.K., Baysarov G.M., Seytembetov T.S., Adekenov S. M. Correlation of indicators of independent methods for determining the antioxidant activity of bioflavonoids//International Multidisciplinary Medical Science Journal. -2020.-Vol.1 -№1. -Р.14-20.

Stinging nettle, Urtica dioica L.: botanical, phytochemical

and pharmacological overview

**References**

1. Adom, M. B., Taher, M., Mutalabisin, M. F., Amri, M. S., Abdul Kudos, M. B., Wan Sulaiman, M. W. A.,Susanti, D. Chemical constituents and medical benefits of Plantago major // Biomedicine & Pharmacotherapy. - 2017. –Vol. 96. –P. 348–360. DOI 10.1016/j.biopha.2017.09.152
2. Nukebai, A.K. Primenenie ekstraktov, vydelennykh iz kornei solodki goloi (Glycyrrhiza glabra L.) // Molodoi uchenyi. - 2021. - № 18 (360). - S. 75-77. URL: https://moluch.ru/archive/360/80637 [in Russian]
3. Nile S.H., Keum Y.S., Nile A.S., Jalde S.S., Patel R.V. Antioxidant, anti-inflammatory, and enzyme inhibitory activity of natural plant flavonoids and their synthesized derivatives // J. Biochem. Mol. Toxicol. 2018. V. 32. № 1. DOI 10.1002/jbt.22002
4. K. Paulpriya, M. Packia Lincy, P.S. Tresina, V.R. Mohan. In vitro Antioxidant Activity, Total Phenolic and Total Flavonoid Contents of Aerial Part Extracts of Daphnipfyllum neilgherrense(WT) Rosenth // J. Bio. Innov.- 2015. –Vol. 4(6). - P. 257-268.
5. Adekenova A.S., Tuleuova G.Kh., Hohmann J., Adekenov S.M. Farmakognosticheskoe izuchenie syr'ya Chartolepis intermedia Boiss. i Peganum harmala L. // Izvestiya NAN RK. Seriya biologicheskaya i meditsinskaya. - 2016. - № 2(314). - S. 200-204. [in Russian]
6. Botirov E.Zh., Bonacheva V.M., Kolomits N.E. Khimicheskii sostav i biologicheskaya aktivnost' metabolitov rastenii roda EQUISETUM L // Khimiya rastitel'nogo syr'ya. -2021. -№ 1. -S. 5–26. DOI: 10.14258/jcprm.2021017760 [in Russian]
7. Teselkin Yu.O., Babenkova I.V., Kakorin P.A. Antioksidantnaya aktivnost' biologicheski aktivnykh veshchestv vodnykh izvlechenii karagany grivastoi (Caragana Jubata (Pall.) // Sbornik nauchnykh trudov s"ezda biofizikov Rossii: v 2 tomakh, tom 2. - Krasnodar, 2019. - S. 262-263. [in Russian]
8. Grauso L., De Falco B., Lanzotti V., Motti R. Stinging nettle, Urtica dioica L.: botanical, phytochemical and pharmacological overview // Phytochemistry Reviews, 2020, vol. 19, pp. 1341–1377. DOI:10.1007/s11101-020-09680-x
9. Ivanova A.V., Gazizullina E.R., Popova K.G., Matern A.I. Issledovanie antioksidantnoi aktivnosti i summarnogo soderzhaniya polifenolov lekarstvennogo rastitel'nogo syr'ya // Zhurn. analit. khimii. - 2017. -T. 72. -№ 4. -S. 363-368. DOI: 10.7868/S0044450217040053 [in Russian]
10. Nikolaeva T.N., Lapshin P.V., Zagoskina N.V. Metod opredeleniya summarnogo soedrzhaniya v rastitel'nykh ekstraktakh s reaktivom Folina-Denisa i reaktivom Folina-Chokal'teu: modifikatsiya i sravnenie // Khimiya rastitel'nogo syr'ya. – 2021. - № 2. - S. 291-299. DOI: 10.14258/jcprm.2021028250 [in Russian]
11. Kazbekova A.T., Atazhanova G.A., Seitembetov T.S., Seitembetova A.Zh., Bolatov A.K., Adekenov S.M. Otsenka antioksidantnoi i antiradikal'noi aktivnosti in vitro ekstraktov rastenii Kazakhstana//Vestnik ZKGMU im. M. Ospanova.-2017.- №1. – S. 233-235. [in Russian]
12. Sapiyeva A.O., Kazbekova A.Т., Madiyeva Sh.A., Kenzheshova A.K., Baysarov G.M., Seytembetov T.S., Adekenov S. M. Correlation of indicators of independent methods for determining the antioxidant activity of bioflavonoids//International Multidisciplinary Medical Science Journal. -2020.-Vol.1 -№1. -Р.14-20.

***Сведения об авторах***

Сапиева А.О. -кандидат химических наук, доцент, НАО «Медицинский университет Астана», Астана, Казахстан, e-mail: [sapieva.a@amu.kz](mailto:sapieva.a@amu.kz);

Мурзагалиева М.Г. - кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Алматы, Казахстан, e-mail: [m\_murzagalieva@mail.ru](mailto:m_murzagalieva@mail.ru);

Ашимхан Н.С. - кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Алматы, Казахстан, e-mail: [nazgul.ashimkhan@mail.ru](mailto:nazgul.ashimkhan@mail.ru);

Зейнульдина А.С.- кандидат химических наук, доцент, Астана, Казахстан, e-mail: [zeinuldina.a@amu.kz](mailto:zeinuldina.a@amu.kz);

Габбасова А.М. - кандидат химических наук, доцент, Астана, Казахстан, e-mail: [gabbasova.a@amu.kz](mailto:gabbasova.a@amu.kz);

Мадиева Ш.А.- магистр агрохимии и почвоведения, старший преподаватель,Астана, Казахстан, e-mail: [sharapat.828486@gmail.com](mailto:sharapat.828486@gmail.com);

Дюсекеева С.Б. – магистр технических наук, старший преподаватель кафедры общей и биологической химии, НАО «Медицинский университет Астана», Астана, Казахстан, e-mail: [dyussekeyeva.s@amu.kz](mailto:dyussekeyeva.s@amu.kz).

***Information about authors***

Sapiyeva A. - Candidate of Chemical Sciences, Docent, Astana, Kazakhstan, e-mail: [sapieva.a@amu.kz](mailto:sapieva.a@amu.kz);

Murzagaliyeva M. - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [m\_murzagalieva@mail.ru](mailto:m_murzagalieva@mail.ru);

Ashimkhan N.- Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, , Almaty, Kazakhstan, e-mail: [nazgul.ashimkhan@mail.ru](mailto:nazgul.ashimkhan@mail.ru);

Zeinuldina A. - Candidate of Chemical Sciences, Docent, Astana, Kazakhstan, e-mail: [zeinuldina.a@amu.kz](mailto:zeinuldina.a@amu.kz);

Gabbasova A. - Candidate of Chemical Sciences, Docent, Astana, Kazakhstan, e-mail: [gabbasova.a@amu.kz](mailto:gabbasova.a@amu.kz);

Madiyeva Sh.- Master of Agrochemistry and Soil Science, Senior Lecturer,Astana, Kazakhstan, e-mail: [sharapat.828486@gmail.com](mailto:sharapat.828486@gmail.com);

Dyussekeyeva S.- Master of Technical Sciences, Senior Lecturer, Astana, Kazakhstan, e-mail: [dyussekeyeva.s@amu.kz](mailto:dyussekeyeva.s@amu.kz).

МРНТИ 61.51.35,61.51.29

**ЭФФЕКТИВНОСТИ ОКСИГЕНАТОВ НА ПОВЫШЕНИЕ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА** **БЕНЗИНА С УСТАНОВКИ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ**

**Е.Г.Гилажов, Д.К.Кулбатыров🖂, М.Д.Уразгалиева, А.Е.Законова, К.Р.Максот**

НАО «Атырауский университет нефти и газа имени С.Утебаева», Атырау, Казахстан

**🖂**Корреспондент-автор: [dkkd@mail.ru](mailto:dkkd@mail.ru)

Возрастание спроса на нефтегазовые продукты и их использование вызывает различные серьезные экологические проблемы в мире. Основную часть химического загрязнения окружающей среды составляют выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания. В результате физико-механических процессов, происходящих в цилиндрах двигателя, выделяются комплексные соединения, состоящие из нескольких токсичных компонентов. Современным автомобилям требуется высокооктановое топливо с антидетонационными свойствами, характеризующееся октановыми числами двигателя 92, 95 и 98. Высокие антидетонационные характеристики достигаются либо путем глубокой модификации бензинов с использованием процессов каталитического крекинга, изомеризации, алкилирования, либо путем введения в топливо специальных высокооктановых присадок. В настоящее время бензин занимает одно из ведущих мест среди источников энергии первичного производства. Потребность человечества в нем, в его высоком качестве, больше, чем в любой другой фракции углеводородов. Поэтому к эксплуатационным свойствам автомобильного бензина предъявляются очень высокие требования, и проблема повышения качества бензина является одной из актуальных проблем химической промышленности.

В представленной работе было испытано влияние оксигенатов метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) и диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) на повышение октанового числа бензина с установки замедленного коксования (УЗК). Результаты исследования показали, что повышение октанового числа бензина УЗК при добавлении ДМЭК и бинарной МТБЭ+ДМЭК присадки выше, чем при добавлении МТБЭ. По результатам исследований можно предположить, что, третичный ацетиленовый спирт – ДМЭК можно применить в качестве эффективной кислородсодержащей добавки для автомобильных бензинов. Применение ДМЭК может расширить ресурсы высокооктановых компонентов, снизить токсичность бензинов и отработанных газов. Позволит увеличить выпуск высококачественного товарного бензина для автомобильных двигателей.

**Ключевые слова:** бензин установки замедленного коксования; оксигенат; октановое число; диметилэтинилкарбинол; метил-трет-бутиловый эфир; эффективность; детонация.

**БАЯУ КОКСТЕУ ҚОНДЫРҒЫСЫ БЕНЗИННІҢ ОКТАН САНЫН АРТТЫРУҒА АРНАЛҒАН ОКСИГЕНАТТАРДЫҢ ТИІМДІЛІГІ**

**Е.Г.Гилажов, Д.К.Кулбатыров🖂, М.Д.Уразгалиева, А.Е.Законова, К.Р.Мақсот**

«С.Өтебаев атындағы Атырау мұнай және газ университеті» КЕАҚ, Атырау, Қазақстан

е-mail: [dkkd@mail.ru](mailto:dkkd@mail.ru)

Мұнай-газ өнімдеріне сұраныстың артуы және оларды пайдалану әлемдегі әртүрлі экологиялық мәселелерді тудырады. Қоршаған ортаның химиялық ластануының негізгі бөлігі ішкі жану қозғалтқыштарының газдары болып табылады. Қозғалтқыш цилиндрлерінде болатын физика-механикалық процестердің нәтижесінде бірнеше улы компоненттерден тұратын күрделі қосылыстар бөлінеді. Қазіргі заманғы автомобильдерге қозғалтқыштарының детонацияға қарсы қасиеттері бар октандық сандарымен сипатталатын 92, 95 және 98 жоғары октанды отын қажет. Детонацияға қарсы жоғары өнімділікке каталитикалық крекинг, изомерлеу, алкилдеу процестерін қолдана отырып, бензиндерді терең түрлендіру арқылы немесе отынға арнайы жоғары октанды қоспаларды енгізу арқылы қол жеткізіледі. Қазіргі уақытта бензин бастапқы өндірістің энергия көздері арасында жетекші орындардың бірін алады. Адамзатқа бензиннің жоғары сапасына деген қажеттілігі, көмірсутектердің басқа фракцияларына қарағанда көбірек. Сондықтан автомобиль бензинінің пайдалану қасиеттеріне өте жоғары талаптар қойылады және бензин сапасын арттыру мәселесі химия өнеркәсібінің өзекті мәселелерінің бірі болып табылады.

Ұсынылған жұмыста метил-*терт*-бутил эфирі (МТБЭ) және диметилэтинилкарбинол (ДМЭК) оксигенаттарының баяу кокстеу қондырғысынан (БКҚ) бензиннің октан санының жоғарылауына әсері сыналды. Зерттеу нәтижелері ДМЭК және бинарлы МТБЭ+ДМЭК қосқанда БКҚ октан санының жоғарылауы МТБЭ қосқанға қарағанда жоғары екенін көрсетті. Зерттеу нәтижелері бойынша үшінші реттік ацетилен спирті – ДМЭК автомобиль бензиндері үшін тиімді оттегі бар қоспа ретінде қолданыла алады деп болжауға болады. ДМЭК қолдану жоғары октанды компоненттердің ресурстарын кеңейтіп, бензиндер мен пайдаланылған газдардың уыттылығын төмендетуі мүмкін. Автомобиль қозғалтқыштары үшін жоғары сапалы тауарлық бензин шығаруды ұлғайтуға мүмкіндік береді.

**Түйін сөздер:**баяу кокстеу қондырғысының бензині; оксигенат; октан саны; диметилэтинилкарбинол; метил-трет-бутилды эфирі; тиімділік; детонация.

**EFFICIENCY OF OXYGENATES ON INCREASE OF OCTANE NUMBER OF GASOLINE FROM DELAYED COKING UNIT**

**Y.G.Gilazhov, D.K.Kulbatyrov🖂 , M.D.Urazgalieva, A.E.Zakonova, K.R.Maksot**

Non-profit JSC «Atyrau Oil and Gas University named after Safi Utebayev», Atyrau, Kazakhstan,

е-mail: [dkkd@mail.ru](mailto:dkkd@mail.ru)

The growth in demand and use of oil and gas products is the cause of a number of serious environmental problems around the world. The main source of chemical pollution in the environment is gases from internal combustion engines. As a result of the physical and mechanical processes that take place in the cylinders of the engine, complex compounds made up of a number of toxic components are released. Modern cars require high octane fuel with antidetonation properties, characterized by engine octane numbers of 92, 95 and 98. High antidetonation properties are achieved either by deep modification of petrol using catalytic cracking, isomerization and alkylation processes, or by adding special high-octane additives to the fuel. Today, gasoline is one of the most important primary energy sources. More than any other hydrocarbon fraction, humanity needs high quality gasoline. Therefore, very high demands are placed on the operational properties of motor gasoline. The problem of improving the quality of gasoline is one of the most pressing problems of the chemical industry.

In the present work, the influence of methyl tert-butyl ether oxygenates (MTBE) and dimethyl ethynyl carbinol (DMEC) on the increase of the octane number of gasolines from a delayed coking unit (DCU) has been tested. The results of the study showed that the increase in octane number of DCU petrol when DMEС and binary MTBE+DMEС additives were added was higher than that when MTBE was added. It can be concluded that tertiary acetylene alcohol - DMEC can be used as an effective oxygenating additive for automotive gasoline based on the research results. The use of DMEC can expand the resources of high-octane components, reduce the toxicity of gasoline and exhaust gases. It will increase the output of high-quality commercial gasoline for automobile engines.

**Keywords:** delayed coking unit gasoline, oxygenate, octane number, dymethylethynylcarbinol, methyl tert-butyl ether, efficiency, detonation.

**Введение.** Повышение состояния экосистемы страны, в частности соблюдение международных экологических требований в отношении токсичных газов топлива и транспортных средств, окажет положительное влияние на окружающую среду [1]. Возрастание спроса на нефтегазовые продукты и их использование вызывает различные серьезные экологические проблемы в мире. Основную часть химического загрязнения окружающей среды составляют выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания. В результате физико-механических процессов, происходящих в цилиндрах двигателя, выделяются комплексные соединения, состоящие из нескольких токсичных компонентов [2,3]. В последнее время все больше обсуждается об этих процессах. Основной причиной такого интереса является энергетический кризис и рост цен на бензин. В то же время многие понимают, что выгоды от добычи и продажи сырой нефти невелики. Представляется более выгодным перерабатывать нефть на различные компоненты и продавать их. Основные исследования в этой отрасли проводятся зарубежными учеными, в том числе из США [4].

Современным автомобилям требуется высокооктановое топливо с антидетонационными свойствами, характеризующееся октановыми числами двигателя 92, 95 и 98. Высокие антидетонационные характеристики достигаются либо путем глубокой модификации бензинов с использованием процессов каталитического крекинга, изомеризации, алкилирования, либо путем введения в топливо специальных высокооктановых присадок. В настоящей время бензин занимает одно из ведущих мест среди источников энергии первичного производства. Потребность человечества в нем, в его высоком качестве, больше, чем в любой другой фракции углеводородов. Поэтому к эксплуатационным свойствам автомобильного бензина предъявляются очень высокие требования, и проблема повышения качества бензина является *одной из актуальных проблем химической промышленности.*

Основной мировой тенденцией в улучшении экологических и эксплуатационных свойств автомобильных бензинов является использование многофункциональных присадок, в основном оксигенатов – кислородсодержащих веществ (спиртов, кетонов, эфиров и др.). Присутствие кислорода в молекуле оксигенатного топлива позволяет снизить вредные выбросы монооксида углерода на 30%, а несгоревших углеводородов – на 15%. В США и ЕС содержание оксигенатов в бензине в количестве не менее 2% по массовым долям в пересчете на кислород является обязательным. Уже более 20 лет метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) является основным оксигенатом, который способствует более полному сгоранию топлива и повышает антидетонационные свойства бензина (октановое число по методике исследования 115-135 единиц). Мировое производство МТБЭ из метанола и изобутилена находится на уровне 20 миллионов тонн в год [5]. В настоящее время из-за токсичности и опасности для окружающей среды он уже запрещен во многих странах. Из-за экологической безопасности применения МТБЭ, в качестве альтернативной добавки рассматриваются его гомологи – этиловый и бутиловый эфиры *трет-*бутанола [6]. Для уменьшения вредных выбросов выхлопных газов из двигателей внутреннего сгорания, повышения сопротивления детонации топлива и использования возобновляемого топлива, в базовый бензин добавляется много различных кислородсодержащих присадок [7]. Исследовано влияние изобутанольной добавки в метанол-бензиновое топливо немодифицированных двигателей с искровым зажиганием. Показано что изобутанольные присадки являются жизнеспособным вариантом для смешивания с существующим более низким соотношением метанол-бензин для работы двигателя с искровым зажиганием в качестве альтернативного топлива [8]. Установлено, что арилбутилацетали обладают достаточно высоким октановым числом (ОЧ) (до 110 – определенным исследовательским методом (ОЧИ)) и могут быть перспективными добавками к автомобильным бензинам для повышения детонационной стойкости, добавление 3 мас.% арилбутилацеталя увеличивает ОЧИ смеси н-гептан-изооктан в качестве модельного топлива и базового топлива АИ-92-К5 на 1,0-1,2 и 0,1-0,4 пункта соответственно [9]. Активно изучается применение других эфиров в качестве добавок к бензину и дизельному топливу. На примере ряда моноэфиров гликолей показано, что антидетонационная активность целлозольвов и карбитолов в виде 1%-ной добавки к прямогонной бензиновой фракции выше, чем у МТБЭ. Это выражается в повышении октанового числа по исследовательскому методу исходного бензина с 82,1 до 87,7-90,0 и 85,2 единиц, соответственно [10].

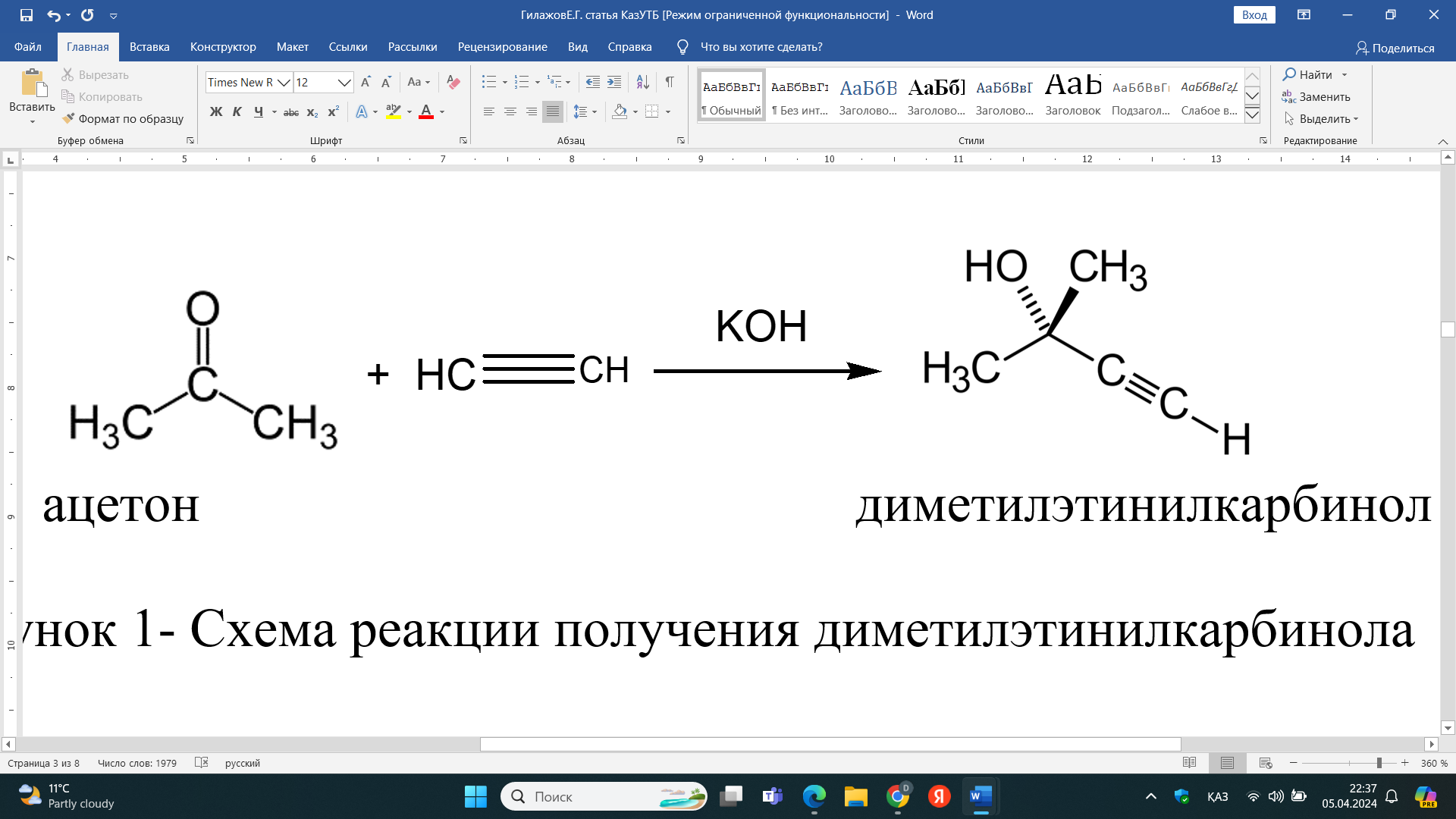
С каждым годом критерии на качество используемого автомобильного топлива становятся более требовательными. В связи с этим автоконцерны создают двигатели внутреннего сгорания соответствующими этим критериям. Использование низкокачественного автомобильного топлива ведет не только к медленной езде, но и к поломке автомобиля в целом. В данном случае рекомендуется использовать топливо, которое соотвествует условиям эксплуатации. Достичь этого можно либо при использовании высококачественного бензина, либо с при использовании специальных средств, повышающих октановое число, так называемых присадок или добавок.

Использование кислородсодержащих компонентов (оксигенатов), является *одним из перспективных способов получения высокооктанового бензина.*

Как известно, мало изучены антидетонационные свойства третичных ацетиленовых спиртов. Интересным фактом является то, что они содержат в своей молекуле третичные алкильные радикалы, гидроксильные радикалы и ацетиленовую непредельную группу, которая способна разрывать фронт детонации. Исследование и разработка новых кислородсодержащих присадок на основе третичных ацетиленовых спиртов, которые могут повысить октановое число бензина, является важной и актуальной задачей.

Цель работы заключается в исследовании влияния таких оксигенатов, как МТБЭ и диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) на повышение октанового числа бензина с установки замедленного коксования.

**Материалы и методы.** Алифатический ацетиленовый спирт ДМЭК получен методом конденсации ацетона (ГОСТ 2603-79 производства АО «ЭКОС-1», ч.д.а.) и ацетилена (полученный из баллона промышленный по ГОСТ 5457-75) в условиях модифицированной реакции Фаворского (рисунок 1).



**Рис. 1- Схема реакции получения диметилэтинилкарбинола**

Физико-химическое свойства синтезированного ДМЭК соответствует литературным данным [11,12].

**Таблица 1 – Методы исследования и физико-химические свойства ДМЭК**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Характеристики | Методы исследования | Литературные данные | | Результаты исследования |
| [12] | [11] |  |
| Состояние материи | визуальный | жидкость | жидкость | жидкость |
| Плотность | пикнометрический | 0,86 г·см-3 | - | 0,86 г·см-3 |
| Точка кипения | ГОСТ 18995.6-73 | 104 °C | 102 - 104 °C | 103-104 °C |
| Показатель преломления | рефрактрометричный | 1,4209-1,4220 | 1,4208-1,4214 | 1,4209-1,4212 |

Реакция проведена под давлением в реакторе в присутствии порошкообразного гидроксида калия в тетрагидрофуране. Исходные вещества для синтеза ДМЭК применяли ацетон ТУ 2633-012-44493179-98 производства АО «ЭКОС-1» и гидроксид калия ГОСТ 9285-78 производства ООО «Сода-хлорат». Оксигенат МТБЭ производства «Компонент-реактив» с содержанием основного вещества 99,9%. Для исследования использовались бензин с установки замедленного коксование (УЗК), производимого ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод». Определение октанового числа бензиновых композиций, содержащих предлагаемые добавки, проводилось экспресс-методом на измерителе детонационной стойкости бензина на октанометре SHATOX SX-100K (фирма изготовитель НПО «SHATOX», Институт химических наук Сибирское отделение Российской академии наук (ИХН СО РАН)). В качестве эталонов сравнения использованы параметры, соответствующие ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-99) и ТУ 4215-002-60283547-2006. Результатами иследований взяты средние значения трех повторностей испытаний.

**Результаты и обсуждения.** Влияние оксигенатов МТБЭ и ДМЭК на повышение октанового число бензина нами определялось по приросту октанового числа бензина с УЗК производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».Эффективность кислородсодержащих присадок (оксигенатов) в качестве высокооктановых компонентов исследовали при введении их в бензин в концентрации от 3-х до15% (масс.). В таблицах 2, 3 и на рисунках 2 и 3 представлены результаты добавки МТБЭ и ДМЭК по ОЧИ и моторным методом (ОЧМ).

**Таблица 2 – Изменение октанового числа бензина УЗК, при добавлении МТБЭ**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Бензин | МТБЭ  кол-во,  % | Октановое число, ОЧИ,  ГОСТ 8226-82 | | | Октановое число, ОЧМ,  ГОСТ 511-82 | | |
| без добавки | с добавкой | прирост  ОЧ | без добавки | с добавкой | прирост ОЧ |
| УЗК | 3 | 63,5 | 65 | +1,5 | 62,1 | 63,1 | +1,0 |
| 5 | 65,6 | +2,1 | 63,9 | +1,8 |
| 7 | 66,7 | +3,2 | 65 | +2,9 |
| 11 | 69 | +5,5 | 66,9 | +4,8 |
| 15 | 70,3 | +6,8 | 68 | +5,9 |

**Таблица 3 - Изменение октанового числа бензина УЗК, при добавлении ДМЭК**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Бензин | ДМЭК  кол-во,  % | Октановое число, ОЧИ,  ГОСТ 8226-82 | | | Октановое число, ОЧМ,  ГОСТ 511-82 | | |
| без добавки | с добавкой | прирост  ОЧ | без добавки | с добавкой | прирост  ОЧ |
| УЗК | 3 | 63,5 | 68,3 | +4,8 | 62,1 | 65,3 | +3,2 |
| 5 | 69,3 | +5,8 | 65,7 | +3,6 |
| 7 | 70,5 | +7,0 | 66,9 | +4,8 |
| 11 | 73,8 | +10,3 | 70,2 | +8,1 |
| 15 | 75,7 | +12,2 | 72,4 | +10,3 |

**Рис. 2 – Изменение октанового числа бензина** **УЗК при добавлении МТБЭ и ДМЭК по ОЧИ**

**Рис. 3 – Изменение октанового числа бензина УЗК при добавлении МТБЭ и ДМЭК по ОЧМ**

Из рисунков 2 и 3 видно, что добавка ДМЭК повышает октановое число бензина УЗК до 12,2 пунктов по ОЧИ и 10,3 пунктов по ОЧМ, а при добавлении МТБЭ повышение октанового числа составляет по ОЧИ 6,8 пунктов, по ОЧМ 5,9 пунктов. Отсюда можно заметить, что эффективность октаноповышающей добавки ДМЭК значительно выше, чем у МТБЭ.

Как известно из литературного поиска больший эффект достигается от действия смеси при­садок вследствие проявления синергетического эф­фекта [13-14]. Поэтому на втором этапе исследований была проверена эффективность применения бинарных присадок, состоящих из ДМЭК и МТБЭ. Октановые числа смешения присадок МТБЭ+ДМЭК = 1:1 в бензине УЗК представлены в таблице 4 и на рисунках 4 и 5.

**Таблица 4 – Изменение октанового числа бензина УЗК, при добавлении**

**МТБЭ+ДМЭК = 1:1**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Бензин | МТБЭ + ДМЭК=  1:1  кол-во,  % | Октановое число, ОЧИ,  ГОСТ 8226-82 | | | Октановое число, ОЧМ,  ГОСТ 511-82 | | |
| без добавки | с добавкой | прирост  ОЧ | без добавки | с добавкой | прирост  ОЧ |
| УЗК | 3 | 63,5 | 66,9 | +3,4 | 62,1 | 65,1 | +3 |
| 5 | 67,9 | +4,4 | 65,6 | +3,5 |
| 7 | 69,5 | +6 | 66,9 | +4,8 |
| 11 | 72 | +8,5 | 69 | +6,9 |
| 15 | 73,5 | +10 | 70,6 | +8,5 |

**Рис. 4 - Изменение октанового числа бензина УЗК при добавлении присадок МТБЭ+ДМЭК = 1:1 по ОЧИ**

**Рис. 5 - Изменение октанового числа бензина УЗК при добавлении присадок МТБЭ+ДМЭК = 1:1 по ОЧМ**

На рисунке 4 и 5 при исследовательском и моторном методах видно, что во всех случаях повышение октанового числа за счет усиления синергетического эффекта. При этом можно заметить, что, октановое число бензина УЗК повышается при добавлении ДМЭК и бинарной присадки, чем при добавлении МТБЭ.

**Выводы.** Исследование влияния оксигенатов, как МТБЭ и ДМЭК на повышение октанового числа бензина с установки замедленного коксования показали, что повышение октанового числа бензина УЗК при добавлении ДМЭК и бинарной присадки выше, чем при добавлении МТБЭ. По результатам исследований можно предложить третичный ацетиленовый спирт – ДМЭК как кислородсодержащая добавка для автомобильных бензинов. Применение ДМЭК может расширить ресурсы высокооктановых компонентов, снизить токсичность бензинов и отработанных газов. Это позволит увеличить выпуск высококачественного товарного бензина для автомобильных двигателей.

**Литература**

1.Махмудов M.Ж., Свайкосов С.О. Сравнение эффективности присадок в повышении октанового числа бензина // Universum: технические науки: электрон. научн. Журнал.- 2022.- № 6(99). -C. 24-29. URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14001>

2.Капустин В.М., Ершов М.А. и Хакимов Р.В. Автомобильные бензины с высокооктановыми добавками, Москва: Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2021. -160 с.

3.Makhmudov M.J., Svaykosov S.O., Abilov E.A. Method for reducing aromatic hydrocarbons in composition of gasoline // Science and Education in Karakalpakstan. -2021.- № 4.- С. 111-119

4.Дерюгина О.П., Мечик С.В., Трапезников Е.А. Процессы каталитического риформинга и компаундирования как методы повышения октанового числа бензинов, используемых в промышленных масштабах // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. -2020.- № 3.- С. 89-99. <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2020-3-89-99>

5.Опарина Л.А., Колыванов Н.А., Гусарова Н.К., Сапрыгина В.Н. Оксигенатные добавки к топливу на основе возобновляемого сырья // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. -2018. -Т. 8(1).-С. 19–34. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-1-19-34>

6.Ибрагимов Э.А., Абадзаде Х.И., Казимова А.Н., Ибрагимов Р.Г., Рустамов М.И. Диизопропиловый эфир как перспективная оксигенатная добавка для производства высокооктановых бензинов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2014.- № 4. -С. 13-15.

7.Cakmak A., Ozcan H. Oxygenated Fuel Additives to Gasoline // Politeknik dergisi. -2018. –Vol. 21(4).- P.831-840. <https://doi.org/10.2339/politeknik.457956>

8.Hazim Sharudin, Nik Rosli Abdullah, G. Najafi, Rizalman Mamat, H.H. Masjuki Investigation of the effects of iso-butanol additives on spark ignition engine fuelled with methanol-gasoline blends // Аpplied thermal engineering.- 2017.-Vol.114.-P.594-603

<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.12.017>

9.Колыванов, Н.А. Алкиларилацетали – новый тип оксигенатных добавок к моторным топливам / Л.А. Опарина, А.А. Ганина, С.Г. Дьячкова // Нефтехимия. - 2020.- Т.60 (1).- С. 148 -153. https://doi.org/[10.31857/S0028242120010104](https://doi.org/10.31857/S0028242120010104)

10.Хамидуллин Р.Ф., Харлампиди Х.Э., Пучкова Т.Л., Мельник А.Ю., Батрутдинова А.Р., Галиуллина М.М. Оксигенатные добавки к бензиновым фракциям, повышающие октановые числа моторных топлив // Вестник Казанского технологического университета.- 2014.- Т.17(21) -С. 295–300.

11.Щелкунов А.В., Васильева Р.Л., Кричевский Л.А. Синтез и взаимные превращения монозамещенных ацетиленов. Алма-Ата: «Наука», 1975.- С. 44-45.

12.Academic dictionaries and encyclopedias. URL: <https://de-academic.com/dic.nsf/dewiki/411193>. Дата обращения: 05.04.2024 г.

13.Danilov A.M. Research on Fuel Additives During 2011-2015. //Chem Technol Fuels Oils. -2017. -Vol.53.-P.705-721. <https://doi.org/10.1007/s10553-017-0853-z>

14.R. M. Nikulin, Kh. E. Kharlampidi, R. F. Khamidullin, A. V. Sitalo & F. A. Sharaf Synergistic Blend Based on Glycol Ethers as Antiknock Additives to Motor Fuels // Chemistry and Technology of Fuels and Oils.-2017.-Vol.52. - P.762-772. <https://doi.org/10.1007/s10553-017-0771-0>

**References**

1.Mahmudov M.Zh., Svajkosov S.O. Sravnenie jeffektivnosti prisadok v povyshenii oktanovogo chisla benzina // Universum: tehnicheskie nauki: jelektron. nauchn. Zhurnal.- 2022.- № 6(99). -C. 24-29. URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14001> [in Russian]

2.Kapustin V.M., Ershov M.A. i Hakimov R.V. Avtomobil'nye benziny s vysokooktanovymi dobavkami, Moskva: Rossijskij gosudarstvennyj universitet nefti i gaza (NIU) imeni I.M. Gubkina, 2021. -160 s. [in Russian]

3.Makhmudov M.J., Svaykosov S.O., Abilov E.A. Method for reducing aromatic hydrocarbons in composition of gasoline // Science and Education in Karakalpakstan. -2021.- № 4.- С. 111-119

5.Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Gusarova N.K., Saprygina V.N. Oksigenatnye dobavki k toplivu na osnove vozobnovljaemogo syr'ja // Izvestija vuzov. Prikladnaja himija i biotehnologija. -2018. -T. 8(1).-S. 19–34. https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-1-19-34

6.Ibragimov Je.A., Abadzade H.I., Kazimova A.N., Ibragimov R.G., Rustamov M.I. Diizopropilovyj jefir kak perspektivnaja oksigenatnaja dobavka dlja proizvodstva vysokooktanovyh benzinov // Mir nefteproduktov. Vestnik neftjanyh kompanij. 2014.- № 4. -S. 13-15.

7.Cakmak A., Ozcan H. Oxygenated Fuel Additives to Gasoline // Politeknik dergisi. -2018. –Vol. 21(4).- P.831-840. <https://doi.org/10.2339/politeknik.457956>

8.Hazim Sharudin, Nik Rosli Abdullah, G. Najafi, Rizalman Mamat, H.H. Masjuki Investigation of the effects of iso-butanol additives on spark ignition engine fuelled with methanol-gasoline blends // Аpplied thermal engineering.- 2017.-Vol.114.-P.594-603

<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.12.017>

9.Kolyvanov, N.A. Alkilarilacetali – novyj tip oksigenatnyh dobavok k motornym toplivam / L.A. Oparina, A.A. Ganina, S.G. D'jachkova // Neftehimija. - 2020.- T.60 (1).- S. 148 -153. https://doi.org/10.31857/S0028242120010104

10.Hamidullin R.F., Harlampidi H.Je., Puchkova T.L., Mel'nik A.Ju., Batrutdinova A.R., Galiullina M.M. Oksigenatnye dobavki k benzinovym frakcijam, povyshajushhie oktanovye chisla motornyh topliv // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta.- 2014.- T.17(21) -S. 295–300.

11.Shhelkunov A.V., Vasil'eva R.L., Krichevskij L.A. Sintez i vzaimnye prevrashhenija monozameshhennyh acetilenov. Alma-Ata: «Nauka», 1975.- S. 44-45.

12.Academic dictionaries and encyclopedias. URL: <https://de-academic.com/dic.nsf/dewiki/411193>. Дата обращения: 05.04.2024 г.

13.Danilov A.M. Research on Fuel Additives During 2011-2015. //Chem Technol Fuels Oils. -2017. -Vol.53.-P.705-721. <https://doi.org/10.1007/s10553-017-0853-z>

14.R. M. Nikulin, Kh. E. Kharlampidi, R. F. Khamidullin, A. V. Sitalo & F. A. Sharaf Synergistic Blend Based on Glycol Ethers as Antiknock Additives to Motor Fuels // Chemistry and Technology of Fuels and Oils.-2017.-Vol.52. - P.762-772. <https://doi.org/10.1007/s10553-017-0771-0>

***Финансирование****. Исследование была поддержана грантовым финансированием Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан. АР14148044/0222.*

***Сведения об авторе***

Гилажов Е.Г.- доктор технических наук, профессор Института нефтехимической инженерии и экологии, НАО «Атырауский университет нефти и газа им. С. Утебаева», г. Атырау, Казахстан, e-mail: gilazhov@mail.ru;

Кулбатыров Д.К.- докторант Института нефтехимической инженерии и экологии, НАО «Атырауский университет нефти и газа им. С. Утебаева», г. Атырау, Казахстан, e-mail: dkkd@mail.ru;

Уразгалиева М.Д. -магистр, ведущий научный сотрудник Института нефтехимической инженерии и экологии, НАО «Атырауский университет нефти и газа им. С.Утебаева», г. Атырау, Казахстан, e-mail: madina-uraz@mail.ru;

Законова А.Е.- преподователь Института нефтехимической инженерии и экологии, НАО «Атырауский университет нефти и газа им. С. Утебаева», г. Атырау, Казахстан, e-mail: z.aigerim\_17@mail.ru;

Максот К.Р.- магистрант Института нефтехимической инженерии и экологии, НАО «Атырауский университет нефти и газа им. С. Утебаева», г. Атырау, Казахстан, e-mail: kamilla.maksot@mail.ru

***Information about the authors***

Gilazhov Y.G. - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Institute of Petrochemical Engineering and Ecology, Non-profit JSC «Atyrau Oil and Gas University named after Safi Utebayev», Atyrau, Kazakhstan, e-mail: [gilazhov@mail.ru](mailto:gilazhov@mail.ru);

Kulbatyrov D.K. - Doctoral student at the Institute of Petrochemical Engineering and Ecology, Non-profit JSC «Atyrau Oil and Gas University named after Safi Utebayev», Atyrau, Kazakhstan, e-mail: dkkd@mail.ru;

Urazgalieva M.D.- Master's degree, leading researcher of the Institute of Petrochemical Engineering and Ecology, Non-profit JSC «Atyrau Oil and Gas University named after Safi Utebayev», Atyrau, Kazakhstan, e-mail: madina-uraz@mail.ru;

Zakonova A.E. - Lecturer at the Institute of Petrochemical Engineering and Ecology, Non-profit JSC «Atyrau Oil and Gas University named after Safi Utebayev», Atyrau, Kazakhstan, e-mail: z.aigerim\_17@mail.ru;

Maksot K.R.- Master's student of the Institute of Petrochemical Engineering and Ecology, Non-profit JSC «Atyrau Oil and Gas University named after Safi Utebayev», Atyrau, Kazakhstan, e-mail: kamilla.maksot@mail.ru

ҒТАМР: 31.23.99

**ПОЛИСАХАРИД ПЕН МОНТМОРИЛЛОНИТ БИОНАНОКОМПОЗИТТЕРІНЕ**

**КҮМІС НАНОБӨЛШЕКТЕРІН ИММОБИЛИЗАЦИЯЛАУ**

**Б.М. Жақып🖂, Қ.Б. Мусабеков, А.Е. Нурмаханова**

әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

**🖂**Корреспондент-автор: [zhakyp.botagoz@mail.ru](mailto:zhakyp.botagoz@mail.ru)

Мақалада табиғи полимерлер мен монтмориллониттен алынған бионанокомпозиттер құрамына күміс иондарының иммобилизациялану мүмкіндігі қарастырылған, сонымен қатар, альгин қышқылының натрий тұзы (Na-ALG), карбоксиметилцеллюлозаның натрий тұзы (Na-КМЦ) және натриймонтмориллонит (Na-MMT) қоспаларының бионанокомпозиттерінің (BNC) құрамындағы күміс нанобөлшектерінің (Ag-NPs) суда ісіну кинетикасы, сондай-ақ, олардан Ag⁺ иондарының бөлініп шығу кинетикасына әсерін зерттеу нәтижелері берілген. BNC құрамындағы Ag-NPs мөлшерінің жоғарылауымен оның беріктігі артып, ісінуі 2,5 есеге дейін төмендейтіні және Ag⁺ иондарының бөлініп шығу кинетикасы жоғарылайтыны көрсетілген. Бионанокомпозиттердің құрамындағы белсенді заттар мен полимерлерден басқа, композиттерден күміс иондарының бөлінуіне рН әсері зерттелді. Ерітіндінің рН жоғарылаған сайын күміс иондарының бөліну дәрежесі де жоғарылайтыны анықталды. рН мәні 1,2-ден 7,4-ке дейін жоғарылаған сайын, күміс иондарының бөлініп шығу кинетикасы 3 есеге дейін артты. Зерттеу нәтижелері отандық монтмориллониттен және арзан, қолжетімді табиғи полимерлерден биологиялық ыдырайтын, сонымен қатар, биологиялық қолжетімді композиттерді алуға мүмкіндік береді. Бұл жұмыста бионанокомпозиттердің құнды қасиеті болып табылатын Ag+ иондарының сулы ерітіндіге ұзақ шығуы үшін иммобилизация процесін оңтайландырып, «күміс монтмориллониті» және полисахаридтер негізінде пленкалар алу мүмкіндігі көрсетілді. Мақалада алынған нәтижелер бионанокомпозиттер өндірісін нақты өнеркәсіптік өндіріске енгізу мүмкіндігін дәлелдеуге негіз береді.

**Түйін сөздер:** күміс нанобөлшектері, бионанокомпозит, монтмориллонит, полисахарид, күміс иондарының бөлініп шығу кинетикасы, механикалық беріктілік, ісіну кинетикасы**.**

**ИММОБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В БИОНАНОКОМПОЗИТЫ ПОЛИСАХАРИДА И МОНТМОРИЛЛОНИТА**

**Б.М. Жақып🖂, Қ.Б. Мусабеков, А.Е. Нурмаханова**

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

e-mail: [zhakyp.botagoz@mail.ru](mailto:zhakyp.botagoz@mail.ru)

В статье представлены результаты исследований, в ходе которых изучалась возможность иммобилизации серебра в состав бионанокомпозитов, состоящих из природных полимеров и монтмориллонита, а также влияние содержания наночастиц серебра (Ag-NPs) в бионанокомпозитах (BNC) смесей натриевой соли альгиновой кислоты (Na-ALG), натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и натриймонтмориллонита (Na-MMT) на кинетику набухания в воде, а так же кинетику высвобождения из них ионов Ag⁺. Показано, что с ростом содержания Ag-NPs в BNC его прочность увеличивается, набухаемость снижается до 2,5 раз, а кинетика высвобождения ионов Ag⁺ растет. Помимо содержания бионанокомпозитов, было изучено влияние рН среды на высвобождение ионов серебра из композитов. Было установлено, что с увеличением значения рН раствора, степень высвобождения ионов серебра тоже увеличивалась. То есть при увеличении значения pH от 1,2 до 7,4 кинетика высвобождения ионов серебра увеличивалась до 3 раз. Результаты исследований дают возможность получать биоразлагаемые, а также биодоступные композиты из отечественного монтмориллонита и недорогих, доступных природных полимеров. В данной работе было показано, как можно получить пленки на основе «серебряного монтмориллонита» и полисахаридов, оптимизировать процесс иммобилизации для длительного (пролонгированного) высвобождения в водный раствор ионов Ag+, что делает их ценными для использования в качестве биоматериалов. Результаты, полученные в статье дают повод утверждать о возможности внедрения производство бионанокомпозитов в реальное промышленное производство.

**Ключевые слова:** наночастицы серебра, бионанокомпозит, монтмориллонит, полисахарид, высвобождение ионов серебра, механическая прочность, кинетика набухания.

# IMMOBILIZATION OF SILVER NANOPARTICLES IN BIONANOCOMPOSITES OF POLYSACCHARIDE AND MONTMORILLONITE

**B. M. Zhakyp🖂, K. B. Мusabekov** **A. E. Nurmakhanova**

al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Kazakhstan,

e-mail: [zhakyp.botagoz@mail.ru](mailto:zhakyp.botagoz@mail.ru)

The article presents the results of the research, in the course of which the possibility of silver immobilisation into bionanocomposites consisting of natural polymers and montmorillonite was studied, and the influence of silver nanoparticles (Ag-NPs) content in bionanocomposites (BNC) of mixtures of sodium salt of alginic acid (Na-ALG), sodium salt of carboxymethylcellulose (Na-CMC) and sodium montmorillonite (Na-MMT) on the kinetics of swelling in water, as well as the kinetics of Ag⁺ ions release from them. It is shown that with the increase of Ag-NPs content in BNC its strength increases, swelling decreases up to 2,5 times, and the kinetics of Ag⁺ ions release increases. In addition to the content of bionanocomposites, the influence of the pH of the medium on the release of silver ions from the composites was studied. It was found that as the pH value of the solution increased, the degree of release of silver ions also increased. That is, as the pH value increased from 1.2 to 7.4, the release kinetics of silver ions increased up to 3 times. The results of this study provide the possibility of producing biodegradable as well as bioavailable composites from native montmorillonite and inexpensive, readily available natural polymers. In this paper it was shown how films based on "silver montmorillonite" and polysaccharides can be obtained and the immobilisation process optimised for prolonged (prolonged) release of Ag+ ions into aqueous solution, making them valuable for use as biomaterials. The results obtained in the article give reason to assert the possibility of introducing the production of bionanocomposites into real industrial production.

**Keywords:** nanoparticles of silver, bionanocomposite, montmorillonite, polysaccharide, silver ions release, mechanical strength, swelling kinetics.

# Кіріспе. Металл күмістің және оның қосылыстарының бактерицидтік қасиеттері ежелден белгілі. Кішігірім концентрацияларда олар көптеген бактерияларға зиян келтіреді (650-ден астам патогендік микроорганизмдер [1]), бірақ адам жасушалары үшін қауіпсіз [2]. Күміс қосылыстарының бірегей микробқа қарсы және вирусқа қарсы қасиеттері жан-жақты зерттелген. Күміс пен оның қосылыстарының антибиотиктерде жоқ тамаша ерекшелігі - микроорганизмдердің мутациясын басу қабілеті [3]. Күміс пен оның қосылыстарының бұл құнды қасиеті Ag⁺ иондарының жасушадағы әр түрлі ақуыз объектілерінің көбіне шабуыл жасауымен байланысты [3]. Күміс нанобөлшектері оның коллоидты бөлшектеріне және тіпті Ag⁺ иондарына қарағанда белсендірек екені анықталды [4]. Сондықтан күміс нанобөлшектерін дамытуға көп көңіл бөлінеді [5].

Металл күмістің бактерицидтік қасиеттері оның баяу тотығуымен және қоршаған ортаға Ag⁺ иондарының бөлінуімен байланысты. Сондықтан нанокүміс препараттарын биоцидтік препараттардың арнайы класы ретінде пайдалану перспективті болып көрінеді [3]. Олар микроорганизмдермен максималды жанасуды қамтамасыз ететін жоғары дамыған бетінің арқасында жоғары бактерияға қарсы тиімділікке ие [3]. E. coli, V. Cholera, P. Aeruginosa және Satyphys микроорганизмдеріне олардың өсуінің логарифмдік фазасында Ag нанобөлшектерінің өлшемдерінің (3-25 нм) әсерін зерттеу V.Cholera мен P. Aeruginosa күміс нанобөлшектерінің (0, 25, 50, 75, 100 мкг мл‾¹) зерттелген концентрация диапазоны E. coli және Satyphys қарағанда төзімді екенін, күміс нанобөлшектерінің бактерицидтік әсері олардың мөлшеріне қатты байланысты - тек жеке диаметрі 10 нм-ден аз Ag⁺ нанобөлшектері бактерицидтік әсерге ие болатынын көрсетті. Бұл интервалда күміс нанобөлшектерінің 98% декаэдрлер мен икосаэдрлер болып табылады, бұл көп қырлыларда көп мөлшерде болатын күміс кристалындағы [6] беттер химиялық белсенділікті жоғарылатты.

Күміс нанобөлшектерінің микроорганизмдерге әсер ету механизмі күміс нанобөлшектерінің бактерия қабырғаларының күкірт және фосфоры бар аймақтарымен әрекеттесуімен және олардың белсенділігінің жоғалуымен байланысты [3].

Коллоидты күмістің бактерияға қарсы белсенділігі мен одан күміс иондарының бөліну жылдамдығы арасындағы байланысты анықтау ғалымдарды айтарлықтай қызықтырады [7]. Хитозан – Ag – поливинипирролидон (PVP) нанокомпозитінің ерітіндісіне күміс иондарының шығу жылдамдығы нанобөлшектердің бетінен оксидті қабаттың еру жылдамдығымен және металдық күмістің тотығу жылдамдығымен анықталатыны атап өтілген. Монтмориллонит пен күмістің коллоидты бөлшектері бар бионанокомпозиттерде Ag+ иондарының бөліну жылдамдығы Ag атомдарының диффузия жылдамдығымен және олардың тотығу жылдамдығымен анықталады [8]. Құрамында коллоидты күміс бөлшектері бар кальций альгинаты пленкаларының жоғары бактерицидтік белсенділігі де көрсетілген [9]. Жалпы алғанда, полимерлі матрицаларда иммобилизацияланған күміс иондарының микробқа қарсы белсенділігі жоғары екені айқын болады. Дегенмен, тасымалдаушы құрамындағы полимер мен минералды компоненттердің қосылысы күміс иондарының тасымалдаушылармен байланысу механизмінің әртүрлі болуына байланысты мұндай микробқа қарсы композиттердің қызмет ету мерзімін ұзартуы мүмкін. Мұндай композиттерді алу [10-11] жұмыстарында қарастырылды. Күміс иондарының саз балшықтары бар композиттерін саздардың пакетаралық кеңістігіне Ag+ иондарын енгізу арқылы да, оларды саз бөлшектерінің бетіне адсорбциялау арқылы да алуға болатыны көрсетілген; полимерлерді пайдалану олардың концентрациялары мен арақатынастарын таңдауды талап етеді. Сонымен қатар, күміс иондарын композиттерінің полимерлермен және саздармен қасиеттерін мақсатты түрде реттеу үшін осы компоненттердің барлығының әрекеттесу механизмін, композиттердің ісінуін және олардан Ag+ иондарының бөліну кинетикасын егжей-тегжейлі зерттеу қажет.

Соңғы жылдары күміс пен оның қосылыстарын құрамында бентонит саздарының микро- және нанобөлшектері бар композицияларда, атап айтқанда, монтмориллонитте қолдануға көп көңіл бөлінуде [12].

Монтмориллонит қабатты құрылымды, суда ісінеді, катионды алмасуға қатысады [13-14], полимер материалдарының механикалық беріктігін арттыруға қабілетті, емдік қасиеті бар [15].

Соңғы жылдардағы зерттеулер нәтижесіне [16-17] сәйкес, монтмориллонит пен күміс негізіндегі композиттерді синтезі мен күміс иондарының бактерицидтік қасиеттері және осы тақырыптың өзектілігі дәлелденген. Алайда, аталған жұмыстарда поолимерді матрица ретінде полиэтилен, поливинил сияқты нашар ыдырайтын полимерлер [18] қолданылған.

Ал бионанокомпозиттердің полимерлі матрицасы ретінде қолданылатын натрий альгинаты мен метилцеллюлоза биоүйлесімді және биологиялық ыдырайтын болып табылады, бұл бионанокомпозиттің экологиялық тазалығын қамтамасыз етеді [12].

Сонымен қатар, монтмориллонит/хитозан негізіндегі композиттер де зерттелуде [19]. Бірақ, бұл композиттерде белсенді заттың, яғни күмістің ұзақ уақыт бойы бөлініп шығу процессі қарастырылмаған.

Бұл жұмыстың мақсаты – табиғи полимерлер, күміс нанобөлшектері және қазақстандық монтмориллонит негізіндегі қолжетімді, биологиялық ыдырайтын әрі арзан отандық бионанокомпозиттерді синтездеу және олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу, күміс иондарының ұзақ уақыт бөлініп шығатын композиттер алу.

**Материалдар мен әдістер.** Осы жұмыста Таган кен орнының 14 горизонтының бентонитінен (Шығыс Қазақстан облысы) алынған натрий монтмориллониті (Na-MMT), орташа молекулалық салмағы 1,08∙105 («Sigma», АҚШ) альгин қышқылының натрий тұзы (Na-ALG), орташа тұтқырлықпен карбоксиметилцеллюлозаның натрий тұзы (Na-КМЦ) («Sigma», АҚШ), МЕМСТ 4460-77 бойынша түйіршіктелген «химиялық таза» квалификациясы бар кальций хлориді (CaCl2), («Реакхим», Ресей) глицерин, тазалығы ≥99,0% («Sigma aldrich», АҚШ).

Күміс нанобөлшектерінің (Ag-NPs) көзі ретінде колларгол фармацевтикалық препараты қолданылды.

Бионанокомпозиттік пленкалар BNC гидрогелі көлемінде Na-ALG, Na-КМЦ, CaCl2, глицерин, күміс нанобөлшектері Ag-NPs және Na-MMT макромолекулаларының біркелкі таралуын қамтамасыз ету арқылы алынады [15]. Осы мақсатта Na-КМЦ (3%) және Na-ALG (2%) сулы ерітінділері бөлек дайындалды. Содан кейін олар 1:2 қатынасында араластырылды. Бөлек түрде 1:0,037 қатынасында бентонит пен колларгол (Ag-MMT) қоспасы дайындалды [10]. Әрі қарай құрамында 3%, 6%, 8% және 10% Ag-MMT (BNC құрамының қатынасы негізінде) бар гидрогель суспензиясы алынды. Ол үшін магнитті араластырғышта 20 минут араластыра отырып, 1:2 қатынасындағы Na-КМЦ (3%) және Na-ALG (2%) қоспасына жоғарыда көрсетілген концентрацияларға сәйкес келетін Ag-MMT енгізілді. Пленкалардың серпімділігін қамтамасыз ету үшін ерітіндіге глицерин (Ag-MMT массасына тең) қосылды, беріктік үшін гидрогельдің жалпы көлеміне 1:100 қатынасында 1% CaCl2 ерітіндісі қосылды. CaCl2 және Na-ALG өзара әрекеттесу нәтижесінде ерімейтін кальций альгинаты түзілді, бұл бионанокомпозиттерге ұзақ уақыт сулы ерітіндіде ерімеуге және ұзақ уақыт бойы күміс иондарын босатуға мүмкіндік береді. Осыдан кейін алынған суспензиядан 10 мл диаметрі 85 мм Петри табақшасына қосылып, 20±2ºС температурада тұрақты салмаққа дейін кептірілді [12].

*Ісіну кинетикасын анықтау*. Бионанокомпозиттердің ісіну кинетикасын анықтау үшін оның алдын ала аналитикалық таразыда өлшенген құрғақ үлгісі тазартылған суы бар ыдысқа салынды. 20 °C температурада 120 минут (t) ішінде оның салмағы 5-тен 30 минутқа дейінгі аралықпен анықталды. BNC кинетикасын анықтау үшін дәлдігі 0,0001 г болатын Kern аналитикалық таразылары (KERN & SohnGmbH, Германия) қолданылды.

Полимердің ісіну дәрежесі мына формуламен анықталады:

(1)

mₒ, m – полимердің ісінуге дейінгі және кейінгі массалары [12].

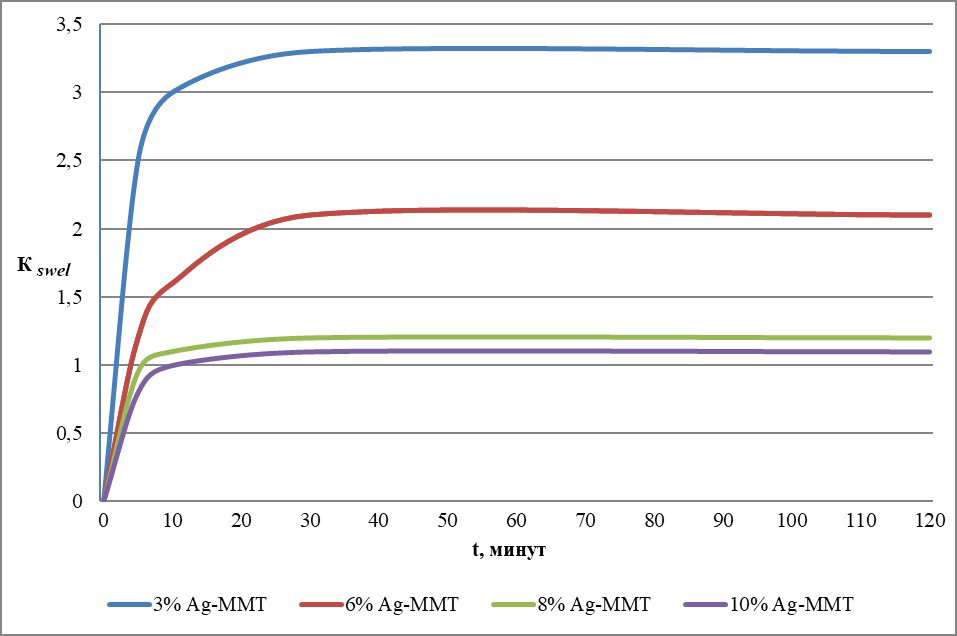
*Пленкалардың беріктігін анықтау.* Пленкалардың соққыға беріктігі Константа У1-A құрылғысында МЕМСТ 4765-73 сәйкес, пластинаға жүктің еркін түсуі кезінде пленка деформациясы негізінде, белгілі бір биіктіктен һ, м. түсетін жүктің потенциалдық энергиясының мәнімен көрсетілді. Сынақ 20± 0,5ºС және ауаның салыстырмалы ылғалдылығы 65±5% жүргізілді. Анықтау кемінде үш рет жүргізілді [12].

*Күміс иондарының бөліну кинетикасын анықтау.* Ag⁺ иондарының бөліну кинетикасы олардың ерітіндідегі концентрациясының өзгеру жылдамдығымен анықталды

, (2)

мұндағы Ct және C∞ - t уақытындағы Ag+ иондарының концентрациясы және мүмкін болатын максималды концентрациясы. Бионанокомпозиттерден күміс иондарының бөліну кинетикасын анықтау үшін аналитикалық таразыда өлшенген 0,1 г құрғақ үлгі 30 мл тазартылған су және физикалық ерітіндісі бар ыдыстарға салынды. Ag⁺ иондарының концентрациясы Agilent 8453E УК спектрофотометрін (Agilent Technologies Deutschland GmBH, Германия) пайдалана отырып, 405 нм [14] толқын ұзындығында 15 тәулік бойы анықталды. Күміс иондарының бөліну кинетикасының ортаның рН мәніне тәуелділігін анықтау үшін бұл талдау 3 түрлі рН 1,2; 5,0; және 7,4 физикалық ерітінділерде жүргізілді.

**Нәтижелер мен талқылау.** Бионанокомпозиттердің сумен әрекеттесуі осы материалдарды практикалық қолдану салаларын анықтайтын маңызды қасиеттердің бірі болып табылады. 1-суретте бионанокомпозиттердің судағы ісіну кинетикасы көрсетілген. Қарастырылып отырған бионанокомпозиттер өте тез ісінетінін атап өтуге болады - тепе-теңдік мәндері (Кswel) ~30 минутта орнатылады. Сонымен қатар, бионанокомпозиттегі Ag-MMT мөлшерінің жоғарылауымен олардың ісінуі төмендейді - Ag-MMT мөлшері 3%-дан (BNC-1) 10%-ға (BNC-4) жоғарылағанда, тепе-теңдік ісіну коэффициентінің мәні (Кswel) ~2.5 есе төмендейді.



**1-сурет - Бионанокомпозиттердің судағы ісіну кинетикасы, t=20ºС**

Алынған құрылымның қасиеттері, атап айтқанда, тордың тығыздығы, оның механикалық беріктігі және ол арқылы дәрілік заттарды тасымалдау кинетикасы, оның құрамындағы Na-MMT нанобөлшектерінің мөлшерімен анықталады.

Бұл күмістің амин топтары және гидроксил топтары бар хелат қосылыстарының түзілуіне байланысты үш өлшемді BNC торында қосымша тігіс түйіндерінің пайда болуына байланысты болуы мүмкін [20]. Байқалған құбылысты түсіндіру үшін ион алмастырғыш шайырлардың гидратация механизмі туралы қазіргі заманғы өкілдерге жүгінуге болады, оларда әлсіз қышқылды иониттерде сияқты функционалды -COO- топтарының болуына байланысты аталған шайырлар сияқты бионанокомпозиттер деп тануға болады.

Ионалмастырғыштарды сумен гидратациялау механизмін ИҚ-спектроскопия арқылы зерттеу негізінде құрылған Цундельдің идеялары бойынша бұл процесс су молекулаларының қарсы ионмен, біздің жағдайда Na-КМЦ құрамындағы Na+ және Ag-MMT бар бионанокомпозиттік пленкадағы Ag+ иондарымен әрекеттесуінен басталады. Қарсы ион бірінші су молекуласын бекітіп, полимер матрицасында (-COO-) бекітілген топтан біршама алыстайды. Кейінгі гидратация қабаттары қарсы ион мен бекітілген топтың арасында да, айналасында да түзіледі. Қарсы ион радиусы ұлғайған сайын ион зарядының тығыздығының төмендеуіне байланысты оның гидратациясы әлсірейді.

Осылайша, Na-КМЦ-ден BNC-ге өткенде пленкалардың ісінуінің төмендеуін Na+ иондарынан аз гидратталған Ag+ иондарының мөлшерінің жоғарылауымен түсіндіруге болады.

Екінші жағынан, бионанокомпозитті құрылымдайтын монтмориллониттің коллоидты бөлшектері де оның ісінуін азайтады деп болжауға болады. Сондықтан құрамында Ag-MMT коллоидты бөлшектері бар бионанокомпозиттердің байқалған ісінуінің төмендеуін осы екі әсердің суперпозициясы ретінде қарастыруға болады.

BNC тәжірибеде, атап айтқанда, тамақ өнімдерін орау материалы ретінде, биоқолғаптар ретінде және т.б. пайдаланылған кезде, олардың механикалық беріктігінің маңызға зор. Осыған байланысты BNC құрамының олардың соққыға беріктігіне әсері зерттелді (1-кесте).

**1-кесте- Бионанокомпозиттердің соққыға беріктігі**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № | Бионанокомпозит | Соққыға беріктігі, Н∙м |
| 1 | BNC-1 | 2750 |
| 2 | BNC-2 | 2870 |
| 3 | BNC-3 | 2950 |
| 4 | BNC-4 | 3030 |

Алынған нәтижелерді талдау, қарастырылып отырған BNC пленкаларының механикалық беріктігі олардағы Ag-NPs мөлшерінің жоғарылауымен жоғарылау тенденциясын көрсетеді. Бұл нәтижелерді жоғарыда аталған BNC торларының тығыздығымен түсіндіруге болады.

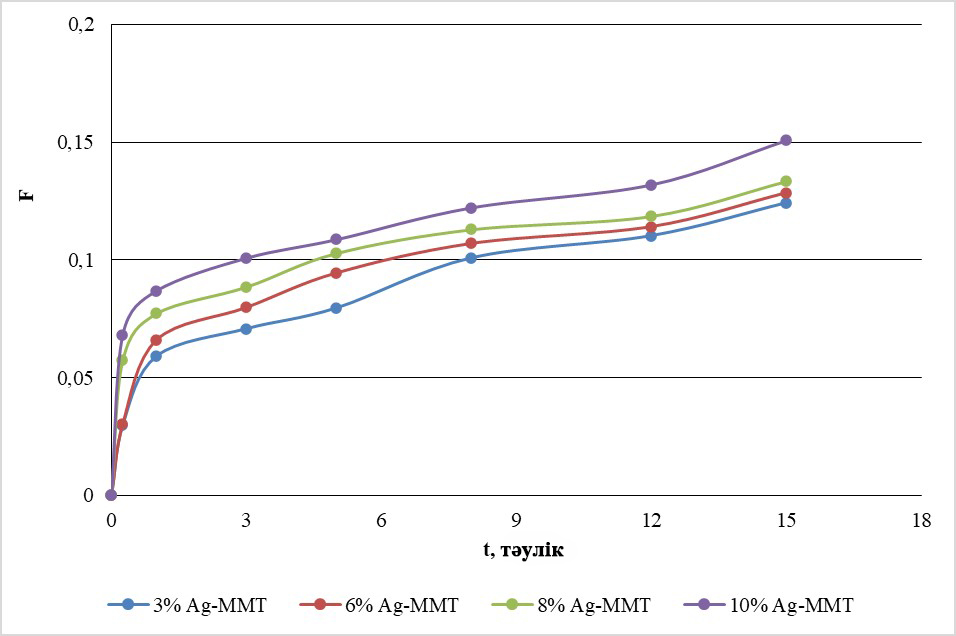
Биананокомпозиттерді қолданудың дәстүрлі бағыттарының бірі, олардың ұзақ уақыт бойы шығарылуын қамтамасыз ету үшін, құрамына бактерицидтік препараттарды иммобилизациялау болып табылады.

Коллоидты химиялық көзқарас тұрғысынан бионанокомпозиттер полимердің үздіксіз дисперсиялық ортасынан және дисперсті фазадан – толтырғыштың коллоидты бөлшектерінен – бұл жағдайда Ag-MMT бөлшектерінен тұратын толтырылған полимерлі материалдардың бір түрі болып табылады. Мұндай жүйелердің реологиялық, оның ішінде механикалық қасиеттері, полимердің адсорбциялық қабаты арқылы толтырғыш бөлшектерінің бір-бірімен коагуляциялық құрылымының түзілуімен анықталады. Бұл процесс макромолекула сегменттерінің Гиббс бос энергиясы артық толтырғыш бөлшектердің бетімен әрекеттесуі нәтижесінде полимердің адсорбциялық қабатының күшеюімен жүреді. Бұл ұстаным академик П.А. Ребиндер мен оның әріптестері белгілеген құрылымсыз полимер ерітіндісінде толтырғыш бөлшектердің - белсенді титан диоксиді мен бентонит сазының үздіксіз құрылымдық торын қалыптастыруда расталды.

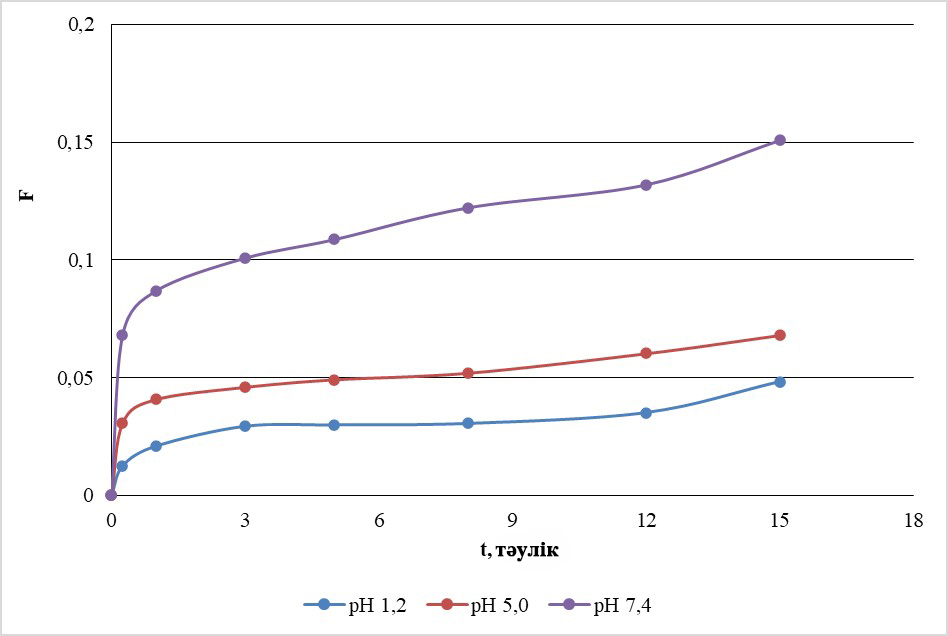
Толтырылған полимерлердің механикалық қасиеттерінің олардағы толтырғыштың құрамына өте тәуелділігімен сипатталады. Бұл толтырғыш концентрациясының жоғарылауымен толтырғыш бөлшектердің бетіндегі макромолекулалардың адсорбциялық қабаттарының үлесінің өзгеруіне байланысты [21]. Толтырғыштың дисперсия дәрежесінің жоғарылауымен толтырылған полимерде кеңістіктік коагуляциялық құрылым пайда болатын толтырғыштың минималды концентрациясы төмендейді.

Жоғарыда атап өтілгендей, бионанокомпозиттерде иммобилизацияланған күміс иондарының бөліну кинетикасы негізінен осы бөлшектердің суды сіңіруімен анықталады. Осыған байланысты, бұл жұмыста бионанокомпозиттерден Ag+ иондарының бөлінуі зерттелді. 2-3-суреттерден Ag+ иондарының бөлінуі жылдам емес, кинетикалық процесс екені анық көрінеді. 15 тәулік бойы әртүрлі рН мәндерінде, сондай-ақ, BNC құрамындағы Ag-MMT мөлшеріне байланысты бионанокомпозиттерден белсенді заттың бөліну дәрежесі біртіндеп өсті. Он бес тәулікте бұл процесс әлі біткен жоқ. Ортаның рН жоғарылаған сайын Ag+ иондарының бөлінуі артады (3-сурет).

2-суретте BNC-дан Ag⁺ иондарының бөліну кинетикасы көрсетілген. Ag-NPs мөлшерінің жоғарылауымен, BNC ісінуінің төмендеуіне қарамастан, процестің кинетикасы артатынын атап өтуге болады. Мұны қарастыратын BNC құрылымында Ag⁺ иондарының диффузиясы үшін жеткілікті мәні бар торлардың түзілуімен түсіндіруге болады.



**2-сурет- BNC-тен Ag+ иондарының судағы бөліну кинетикасы, t=20ºС**



**3-сурет - Әртүрлі рН мәндеріндегі BNC-ден Ag+ иондарының физикалық ерітіндідегі бөліну кинетикасы, t=20ºС**

Осыған ұқсас нәтижелер [22] жұмысында бионанокомпозиттердің су сіңіруін және олардан Ag+ иондарының бөліну кинетикасын зерттеу кезінде алынған. Композиттегі Ag-MMT мөлшері неғұрлым жоғары болса, соғұрлым Ag+ иондары тезірек бөлінеді. Келтірілген жұмыста Ag+ иондары BNC-ден бөлінген кезде оң зарядталған полимерлі матрицада диффузияланатынын ескерген жөн. Біздің қарастырып отырған альгин қышқылының натрий тұзына және карбоксиметилцеллюлозаның натрий тұзына негізделген BNC-ден Ag+ иондары теріс зарядталған полимерлі ортада диффузияланады. Бұл жағдайда ион алмасу процесінің өтуін жоққа шығаруға болмайды. Демек, осы жұмыста зерттелген BNC-дан Ag+ иондарының бөліну кинетикасы аталған [22] процесстен ерекшеленуі керек.

**Қорытынды.** Микробқа қарсы, биоцидтік препараттар мен коллоидты күміс негізіндегі өнімдердің ассортиментін кеңейту үшін коллоидты күміс бөлшектері қабатталған монтмориллонит силикаты құрылымында иммобилизацияланды.

Альгин қышқылының натрий тұзы, карбоксиметилцеллюлозаның натрий тұзы, күміс нанобөлшектері Ag-NPs, кальций хлориді, глицерин және натрий монтмориллониті Na-MMT қоспалары негізінде жаңа бионанокомпозиттердің пленкалары алынды. Құрамында Ag-NPs жоғарылаған сайын пленкалардың механикалық беріктігі артып, судағы ісінуі, керісінше, төмендейтіні анықталды. Бұл бионанокомпозиттердің полимерлік торларының тығыздалуына байланысты болуы мүмкін. Бионанокомпозиттерден Ag⁺ иондарының бөліну кинетикасы негізінен оның осы BNC құрамындағы мөлшерімен, Ag-NPs мөлшерінің жоғарылауымен, сондай-ақ, қоршаған ортаның рН мәнінің жоғарылауымен анықталады. Бұл Ag⁺ иондарының диффузиясы үшін бионанокомпозиттерде өлшемдері жеткілікті болатын полимерлік торлардың пайда болуын көрсетеді.

Осылайша, белсенді заттардың, яғни күміс иондарының, реттеуге келетін және ұзақ бөлініп шығарылатын бионанокомпозиттерді синтездеуге болады.

Алынған нәтижелер дәрілік, биоцидтік, бактерицидтік препараттардың, биологиялық ыдырайтын, биоүйлесімді, биополимерлі матрицаларын және тамақ өнімдеріне, көкөністер мен жемістерге арналған қаптамаларды жобалау үшін пайдалы болуы мүмкін.

***Қаржыландыру.*** Бұл зерттеуді Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті (Грант № AP19677207) қаржыландырды.

**Әдебиеттер**

1. Pessanha N.F.N., Coelho G.L.V. Study on the production of silver/modified clay nanocomposites // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2013. – Vol. 1547, – P. 167–172. DOI:[10.1557/opl.2013.565](http://dx.doi.org/10.1557/opl.2013.565)
2. K.I. Baterseh. Anomaly and correlation of killing in the therapeutic properties of silver (I) chelation with glutamic and tartaric acids // Journal of Antimicrobial Chemotherapy – 2004 – Vol. 54 – P. 546–548. DOI: 10.1093/jac/dkh349
3. Ю. А. Крутяков, А.А.Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В.Лисичкин. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы.// Успехи химии. – 2008. – T. 77, №3. – С.242-269. [DOI:10.1070/RC2008v077n03ABEH003751](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751)
4. Balachandran Y.L. et al. Differently Environment Stable Bio-Silver Nanoparticles: Study on Their Optical Enhancing and Antibacterial Properties // PLoS One. – 2013. – Vol. 8, № 10. – P. 1–14. DOI:10.1371/journal.pone.0077043
5. О.Я. Урюпина, Е. К. Уродкова, Е. С. Жаворонок, В. В. Высоцкий, И. Н. Сенчихин. Синтез монодисперсных наночастиц серебра в растворах хитозана // Коллоидный журнал. – 2019. – T. 81, № 2. – С. 263-267. DOI: 10.1134/S0023291219020174
6. D.W. Hatchett, H.S. White. Electrochemistry of Sulfur Adlayers on the Low-Index Faces of Silver. // The Journal of Physical Chemistry. – 1996 – Vol. 1006, №28. – P. 9854–9859.
7. Wang, B., Liu, X., Ji, Y., Ren, K., & Ji, J. (2012). Fast and long-acting antibacterial properties of chitosan-Ag/polyvinylpyrrolidone nanocomposite films. // Carbohydrate Polymers. – 2012.– Vol. 90. – P. 8–15. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.03.080
8. Sotiriou, G. A., Meyer, A., Knijnenburg, J. T. N., Panke, S., & Pratsinis, S. E. Quantifying the origin of released Ag+ ions from nanosilver // Langmuir. – 2012. – Vol. 23. – P. 15929–15936. DOI: 10.1021/la303370d
9. Ю.Л. Буркова, И.А. Беленёва, Ю.А. Щипунов. Бактерицидные пленки альгината натрия с наноразмерными частицами серебра // Коллоидный журнал. – 2015. – Т. 77, №6. – С. 714-722.
10. de Azeredo, H. M. C. Antimicrobial nanostructures in food packaging. // Trends in Food Science & Technology. – 2013 – Vol. 30. – P. 56–69. DOI: 10.1016/j.tifs.2012.11.006
11. Kamyar Shameli, Mansor Bin Ahmad, Wan Md Zin Wan Yunus, Abdolhossein Rustaiyan, Nor Azowa Ibrahim, Mohsen Zargar, Yadollah Abdollahi. Green synthesis of silver/montmorillonite/chitosan bionanocomposites using the UV irradiation method and evaluation of antibacterial activity // International Journal of Nanomedicine – 2010 – Vol.5. – P. 875–887. DOI: 10.2147/IJN.S13632
12. Shameli K. et al. Synthesis and characterization of silver/montmorillonite/chitosan bionanocomposites by chemical reduction method and their antibacterial activity. // Int. J. Nanomedicine. – 2011. – Vol. 6. – P. 271–284. DOI:[10.2147/IJN.S16043](http://dx.doi.org/10.2147/IJN.S16043)
13. Mishra R.K. et al. Antimicrobial and in vitro wound healing properties of novel clay based bionanocomposite films // J. Mater. Sci. Mater. Med. – 2014. – Vol. 25, № 8. – P. 1925–1939. DOI:[10.1007/s10856-014-5228-y](http://dx.doi.org/10.1007/s10856-014-5228-y)
14. Alcântara A.C.S. et al. Effective intercalation of zein into Na-montmorillonite: Role of the protein components and use of the developed biointerfaces // Beilstein J. Nanotechnol. – 2016. – Vol. 7, № 1. – P. 1772–1782. DOI:10.3762/bjnano.7.170
15. Makwana D. et al. Characterization of Agar-CMC/Ag-MMT nanocomposite and evaluation of antibacterial and mechanical properties for packaging applications // Arab. J. Chem. – 2020. – Vol. 13, № 1. – P. 3092–3099. DOI: 10.1016/j.arabjc.2018.08.017
16. Quang Lich Nguyen, Dai Vuong Le, Anh N. Phan, and Van Duy Nguyen. Synthesis of Biodegradable and Antimicrobial Nanocomposite Films Reinforced for Coffee and Agri-Food Product Preservation // ACS Omega – 2023 – Vol. 8, №45. – P. 42177-42185. DOI: 10.1021/acsomega.3c04017
17. Seok-In Hong, Long-Feng Wang, Jong-Whan Rhim. Preparation and characterization of nanoclays-incorporated polyethylene/thermoplastic starch composite films with antimicrobial activity // Food Packaging and Shelf Life – 2022 – Vol. 31 – P. 100784. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100784
18. Ekta B. Jadhav, Mahipal Singh Sankhla, Rouf Ahmad Bhat, D.S. Bhagat. Microplastics from food packaging: An overview of human consumption, health threats, and alternative solutions // Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management – 2021 – Vol. 16 – P. 100608. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100608
19. Yang K, Shen L, Zhang L, Sun W, Zou Y, Ren Y, Zeng R. Antibacterial Activity and Biocompatibility of Ag-Montmorillonite/Chitosan Colloidal Dressing in a Skin Infection Rat Model: An In Vitro and In Vivo Study // J Funct Biomater – 2023 – Vol. 14, №9 . – P. 470. doi: 10.3390/jfb14090470.
20. Alba M.D. et al. Bionanocomposites based on chitosan intercalation in designed swelling high- charged micas // Sci. Rep. – 2019. – Vol. 9, № 1. – P. 1–9. DOI:10.1038/s41598-019-46495-z
21. Плотникова Л.В., Успенская М.В. Игнатьева Ю.А. Модификация обогащенного бентонита ионами серебра // Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции № 1. – г. Тюмень, 2016. – С. 48-51.
22. Lavorgna M. et al. MMT-supported Ag nanoparticles for chitosan nanocomposites: Structural properties and antibacterial activity // Carbohydr. Polym. Elsevier Ltd. – 2014. – Vol. 102, № 1. – P. 385–392.  DOI: [10.1016/j.carbpol.2013.11.026](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.026)

**References**

1. Pessanha N.F.N., Coelho G.L.V. Study on the production of silver/modified clay nanocomposites // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2013. – Vol. 1547, – P. 167–172. DOI:10.1557/opl.2013.565
2. K.I. Baterseh. Anomaly and correlation of killing in the therapeutic properties of silver (I) chelation with glutamic and tartaric acids // Journal of Antimicrobial Chemotherapy – 2004 – Vol. 54 – P. 546–548. DOI: 10.1093/jac/dkh349
3. Yu. A. Krutyakov, A.A.Kudrinskii, A.Yu. Olenin, G.V.Lisichkin. Sintez i svoistva nanochastits serebra: dostizheniya i perspektivy.// Uspekhi khimii. – 2008. – T. 77, №3. – S.242-269. [DOI:10.1070/RC2008v077n03ABEH003751](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751) [in Russian]
4. Balachandran Y.L. et al. Differently Environment Stable Bio-Silver Nanoparticles: Study on Their Optical Enhancing and Antibacterial Properties // PLoS One. – 2013. – Vol. 8, № 10. – P. 1–14. DOI:10.1371/journal.pone.0077043
5. O.Ya. Uryupina, E. K. Urodkova, E. S. Zhavoronok, V. V. Vysotskii, I. N. Senchikhin. Sintez monodispersnykh nanochastits serebra v rastvorakh khitozana // Kolloidnyi zhurnal. – 2019. – T. 81, № 2. – S. 263-267. DOI: 10.1134/S0023291219020174 [in Russian]
6. D.W. Hatchett, H.S. White. Electrochemistry of Sulfur Adlayers on the Low-Index Faces of Silver. // The Journal of Physical Chemistry. – 1996 – Vol. 1006, №28. – P. 9854–9859.
7. Wang, B., Liu, X., Ji, Y., Ren, K., & Ji, J. (2012). Fast and long-acting antibacterial properties of chitosan-Ag/polyvinylpyrrolidone nanocomposite films. // Carbohydrate Polymers. – 2012.– Vol. 90. – P. 8–15. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.03.080
8. Sotiriou, G. A., Meyer, A., Knijnenburg, J. T. N., Panke, S., & Pratsinis, S. E. Quantifying the origin of released Ag+ ions from nanosilver // Langmuir. – 2012. – Vol. 23. – P. 15929–15936. DOI: 10.1021/la303370d
9. Yu.L. Burkova, I.A. Beleneva, Yu.A. Shchipunov. Bakteritsidnye plenki al'ginata natriya s nanorazmernymi chastitsami serebra // Kolloidnyi zhurnal. – 2015. – T. 77, №6. – S. 714-722. [in Russian]
10. de Azeredo, H. M. C. Antimicrobial nanostructures in food packaging. // Trends in Food Science & Technology. – 2013 – Vol. 30. – P. 56–69. DOI: 10.1016/j.tifs.2012.11.006
11. Kamyar Shameli, Mansor Bin Ahmad, Wan Md Zin Wan Yunus, Abdolhossein Rustaiyan, Nor Azowa Ibrahim, Mohsen Zargar, Yadollah Abdollahi. Green synthesis of silver/montmorillonite/chitosan bionanocomposites using the UV irradiation method and evaluation of antibacterial activity // International Journal of Nanomedicine – 2010 – Vol.5. – P. 875–887. DOI: 10.2147/IJN.S13632
12. Shameli K. et al. Synthesis and characterization of silver/montmorillonite/chitosan bionanocomposites by chemical reduction method and their antibacterial activity. // Int. J. Nanomedicine. – 2011. – Vol. 6. – P. 271–284. DOI:10.2147/IJN.S16043
13. Mishra R.K. et al. Antimicrobial and in vitro wound healing properties of novel clay based bionanocomposite films // J. Mater. Sci. Mater. Med. – 2014. – Vol. 25, № 8. – P. 1925–1939. DOI:10.1007/s10856-014-5228-y
14. Alcântara A.C.S. et al. Effective intercalation of zein into Na-montmorillonite: Role of the protein components and use of the developed biointerfaces // Beilstein J. Nanotechnol. – 2016. – Vol. 7, № 1. – P. 1772–1782. DOI:10.3762/bjnano.7.170
15. Makwana D. et al. Characterization of Agar-CMC/Ag-MMT nanocomposite and evaluation of antibacterial and mechanical properties for packaging applications // Arab. J. Chem. – 2020. – Vol. 13, № 1. – P. 3092–3099. DOI: 10.1016/j.arabjc.2018.08.017
16. Quang Lich Nguyen, Dai Vuong Le, Anh N. Phan, and Van Duy Nguyen. Synthesis of Biodegradable and Antimicrobial Nanocomposite Films Reinforced for Coffee and Agri-Food Product Preservation // ACS Omega – 2023 – Vol. 8, №45. – P. 42177-42185. DOI: 10.1021/acsomega.3c04017
17. Seok-In Hong, Long-Feng Wang, Jong-Whan Rhim. Preparation and characterization of nanoclays-incorporated polyethylene/thermoplastic starch composite films with antimicrobial activity // Food Packaging and Shelf Life – 2022 – Vol. 31 – P. 100784. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100784
18. Ekta B. Jadhav, Mahipal Singh Sankhla, Rouf Ahmad Bhat, D.S. Bhagat. Microplastics from food packaging: An overview of human consumption, health threats, and alternative solutions // Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management – 2021 – Vol. 16 – P. 100608. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100608
19. Yang K, Shen L, Zhang L, Sun W, Zou Y, Ren Y, Zeng R. Antibacterial Activity and Biocompatibility of Ag-Montmorillonite/Chitosan Colloidal Dressing in a Skin Infection Rat Model: An In Vitro and In Vivo Study // J Funct Biomater – 2023 – Vol. 14, №9 . – P. 470. doi: 10.3390/jfb14090470.
20. Alba M.D. et al. Bionanocomposites based on chitosan intercalation in designed swelling high- charged micas // Sci. Rep. – 2019. – Vol. 9(1). – P. 1–9. DOI:10.1038/s41598-019-46495-z
21. Plotnikova L.V., Uspenskaya M.V. Ignat'eva Yu.A. Modifikatsiya obogashchennogo bentonita ionami serebra // Sbornik nauchnykh trudov po itogam mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii № 1. – g. Tyumen', 2016. – S. 48-51. [in Russian]
22. Lavorgna M. et al. MMT-supported Ag nanoparticles for chitosan nanocomposites: Structural properties and antibacterial activity // Carbohydr. Polym. Elsevier Ltd. – 2014. – Vol. 102, № 1. – P. 385–392. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.11.026

***Авторлар туралы мәліметтер***

Жақып Б.М.- докторант, әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы,Қазақстан, e-mail: [zhakyp.botagoz@mail.ru](mailto:zhakyp.botagoz@mail.ru);

Мусабеков Қ.Б. - профессор, химия ғылымдарының докторы, әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан e-mail: [kuanyshbek.musabekov@kaznu.kz](mailto:kuanyshbek.musabekov@kaznu.kz);

Нурмаханова А.Е.- магистрант, әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан, e-mail: [nurainura01@gmail.com](mailto:zhakyp.botagoz@mail.ru)

***Information about the authors***

Zhakyp B.M. – PhD Student, al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [zhakyp.botagoz@mail.ru](mailto:zhakyp.botagoz@mail.ru);

Мusabekov K.B. - Doctor of chemical Sciences, Professor, al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [kuanyshbek.musabekov@kaznu.kz](mailto:kuanyshbek.musabekov@kaznu.kz);

Nurmakhanova A.E. – master's student, al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [nurainura01@gmail.com](mailto:zhakyp.botagoz@mail.ru)

МРНТИ 61.61.29

**ЭПОКСИДТІ КОМПОЗИТТЕРДІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ФУНКЦИОНАЛДЫРЫЛҒАН НАНОТОЛТЫРҒЫШТАРДЫҢ ӘСЕРІ**

**1Л.К. Тастанова🖂, 1А.З. Бекешев, 2А.С. Мостовой, 3А.К. Жұмабекова, 1Г.Д.Серікбаева**

1 Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе қ., Қазақстан,

2 Ю.Гагарин атындағы Саратов мемлекеттік техникалық университеті, Саратов қ., Ресей,

3 Қ.Құлажанов атындағы Қазақ технология және бизнес университеті, Астана қ. Қазақстан

**🖂**Корреспондент-автор: [lyazzatt@mail.ru](mailto:lyazzatt@mail.ru)

Бұл жұмыста өңделмеген және аминсірке қышқылымен функционалдырылған наноалмаздар (НА) мен алюминий нитриді (AlN) нанотолтырғыштарының эпоксидті композиттердің құрылымының қалыптасуына және сипаттамаларына әсері зерттелді. Сканерлеуші электронды микроскопиялық (СЭМ) талдау осы нанотолтырғыштардың морфологиясы мен агломерацияға күшті бейімділігін, яғни олардың дисперстілігін және полимер матрицасымен өзара әрекеттесуін жақсарту үшін түрлендіру қажеттілігін анықтады. НА және AlN аминсірке қышқылымен функционализациялау гельдену және қатаю процестерін айтарлықтай жылдамдатады, бұл термометриялық сонымен қатар дифференциалдық сканерлеу калориметриясымен өлшенген нәтижелері көрсетті. Аталған зерттеулер композиттердің қатаю температурасы және уақытымен қатар оның термиялық эффектісінің жоғарылауын көрсетті. Механикалық сынақтар аминсірке қышқылымен өңделген НА немесе AlN нанобөлшектерімен модификацияланған эпоксидті композиттер өңделмеген нанотолтырғыштар қосылған композиттермен салыстырғанда беріктік, серпімділік модулі және қаттылық бойынша айтарлықтай жақсартуларды көрсететінін анықтады. Сонымен қатар, зерттеулер аминсірке қышқылымен өңделмеген және модификацияланған НА және AlN нанобөлшектерінің қосылуы эпоксидті нанокомпозиттердің ыстыққа төзімділігі мен термиялық тұрақтылығын айтарлықтай жақсартатынын көрсетті. Алынған нәтижелер эпоксидті нанокомпозиттердің физикалық-механикалық қасиеттерін оңтайландыру үшін аминсірке қышқылымен өңдеудің тиімділігін көрсетті, бұл заманауи материалдарды дамыту үшін перспективалы жолдарды ашады.

**Түйін сөздер:** эпоксидті композит, нанотолтырғыш, модификациялау, наноалмаздар, алюминий нитриді, аминсірке қышқылы.

**THE EFFECT OF FUNCTIONALIZED NANOFILLERS ON THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES**

**1L. Tastanova🖂, 1A. Bekeshev, 2A.Mostovoy, 3A. Zhumabekova, 1G. Serikbayeva**

1K. Zhubanov Aktobe Regional University, Aktobe, Kazakhstan,

2Yu. Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia,

3 Kazakh University of Technology and Business, Astana, Kazakhstan,

е-mail: [lyazzatt@mail.ru](mailto:lyazzatt@mail.ru)

The study explores the impact of incorporating pristine and aminoacetic acid-functionalized nanofillers, specifically nanodiamonds (ND) and aluminum nitride (AlN), on the structure formation and performance of epoxy polymers. Scanning electron microscopy (SEM) analysis reveals the morphology and pronounced agglomeration tendencies of these nanofillers, underscoring the need for functionalization to improve their dispersion and interaction with the polymer matrix. The functionalization of ND and AlN with aminoacetic acid significantly accelerates the gelation and curing processes, as evidenced by thermometric and differential scanning calorimetry (DSC) studies, which show a reduction in curing times and temperatures along with enhanced thermal effects. Mechanical testing demonstrates that epoxy composites containing aminoacetic acid-treated ND and AlN exhibit marked improvements in strength, modulus, and impact resistance compared to those with pristine nanofillers. Moreover, the results show that the incorporation of ND and AlN nanoparticles, whether pristine or aminoacetic acid-modified, notably increases the heat resistance and thermal stability of epoxy nanocomposites, with higher aminoacetic acid concentrations correlating with even greater improvements in these properties. These findings highlight the effectiveness of aminoacetic acid treatment in optimizing the physical and mechanical properties of epoxy nanocomposites, offering promising avenues for advanced material development.

**Key words:** epoxy composite, nanofiller, modification; nanodiamonds, aluminum nitride, aminoacetic acid.

**ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ НАНОНАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ**

**1Л. Тастанова🖂, 1А. Бекешев, 2А. Мостовой, 3А.К. Жумабекова, 1Г.Д. Серикбаева**

1 Актюбинский региональный университет им. К.Жубанова, г.Актобе, Казахстан,

2 Саратовский государственный технический университет им. Ю.Гагарина, г.Саратов, Россия,

3 Казахский университет технологии и бизнеса им. К.Кулажанова, г.Астана, Казахстан,

е-mail: [lyazzatt@mail.ru](mailto:lyazzatt@mail.ru)

В работе изучено влияние включения необработанных и функционализированных аминоуксусной кислотой нанонаполнителей - наноалмазов (НА) и нитрида алюминия (AlN), на формирование структуры и характеристики эпоксидных композитов. Анализ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выявил морфологию этих нанонаполнителей и выраженную склонность их к агломерации, что подчеркивает необходимость функционализации для улучшения их дисперсности и взаимодействия с полимерной матрицей. Функционализация НА и AlN аминоуксусной кислотой значительно ускоряет процессы гелеобразования и отверждения, о чем свидетельствуют термометрические исследования и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), которые показывают сокращение времени и температуры отверждения наряду с усилением теплового эффекта. Механические испытания показали, что эпоксидные композиты, содержащие НА и AlN, обработанные аминоуксусной кислотой, демонстрируют заметное улучшение прочности, модуля упругости и ударной вязкости по сравнению с композитами с нетронутыми нанонаполнителями. Кроме того, выявлено, что включение наночастиц НА и AlN, как чистых, так и модифицированных аминоуксусной кислотой, значительно повышает теплостойкость и термостабильность эпоксидных нанокомпозитов, причем более высокие концентрации аминоуксусной кислоты приводят к большему улучшению этих свойств. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности обработки аминоуксусной кислотой для оптимизации физико-механических свойств эпоксидных нанокомпозитов, что открывает перспективные пути для разработки современных материалов.

**Ключевые слова:** эпоксидный композит; нанонаполнитель; модификация; наноалмазы; нитрид алюминия, аминоуксусная кислота.

**Кіріспе.** Эпоксидті шайыр негізіндегі композиттер әртүрлі өнеркәсіптік қолданбаларда жоғары бағаланады, себебі олардың қасиеттерінің ерекше үйлесімі, соның ішінде жоғары диэлектрлік сипаттамалары, механикалық беріктігінің жоғарылауы, суға төзімділігі, агрессивті ортаға төзімділігінің жоғары болуы, минималды тор түзілу кезіндегі шөгуі және әртүрлі материалдарға күшті адгезиясы байқалады. Бұл атрибуттар эпоксидті композиттерге минералды байланыстырғыштар мен полиэфир, фуран және мочевина негізіндегі материалдар сияқты басқа синтетикалық шайырлардан тұратын дәстүрлі композициялардан асып түсуге мүмкіндік береді [1,2]. Бұл композиттерді белгілі бір өнімділік талаптарына бейімдеу үшін көбінесе пластификаторлар мен толтырғыштар қосылады. Пластификаторлар полимерлі материалдарға серпімділік береді және олардың шыныға өту температурасын өзгертеді, ал толтырғыштар композиттердің механикалық және физика-химиялық қасиеттерін арттырады.

Әртүрлі модификациялаушы қоспалар мен толтырғыштары қосу полимерлі композиттік материалдардың және олардан алынатын өнімдердің функционалдық сипаттамаларын жақсартудың кеңінен таралған стратегиясы болып табылады [3-5]. Маңызды зерттеу жұмыстары полимерлі матрицаны әртүрлі минералды толтырғыштармен өзгерту арқылы жаңа эпоксидті композиттерді жасауға бағытталған [6-9]. Жиі қолданылатын минералды ұсақ дисперсті толтырғыштарға тальк, базальт және хромит жатады. Дегенмен, минералды толтырғыштар мен полимерлі матрицалар арасындағы адгезияның төмендігіне, сондай-ақ минералды материалдардың агломерацияға бейімділігіне байланысты қасиеттердің күтілетін жақсаруы жиі күткендей болмайды.

Эпоксидті матрицаға спецификалық қасиеттері бар нанотолтырғыштарды енгізу арқылы полимерлі композициялардың наноқұрылымдық сипаттамаларын бақылау арқылы бейімделген қасиеттері бар композиттерді құру әлеуеті функционалды полимерлі материалдардың ассортиментін кеңейтудің перспективалы жолы болып табылады [10-12]. Бұл тәсіл эпоксидті шайырлардың сынғыштығы сияқты мәселелерді шешуге мүмкіндік береді, осылайша берік және бейімделгіш композиттік материалдарды жасауға мүмкіндік береді. Осы саладағы жүргізіліп жатқан зерттеулер полимерлі композиттердің жаңа мүмкіндіктерін ашу үшін, әсіресе өнеркәсіптік талаптарға сәйкес болуы өте маңызды.

Полимерлі нанокомпозиттердің қасиеттерін едәуір арттырудың негізгі міндеті полимер матрицасында нанобөлшектердің толық дисперсиясына қол жеткізу болып табылады. Өтпелі немесе трансшекаралық қабат деп аталатын үлкен фазааралық аймақтың пайда болуы нанобөлшектердің біркелкі таралуын қиындатады, бұл агрегацияға әкеледі. Бұл композиттік материалдың біркелкі емес қасиеттеріне және өнімділігінің төмендеуіне әкелуі мүмкін. Сондықтан нанобөлшектердің біртекті дисперсиясына қол жеткізу нанокомпозиттік материалдардың артықшылықтарын толық жүзеге асыру үшін өте маңызды.

Осы мәселені шеше отырып, нанокомпозиттердегі қазіргі зерттеулердің көпшілігі біркелкі таралуға қол жеткізу және агрегацияның алдын алу үшін нанобөлшектерді өңдеу мен таратудың тиімді стратегияларын әзірлеуге бағытталған [3-5]. Бұл стратегиялар көбінесе матрица мен нанобөлшектердің өзара әрекеттесуін жақсартуға бағытталған озық әдістерді қамтиды, осылайша нанокомпозиттің жалпы қасиеттерін жақсартады.

Нанобөлшектердің агрегациясын азайту және адгезиялық қасиеттерін жақсарту үшін наноматериалдарды функционализациялау және композиттерді физикалық түрлендірудің тиімді әдістерін жасау өте маңызды. Толтырғыш бетін толтырғыш пен полимер матрицасы арасындағы химиялық әрекеттесулерді жеңілдететін қосылыстармен функционализациялау толтырғыштың полидисперстілігін төмендетіп, эпоксидті композиттердің физикалық-механикалық қасиеттерін жақсарта алады [13,14]. Аминсірке қышқылы олигомердің эпоксидті топтарымен және нанотолтырғыштармен әрекеттесетін карбон топтарымен әрекеттесетін амин топтарының арқасында тиімді функционализациялаушы агент болып шықты.

Полимер матрицасындағы нанотолтырғыштардың тиімді дисперсиясын қамтамасыз ету полимер байланыстырғыштың едәуір бөлігінің шекаралық қабатқа, тіпті толтырғыштың төмен концентрациясында (1%-дан аз) өтуін жеңілдетуі мүмкін. Мысалы, эпоксидті матрицаға тек 1% аммиак-су функционалды графен оксидін қосу композиттің созылу беріктігін де, иілу беріктігін де екі есе арттыратыны көрсетілген. Сонымен қатар, композиттің созылу модулі толтырылмаған эпоксидті полимермен салыстырғанда 1,5 есе өсті, бұл нанотолтырғыштың механикалық сипаттамасына айтарлықтай әсерін көрсетеді [15].

Тағы бір зерттеуде зерттеушілер полимерлі матрицаны полиэфирамин және алюминий нитридімен (AlN) жұмыс істейтін графеннің кванттық нүктелерімен өзгерту арқылы композиттің жылу өткізгіштігін арттырды. Осы функционалды наноматериалдардың 20% - н қосу жылу өткізгіштіктің бастапқы өзгертілмеген матрицадан 6,89 есе жоғары мәніне әкелді [16]. Бұл нанотолтырғыштардың механикалық қасиеттерін жақсарту үшін ғана емес, сонымен қатар жылулық сипаттамаларын арттыру үшін де әлеуетін көрсетеді, бұл материалдарды жылуды тиімді таратуды қажет ететін қолданбалар үшін қолайлырақ етеді.

Осыған ұқсас жетістіктерге басқа зерттеулерде де қол жеткізілді, мысалы, AlN және BN гибридті толтырғыштарын пайдалану, ол эпоксидті жабынның жылу өткізгіштігін 46 есе арттырды, сонымен бірге 22,56 ppm/°c төмен термиялық кеңею коэффициентін сақтайды [17].

Сонымен қатар, наноалмаздар (НА) жоғары беріктігі, жоғары жылу өткізгіштігі, тамаша оптикалық қасиеттері және биоүйлесімділігі арқасында матрицаны өзгертетін құнды компонент ретінде пайда болды. Зерттеулер көрсеткендей, НА функционализациясы композиттік материалдардың жылу өткізгіштігін де, сынуға төзімділігін де айтарлықтай жақсарта алады, бұл механикалық сипаттамаларын жақсартуда жақсы дисперсті наноқұрылымдардың тиімділігін көрсетеді [18, 19-20].

Осы жетістіктерге қарамастан, толтырғыштың төменірек концентрациясында және жергілікті өндірістің үнемді материалдарын пайдалана отырып, қажетті қасиеттерді жақсарту мәселелері әлі де қалып отыр. Нанотолтырғыштарды пайдалануды оңтайландыру және өнімділікті жақсартуды экономикалық және практикалық ойлармен теңестіретін өңдеу әдістерін әзірлеу үшін қосымша зерттеулер қажет. Зерттелетін тәсілдердің бірі полимер матрицасымен үйлесімділікті жақсарту және тиімді дисперсияны қамтамасыз ету үшін нанотолтырғыштарды аминсірке қышқылымен химиялық модификациялау болып табылады. Нанотолтырғыштардың нақты модификациясына назар аудара отырып және олардың полимер матрицасымен өзара әрекеттесуін түсіне отырып, бұл зерттеу алдыңғы зерттеулердің шектеулерін еңсеруге және жоғары өнімділікті үнемділікпен және өңдеудің қарапайымдылығымен үйлестіретін композиттік материалдарды әзірлеуге бағытталған.

Осы жұмыста зерттелетін зерттеу бағыттарының бірі аминсірке қышқылымен химиялық түрлендірілген нанотолтырғыштардың аз мөлшерін енгізу арқылы эпоксидті шайыр негізіндегі полимерлі матрицаның айтарлықтай нығаюына қол жеткізуді қамтиды. Нанотолтырғыштардың нақты модификациясына назар аудара отырып және олардың полимер матрицасымен өзара әрекеттесуін түсіне отырып, бұл зерттеу алдыңғы зерттеулердің шектеулерін еңсеруге және жоғары өнімділікті үнемділікпен және өңдеудің қарапайымдылығымен үйлестіретін композиттік материалдарды әзірлеуге бағытталған. Бұл тәсіл күштірек және берік қана емес, сонымен қатар қауіпсіз және экологиялық таза озық материалдарды жасауға мүмкіндік береді.

**Материалдар мен әдістер.** ЭД-20 эпоксидті шайыры chimex Limited (Санкт-Петербург, Ресей) компаниясынан алынды. Амин түріндегі қатайтқыш - chimex Limited компаниясы шығарған полиэтилен полиамині (ПЭПА). 95-99% тазалық дәрежесі бар трихлоропропилфосфат – пластификатор (ТХПФ) Xuancheng City Trooyawn Refined Chemical Industry Co Компаниясынан алынды., Ltd. (Қытай).

Бұл зерттеудегі эпоксидті композицияның құрамы эксперименттік сынақтар арқылы мұқият оңтайландырылды. Эпоксидті олигомердің пластификатор мен қатайтқышқа қатынасы салмағы бойынша 100 бөлік (м.ү.) ЭД-20, 40 м.ү. ТХПФ және 15 м.ү. ПЭПА [21,22]. Бұл нақты тұжырым композицияның механикалық беріктіктің, термиялық тұрақтылықтың және отқа төзімділіктің қажетті тепе-теңдігін көрсетуін қамтамасыз етеді.

Наноалмаздар (НА) және алюминий нитридтері (AlN) құрылымды өзгертетін бірегей әсерлерін пайдалану үшін салмағы бойынша 1%-ға дейін аз мөлшерде қосылды.

Нанотолтырғыштар мен эпоксидті матрица арасындағы өзара әрекеттесуді одан әрі күшейту үшін толтырғыш нанобөлшектерінің беті аминсірке қышқылының (АСҚ) көмегімен функционалдандырылды (VitaReactiv LLC, Дзержинск, Ресей). Наноалмаздар мен алюминий нитридінің беті аминсірке қышқылымен өңделген. Осы мақсатта ультрадыбыстық гомогенизатордың көмегімен 50 мл Н2О-аминсірке қышқылының ерітіндісінде 15 минут ішінде 0,25 г тиісті толтырғыш дисперсті болды; аминсірке қышқылының концентрациясы 2,5%, 5,0%, 7,5% және 10,0% құрады. Содан кейін суспензияны 12 сағат бойы 100 айн/мин жылдамдықпен тұрақты төмен жылдамдықта араластыра отырып 80℃ температурада рефлюкске ұшырады. Нанотолтырғыш бөлшектерінің айналасындағы артық аминсірке қышқылын кетіру үшін суспензия центрифугадан өткізіліп, тазартылған сумен екі рет жуылды. Содан кейін алынған өнім 80 ℃ температурада 5 сағат кептірілді.

Таралу біркелкілігін арттыру және НА және AlN бөлшектерінің агрегациясын болдырмау, сондай-ақ олардың беті мен байланыстырғышын белсендіру үшін композицияны ультрадыбыстық өңдеу қолданылды. Ультрадыбыстық өңдеу параметрлері: жиілігі-22±2 кГц, қуаты - 400 Вт, ұзақтығы - 60 мин. Қоспа вакуумда 25 ± 5 °C температурада 30 минут ішінде газсыздандырылды.

НА және AlN бөлшектерінің морфологиясы Tescan Vega 3 SBH сканерлеуші электронды микроскоптың көмегімен зерттелді (Брно, Чехия).

Созылу және иілу беріктігін анықтау үшін Time Group Inc компаниясы шығарған WDW-5Е сынақ машинасы пайдаланылды (Пекин, Қытай). Созылудың беріктік шегі және иілудің серпімділік модулін анықтау үшін үлгілер сәйкесінше 5 және 50 мм/мин жылдамдығымен сыналды. Иілу кезіндегі созылу беріктігі мен иілу кезіндегі серпімділік модулін анықтау үшін үлгілер [23] бойынша сыналды, сынақтар қалыңдығы 4 мм, ені 10 мм және жұмыс ұзындығы 80 мм блоктар түріндегі үлгілерде жүргізілді. Созылу беріктігінің шегі мен созылудың серпімділік модулін анықтау үшін үлгілер [24] сәйкес сыналды, сынақтар қалыңдығы 4 мм, ені 10 мм және жұмыс бөлігінің ұзындығы 50 мм шпатель түріндегі үлгілерде жүргізілді. Соққыға төзімділігін анықтау үшін [25] сәйкес LCT-50D сынақ стенді (Beijing United Test Co., ltd.)., Ltd., Пекин, Қытай) пайдаланылды.

Вик бойынша жылуға төзімділікті [26] әдісіне сәйкес анықтады, В50 әдісі – жүктеме 50 Н; температураның көтерілу жылдамдығы 50 ℃/сағ. Термогравиметриялық талдау Q-1500D дериватографында (Будапешт, Венгрия) жүргізілді. Салмағы 100 мг үлгілер 10℃/мин жылдамдықпен 800℃ дейін қыздырылды. Талдау ауада жүргізілді және салыстырмалы қателік 1% - дан аспады. Бұл талдауда үлгілерді қыздыру кезінде массаның өзгеруі, массаның өзгеру жылдамдығы және жылу эффектілері зерттелді.

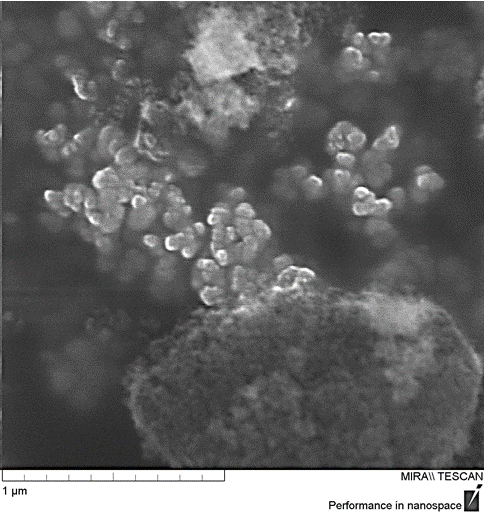
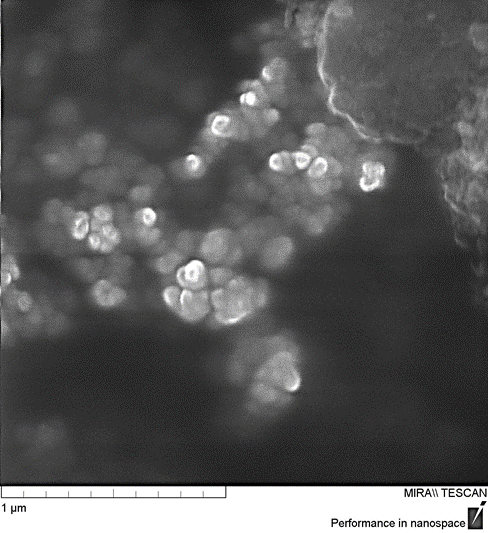
Қатайту процестерінің кинетикасын дифференциалды сканерлеуші калориметрия (ДСК) әдісімен «ДТАС-1300» құралында келесі шарттарда зерттелді: сынама массасы - 20 мг, қыздыру аралығы - 400°С дейін, қыздыру жылдамдығы - минутына 16 градус. ДСК әдісінен басқа, G = f (τ, T) тәуелділігін сызу арқылы құрылымның қалыптасу процестерін зерттеу үшін термометриялық әдіс қолданылды, мұндағы τ-процестің ұзақтығы (м); T-температура (С). Бұл талдауда объектілердің жылудан оқшаулануы қамтамасыз етілді. Бұл жылу берудің қатаю процесіне әсерін зерттеуге мүмкіндік берді.

Эпоксидті нанокомпозиттерді сынау келесі әдістерді қолдану арқылы жүргізілді:

* иілу кезіндегі иілу кернеуін және серпімділік модулін анықтау [27],
* созылу кезіндегі беріктік шегі және серпімділік модулін анықтау [24];
* соққыға төзімділікті анықтау [25];
* Вик бойынша жылуға төзімділігін анықтау [26];
* жылу өткізгіштік пен жылу кедергісін анықтау ITP-MG4 "100" құрылғысында жүргізілді [28];
* эпоксидті құрамның қатаю кинетикасын анықтау [29] сипатталған әдіс бойынша жүргізілді.

**Нәтижелер және талқылау.** Наноалмаз және алюминий нитридінің SEM кескіндері 1-суретте көрсетілген. Наноалмаз бөлшектері сфералық морфологияны көрсетеді (1а-сурет). Құрылымдық жағынан бұл бөлшектер көміртегі құрамдас бөлігі ретсіз көміртегі қабығымен қоршалған алмаз өзегінен тұратын алып молекулаларға ұқсайды. Бұл қабық одан әрі беткі көміртегі атомдарының компенсацияланбаған валенттіліктерінде локализацияланған беттік функционалды топтармен байланысты. Наноалмаздардың беткі қабатындағы полярлық топтардың көптігі олардың күрделі коллоидты-химиялық қасиеттеріне ықпал етіп, бөлшектердің едәуір агломерациясына әкеледі. Бұл агломерация 500-ден 1000 нм-ге дейінгі өлшемдегі, ал жеке бөлшектердің өзі 10-50 нм наноөлшемді диапазонда қалады. AlN бөлшектері (1b-сурет) өлшемі 500-ден 2000 нм-ге дейінгі үлкен агрегаттар түрінде пайда болады, олар өлшемдері 100-ден 300 нм-ге дейінгі қабыршақ тәрізді ұсақ бөлшектерден тұрады. Бұл ұсақ бөлшектер олардың дұрыс емес пішінді жиектерімен сипатталады.

Зерттелетін наноматериалдар бөлшектерінің өлшемдері мен құрылымын талдау агломерацияға айқын бейімділікті анықтады, бұл осы бөлшектерді қамтитын полимерлі композиттердің беріктік сипаттамаларының минималды жоғарылауына әкелуі мүмкін. Бұл нәтижелер агломерацияны азайту және полимер матрицасы/нанобөлшек шекарасында химиялық әрекеттесулерді күшейту үшін нанобөлшектерді функционализациялаудың маңыздылығын көрсетеді.

a б

**1-сурет. Наноалмаз (а) және алюминий нитридінің (б) бөлшектерінің СЭМ бейнелері. 100 000 есе үлкейтілген**

Модификациялайтын қоспалардың торлы полимерлерге әсерін бағалау кезінде қатаю процесі наноалмаздар (НА) және алюминий нитридтері (AlN) сияқты қатты материалдардың дамыған беті болған кезде жүретінін ескеру қажет. Бұл қатты беттер қатаю кезінде полимерлену реакциясының кинетикалық сипаттамаларына, сондай-ақ материалдың фазалық құрылымының қалыптасуына айтарлықтай әсер етуі мүмкін. Бұл процестерде олигомерлі компоненттер мен НА және AlN -нің қатты беттері арасындағы адсорбциялық өзара әрекеттесу шешуші рөл атқарады. Қатаю кезінде құрылымның түзілуіне таза және модификацияланған НА және AlN-нің әсері байқалды (2-сурет).

Эпоксидті құрамға таза НА қосу полимерлену процесін жылдамдатуға әкелді, бұл гельдену уақытының 104-тен 95 минутқа дейін (2а-сурет) және қатаю уақыты 146-дан 142 минутқа дейін (2b-сурет) қысқаруымен, сонымен қатар өздігінен қызудың максималды температурасының 88-ден 110°C-қа дейін жоғарылауымен дәлелденді (2с-сурет). Полимерленудің бұлай үдетілуі жылудың көбірек бөлінуімен бірге, полимерлену процесіне НА белсенді қатысатынын болжауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, эпоксидті құрамға аминсірке қышқылымен функционалданған НА енгізілгенде, реакцияға қабілетті амин топтарының қатысуына байланысты полимерлеу процесі одан әрі жеделдетілді. Бұл гельдену уақытының 78-82 минутқа дейін қысқаруына және қатаю уақытының 106-114 минутқа дейін қысқаруына әкелді, өздігінен қызудың максималды температурасы 115-122°C дейін көтерілді (2а-с суреттер).

а

б

с

**2 - сурет. Эпоксидті композициялардың қатаю процесінің сипаттамалары: а-гельдену уақыты, в-қатаю уақыты, с-қатаю кезінде үлгінің өздігінен қызуының максималды температурасы:**

*1 – ЭД-20 + ТХПФ + ПЭПА,*

*2 – ЭД-20 + ТХПФ + өңделмеген толтырғыш + ПЭПА,*

*3 - ЭД-20 + ТХПФ + толтырғыш (2.5% аминсірке қышқылы) + ПЭПА,*

*4 - ЭД-20 + ТХПФ + толтырғыш (5.0% аминсірке қышқылы) + ПЭПА,*

*5 - ЭД-20 + ТХПФ + толтырғыш (7.5% аминсірке қышқылы) + ПЭПА*

Осы сияқты, эпоксидті құрамға таза AlN енгізу полимерлеу процесін тездетіп, гельдену уақытын 104-тен 75 минутқа дейін (2а-Сурет) және қатаю уақытын 146-дан 105 минутқа дейін (2b-сурет) қысқартты, сонымен бірге өздігінен қызудың максималды температурасын 88-ден 105°C-қа дейін жоғарылатты (2с-сурет). Аминсірке қышқылымен функционалдандырылған AlN қосылған кезде полимерлеу процесі одан әрі жетілдірілді, бұл гельдену уақытының 53-70 минутқа дейін және қатаю уақытының 79-97 минутқа дейін қысқаруымен және максималды өздігінен қыздыру температурасы 120-128°С дейін көтерілуімен қатар жүрді (2а-с суреттер).

Алынған деректерді талдау құрамында модификацияланған НА және AlN бар эпоксидті композиттердегі амин сірке қышқылы концентрациясының жоғарылауы құрылымның түзілу процесін жеделдететінін көрсетеді, бұл тиімдірек қатаюға және термиялық қасиеттердің жақсаруына әкеледі.

а

б

**3 - сурет. Наноалмазбен модификацияланған эпоксидті композиттердің қатаю процесінің сипаттамалары: а) қатаю процесінің басталу температурасы (Тб), аяқталу температурасы (Та) және қатаю кезінде максималды жылу шығару температурасы (Tмакс); б) реакция энтальпиясы**

Эпоксидті композиттердің қатаю кинетикасын термометриялық әдістерді қолдана отырып зерттеу нәтижесінде алынған мәліметтер негізінде бастапқы және модификацияланған наноалмаздар мен алюминий нитридінің қатаю кезінде құрылым түзілуіне әсері анықталды. Эпоксидті матрицаға аминсірке қышқылымен функционалдандырылған нанобөлшектерді қосу полимерлеу процесін едәуір жылдамдатады. Бұл жеделдету полимерлену реакциясына реакцияға қабілетті амин топтарының қатысуына байланысты гельдену уақыты мен қатаю уақытының қысқаруымен түсіндіріледі. Сонымен қатар, композициялардың өзін-өзі қыздыруының максималды температурасының жоғарылауы байқалды (3,4-суреттер).

a

б

**4-сурет. AlN-мен модификацияланған эпоксидті композиттердің қатаю процесінің сипаттамалары: а) қатаю процесінің басталу (Тб), аяқталу (Та) температуралары және қатаю кезінде максималды жылу шығару температурасы (Tмакс); б) реакция энтальпиясы**

Деректерді одан әрі талдау аминсірке қышқылы концентрациясының жоғарылауы модификацияланған нанобөлшектері бар эпоксидті композиттердегі құрылымның түзілу жылдамдығын арттыратынын көрсетеді. Бұл нәтижелер дифференциалды сканерлеу калориметриясымен расталады, бұл эпоксидті құрамға аминсірке қышқылымен өңделген наноалмаздарды енгізу қатаю реакциясының энтальпиясын 488 Дж/г-ден 588-691 Дж/г диапазонына дейін арттыратынын көрсетеді. Энтальпияның бұл жоғарылауы, қатаюдың басталу температурасының 66°С-тан 41-64°С-қа дейін төмендеуімен бірге (3-суретте көрсетілгендей), функционалданған нанобөлшектермен жеңілдетілген қатаю процесінің басталуы мен жеделдеуін растайды.

Эпоксидті құрамға аминсірке қышқылымен өңделген алюминий нитридінің қосылуы қатаю реакциясының энтальпиясын 660 Дж/г-ден 671-700 Дж/г диапазонға дейін айтарлықтай жоғарылатуға алып келеді. Бұл модификация сонымен қатар қатаю процесін тиімдірек бастайды, бұл қатаюдың басталу температурасының 57°С-тан 43-52°С диапазонына дейін төмендеуімен дәлелденеді (4-суретті қараңыз).

Дифференциалды сканерлеу калориметриясын қолдана отырып, эпоксидті композициялар бойынша зерттеу нәтижелерін талдау эпоксидті құрамға аминсірке қышқылымен жұмыс істейтін нанобөлшектерді қосу полимерлеу процесін күшейтетінін көрсетеді. Бұл полимерлену реакциясына реакцияға қабілетті амин топтарының қатысуына байланысты, және ол қатаюдың бастапқы температурасының төмендеуіне әкеледі. Сонымен қатар, полимерлену реакциясының жылулық әсерінің жоғарылауы байқалады. Сондай-ақ, аминсірке қышқылының жоғары концентрациясы модификацияланған нанобөлшектері бар эпоксидті композиттер құрылымының түзілуін тездетеді.

5 және 6-суреттерде наноалмаз (НА) және алюминий нитридінің (AlN) бөлшектері бар эпоксидті нанокомпозиттердің деформациялық және беріктік сипаттамалары көрсетілген.

**5-сурет. Эпоксидті композиттердің қасиеттері: 1-ЭД-20+ТХПФ+ПЭПА; 2-ЭД-20+ТХПФ+НА + ПЭПА; 3 - ЭД-20+ТХПФ+НА (аминсірке қышқылы)+ПЭПА**

Эпоксидті матрицаға НА қосу оның механикалық қасиеттерін айтарлықтай жақсартады. Иілу беріктігі бастапқы эпоксидті полимердегі 85 МПа-дан 110 МПа-ға дейін, серпімділік модулінің 2077 МПа-дан 3676 МПа-ға дейін айтарлықтай өсуімен бірге жүреді. Сонымен қатар, созылу беріктігі 34 МПа-дан 52 МПа-ға дейін көтеріледі, сәйкесінше созылу кезіндегі серпімділік модулінің 1634 МПа-дан 2220 МПа-ға дейін жоғарылауы байқалады. Бір қызығы, эпоксидті полимерлер үшін маңызды болып табылатын соққыға төзімділік те жақсарады, соққы күші 9 кДж/м2-ден 14 кДж/м2-ге дейін артады (5-сурет). Соққыға төзімділіктің бұл жоғарылауы эпоксидті композиттердің сынғыштығын ескере отырып, олардың дәстүрлі түрде қолданылуын шектейді.

Сонымен қатар, эпоксидті композицияға аминсірке қышқылымен өңделген НА қосу композиттің тасымалдау сипаттамаларын одан әрі арттырады. Бұл өңдеу иілу беріктігінің 132 МПа-ға дейін айтарлықтай артуына әкеліп соғады, ал иілу кезінде серпімділік модулі 4199 МПа-ға дейін артады. Созылу беріктігі де 62 МПа-ға дейін артады, созылу кезіндегі серпімділік модулі 2400 МПа-ға жетеді, ал соққыға төзімділік 17,2 кДж/м2-ге дейін айтарлықтай жақсарады.

**6-сурет. Эпоксидті композиттердің қасиеттері: 1 - ЭД-20 + ТХПФ + ПЭПА;**

**2 - ЭД-20 + ТХПФ + AlN + ПЭПА; 3 - ЭД-20 + ТХПФ + AlN(аминсірке қышқылы) + ПЭПА**

6-суретте алюминий нитриді (AlN) қосылған эпоксидті нанокомпозиттер үшін ұқсас мәліметтер келтірілген. AlN енгізу композиттің механикалық қасиеттерін жақсартады. Иілу беріктігі бастапқы эпоксидті полимердегі 85 МПа-дан 96 МПа-ға дейін артады, ал серпімділік модулі 2077 МПа-дан 3286 МПа-ға дейін артады. Созылу беріктігі де 34 МПа-дан 53 МПа-ға дейін жақсарады, созылу кезіндегі серпімділік модулі 1634 МПА-дан 2091 МПА-ға дейін артады. Соққы күші 9 кДж/м2-ден 14 кДж/м2-ге дейін айтарлықтай артады.

AlN-н аминсірке қышқылымен өңдеп, эпоксидті құрамға қосқанда, алынған нанокомпозиттер жоғары механикалық қасиеттерді көрсетеді. Атап айтқанда, иілу беріктігі 115 МПа-ға дейін артады, иілу кезінде серпімділік модулі 3732 МПа-ға дейін көтеріледі, созылу беріктігі 60 МПа-ға жетеді, созылу кезіндегі серпімділік модулі 2230 МПА-ға дейін артады, ал соққы беріктігі 21,0 кДж/м2-ге дейін артады.

Нанобөлшектердің құрылымдық әсері қоспалардың шағын деңгейлерінде де айқын көрінеді. Полимерлер табиғаты бойынша микрогетерогенді болып табылады, олардың құрамында тығыз оралған, реттелген аймақтар да, әлсіз, ақаулы аймақтар да бар. Наномодификаторлар осы ақаулы аймақтарда локализациялануға бейім, олар маңызды құрылымды-модификациялаушы рөл атқаруы мүмкін. Бұл локализация полимер тізбектерінің қозғалғыштығын арттыра отырып, полимердің кинетикалық ынталандырылған реттелуіне ықпал етеді және тығыз орауға мүмкіндік береді.

Энергетикалық тұрғыдан алғанда, эпоксидті композиттерді нанобөлшектерді (НА және AlN) енгізу арқылы күшейту материалды жоюға қажетті энергияның жоғарылауымен түсіндіріледі. Энергияның бұл ұлғаюы жарықшақтың айналасындағы нанобөлшектер ағынымен және жарықшақ фронтының ұзаруына байланысты жарықшақ жолының бойында жаңа беттің пайда болуымен байланысты.

Нанобөлшектердің әртүрлі концентрацияларының әсерінің жиынтық нәтижелері, сондай-ақ аминқышқылының әртүрлі концентрацияларымен функционалданған нанобөлшектердің эпоксидті нанокомпозиттердің жылулық төзімділігіне әсері 1-кестеде көрсетілген.

**1-кесте. Нанобөлшектердің және аминқышқылының әртүрлі концентрацияларының эпоксидті нанокомпозиттердің жылулық төзімділігіне әсері**

|  |  |
| --- | --- |
| **Композит құрамы, м.ү.,** (15 м.ү. ПЭПА қатайтылған) | Жылуға төзімділік температурасы, оС |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ | 110 |
| НА мен модификацияланған эпоксидты құрамдар | |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0,01НА | 132 |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0,05НА | 136 |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0,10НА | 142 |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0,50НА | 146 |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0,1НА (2,5% аминсірке қышқылы) | 146 |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0,1НА(5,0% аминсірке қышқылы) | 156 |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0,1НА(7,5% аминсірке қышқылы) | 166 |
| AlN мен модификацияланған эпоксидты құрамдар | |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0,01AlN | 148 |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0,05AlN | 152 |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0,1AlN | 154 |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0,5AlN | 168 |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0,05 AlN(2,5% аминсірке қышқылы) | 160 |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0,05 AlN(5,0% аминсірке қышқылы) | 174 |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0,05 AlN(7,5% аминсірке қышқылы) | 182 |

Эпоксидті құрамға 0,01-ден 0,5 Вт-қа дейінгі мөлшерде таза наноалмаздарды енгізу эпоксидті композиттің ыстыққа төзімділігін 110°C-тан 132-146°C-қа дейін арттыруды қамтамасыз етеді. Сонымен қатар, аминсірке қышқылымен өңделген наноалмаздарды қосу эпоксидті композиттің ыстыққа төзімділігін тиімдірек арттыруды қамтамасыз етеді, ал наноалмаздарды өңдеу үшін қолданылатын аминсірке қышқылының концентрациясы неғұрлым жоғары болса, эпоксидті нанокомпозиттің ыстыққа төзімділігі соғұрлым жоғары болады. Аминсірке қышқылының концентрациясын 2,5% - дан 7,5% - ға дейін арттыру құрамында 0,1м.ү. НА бар эпоксидті композицияның ыстыққа төзімділігін 142°C-тан 146-166°c-қа дейін арттыруды қамтамасыз етеді, (1-кесте).

Эпоксидті құрамға 0,01-ден 0,5 м.ү.-ке дейінгі мөлшерде таза AlN енгізу эпоксидті композиттің ыстыққа төзімділігін 110 ° C-тан 148-168 ° C-қа дейін арттырады. Сонымен қатар, AlN өңдеу үшін қолданылатын аминсірке қышқылының концентрациясы неғұрлым жоғары болса, эпоксидті нанокомпозиттің ыстыққа төзімділігі соғұрлым жоғары болады. Осылайша, аминсірке қышқылының концентрациясын 2,5% - дан 7,5% - ға дейін арттыру құрамында 0,05 м.ү. AlN бар эпоксидті композиттің ыстыққа төзімділігін 152 0С-тан 160-182 0С-қа дейін арттыруды қамтамасыз етеді (1-кесте).

Эпоксидті нанокомпозиттердің термиялық тұрақтылығы термогравиметриялық талдау әдісімен зерттелді. Алынған мәліметтер 2-кестеде келтірілген.

**2-кесте. Эпоксидті нанокомпозиттерді термогравиметриялық зерттеу нәтижелері**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Композит құрамы, м.ү.,** (15 м.ү. ПЭПА қатайтылған) | T5%,  °C | T30%,  °C | T50%,  °C | T70%,  °C | 800 °C температурадағы қалдық, салмағы % |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ | 190 | 279 | 385 | 515 | 5.10 |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0.10НА | 205 | 284 | 394 | 525 | 3.70 |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0,1НА  (5.0% аминсірке қышқылы) | 216 | 291 | 412 | 536 | 5.20 |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0.05AlN | 200 | 281 | 392 | 518 | 4.85 |
| 100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0.05AlN  (5.0% аминсірке қышқылы) | 214 | 290 | 410 | 534 | 5.51 |

*Ескерту: T5%,T30%, T50% және T70% сәйкесінше 5%, 30%, 50%, 70% масса жоғалту кезіндегі температуралар.*

Алынған деректерді талдау көрсеткендей, аминсірке қышқылымен функционалданған наноалмаз бөлшектері мен алюминий нитридін енгізу эпоксидті композиттің ыдырауының бастапқы температурасының жоғарылауын қамтамасыз етеді, бұл t5% индексінің сәйкесінше 190°C-тан 216°C-қа дейін және 190°C-тан 214°C-қа дейін жоғарылауымен расталады. Сонымен қатар, эпоксидті композитке аминсірке қышқылымен өңделген НА және AlN қосылуы эпоксидті нанокомпозиттердің термиялық тұрақтылығын арттыратыны анықталды, бұл T30%, T50% және T70% жоғарылауымен расталады (2-кесте). НА және AlN енгізу 800°C температурада көміртегі қалдықтарының айтарлықтай өсуіне әкелмейтіні анықталды.

**Қорытынды.** Бұл зерттеу таза және модификацияланған нанотолтырғыштардың, атап айтқанда алюминий нитриді (AlN) мен наноалмаздардың (НА) эпоксидті композит құрылымының қалыптасу процестеріне айтарлықтай әсер ететінін және гельдену мен қатаю уақытын дәл реттеуге мүмкіндік беретінін көрсетеді. Нанобөлшектердің беттерін функционализациялау, әсіресе аминсірке қышқылымен (глицин) өңдеу, қатаю процестерінің тиімдірек басталуына ықпал етеді, бұл гельдену мен полимерлену уақытын қысқартады және жылулық әсерлерді арттырады. Дифференциалды сканерлеу калориметриясы (DSC) бойынша жүргізілген зерттеулер аминсірке қышқылымен функционалданған нанобөлшектерді эпоксидті матрицаға енгізу амин топтарының реакциялық қабілеттілігінің арқасында полимерлену процесін жеделдетіп қана қоймай, сонымен қатар полимерленудің жылулық әсерін күшейте отырып, қатаюдың бастапқы температурасын төмендететінін көрсетті.

Алынған эпоксидті композиттердің механикалық қасиеттері аминсірке қышқылымен өңделген наноалмаздар мен AlN қосу арқылы айтарлықтай жақсарады. Мысалы, таза наноалмаздары бар композиттермен салыстырғанда өңделген наноалмаздары бар композиттердің беріктігі 20%-ға, иілу кезіндегі серпімділік модулінің 14% - ға, созылу беріктігінің 19% - ға, созылу кезіндегі серпімділік модулінің 8% - ға және соққыға төзімділігінің 21% - ға артқанын көрсетеді. Сол сияқты, өңделген AlN бар композиттердің беріктігі 20% - ға, иілу кезіндегі серпімділік модулінің 14% - ға, созылу беріктігінің 13% - ға, созылу кезіндегі серпімділік модулінің 6% - ға және соққыға төзімділігінің 50% - ға артқанын көрсетеді.

Нәтижелер эпоксидті композиттердің жалпы сипаттамаларын жақсартудағы аминсірке қышқылымен өңдеудің маңызды рөлін көрсетеді, өйткені өңделген нанотолтырғыштар өңделмеген нанотолтырғыштары барлармен салыстырғанда жоғары физикалық және механикалық қасиеттерге әкеледі. Сонымен қатар, нәтижелер таза немесе аминсірке қышқылымен модификацияланған НА және AlN нанобөлшектерінің қосылуы эпоксидті нанокомпозиттердің ыстыққа төзімділігі мен термиялық тұрақтылығын айтарлықтай жақсартатынын көрсетеді, ал аминсірке қышқылдарының жоғары концентрациясы осы қасиеттердің одан әрі жақсаруына байланысты екенін көрсетеді. Тұтастай алғанда, бұл зерттеу эпоксидті композиттердің сипаттамаларын оңтайландырудағы функционалды нанотолтырғыштардың тиімділігін көрсетеді, бұл болашақ материалды әзірлеу үшін құнды ақпараттар береді.

***Қаржыландыру:*** *Бұл зерттеуді Қазақстан Республикасы Ғылым және Жоғары Білім Министрлігінің Ғылым Комитеті қаржыландырды (Грант№ BR18574094).*

**Әдебиеттер**

1. Yu JH, Huo RM, Wu C, Wu XF, Wang GL, Jiang PK. Influence of interface structure on dielectric properties of epoxy/alumina nanocomposites // Macromolecular Research. 2012. – 20(8). – P. 816-826. DOI 10.1007/s13233-012-0122-2
2. Dagdag O., Safi Z., Hsissou R., Erramli H., El Bouchti M., Wazzan N., Guo L., Verma C., Ebenso E.E., El Harfi A. Epoxy pre-polymers as new and effective materials for corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium: Computational and experimental studies // Scientific Reports. - 2019. - 9. - 11715. DOI 10.1038/s41598-019-48284-0
3. Piscitelli F., Scamardella, A.M., Romeo V., Lavorgna M., Barra G., Amendola E.Epoxy composites based on amino-silylated MMT: the role of interfaces and clay morphology // Journal of Applied Polymer Science. 2012. - Vol. 124. - P. 616 - 628. DOI 10.1002/app.35015
4. Prasad K.E., Das B., Maitra U., Ramamurty U., Rao C.N.R. Extraordinary synergy in the mechanical properties of polymer matrix composites reinforced with 2 nanocarbons // Proceeding of the National Academy Sciences.- 2009.- Vol. 106.- P.13186–13189.

DOI 10.1073/pnas.0905844106

1. Solvent-free preparation of high-toughness epoxy-SWNT composite materials / J.M. González-Domínguez, A. Anson-Casaos, A.M. Díez-Pascual et al. // ACS Appl Mater Interfaces. - 2011. -Vol. 3(5). - P. 1441-1450. DOI 10.1021/am101260a
2. Liang M., Wong K.L. Study of mechanical and thermal performances of epoxy resin filled with micro particles and nanoparticles // Energy Procedia. 2017. -Vol. 110. - P.156-161. DOI 10.1016/j.egypro.2017.03.121
3. Bogdanova L.M., Lesnichaya V.A., Volkova N.N., Shershnev V.A., Irzhak V.I., Bukichev Yu.S., Dzhardimalieva G.I. Epoxy/TiO2 composite materials and their mechanical properties // Bulletin of the Karaganda University. - 2020. -Vol. 99. - P.80-87. DOI10.31489/2020Ch3/80-87
4. El-Aouni N., Hsissou R., El Azzaoui J., El Bouchti M., Elbachiri A., Elharfi A., Rafik M. One-pot Synthesis of Trifunctional Epoxy Resin and its Nanocomposite: Investigation of Thermal and Rheological Properties // Biointerface Research in Applied Chemistry. - 2021. -Vol. 11(4). - P.12403-12413. DOI 10.33263/BRIAC114.1240312413
5. Lian Z., Chen D. and Li Sh. Investigation on the Correlation between Dispersion Characteristics at Terahertz Range and Dielectric Permittivity at Low Frequency of Epoxy Resin Nanocomposites // Polymers. - 2022. -Vol. 14(4). DOI 10.3390/polym14040827
6. Liang M., Wong K.L. Electrical performance of epoxy resin filled with micro particles and nanoparticles // Energy Procedia. 2016. - 110. - P.162-167. DOI 0.1016/j.egypro.2017.03.122
7. Van C.D. Evaluation of an Epoxy-Based Nanosilicacomposite Lining in H2SO4 Solution for Anticorrosion of Sewerage Concrete Structures // Journal of Nanomaterials. -2020. DOI 10.1155/2020/4090856
8. Wang X., Zhang Q., Zhang X., Li Z., Parkin I.P., Zhang Z. Modifying Epoxy Resins to Resist Both Fire and Water // Langmuir.- 2019.-Vol. 35(44).- P.14332-14338.

DOI 10.1021/acs.langmuir.9b02761

1. Malekshahinezhad, K.; Ahmadi-khaneghah, A.; Behniafar, H. Amine-Functionalized TiO2 Nanoparticles Covalently Loaded into Epoxy Networks via Thermal and Microwave Curing Processes // Macromol. Res. -2020. -Vol. 28. - P. 567 - 572. DOI 10.1007/s13233-020-8067-3
2. Mozaffarinasab, H.; Jamshidi, M. Surface Modification of Carbon Nanotubes by a Bifunctional Amine Silane; Effects on Physical/Mechanical/Thermal Properties of Epoxy Nanocomposite // Prog. Org. Coat. - 2023. - Vol. 179. DOI 10.1016/j.porgcoat.2023.107521
3. Yung T.Y., Lu Y.C., Chen J.S., Cheng Y.W., Liu T.Y., Chen P.T. Reinforcement of Epoxy Resin by Additives of Amine-Functionalized Graphene Nanosheets // Coatings. - 2021. -Vol. 11. DOI 10.3390/coatings11010035
4. Zhang, D., Liu, F., Wang, S., Yan, M.; Hu, X., Xu, M. D-GQDs Modified Epoxy Resin Enhances the Thermal Conductivity of AlN/Epoxy Resin Thermally Conductive Composites // Polymers. - 2021. -Vol. 13. DOI 10.3390/polym13234074
5. Lee Sanchez, W.A.; Li, J.-W.; Chiu, H.-T.; Cheng, C.-C.; Chiou, K.-C.; Lee, T.-M.; Chiu, C.-W. Highly Thermally Conductive Epoxy Composites with AlN/BN Hybrid Filler as Underfill Encapsulation Material for Electronic Packaging // Polymers. -2022.-Vol.14

DOI 10.3390/polym14142950

1. Neitzel, I.; Mochalin, V.; Knoke, I.; Palmese, G.R.; Gogotsi, Y. Mechanical Properties of Epoxy Composites with High Contents of Nanodiamond // Compos. Sci. Technol. -2011. -Vol. 71.- P. 710- 716. DOI 10.1016/j.compscitech.2011.01.016
2. Schrand, A.M.; Hens, S.A.C.; Shenderova, O.A. Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. -2009.-Vol. 34.-P. 18–74. DOI 10.1080/10408430902831987
3. Kim, S.-H.; Rhee, K.Y.; Park, S.-J. Amine-Terminated Chain-Grafted Nanodiamond/Epoxy Nanocomposites as Interfacial Materials: Thermal Conductivity and Fracture Resistance // Compos. Part B Eng. -2020. -Vol 192 (7755).

DOI 10.1016/j.compositesb.2020.107983

1. Kalganova S., Arkhangelskiy Yu., Lavrentyev V., Trigorly S., Artyukhov I., Stepanov S. Electrotechnology of non-thermal modification of polymeric materials in a microwave electromagnetic field. // Electrotechnologies for Material Processing: material processing of XVIII International UIE-Congress, Hannover (Germany), June 6 - 9, 2017. 2017. С. 333-337.
2. [Mostovoy, A.S., Nurtazina, A.S., Kadykova, Yu.A., Bekeshev](https://www.en.j-pm.ru/kopiya-2019-1-articles1-7), A.Z. Highly Efficient Plasticizers-Antipirenes for Epoxy Polymers // Inorganic Materials: Applied Research. -2019. -Vol 10(5). - P.1135-1139. DOI 10.1134/S2075113319050228
3. ISO 178: 2019; Plastics-Determination of Flexural Properties. ISO Committee: Geneva, Switzerland, 2019.
4. ISO 527-2:2012; Plastics-Determination of Tensile Properties-Part2: Test Conditions for Moulding and Extrusion Plastics. International Organization for Standardization: Geneva, Switzeland, 2012.
5. ISO 179-1:2010; Plastics-Determination of Charpy Impact Properties-Part 1: Non-Instrumented Impact Test. ISO: Geneva, Switzerland, 2010.
6. ISO 306: 2004; Plastics-Thermoplastic materials - Determination of Vicat softening temperature (VST). ISO: Geneva, Switzerland, 2004.
7. ISO 178:2010; Plastics - Determination of flexural properties. ISO: Geneva, Switzerland, 2010.
8. ISO 22007-2: 2015; Plastics - Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity - Part 2: Transient plane heat source (hot disc) method. ISO: Geneva, Switzerland, 2015.
9. Mostovoj A.S. Oligooksipropilenglikol' - jeffektivnyj plastifikator dlja jepoksidnyh polimerov // Voprosy materialovedenija. -2015. -№ 4 (84). -S. 117-122. [in Russian]

***Авторлар туралы мәліметтер***

Тастанова Л.К.- химия ғылымдарының кандидаты, профессор, Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан, e-mail: [lyazzatt@mail.ru](mailto:lyazzatt@mail.ru);

Бекешев А.З.- физика-математика ғылымдарының кандидаты, профессор, Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан, e-mail: [amirbek2401@gmail.com](mailto:amirbek2401@gmail.com);

Мостовой А.С.- техникалық ғылымдардың кандидаты, қауымдастырылған профессор, Функционалды материалдар мен жүйелерді зерттеудің заманауи әдістері зертханасы, Ю.Гагарин атындағы Саратов мемлекеттік техникалық университеті, Саратов, Ресей, e-mail: [mostovoy19@rambler.ru](mailto:mostovoy19@rambler.ru);

Жұмабекова А.К. - химия ғылымдарының кандидаты, доцент, Қ.Құлажанов атындағы Қазақ технология және бизнес университеті, Астана қ., Қазақстан, e-mail: [zhumabekova\_ak@mail.ru](mailto:zhumabekova_ak@mail.ru);

Серікбаева Г.Д.- магистр, Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан, e-mail: [serikbaeva.82.82@mail.ru](mailto:serikbaeva.82.82@mail.ru)

***Information about the authors***

Tastanova L.K.- candidate of chemical sciences, professor, Aktobe Regional University named after K. Zhubanov, Aktobe, Kazakhstan, e-mail: [lyazzatt@mail.ru](mailto:lyazzatt@mail.ru);

Bekeshev A.Z.- candidate of physical and mathematical sciences, professor, Aktobe Regional University named after K. Zhubanov, Aktobe, Kazakhstan, e-mail: [amirbek2401@gmail.com](mailto:amirbek2401@gmail.com);

Mostovoy A.S.- candidate of technical sciences, associate professor, Laboratory of modern methods for the study of Functional Materials and systems, Saratov State Technical University named after Y. Gagarin, Saratov, Russia, e-mail: [mostovoy19@rambler.ru](mailto:mostovoy19@rambler.ru);

Zhumabekova A.K.-candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, K. Kulazhanov Kazakh University of technology and business, Astana, Kazakhstan, e-mail: [zhumabekova\_ak@mail.ru](mailto:zhumabekova_ak@mail.ru);

Serikbaeva G. D.- Master, Aktobe Regional University named after K. Zhubanov, Aktobe, Kazakhstan, e-mail: [serikbaeva.82.82@mail.ru](mailto:serikbaeva.82.82@mail.ru)

IRSTI 61.61.09

**INFLUENCE OF CARBONISED RICE HUSK FILLER ON CHANGES IN DEFORMATION AND STRENGTH PROPERTIES OF POLYETHYLENE DURING THERMAL AGEING**

**1K.B. Vernigorov, 2,3S.V. Nechipurenko, 2,3B.B. Yermukhambetova, 4V.V. Bushkov,**

**2,3G.S. Irmukhametova, 2,3A.Zh. Alikulov🖂, 5O.V. Stoyanov, 5Y.M.Kazakov, 2,3S.A. Efremov**

1SIBUR PolyLab LLC, Moscow, Russia,

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

3National Engineering Academy of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan,

4SIBUR LLC, Moscow, Russia,

5Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

Corresponding author: [alikulov.adilet@gmail.com](mailto:alikulov.adilet@gmail.com)

The influence of a new filler of natural origin on the thermal oxidation process of high-pressure polyethylene has been studied. The studied filler is carbonized rice husk, a waste product of agricultural production. It has been established that CSF exhibits some thermostabilising effect, preventing the decrease of deformation and strength characteristics of the polymer after its exposure for 3 hours at 170ºC. The introduction of CSF allows to keep the yield strength at the level of 77% (10% wt. CSF) and 46% (5% wt. CSF), while for unfilled aged LDPE this index does not exceed 3% of the initial sample. The breaking stress of the filled samples remains at the level of the unoxidized ones. A synergetic effect was revealed when the investigated filler and standard antioxidant Irganox 1010 were used. At the introduction of 10% wt. of CSF and 0,2% wt. of phenolic stabilizer, there is no decrease in destructive stress after the thermal aging of the material.

**Keywords:** polyethylene, filler, carbonized rice husk, thermo-oxidation, strain-strength characteristics.

**КӨМІРТЕКТІ КҮРІШ ҚАБЫҒЫНЫҢ ТОЛТЫРҒЫШЫНЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ҚАРТАЮ КЕЗІНДЕ ПОЛИЭТИЛЕННІҢ ДЕФОРМАЦИЯЛЫҚ БЕРІКТІК ҚАСИЕТТЕРІНІҢ ӨЗГЕРУІНЕ ӘСЕРІ**

**1К.Б. Вернигоров, 2,3С.В. Нечипуренко, 2,3Б.Б. Ермухамбетова, 4В.В. Бушков, 2,3Г.С. Ирмухаметова, 2,3А.Ж. Аликулов🖂, 5О.В. Стоянов, 5Ю.М. Казаков, 2,3С.А. Ефремов**

1«СИБУР ПолиЛаб» ЖШС, Мәскеу, Ресей,

2әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

3Қазақстан Республикасының Ұлттық инженерлік академиясы, Алматы, Қазақстан,

4«СИБУР» ЖШС, Мәскеу, Ресей,

5Қазан ұлттық технологиялық зерттеу университеті, Қазан, Ресей,

е-mail: [alikulov.adilet@gmail.com](mailto:alikulov.adilet@gmail.com)

Жаңа табиғи толтырғыштың жоғары қысымды полиэтиленнің термототығу процесіне әсері зерттелді. Зерттелген толтырғыш – бұл ауылшаруашылық өндірісінің қалдықтары болып табылатын көміртекті күріш қабығы. ККТ 170ºС температурада 3 сағат бойы экспозициядан кейін полимердің деформациялық-беріктік сипаттамаларының төмендеуіне жол бермейтін кейбір термостабилизациялық әсер ететіні анықталды. ККТ енгізу аққыштық шегін 77% (ККТ 10% масс.) және 46% (5% масс. ККТ) деңгейінде сақтауға мүмкіндік береді, бұл ретте толтырылмаған ескірген ЖҚПЭ үшін бұл көрсеткіш бастапқы үлгі көрсеткіштерінің 3%-дан аспайды. Толтырылған үлгілердің деструктивті кернеуі тотықпаған деңгейде сақталады. Зерттелген толтырғыш пен стандартты антиоксидант Ирганокс 1010-мен бірге пайдалануда синергетикалық әсер анықталды. 10% масс. ККТ және 0,2% масс. фенолды тұрақтандырғыш енгізгенде материалдың термиялық қартаюынан кейін деструктивті кернеудің төмендеуі байқалмайды.

**Түйін сөздер:** полиэтилен, толтырғыш, карбонизацияланған күріш қабығы, термототығу, деформация және беріктік сипаттамалары.

**ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ИЗ КАРБОНИЗОВАННОЙ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ НА ИЗМЕНЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ СТАРЕНИИ**

**1К.Б. Вернигоров, 2,3С.В. Нечипуренко, 2,3Б.Б. Ермухамбетова, 4В.В. Бушков, 2,3Г.С. Ирмухаметова, 2,3А.Ж. Аликулов🖂, 5О.В. Стоянов, 5Ю.М. Казаков, 2,3С.А. Ефремов**

1ООО «СИБУР ПолиЛаб», Москва, Россия,

2Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

3Национальная инженерная академия Республики Казахстан, Алматы, Казахстан,

4ООО «СИБУР», Москва, Россия,

5Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия,

е-mail: [alikulov.adilet@gmail.com](mailto:alikulov.adilet@gmail.com)

Изучено влияние нового наполнителя природного происхождения на процесс термоокисления полиэтилена высокого давления. Исследованный наполнителя представляет собой карбонизированную рисовую шелуху, являющуюся отходом сельскохозяйственного производства. Установлено, что УКН проявляет некоторое термостабилизирующее действие, препятствуя снижению деформационно-прочностных характеристик полимера после его экспозиции в течении 3-х часов при 170ºС. Введение УКН позволяет сохранить предел текучести на уровне 77% (10% масс. УКН) и 46% (5% масс. УКН), в то время для ненаполненного состаренного ПЭВД этот показатель не превышает 3% от показателей исходного образца. Разрушающее напряжение наполненных образцов сохраняется на уровне неокисленных. При совместном использовании исследованного наполнителя и стандартного антиоксиданта Ирганокс 1010 выявлен синергетический эффект. При введении 10% масс. УКН и 0,2% масс. фенольного стабилизатора не наблюдается снижения разрушающего напряжения после термического старения материала.

**Ключевые слова**: полиэтилен, наполнитель, карбонизированная рисовая шелуха, термоокисление, деформационно-прочностные характеристики.

**Introduction.** Polymer composite materials due to the complex of their valuable qualities are widely used in many spheres of human activity. The use of fillers of various types (dispersed, fibrous, woven) allows not only to increase the strength characteristics of the material, but also to change its thermal, electrical, frictional, and other characteristics. The combination of thermoplastics, fillers of different natures and aggregate states, stabilizers, plasticizers, and other additives in the polymer composition allows to create materials with the widest range of properties and meeting the requirements of the most demanding areas of industry. However, during the processing of polymers into products and their further operation as a result of thermal-oxidative aging, the performance of the material deteriorates and its service life is reduced. Therefore, one of the important objects of research is the influence of various components of composite material, in particular fillers, on the resistance of polymers to various types of degradation.

A number of publications have been devoted to the study of thermal aging processes of filled polymers, including polyethylene [1-4]. However, they mainly consider the processes of aging and stabilization of polymers filled with mineral fillers.

At present, carbon-silica composite is proposed as a filler from natural renewable raw materials, which is carbonized rice stalk and husk waste in a pyrolysis furnace without access to oxygen at a temperature of 550-600°C [5]. According to [6], the composition of carbon-silicon filler (CSF) includes 47,26 % carbon, 50,38 % SiO2, and 2,36 % impurities, mainly oxides of various metals.

Since a number of researchers [7-10] note the presence of a synergetic effect of rubber hardening at the joint use of carbon black and silicon dioxide, there is an increasing number of works on the study of the influence of complex filler CSF on the properties of various rubbers [11-15].

The aim of the study was to investigate the influence of carbon-silica filler obtained from natural raw materials on the thermal aging processes of high-pressure polyethylene.

**Materials and methods.** High-pressure polyethylene (LDPE) of 15313-003 grade (GOST 16337-77, changes 1-3) and carbon-silicon filler provided by «NeoCarbon» LLP (Republic of Kazakhstan) were used as objects of research. Characteristics of polyethylene are given in Table 1. The chemical composition of CSF filler is shown in Table 2. Irganox-1010 (pentaerythrol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl4-hydroxyphenyl) propionate) produced by BASF was used as a stabilizer.

**Table 1 – Characteristics of polymers**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Polymer | Melt flow rate, g/10 min, T=190ºС | Melting point, ºС | Yield strength, MPa | Tensile breaking stress, MPa | Relative elongation at break, % |
| 15313-003 | 0,35 | 106 | 10,8 | 14,0 | 450 |

**Table 2- Chemical composition of carbon-silica filler**

|  |  |
| --- | --- |
| **Chemical composition** | **Contents, %** |
| Carbon | 47,26 |
| SiO2 | 50,38 |
| Na2O | 0,04 |
| MgO | 0,16 |
| Al2O3 | 0,01 |
| P2O5 | 0,11 |
| K2O | 1,72 |
| CaO | 0,28 |
| TiO2 | 0,01 |
| MnO | 0,02 |
| Fe2O3 | 0,01 |

Polymer compositions were prepared by mixing in melt in a Brabender mixer for 10 minutes after loading all components. The mixing temperature was 150°C. Rotor speed150 rpm.

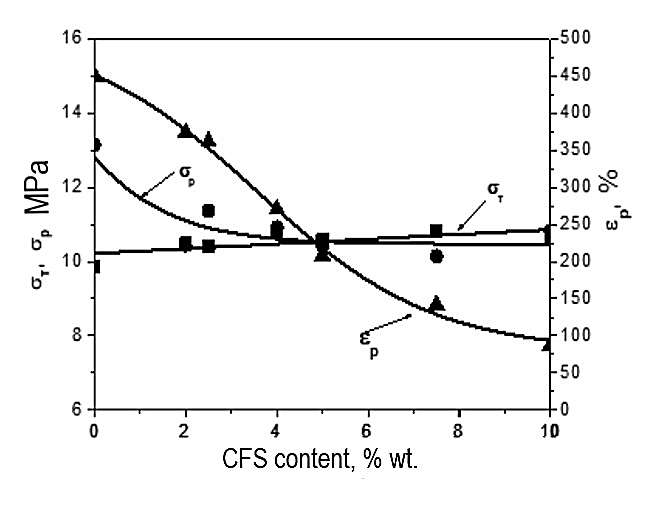
Samples for physical and mechanical tests were obtained by pressing (GOST 12019-2021) at a temperature of 160°C. After pressing all samples were subjected to conditioning at room temperature for a day (GOST 12423-2013).

Aging of the samples was carried out at 170ºC for 1, 2, and 3 h.

Determination of deformation and strength properties of the samples was carried out on a tensile testing machine TestP 108 with automatic registration of results at a speed of 500 mm/min in accordance with GOST 11262-2017.

**Results and discussion.** Currently, there is a large amount of information on the successful modification of thermoplastics with mineral fillers to improve their performance. The study of the possibility of using inexpensive fillers of natural origin in polyethylene-based compositions is of undoubted interest for the development of new polymeric materials.

The investigations have shown that the introduction of the studied filler practically does not affect the strength of the material, only slightly reducing the breaking stress of the composition. The increase in the concentration of CSF expectedly leads to a constant monotonic deterioration of the elasticity of the material (Fig. 1). At the same time, the relative elongation at break for LDPE filled with less than 4 % wt of CSF remains at the same level as that observed in LDPE filled with a similar amount of other dispersed fillers.



**Fig. 1 – Influence of CSF concentration on deformation and strength characteristics of LDPE**

Since in addition to carbon black and silicon oxide, the CSF contains 2.36 % of impurities, which are oxides of various metals, it was of interest to evaluate the effect of this filler on the thermo-aging process of LDPE.

In the course of the research, it was found that the strength characteristics of LDPE filled with carbonized rice husk during aging decrease to a lesser extent than for unfilled polyethylene (Fig. 2, 3). This indicates the manifestation of some stabilizing properties by this filler. At the same time, the joint introduction of filler and CSF allows to keep the level of strength characteristics for a longer time (Fig. 3). Inhibition of the process of oxidation and destruction of polyethylene at the introduction of complex carbon-silicon filler is probably connected with the presence of metal oxides, which are able to interact with carboxyl groups formed at thermo-oxidation of polymer. The use of the antioxidant Irganox 1010 in the composition of polyolefin composition together with CSF preserves the strength properties of the aged material at the level of the initial unaged composite. That is probably connected to some synergetic action of the filler and antioxidant.

Изображение выглядит как текст, линия, диаграмма, снимок экрана

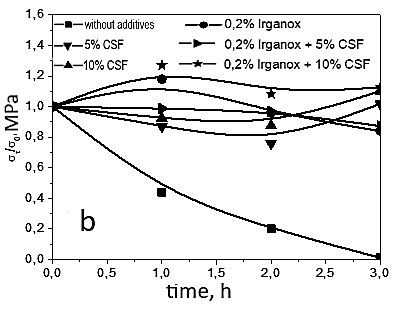
Автоматически созданное описаниеИзображение выглядит как текст, линия, снимок экрана, диаграмма

Автоматически созданное описание

**Fig. 2 – Change of yield strength (a) and breaking stress (b) of composites in the process**

**of thermal aging**

Изображение выглядит как линия, текст, диаграмма, График

Автоматически созданное описание

**Fig. 3 – Rate of yield stress (a) and failure stress (b) of composites in the process**

**of thermal aging**

Polyethylene filled with CSF has significantly worse elasticity than the original one (Fig. 1), but in the process of its thermal aging the decrease in relative elongation at break is much slower (Fig. 4). Relative elongation of the samples aged for 3 hours at 170ºC, filled with 5 and 10% of CSF, is 65 and 40% of the values of samples not subjected to aging. The combination of UCS and the standard stabilizer of phenolic type Irganox1010 almost completely stops the reduction of elasticity of the aged material. However, it is necessary to take into account the lower value of elongation at break when filling polyethylene.

Изображение выглядит как текст, линия, диаграмма, снимок экрана

Автоматически созданное описаниеИзображение выглядит как текст, линия, диаграмма, Параллельный

Автоматически созданное описание

**Fig. 4 – Change of yield strength (a) and breaking stress (b) of composites in the process**

**of thermal aging**

**Conclusions.** Thus, the studies that were conducted have shown that the use of CSF as a filler has a positive effect on the process of thermal oxidation of high-pressure polyethylene, reducing its intensity. The introduction of CSF into LDPE allows the yield strength after the exposition of samples for 3 hours at 170ºС at the level of 77% (10% wt. CSF) and 46% (5% wt. CSF), while the ϭt of unfilled aged LDPE does not exceed 3% of the initial sample. The breaking stress of the filled samples remains at the level of the unoxidized ones. The use of this carbon-silicon filler in polyethylene compositions in combination with a standard stabilizer makes it possible to practically stop the thermal aging of the polymer, thus extending its service life. In spite of the fact that the introduction of 10% wt. of CSF into the polyethylene composition is more effective from the point of view of ensuring thermal stability, it seems reasonable to use smaller amounts of the filler. This is due to its negative effect on the elasticity of the material since the introduction of 10% wt. of CSF reduces the relative elongation of the composition by 4.5 times compared to unfilled LDPE. Nevertheless, the use of inexpensive filler from renewable plant raw materials is of undoubted interest, because, being a product of processing of agricultural waste, it allows to reduce the environmental load and reduce the cost of polymer compositions.

***Funding:*** *The work was carried out under the program of targeted funding of scientific research for 2023-2025 IRN №BR21882289, carried out by the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan.*

**References**

1.Popova L.A., Prokopchuk N.R., Yacenko V.V. Vliyanie napolnitelej na stabilizacionnuyu ustojchivost' kompozicij polietilena // Trudy BGTU. Seriya 4. Himiya i tekhnologiya organicheskih veshchestv - 2009. - № 4. - S. 109-112. (In Russian).

2.Manulenko A.F., Lenartovich L.A., Prokopchuk N.R. Vliyanie superkoncentratov napolnitelej i stabilizatorov na termostabil'nost' polietilena // Trudy BGTU. Seriya 2: Himicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geoekologiya. - 2016. - № 4(186). - S. 106-113. (In Russian)

3.Afashagova Z.H., Ovcharenko E.N., Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Termicheskie svojstva dispersno-napolnennogo polimernogo nanokompozita // Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskij region. Seriya: Estestvennye nauki. 2007. №5.- S.34-36. (In Russian)

4.Lenartovich L.A., Prokopchuk N.R., SHkodich V.F. Teplovoe starenie napolnennyh stabilizirovannyh kompozicij (obzor) //Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta. -2015. -T. 18.- № 9. -S. 41-48. (In Russian)

5.Evrazijskij patent 045499 V1, MPK C08K 3/013, C08K 3/04, C08K 3/34. Primenenie uglerod-kremnistogo kompozita v kachestve napolnitelya, zayavl. 30.06.2021, opubl. 29.11. 2023. (In Russian)

6.Bobrova V.V., Prokopchuk N.R., Efremov S.A., Nechipurenko S.V. Uglerod-kremnistyj napolnitel' dlya elastomernyh kompozicij // Trudy BGTU. Seriya 2: Himicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geoekologiya. - 2022. - № 1 (253). - S. 89-95. (In Russian)

7.Song Y., Zeng L., Zheng Q. Understanding the reinforcement and dissipation of natural rubber compounds filled with hybrid filler composed of carbon black and silica // Chinese Journal of Polymer Science. - 2017 -V. 35 - № 11. - P. 1436–1446. DOI 10.1007/s10118-017-1987-5

8.Xiong X., Wang J., Jia H., Ding L., Dai X., Fei X. Synergistic Effect of Carbon Black and Carbon–Silica Dual Phase Filler in Natural Rubber Matrix // Polymer Composites. - 2014.- V. 35 - № 8. - P. 1466–1472. https://doi.org/10.1002/pc.22800

9.Sattayanurak S., Sahakaro K., Kaewsakul W., Dierkes W. K., Reuvekamp L.A.E.M., Blume A., Noordermeer J.W.M. Synergistic effect by high specific surface area carbon black as secondary filler in silica reinforced natural rubber tire tread compounds // Polymer Testing – 2020-V.21-APP. 106173. DOI 10.1016/j.polymertesting.2019.106173

10.Velga V.D., Rossignol T.M., Crespo J. da S., Carli L.N. Tire tread compounds with reduced rolling resistance and improved wet grip //Journal of Applied Polymer Science. - 2017. - V.134- № 3 – APP. 45334. DOI 10.1002/app.45334

11.Bobrova V.V., Prokopchuk N.R., Efremov S.A., Nechipurenko S.V., Stoyanov O.V. Vliyanie uglerod-kremnistogo napolnitelya na svojstva elastomernyh kompozicij // Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta. - 2022. - T. 25. - №6. - S. 86-90. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=48660622>. (In Russian)

12.Bobrova V.V., Prokopchuk N.R., Efremov S.A., Nechipurenko S.V. Svojstva elastomernyh kompozicij, napolnennyh uglerod-kremnistym kompozitom // Trudy BGTU. Seriya 2: Himicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geoekologiya. - 2022. - № 2 (259). - S. 156-164.DOI 10.52065/2520-2669-2022-259-2-156-164 (In Russian)

13.Bobrova V.V., Prokopchuk N.R., Efremov S.A., Nechipurenko S.V., Stoyanov O.V. Elastomernye kompozicii, napolnennye produktom pererabotki risa // Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta. - 2023. - T. 26. - № 2. - S. 60-63.

<https://elib.belstu.by/handle/123456789/65005/> (In Russian).

14.Bobrova V.V., Prokopchuk N.R., Efremov S.A., Nechipurenko S.V., Stoyanov O.V. Vliyanie napolnitelya na osnove produktov pererabotki risa na dolyu svyazannogo polimera v elastomernyh kompoziciyah // Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta. - 2023. - T. 26. - № 3. - S. 50-52..<https://elib.belstu.by/handle/123456789/65006>. (In Russian)

15.Bobrova V.V., Prokopchuk N.R., Efremov S.A., Nechipurenko S.V. Primenenie uglerod-kremnistogo napolnitelya v elastomernyh kompoziciyah na osnove kombinacii kauchukov // Trudy BGTU. Seriya 2: Himicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geoekologiya. - 2023. - № 1 (265). - S. 95-103. (In Russian).

***Information about authors***

Vernigorov K.B.- General Manager SIBUR PolyLab LLC, Moscow, Russia, e-mail: [ov\_stoyanov@mail.ru](mailto:ov_stoyanov@mail.ru);

Nechipurenko S.V.- Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Leading Researcher, Al-Farabi Kazakh National University, National Engineering Academy of RK, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [nechipurenkos@mail.ru](mailto:nechipurenkos@mail.ru);

Yermukhambetova B.B. -Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher, Al-Farabi Kazakh National University, National Engineering Academy of RK, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [baya\_yerm@mail.ru](mailto:baya_yerm@mail.ru);

Bushkov V.V. - General Manager SIBUR LLC, Moscow, Russia, e-mail: [ov\_stoyanov@mail.ru](mailto:ov_stoyanov@mail.ru);

Irmukhametova G.S. - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Leading Researcher, Al-Farabi Kazakh National University, National Engineering Academy of RK, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [galiya.irm@gmail.com](mailto:galiya.irm@gmail.com);

Alikulov A.Zh. - Master of Technical Sciences, Senior Lecturer, Researcher, Al-Farabi Kazakh National University, National Engineering Academy of RK, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [alikulov.adilet@gmail.com](mailto:alikulov.adilet@gmail.com);

Stoyanov O.V.- PhD, Professor, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, e-mail: [ov\_stoyanov@mail.ru](mailto:ov_stoyanov@mail.ru);

Kazakov Y.M. - Doctor of Technical Sciences, Professor, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, e-mail: [ov\_stoyanov@mail.ru](mailto:ov_stoyanov@mail.ru);

Efremov S.A. – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chief Researcher, Al-Farabi Kazakh National University, Academician of KazNANS, National Engineering Academy of RK, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [efremsa@mail.ru](mailto:efremsa@mail.ru)

***Информация об авторах***

Вернигоров К.Б.-генеральный директор ООО «СИБУР ПолиЛаб», Москва, Россия, e-mail: [ov\_stoyanov@mail.ru](mailto:ov_stoyanov@mail.ru);

Нечипуренко С.В.-кандидат технических наук, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Национальная инженерная академия РК, Алматы, Казахстан, e-mail: [nechipurenkos@mail.ru](mailto:nechipurenkos@mail.ru);

Ермухамбетова Б.Б.-кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Национальная инженерная академия РК, Алматы, Казахстан, e-mail: [baya\_yerm@mail.ru](mailto:baya_yerm@mail.ru);

Бушков В.В.- генеральный директор ООО «СИБУР», Москва, Россия, e-mail: [ov\_stoyanov@mail.ru](mailto:ov_stoyanov@mail.ru);

Ирмухаметова Г.С.- кандидат химических наук, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Национальная инженерная академия РК, Алматы, Казахстан, e-mail: [galiya.irm@gmail.com](mailto:galiya.irm@gmail.com);

Аликулов А.Ж.- магистр технических наук, старший преподаватель, научный сотрудник, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Национальная инженерная академия РК, Алматы, Казахстан, e-mail: [alikulov.adilet@gmail.com](mailto:alikulov.adilet@gmail.com);

Стоянов О.В.- PhD, профессор, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, e-mail: [ov\_stoyanov@mail.ru](mailto:ov_stoyanov@mail.ru);

Казаков Ю.М.- доктор технических наук, профессор, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, e-mail: [ov\_stoyanov@mail.ru](mailto:ov_stoyanov@mail.ru);

Ефремов С.А. – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Национальная инженерная академия РК, академик КазНАЕН, Алматы, Казахстан, e-mail: [efremsa@mail.ru](mailto:efremsa@mail.ru)

МРНТИ 61.53.15

**СОВМЕСТНЫЙ ПИРОЛИЗ УГЛЯ И ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ**

**1,2Н.У.Нургалиев🖂, 1Ж.Б. Искакова🖂, 3А.Колпек, 1Е.К. Айбульдинов🖂,**

**3А.С.Сабитов , 3Э.Е. Копишев, 1,3Т.Т. Машан,  1,3Л.А. Кусепова, 1Г.Ж.Алжанова,**

**1,4Г.Г. Абдиюсупов,  1,5М.Т. Өмірзақ**

1Научно-исследовательский институт Новых химических технологий, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,

2Казахский университет технологии и бизнеса им. К. Кулажанова, Астана, Казахстан,

3Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,

4CCS Services – Central Asia, Алматы, Казахстан,

5Sauda Exports&Import, Алматы, Казахстан

**🖂** Корреспондент-автор: [nurgaliev\_nao@mail.ru](mailto:nurgaliev_nao@mail.ru) , [zhanariskakova@mail.ru](mailto:zhanariskakova@mail.ru), [elaman\_@mail.ru](mailto:elaman_@mail.ru)

В статье предварительно проведен технический и элементный состав исходного сырья (угля и высоковязкой нефти), а также определены физико-химические показатели смолы сырья. Совместный пиролиз угля и высоковязкой нефти осуществляли при различных добавках нефти в интервале 5-30 %. Опыты проводили в алюминиевой реторте до 520 °С, в результате которых получены такие продукты, как смола, пиролизный газ и полукокс. При этом наибольший относительный прирост выходов смолы и пиролизного газа наблюдался при добавке высоковязкой нефти, составляющей 20 %, что по всей видимости связано с наблюдаемым синэнергетическим эффектом, основанном на взаимодействии угля и нефтяных фракций в процессе термической обработки.

**Ключевые слова:** уголь, высоковязкая нефть, совместный пиролиз, смола, пиролизный газ, полукокс.

**КӨМІР МЕН ТҰТҚЫРЛЫҒЫ ЖОҒАРЫ МҰНАЙДЫҢ БІРЛЕСКЕН ПИРОЛИЗІ**

**1,2Н.У.Нургалиев🖂, 1Ж.Б. Искакова🖂,  3А. Колпек, 1Е.К. Айбульдинов🖂,**

**3А.С. Сабитов, 3Э.Е. Копишев , 1,3Т.Т. Машан,  1,3Л.А. Кусепова, 1Г.Ж.Алжанова,**

**1,4Г.Г. Абдиюсупов,  1,5М.Т. Өмірзақ**

1Жаңа химиялық технологиялар ғылыми-зерттеу институты, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,

2Қ.Құлажанов атындағы технология және бизнес университеті, Астана, Қазақстан,

3Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,

4CCS Services – Central Asia, Алматы, Қазақстан,

5Sauda Exports&Import, Алматы, Қазақстан,

e-mail:[nurgaliev\_nao@mail.ru](mailto:nurgaliev_nao@mail.ru) , [zhanariskakova@mail.ru](mailto:zhanariskakova@mail.ru), [elaman\_@mail.ru](mailto:elaman_@mail.ru)

Мақалада бастапқы шикізаттың (көмір және жоғары тұтқыр мұнай) техникалық және элементтік құрамы алдын-ала жүргізіліп, шикізат шайырының физика-химиялық көрсеткіштері анықталды. Көмір мен тұтқырлығы жоғары мұнайдың бірлескен пиролизі әртүрлі мұнай қоспаларында 5-30% аралығында жүзеге асырылды. Тәжірибелер алюминий ретортында 520 °C-ге дейін жүргізілді, нәтижесінде шайыр, пиролиз газы және жартылай кокс сияқты өнімдер пайда болды. Сонымен қатар, мұнай мен пиролиз газының шығымдылығының ең үлкен салыстырмалы өсімі жоғары тұтқыр мұнай қоспасында байқалды, ол 20%-ды құрайды, бұл термиялық өңдеу процесінде көмір мен мұнай фракцияларының өзара әрекеттесуіне негізделген синергетикалық әсерге байланысты.

**Түйін сөздер:** көмір, тұтқырлығы жоғары мұнай, бірлескен пиролиз, шайыр, пиролиз газы, жартылай кокс.

**COMBINED PYROLYSIS OF COAL AND HIGH-VISCOSITY OIL**

**1,2N.U. Nurgaliyev🖂, 1Zh.B. Iskakova🖂, 3А. Kolpek, 1Ye.K. Aibuldinov🖂,**

**3A.S. Sabitov, 3E.Ye. Kopishev, 1,3T.T. Mashan, 1,3L.A. Kusepova, 1G.Zh. Alzhanova,   
1,4G.G. Abdiyussupov, 1,5М.Т. Omirzak**

1 Research Institute of New Chemical Technologies, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,

2 Kazakh University of Technology and Business named after K. Kulazhanov, Astana, Kazakhstan,

3 L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,

4CCS Services – Central Asia, Almaty, Kazakhstan,

5Sauda Exports&Import, Almaty, Kazakhstan

e-mail: [nurgaliev\_nao@mail.ru](mailto:nurgaliev_nao@mail.ru) , [zhanariskakova@mail.ru](mailto:zhanariskakova@mail.ru), [elaman\_@mail.ru](mailto:elaman_@mail.ru)

In the article provides a preliminary technical and elemental composition of the feedstock (coal and high-viscosity oil), and also determines the physicochemical properties of the resin of the feedstock. Coal and high-viscosity oil were combined pyrolysis with various oil additives in the range of 5-30%. The experiments were carried out in an aluminum retort at temperatures up to 520 °C, resulting in the following products: tar, pyrolysis gas, and semi-coke. The greatest relative increase in oil and pyrolysis gas yields was observed with the addition of high-viscosity oil, amounting to 20%, which is apparently due to the observed synergy effect based on the interaction of coal and oil fractions during heat treatment.

**Keywords:** coal, high-viscosity oil, combined pyrolysis, tar, pyrolysis gas, semi-coke.

**Введение.** Во многих странах (Казахстан, Китай и др.) запасы угля значительно больше, чем запасы нефти и природного газа. Все больший интерес в настоящее время привлекают исследования по совместному пиролизу угля и высоковязкой нефти, биомассы, горючего сланца, отходов полимерных пластиков и других органических материалов. Исследования в основном сосредоточены на двух аспектах. Один из них ̶ это оптимизация выхода смолы и компонента, а другой ̶ учет синергетического эффекта при пиролизе. Например, при совместном пиролизе биомассы было обнаружено, что такой подход улучшает не только выход и свойства смолы, но и теплотворную способность кокса, смолы и газа [1].

Характеристики пиролиза угольного топлива и нефтяного шлама и были изучены с помощью термогравиметрического анализатора в атмосфере аргона [2]. В исследовании [3] основное внимание уделяется потенциальному использованию горючего сланца в качестве сырья для коксования угольной смеси, а также предлагается сопиролиз различных марок углей со сланцем с точки зрения коксования угольной смеси. Добавление низкосортного угля к сланцу может повысить выход смолы и увеличить содержание газов CO, CH4 и H2 при микроволновом нагреве [4]. Кроме того, при пиролизе низкосортного угля и пластика выход кокса снижается, а выход смолы повышается с увеличением доли пластиковой добавки [5]. Результаты исследования микроволнового сопиролиза угля и биомассы показали, что микроволновый абсорбер может косвенно нагревать частицы угля и биомассы, которые относительно прозрачны для микроволн и влияют на выход и качество продукта, выступая в качестве каталитических прекурсоров [6]. Синергетический эффект от совместного пиролиза низкосортного угля и биомассы становится все более значительным по мере уменьшения марки угля, возможно, потому, что исходная структура этих углей содержит крупные поры и небольшие кластеры ароматических структур, которые легко сохраняются в виде смолы при быстром сопиролизе [7]. При исследовании характеристик сопиролиза угля и сельскохозяйственных отходов было обнаружено, что соотношение смешивания является основным фактором, влияющим на выход и состав смолы и газа, а синергетический эффект значителен во время пиролиза угля и биомассы, но минимален во время совместного пиролиза [8]. При изучении характеристик сопиролиза различных марок угля и горючего сланца обнаружена синергия в ходе процесса, при этом уголь обеспечивает водород для горючего сланца, что увеличивает выход смолы и служит компонентом смолы с высокой добавленной стоимостью [9]. Совместный пиролиз опилок и битуминозного угля (в различных соотношениях смешивания и температурах) улучшает выход газа, но снижает выход смолы [10]. Авторы в работе [11] обобщили результаты исследований по сопиролизу угля и отходов, таких как плавающие в сточных водах водоросли, солома, отходы пластика, отходы смазочного масла, отходы минерального масла и горючий сланец. Авторы предложили использовать синергетические эффекты в зависимости от различных целевых продуктов для добавления соответствующих отходов и улучшения выхода газа, кокса и смолы, а также качества продуктов.

Таким образом, типы и свойства используемых добавок влияют на пиролиз угля. Добавки перераспределяют и модифицируют продукты пиролиза. Например, тяжелая смола преобразуется в легкую смолу, или выход газа с высокой теплотворной способностью увеличивается или уменьшается.

Такое углеводородное сырье как тяжелая (высоковязкая) нефть с высокой плотностью и сложным составом в основном используется в качестве мазута [12]. Обычно такая нефть имеет повышенную влажность и вязкость, что связано с повышенным содержанием в их составе смоли­сто-асфальтеновых веществ. Нефтеперерабатывающие заводы не способны перерабатывать высоковязкие нефти по стандартным схемам [13]. Однако по мере повышения температуры тяжелая нефть может свободно перетекать во влажные частицы угля полностью из-за повышенной текучести тяжелой нефти во время совместного пиролиза с углем. Уголь и тяжелая нефть могут полностью реагировать во время пиролиза, чтобы получить продукты с высокой добавленной стоимостью. Этот эффект достигается за счет того, что тяжелая нефть не только связывает частицы угля вместе, но и значительно увеличивает площадь контакта угля и тяжелой нефти. В связи с этим, целью данной работы является исследование влияния добавок высоковязкой нефти на выход продуктов совместного пиролиза (смола, пиролизный газ и полукокс).

**Материалы и методы.**В качестве сырья для совместного пиролиза выбраны уголь месторождения «Сарыадыр» и высоковязкая нефть месторождения «Зайсан».

Для определения влажности, зольности, летучих веществ, серы, выходов продуктов полукоксования, плотности, элементного состава и др., использовали методы в соответствии с ГОСТ 11014-2001, ГОСТ 11022-95 (ISO 1171-97), ГОСТ 1437-75, ГОСТ 3168-93, ГОСТ 1437-75 , ГОСТ 6382-2001, ГОСТ 10538-87, ГОСТ 8606-93 (ISO 334-92), ASTM D 5291 (Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants).

Пиролиз проводили в алюминиевой реторте до 520 °С в соответствии с методикой, описанной в работе [14]. Пиролиз осуществляли при различных добавках нефти (5, 10, 15, 20, 25, 30 %) при массовых соотношениях угля и нефти соответственно 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30.

**Результаты и обсуждение.** Для сравнения в таблице 1 приведены результаты элементного и технического анализа исходного сырья ̶ угля и нефти. Как видно, высоковязкая нефть обладает очень низкой зольностью и существенно более высокими значениями выходов летучих веществ и содержания углерода и водорода по сравнению с углем.

**Таблица 1 ̶ Характеристики исходного сырья**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Параметр, % | Вид сырья | |
| Уголь | Высоковязкая нефть |
| Влажность на рабочую массу, Wtr | 6,40 | 6,50 |
| Зольность на сухую массу, Ad | 31,31 | 0,10 |
| Выход летучих и связанный углерод кокса | 30,10 | 93,40 |
| Элементный состав на сухую массу: |  |  |
| C | 58,3 | 81,6 |
| H | 5,6 | 10,1 |
| N | 1,0 | 0,5 |
| O | 3,0 | 6,1 |
| S | 0,5 | 1,7 |

Результаты физико-химических показателей смолы угля и высоковязкой нефти, представленных в таблице 2, показали, что во фракционном составе как смолы угля, так и смолы нефти присутствуют в основном среднекипящие и высококипящие фракции. Причем в смоле нефти преобладают среднекипящие фракции (44,1 %), которые содержат множество важных компонентов (комплексные смеси), таких как ароматические углеводороды, смолы, циклические и оксигенсодержащие соединения, являющиеся ключевыми для производства бензина и других моторных топлив. Вместе с тем, в смоле угля преобладают высококипящие фракции (47,4 %), содержащие более тяжелые соединения, такие как асфальты, вакуумные дистилляты, парафины и цинковые соединения, коксы. Сравнительный анализ группового состава угля и нефти показал, что в смоле угля содержатся больше ароматических углеводородов и гетероатомных соединений, чем в смоле нефти, в которой, в свою очередь, преобладают парафины и изо-парафины и нафтены.

**Таблица 2 - Физико-химические показатели смолы угля и высоковязкой нефти**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Уголь | Высоковязкая нефть |
| Плотность, т/м3 | 0,935 | 0,994 |
| Фракционный состав, %: |  |  |
| нк – 200 оС | 13,2 | 19,1 |
| 200 – 360 оС | 39,4 | 44,1 |
| >360 оС | 47,4 | 36,8 |
| Групповой состав, %: |  |  |
| Парафины и изо-парафины | 26,7 | 38,3 |
| Олефины и циклоолефины | 10,3 | 12,4 |
| Нафтены | 3,5 | 17,2 |
| Ароматические углеводороды | 32,1 | 22,6 |
| Гетероатомные соединения | 27,4 | 9,5 |

*Выход продуктов совместного пиролиза* *угля и нефти* (смола, пиролизный газ, полукокс). Результаты проведения процесса совместного пиролиза угля и высоковязкой нефти приведены в таблице 3 и на рисунке 1. Добавление высоковязкой нефти к углю от 5 до 30 % приводит к благоприятному протеканию совместного пиролиза, что отражается на существенном повышении выхода смолы с 5,1 до 25,3 %, вследствие того, что нефть характеризуется повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ. Также наблюдается постепенное увеличение пиролизного газа с 3,7 до 6,2 %, а содержание полукокса значительно снижается с 84,8 до 59,1 %. Аналогичный эффект от добавки высоковязкой нефти к углю в процессе их совместного пиролиза наблюдается в работе [15], в которой выход кокса снизился на 20%, а выход газа и смолы увеличился на 7,74 и 12,18%. При этом количество гидроксильных групп на поверхности кокса уменьшилось, а содержание алканов и фенолов в смоле снизилось на 7,89 и 8,10%, соответственно. Содержание ароматических веществ увеличилось на 21,60 %. Содержание CO2, CH4 и CnHm увеличилось примерно в два раза по сравнению с исходным количеством, тогда как содержание CO и H2 уменьшилось на 2,88 и 22,18% соответственно.

**Таблица 3 - Результаты процесса совместного пиролиза угля и нефти**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Образец | Влага, War, % | Смола, % | Полукокс, (крекинг-остаток) % | Газ, % |
| 1 | Уголь | 6,4 | 5,1 | 84,8 | 3,7 |
| 2 | Высоковязкая нефть (ВВН) | 6,5 | 74,9 | 7,2 | 11,4 |
| 3 | Уголь/ВВН (95/5) | 6,4 | 9,2 | 79,1 | 4,3 |
| 4 | Уголь /ВВН (90/10) | 6,4 | 12,1 | 76,4 | 4,6 |
| 5 | Уголь/ВВН(85/15) | 6,4 | 15,0 | 72,5 | 5,0 |
| 6 | Уголь/ВВН(80/20) | 6,4 | 20,4 | 65,9 | 5,5 |
| 7 | Уголь/ВВН(75/25) | 6,4 | 23,1 | 62,4 | 5,9 |
| 8 | Уголь/ВВН(70/30) | 6,4 | 25,3 | 59,1 | 6,2 |

**Рис. 1 - Влияние различных добавок высоковязкой нефти к совместному пиролизу с углем**

На рисунках 2 и 3 приведен относительный прирост выходов смолы и пиролизного газа (V=(Vi+1 ̶ Vi)/Vi) при добавках в интервале 10-30 %, откуда видно, что наибольший прирост выхода наблюдается при добавке высоковязкой нефти, составляющей 20 %. Это можно объяснить наблюдаемым синэнергетическим эффектом, основанном на взаимодействии угля и нефтяных фракций в процессе термической обработки. Механизм этого эффекта можно рассмотреть по нескольким ключевым аспектам: 1)повышение температуры пиролиза и ускорение реакций(высоковязкая нефть содержит углеводороды, которые при нагревании могут выделять дополнительную энергию и повышать температуру в реакционной зоне, что способствует ускорению термохимических реакций); 2)коагуляция и улучшение теплопередачи(нефть может образовывать тонкие пленки на поверхности угольных частиц, что улучшает теплопередачу, а это помогает избежать перегрева отдельных участков и способствует более равномерному распределению тепла и разложению угля); 3)каталитическое действие (некоторые компоненты высоковязкой нефти могут играть роль катализаторов, ускоряя реакции пиролиза и способствуя более полному разложению угля, что повышает выход ценных продуктов); 4)снижение образования коксующихся остатков (это улучшает выход и качество конечных продуктов пиролиза и снижает проблемы, связанные с образованием кокса. Таким образом, синэнергетический эффект позволяет повысить эффективность пиролиза угля, улучшить выход ценных продуктов и снизить отрицательные последствия, связанные с образованием коксующихся остатков.

**Рис. 2 - Влияние высоковязкой нефти на относительный прирост выхода смолы**

**Рис. 3 ̶ Влияние высоковязкой нефти на относительный прирост выхода**

**пиролизного газа**

**Выводы.** Результаты данной работы продемонстрировали реализацию возможности совместного пиролиза угля и высоковязкой нефти. Добавки последней приводят к небольшому увеличению пиролизного газа и существенному повышению смолы, за счет в основном высокого содержания смол и асфальтенов в высоковязкой нефти. Также наблюдается значительное снижение полукокса. Добавка высоковязкой нефти к углю в количестве 20 % приводит к максимальному относительному приросту выходов смолы и пиролизного газа, что может быть связано с синэнергетическим эффектом, который основан на взаимодействии угля и нефтяных фракций в процессе их термической деструкции. Таким образом, несмотря на большие трудности переработки высоковязкой нефти по стандартным методам, возможным решением проблемы вовлечения такой нефти в топливно-энергетический и нефтехимический баланс может быть проведение совместного пиролиза высоковязкой нефти с подходящим (по физико-химическим характеристикам) сырьем. Таким образом, совместный пиролиз угля и высоковязкой нефти может быть перспективным направлением и значительным потенциалом для создания эффективных и экологически чистых технологий в области переработки углеводородных ресурсов. Данная методология может способствовать улучшению качественных характеристик продуктов, а также повышению общей эффективности процесса.

***Финансирование.****Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (№ BR21882171 «ЦУР 9.4: Развитие «зеленой» экономики Казахстана путем переработки минерального сырья и отходов методом пиролиза»).*

**Литература**

1. Abnisa, F.; Wan Daud, W. M. A. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain high-grade pyrolysis oil // Energy Convers. Manage, 2014.- Vol.87.- Р.71-85.

DOI 10.1016/j.enconman.2014.07.007

2. Xiaoyu Li, Xiaoxi Yang, Gang Cheng, Hongqing Feng, Xiaojie Liu, Yufeng Ma. Experimental study on co-pyrolysis of oil sludge and coal // Advanced Materials Research, 2012.- Vol. 356-360.- P. 2515-2519. DOI 10.4028/www.scientific.net/AMR.356-360.2515

3. Xiangchun Liu, Ping Cui, Qiang Ling, Zhigang Zhao, Ruilun Xie. A review on co-pyrolysis of coal and oil shale to produce coke // [Frontiers of Chemical Science and Engineering](https://link.springer.com/journal/11705).- 2020.-Vol. 14.- P. 504 - 512.  [DOI 10.1007/s11705-019-1850-z](https://doi.org/10.1007/s11705-019-1850-z)

4. Song, Y.-h.; She, J.-m.; Lan, X.-z.; et al. Pyrolysis of Low Metamorphic Coal and Oil Shale by Microwave Irradiation // Coal Convers, 2012.- Vol.35 (2).- P. 22-26.

5. Lan, X.-z., Liu, Q.-n., Song, Y.-h. Study on co-pyrolysis of low metamorphic coal and plastic with microwave // Coal Convers.- 2012. - Vol. 35(1).- P. 16-19.

6. Mushtaq F., Mat R., Ani F. N. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production // Renewable Sustainable Energy Rev.- 2014. - Vol. 39.- P.555-574.

DOI 10.1016/j.rser.2014.07.073

7. Soncini R. M., Means N.C., Weiland N.T. Co-pyrolysis of low rank coals and biomass: Product distributions // Fuel.- 2013. -Vol. 112.- P. 74-82. DOI 10.1016/j.fuel.2013.04.073

8. Aboyade A.O., Carrier M., Meyer E.L.,Knoetze H., Görgens J.F. Slow and pressurized co-pyrolysis of coal and agricultural residues // Energy Convers. Manage.- 2013. - Vol. 65.- P. 198-207. DOI 10.1016/j.enconman.2012.08.006

9. Miao Z.-y., Wu G.-g., Li P., Meng X.-l., Zheng Z.-l. Investigation into co-pyrolysis characteristics of oil shale and coal // Int. J. Min. Sci. Technol. -2012. - Vol. 22.- P. 245-249.

DOI 10.1016/j.ijmst.2011.09.003

10. Liang P., Han Z.-h., Wu J.-f., Zhang R., Bi J. Research on synergetic reactivity of bituminous coal and saw dust during copyrolysis in a fixed bed // J. Chem. Ind. Eng.- 2014. - Vol. 35 (1).- P. 1-5.

11. He X.-m., Wang C.-x., Fu P.-r., et al. Survey of Co-pyrolysis of Rank Coal and Waste // Energy Environ. Prot.- 2014. - Vol. 28 (1). - P. 25-29.

12. Zhang J.-m., Liu G. Comprehensive Utilization of Low-Temperature Coal Tar // Coal Convers.- 2010. - Vol. 33(3).- P. 92-96.

13. Тухватуллина А.З., Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А., Юсупова Т.Н. Анализ состава и свойств высоковязких нефти и их влияние на процессы коксования // Материалы Международной научно-практической конференции «Высоковязкие нефти и природные битумы: проблемы повышения эффективности разведки и разработки месторождений», Казань.- 2012.-С. 314-316.

14.Нургалиев Н.У., Искакова Ж.Б., Колпек А., Айбульдинов Е.К., Сабитов А.С.,Копишев Э.Е., Салихов Р.М., Петров М.С., Алжанова Г.Ж., Абдиюсупов Г.Г.,Өмірзақ М.Т.Исследование физико-химических характеристик угля и продуктов егопиролиза // Вестник КазУТБ, 2024. - №3 (24). - С.277-287. DOI 10.58805/kazutb.v.3.24-470.

15. Yong-hui Song, Qiao-na Ma, Wen-jin He. Co-pyrolysis Properties and Product Composition of Low-Rank Coal and Heavy Oil // Energy & Fuels, 2016. - Vol. 31(1). – Р. 217–223. DOI 10.1021/acs.energyfuels.6b02106.

**References**

1. Abnisa, F.; Wan Daud, W. M. A. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain high-grade pyrolysis oil // Energy Convers. Manage, 2014.- Vol.87.- Р.71-85.

DOI 10.1016/j.enconman.2014.07.007

2. Xiaoyu Li, Xiaoxi Yang, Gang Cheng, Hongqing Feng, Xiaojie Liu, Yufeng Ma. Experimental study on co-pyrolysis of oil sludge and coal // Advanced Materials Research, 2012.- Vol. 356-360.- P. 2515-2519. DOI 10.4028/www.scientific.net/AMR.356-360.2515

3. Xiangchun Liu, Ping Cui, Qiang Ling, Zhigang Zhao, Ruilun Xie. A review on co-pyrolysis of coal and oil shale to produce coke // [Frontiers of Chemical Science and Engineering](https://link.springer.com/journal/11705).- 2020.-Vol. 14.- P. 504 - 512.  [DOI 10.1007/s11705-019-1850-z](https://doi.org/10.1007/s11705-019-1850-z)

4. Song, Y.-h.; She, J.-m.; Lan, X.-z.; et al. Pyrolysis of Low Metamorphic Coal and Oil Shale by Microwave Irradiation // Coal Convers, 2012.- Vol.35 (2).- P. 22-26.

5. Lan, X.-z., Liu, Q.-n., Song, Y.-h. Study on co-pyrolysis of low metamorphic coal and plastic with microwave // Coal Convers.- 2012. - Vol. 35(1).- P. 16-19.

6. Mushtaq F., Mat R., Ani F. N. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production // Renewable Sustainable Energy Rev.- 2014. - Vol. 39.- P.555-574.

DOI 10.1016/j.rser.2014.07.073

7. Soncini R. M., Means N.C., Weiland N.T. Co-pyrolysis of low rank coals and biomass: Product distributions // Fuel.- 2013. -Vol. 112.- P. 74-82. DOI 10.1016/j.fuel.2013.04.073

8. Aboyade A.O., Carrier M., Meyer E.L.,Knoetze H., Görgens J.F. Slow and pressurized co-pyrolysis of coal and agricultural residues // Energy Convers. Manage.- 2013. - Vol. 65.- P. 198-207. DOI 10.1016/j.enconman.2012.08.006

9. Miao Z.-y., Wu G.-g., Li P., Meng X.-l., Zheng Z.-l. Investigation into co-pyrolysis characteristics of oil shale and coal // Int. J. Min. Sci. Technol. -2012. - Vol. 22.- P. 245-249.

DOI 10.1016/j.ijmst.2011.09.003

10. Liang P., Han Z.-h., Wu J.-f., Zhang R., Bi J. Research on synergetic reactivity of bituminous coal and saw dust during copyrolysis in a fixed bed // J. Chem. Ind. Eng.- 2014. - Vol. 35 (1).- P. 1-5.

11. He X.-m., Wang C.-x., Fu P.-r., et al. Survey of Co-pyrolysis of Rank Coal and Waste // Energy Environ. Prot.- 2014. - Vol. 28 (1). - P. 25-29.

12. Zhang J.-m., Liu G. Comprehensive Utilization of Low-Temperature Coal Tar // Coal Convers.- 2010. - Vol. 33(3).- P. 92-96.

13. Tuhvatullina A.Z., Kemalov A.F., Kemalov R.A., Jusupova T.N. Analiz sostava i svojstv vysokovjazkih nefti i ih vlijanie na processy koksovanija // Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii «Vysokovjazkie nefti i prirodnye bitumy: problemy povyshenija jeffektivnosti razvedki i razrabotki mestorozhdenij», Kazan'.- 2012.-S. 314-316.[in Russian]

14. Nurgaliev N.U., Iskakova Zh.B., Kolpek A., Ajbul'dinov E.K., Sabitov A.S., Kopishev Je.E., Salihov R.M., Petrov M.S., Alzhanova G.Zh., Abdijusupov G.G., Өmіrzaқ M.T. Issledovanie fiziko-himicheskih harakteristik uglja i produktov ego piroliza // Vestnik KazUTB, 2024. - №3 (24). - S.277-287. DOI 10.58805/kazutb.v.3.24-470. [in Russian]

15. Yong-hui Song, Qiao-na Ma, Wen-jin He. Co-pyrolysis Properties and Product Composition of Low-Rank Coal and Heavy Oil // Energy & Fuels, 2016. - Vol. 31(1). – Р. 217–223. DOI 10.1021/acs.energyfuels.6b02106

***Сведения об авторах***

Нургалиев Н.У.-кандидат химических наук, ассоциированный профессор, ;Казахский университет технологии и бизнеса имени К.Кулажанова, Астана Казахстан, e-mail: [nurgaliev\_nao@mail.ru](mailto:nurgaliev_nao@mail.ru);

Искакова Ж.Б.- кандидат химических наук, ассоциированный профессор (доцент), Научно-исследовательский институт Новых химических технологий, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан, e-mail: [zhanariskakova@mail.ru](mailto:zhanariskakova@mail.ru);

Колпек А.-кандидат химических наук, ассоциированный профессор (доцент), Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,e-mail: [aynagulk@mail.ru](mailto:aynagulk@mail.ru);

Айбульдинов Е.К.-доктор PhD, Научно-исследовательский институт Новых химических технологий, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана,Казахстан, e-mail: [elaman\_@mail.ru](mailto:elaman_@mail.ru);

Сабитов А.С.- докторант,Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан, e-mail: [sawy552@gmail.com](mailto:sawy552@gmail.com);

Копишев Э.Е.-кандидат химических наук, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан, e-mail: [eldar\_kopishev@mail.ru](mailto:eldar_kopishev@mail.ru);

Машан Т.Т.- кандидат химических наук, доцент,Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана, Казахстан, e-mail: togzhan-mashan@mail.ru;

Кусепова Л.А.-кандидат химических наук, доцент,Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан, e-mail: kusepova71@mail.ru;

Алжанова Г.Ж.-докторант, Научно-исследовательский институт Новых химических технологий, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан, e-mail: [galiya.alzhanova@gmail.com](mailto:galiya.alzhanova@gmail.com);

Абдиюсупов Г.Г.-менеджер, ТОО «CCS Services – Central Asia»,Астана, Казахстан, e-mail: [gaziz\_86@inbox.ru](mailto:gaziz_86@inbox.ru);

Өмірзақ М.Т.- доктор PhD, ТОО «Sauda Exports&Import», Астана Казахстан,e-mail: [madi.omirzak@gmail.com](mailto:madi.omirzak@gmail.com)

***Information about the authors***

Nurgaliyev N.U.- Candidate of Chemical Science, Associate Professor, , Kazakh University of Technology and Business, Astana, Kazakhstan, e-mail: [nurgaliev\_nao@mail.ru](mailto:nurgaliev_nao@mail.ru);

Iskakova Zh.B.-Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Research Institute of New Chemical Technologies, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, e-mail: [zhanariskakova@mail.ru](mailto:zhanariskakova@mail.ru);

Kolpek A.- Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, e-mail: [aynagulk@mail.ru](mailto:aynagulk@mail.ru);

Aybuldinov E.K.- PhD, Research Institute of New Chemical Technologies, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, e-mail: [elaman\_@mail.ru](mailto:elaman_@mail.ru);

Sabitov A.S.- Doctoral Student, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, e-mail: [sawy552@gmail.com](mailto:sawy552@gmail.com);

Kopishev E.Ye. - Candidate of Chemistry Sciences, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, e-mail: [eldar\_kopishev@mail.ru](mailto:eldar_kopishev@mail.ru);

Mashan T.T.- Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, e-mail: togzhan-mashan@mail.ru;

Kusepova L.A.- Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, e-mail: kusepova71@mail.ru;

Alzhanova G.Zh. - Doctoral Student, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, e-mail: [galiya.alzhanova@gmail.com](mailto:galiya.alzhanova@gmail.com);

Abdiyus**s**upov G.G.- Manager, CCS Services – Central Asia LLP, Astana, Kazakhstan, e-mail: [gaziz\_86@inbox.ru](mailto:gaziz_86@inbox.ru);

Ómirzak M.T.- PhD, Sauda Exports&Import LLP,Astana, Kazakhstan, e-mail: [madi.omirzak@gmail.com](mailto:madi.omirzak@gmail.com)

МРНТИ 31.01.05

**ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБОВ ОПРЕСНЕНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ ПРЯМОГО ОСМОСА**

**1Қ.А. Куртибай**🖂**, 1Ә. Қаппасұлы, 2Е.Е. Жатканбаев, 3Ж.К. Жатканбаева,**

**1М.Б. Султанкул, 1Н.Б. Молдагулова, 1А.Ә. Үсенова,** **1Г.А. Данлыбаева**

1 ТОО «Научно-производственный центр экологической и промышленной биотехнологии», Астана, Казахстан,

2 Казахский университет технологии и бизнеса имени К. Кулажанова, Астана, Казахстан,

3 Евразийский Национальный Университет имени Л.Н. Гумилёва, Астана, Казахстан

🖂Корреспондент-автор: kurtibayqb@gmail.com

В статье рассматриваются методы опреснения морской соленой воды методом прямого осмоса с использованием различных вытяжных растворов с высоким осмотическим давлением при разных концентрациях. Исследование охватывает применение хлорида натрия, сахарозы и бикарбоната аммония. В качестве исходных растворов использовались морская вода из Каспийского и Средиземного морей, а также растворы хлорида натрия с концентрацией, соответствующей солёности морской воды.

Результаты экспериментов подтвердили прямую зависимость между концентрацией вытяжного раствора и потоком воды. Высокая концентрация вытяжного раствора приводит к повышению осмотического давления, что способствует увеличению потока воды через мембрану. Максимальный поток воды был зафиксирован на первых сутках эксперимента. При использовании хлорида натрия в концентрациях 9%, 18% и 25% для опреснения воды Средиземного моря поток воды через мембрану составил 20,29 л·м⁻²·ч⁻¹, 55,7 л·м⁻²·ч⁻¹ и 81,12 л·м⁻²·ч⁻¹ соответственно. В сравнении с обратным осмосом, который имеет производительность 7,5 л·м⁻²·ч⁻¹/кПа, метод прямого осмоса демонстрирует значительное преимущество. Объем полученной чистой воды при концентрациях 9%, 18% и 25% составил 272 см³, 647 см³ и 741 см³ соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что с увеличением массовой концентрации раствора хлорида натрия используемый в качестве вытяжного раствора объем получаемой чистой воды также увеличивается. При опреснении воды Каспийского моря максимальный поток воды с 25%-ным вытяжным раствором был достигнут в первый день эксперимента и составил 91,0 л·м⁻²·ч⁻¹, объем чистой воды после регенерации — 579 см³. Эксперименты с сахарозой показали, что поток воды возрастает с увеличением концентрации вытяжного раствора, максимальный поток воды достиг 31,33 л·м⁻²·ч⁻¹ при использовании 70% сахарозы. Объем чистой воды после регенерации составил 105 см³. Способ опреснения морской воды с использованием бикарбоната аммония оказался наиболее эффективным и экономичски целесообразным, обеспечив максимальный поток воды 71,5 л·м⁻²·ч⁻¹ при концентрации вытяжного раствора 3,846 моль/л. Регенерация воды осуществлялась термической обработкой раствора в интервале температур 36-70 °С, при этом получено 556 см³ чистой воды, не включая объем воды, использованной для приготовления раствора.

Полученные результаты подтверждают значительный потенциал прямого осмоса для эффективного опреснения соленых вод, что имеет важное значение для решения проблемы доступа к чистой воде в мире, включая Казахстан.

**Ключевые слова:** прямой осмос, вытяжной раствор, опреснение, морская вода, осмотическое давление, поток воды.

**ТІКЕЛЕЙ ОСМОС ӘДІСІ АРҚЫЛЫ ТЕҢІЗ СУЫН ТҰЩЫЛАНДЫРУ ТӘСІЛДЕРІН ЗЕРТТЕУ**

**1Қ.А. Куртибай**🖂**, 1Ә. Қаппасұлы, 2Е.Е. Жатканбаев, 3Ж.К. Жатканбаева,**

**1М.Б. Султанкул, 1Н.Б. Молдагулова, 1А.Ә. Үсенова, 1Г.А. Данлыбаева**

1 «Экологиялық және өнеркәсіптік биотехнологияның ғылыми-өндірістік орталығы» ЖШС, Астана, Қазақстан,

2 Қ. Құлажанов атындағы Қазақ технология және бизнес университеті, Астана, Қазақстан,

3 Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Университеті, Астана, Қазақстан,

e-mail: kurtibayqb@gmail.com

Мақалада әртүрлі концентрациялардағы жоғары осмостық қысымы бар әртүрлі тартқыш ерітінділерін пайдалана отырып, теңіздің тұзды суын тікелей осмос әдісімен тұщыландыру тәсілдері қарастырылады. Зерттеуде натрий хлориді, сахароза және аммоний тұздары сияқты әртүрлі тартқыш ерітінділерді пайдалана отырып, тікелей осмос әдісімен тұщыландыру қарастырды. Тікелей осмос әдісімен суды тұщыландыру бойынша зерттеу барысында бастапқы ерітінді ретінде Каспий және Жерорта теңіздерінің теңіз суы, сондай-ақ теңіз суының тұздылығына сәйкес келетін концентрациядағы натрий хлориді ерітінділері пайдаланылды.

Эксперимент нәтижелері тартқыш ерітіндінің концентрациясы мен су ағыны арасындағы тікелей байланысты растады. Тартқыш ерітіндінің жоғары концентрациясы осмостық қысымның жоғарылауына әкелетіні анықталды, бұл мембрана арқылы судың үлкен ағынын ынталандырады. Барлық эксперименттерде максималды су ағыны тәжірибенің алғашқы күндерінде тіркелді. Жерорта теңізінің суын тұщыландыру үшін 9%, 18% және 25% концентрациядағы натрий хлориді ерітінділерін қолданғанда, мембрана арқылы су ағыны сәйкесінше 20,29 л·м⁻²·сағ⁻¹, 55,7 л·м⁻²·сағ⁻¹ және 81,12 л·м⁻²·сағ⁻¹ болды. Өнімділігі 7,5 л·м-2 \* сағ⁻1/кПа болатын кері осмоспен салыстырғанда, тікелей осмос әдісі айтарлықтай артықшылықты көрсетеді. Натрий хлоридінің 9%, 18% және 25% концентрацияларында алынған таза судың көлемі сәйкесінше 272 см³, 647 см³ және 741 см³ болды. Осылайша, тартқыш ерітінді ретінде қолданылатын натрий хлориді ерітіндісінің массалық концентрациясы ұлғайған сайын, таза судың алынатын көлемі де ұлғаятыны туралы қорытынды жасауға болады. Каспий теңізінің суын тұщыландыру кезінде 25%-дық тартқыш ерітіндімен максималды су ағыны эксперименттің бірінші күнінде 91,0 л·м⁻²·сағ⁻¹ тіркелді, регенерациядан кейінгі таза судың көлемі 579 см³ құрады. Сахарозамен жүргізілген эксперименттерде тартқыш ерітіндінің концентрациясы артқан сайын су ағынының да ұлғаятыны байқалды, 70% сахароза қолданған кезде максималды су ағыны 31,33 л·м⁻²·сағ⁻¹ болды, ал регенерациядан кейінгі таза судың көлемі 105 см³ құрады. Аммоний бикарбонатын қолдану арқылы теңіз суын тұщыландыру тәсілі ең тиімді және экономикалық тұрғыдан орынды болды, 3,846 моль/л концентрациядағы тартқыш ерітіндімен максималды су ағыны 71,5 л·м⁻²·сағ⁻¹ құрады. Судың регенерациясы ерітіндіні 36-70 °С температуралық интервалда термиялық өңдеумен жүзеге асырылды, бұл ретте ерітіндіні дайындау үшін пайдаланылған судың көлемін қоспағанда, 556 см3 таза су алынды.

Алынған нәтижелер тұзды суларды тиімді тұщыландыру үшін тікелей осмостың елеулі әлеуетін растайды, бұл Қазақстанды қоса алғанда, әлемдегі таза суға қол жеткізу проблемасын шешу үшін маңызды мәнге ие.

**Түйін сөздер:** тікелей осмос, тартқыш ерітінді, тұщыландыру, теңіз суы, осмостық қысым, су ағыны.

**STUDY OF SEAWATER DESALINATION BY FORWARD OSMOSIS METHOD**

**1K.A. Kurtibay🖂, 1A. Kappassuly, 2Ye.Ye. Zhatkanbayev, 3Zh.K. Zhatkanbayeva,**

**1M.B. Sultankul, 1N.B. Moldagulova, 1A.A. Ussenova, 1G.A. Danlybayeva**

1 «Scientific and Production Center of Ecological and Industrial Biotechnology» LLP, Astana, Kazakhstan,

2 Kazakh University of Technology and Business named after K. Kulazhanov, Astana, Kazakhstan,

3 L.N. Gumilyev Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,

e-mail: kurtibayqb@gmail.com

The article deals with the methods of desalination of sea salt water by forward osmosis using different draw solutions with high osmotic pressure at different concentrations. The study covers the use of sodium chloride, sucrose and ammonium bicarbonate. Seawater from the Caspian and Mediterranean seas, as well as sodium chloride solutions with concentrations corresponding to the salinity of seawater were used as starting solutions.

The experimental results confirmed a direct correlation between the concentration of the draw solution and the water flow. High concentration of the draw solution leads to an increase in osmotic pressure, which favours an increase in water flux through the membrane. The maximum water flux was recorded on the first day of the experiment. Using sodium chloride at concentrations of 9%, 18% and 25% for Mediterranean desalination, the water flux through the membrane was 20.29 l·m⁻²·h⁻¹, 55.7 l·m⁻²·h⁻¹ and 81.12 l·m⁻²·h⁻¹, respectively. Compared to reverse osmosis, which has a capacity of 7.5 l·m⁻²·h⁻¹/kPa, the forward osmosis method shows a significant advantage. The volume of pure water obtained at concentrations of 9%, 18% and 25% was 272 cm³, 647 cm³ and 741 cm³ respectively. Thus, it can be concluded that as the mass concentration of sodium chloride solution increases, the volume of pure water obtained also increases with increasing mass concentration of sodium chloride solution used as a draw solution. In desalination of Caspian Sea water, the maximum water flux with 25% draw solution was reached on the first day of the experiment and was 91.0 l·m⁻²·h⁻¹, the volume of pure water after regeneration was 579 cm³. Experiments with sucrose showed that the water flux increased with increasing concentration of extraction solution, the maximum water flux reached 31.33 l·m⁻²·h⁻¹ when 70% sucrose was used. The volume of pure water after regeneration was 105 cm³. The method of seawater desalination using ammonium bicarbonate proved to be the most effective and economically feasible, providing a maximum water flux of 71.5 l·m⁻²·h⁻¹ at a draw solution concentration of 3.846 mol/l. Water regeneration was carried out by thermal treatment of the solution in the temperature range of 36-70 °C, and 556 cm³ of pure water was obtained, not including the volume of water used for solution preparation.

The results obtained confirm the significant potential of forward osmosis for effective desalination of saline water, which is important for solving the problem of access to clean water in the world, including Kazakhstan.

**Keywords:** forward osmosis, draw solution, desalination, seawater, osmotic pressure, water flux.

**Введение.** Вода, независимо от ее состояния, является ключевым элементом, через который климат влияет на человека, окружающую среду и социальное благополучие. Она играет фундаментальную роль в формировании условий жизни, поддерживает жизненные процессы на планете и обеспечивает основу для экономического и социального развития.

Цели устойчивого развития (ЦУР) Организации Объединенных Наций (ООН), установленные 15 сентября 2015 года под названием «Преобразование нашего мира: Повестка дня в области устойчивого развития на период до 2030 года», имеют решающее значение в контексте нехватки воды. По оценкам экспертов по водным ресурсам казахстанского офиса ПРООН, в нашей стране начинает складываться дефицит водных ресурсов, и, по предварительным прогнозам, к 2040 году этот дефицит может достичь 50% от общей потребности. Поскольку питьевая вода необходима практически всем отраслям экономики, ее нехватка в регионах страны может привести к снижению ВВП Казахстана примерно на 6 % к 2050 году, что представляет собой серьезный вызов для развития национальной экономики [1]. Растущий дефицит водных ресурсов представляет собой еще одну из угроз, стоящих перед человечеством. По прогнозам, к 2050 году до половины городского населения мира может столкнуться с нехваткой воды [2]. По оценкам, на Земле имеется 1 386 000 000 000 000 км3 воды, которая покрывает около 70% нашей планеты. Вода существует в трех основных формах: соленая вода (97,5%), пресная вода (0,5%) и другие формы, такие как ледниковый лед/снег (2,5%) [3]. Учитывая, что спрос на воду будет продолжать расти вместе с ростом населения планеты, ожидается, что научные и инженерные решения сыграют решающую роль в решении некоторых водных проблем на планете [4]. Развитие нескольких технологий очистки воды фактически сделало большинство источников воды безопасными для различных целей, включая воду из нетрадиционных источников.

В последнее время прямой осмос как новая мембранная технология привлекает к себе огромное внимание в связи с ее использованием для очистки воды [5]. Прямой осмос — это процесс, при котором вода перемещается через полупроницаемую мембрану под воздействием разницы осмотического давления [6]. В ходе прямого осмоса полупроницаемая мембрана разделяет два раствора с разной концентрацией. Высококонцентрированный раствор называется «вытяжным» (draw), а низкоконцентрированный – «исходным» (feed). Это объясняется тем, что в процессе раствор с высокой соленостью «вытягивает» воду из раствора с низкой соленостью, который в свою очередь «подаёт» воду в процесс [7]. Различие в осмотическом давлении между двумя растворами является движущей силой, которая приводит к миграции воды с более разбавленной стороны на сторону с более концентрированным раствором [8]. В случае обратного осмоса на сторону с более разбавленным раствором оказывается давление, превышающее осмотическое давление, что заставляет воду перемещаться от концентрированной стороны к менее концентрированной.

Согласно исследованию Suwaileh W. A и коллег [9], несмотря на явные плюсы, прямой осмос сталкивается с определенными проблемами, что ограничивает его использование. Признание и понимание этих ограничений играют важную роль в оптимизации использования данной технологии. Одной из ключевых проблем является поиск подходящих мембран, обеспечивающих высокий объем перерабатываемой воды при минимальном обратном потоке соли.

Среди этих преимуществ возможность эксплуатации прямого осмоса при низких затратах, поскольку вода движется через мембрану от исходного раствора к раствору за счет градиента осмотического давления, а не гидравлического давления. Это способствует тому, что процесс прямого осмоса обеспечивает не только низкое энергопотребление системы и высокую адаптивность, но и высокий поток воды и меньшее загрязнение мембраны за счет отбраковки широкого спектра загрязняющих веществ [10]. Как следствие, для прямого осмоса требуется высококонцентрированный раствор для вытяжки, чтобы вызвать движущую силу разделения, и, таким образом, молекулы воды начнут переходить из исходного материала в раствор для извлечения [11,12]. В процессе этого процесса большинство растворенных молекул или многозарядные ионы, уже присутствующие в питательной воде, задерживаются мембраной. По мере того, как вода продолжает проходить через мембрану, вытяжной раствор становится более разбавленным, что приводит к снижению осмотического давления вытягивающего раствора, в то время как осмотическое давление исходного раствора увеличивается, пока не будет достигнуто точки осмотического равновесия. Это определит конечную концентрацию разбавленного вытягивающего раствора, который требует дополнительного процесса для удаления растворенного вещества и получения чистой воды, поскольку продукт (т.е. разбавленный вытяжной раствор) не может потребляться непосредственно в виде пресной воды[12]. Таким образом, мембранный прямой осмос и раствор для вытяжки, безусловно, являются сердцем системы прямого осмоса (FO-системы) и играют важную роль в продвижении прямого осмоса к коммерциализации.

Вытяжной раствор является фундаментальным компонентом процесса прямого осмоса и источником его движущей силы. Он представляет собой концентрированный раствор с более высоким осмотическим давлением для извлечения воды из сырья через мембрану. Развитие технологии прямого осмоса зависит от наличия подходящего вытяжного раствора. В последнее время были предприняты значительные усилия для разработки нового вытяжного раствора, который соответствует следующим критериям: высокая проницаемость для воды, низкая обратная диффузия солей, минимальная вязкость, устойчивость к загрязнению, химическая стабильность и совместимость с мембраной, отсутствие токсичности, нейтральный pH, низкая стоимость и быстрое восстановление разбавленного раствора с низким энергопотреблением [13,14,15].

Одно из ранних исследований, касающихся применения прямого осмоса для опреснения морской соленой воды, было опубликовано в 1975 году [16]. В этой статье было подтверждено, что возможно осуществить опреснение морской воды Атлантического океана с использованием мембраны FO и раствора глюкозы в качестве вытягивающего раствора. Применение гибридного процесса FO-NF (нанофильтрации) для опреснения соленой воды вместо отдельной установки обратного осмоса привело к уменьшению загрязнения в процессе нанофильтрации и достижению высокой эффективности восстановления воды (более 90%) благодаря добавлению этапа прямого осмоса [17]. McCutcheon J. R и его коллеги [18] исследовали возможность применения прямого осмоса для опреснения морской воды с содержанием NaCl от 0,05 до 2 М. В большинстве экспериментов было достигнуто удаление солей на уровне от 95% до 99% при использовании различных концентраций аммиачно-углекислотного раствора (раствор бикарбоната аммония). В другом исследовании плоская целлюлозно-триацетатная FO-мембрана использовалась для опреснения воды, обеспечивая высокий поток воды и высокое солеотделение (более 95 %) при использовании бикарбоната аммония в качестве вытягивающего раствора [19].

В проведенных исследованиях [16-19] было продемонстрировано высокое эффективное удаление NaCl и минимальное загрязнение мембраны в процессе прямого осмоса. Однако для достижения желаемого объема потока воды необходимо, чтобы концентрация вытягивающего раствора была выше, чем концентрация морской воды (исходного раствора), чтобы создать достаточный градиент осмотического давления. Кроме того, выходным продуктом является не только чистая вода, а разбавленный раствор, что требует дополнительной обработки для регенерации как воды, так и вытягивающего раствора. Следует отметить, что эта вторичная обработка всегда требует больше энергии, чем первичный этап опреснения с точки зрения термодинамики.

Для процесса опреснения морской воды разработаны разнообразные FO-мембраны, которые характеризуются высоким водяным потоком, низким обратным потоком соли и высокой степенью очистки. Эти мембраны выпускаются в различных конфигурациях и из разных материалов, чтобы устранить определенные недостатки в процессе прямого осмоса или удовлетворить конкретные требования к проектированию. Данное направление открывает новые перспективы для создания новых улучшенных методов прямого осмоса, разработки полупроницаемых мембран и вытяжных растворов требуется обширные исследования.

**Материалы и методы.** В качестве объекта исследований по опреснению морской соленой воды были отобраны образцы в объеме 2 л из Средиземного и Каспийского моря. В ходе выполнения научно-исследовательской работы были использованы следующие материалы и реактивы: органическое стекло (Destek, Россия-Германия), мембрана на основе полиакриламидного тонкопленчатого композита марки Atoll TW40-1812-50 (Тайвань), хлорид натрия х.ч. 99,5% (Sigma-Aldrich), D (+) сахароза 99% (Sigma-Aldrich), порошкообразный активированный уголь (Sigma-Aldrich).

Для определения концентрации растворов хлорида натрия и сахарозы использовался метод рефрактометрии с использованием рефрактометра серии Abbemat 350/550 Performance Plus (Anton Paar, Австрия). Все анализы проводились в трех кратной повторности.

Определение концентрации бикарбоната аммония (NH4HCO3) проводилось посредством строения градировочного графика в зависимости концентрации от плотности пробы. Плотность растворов измерялась методом денситометрии на Density Meter (плотномер) DMA™ 4500 M (Anton Paar, Австрия). Строение градуировочного графика осуществилось путем подготовки растворов разной концентрации и измерением плотности каждого из раствора бикарбоната аммония. Все анализы проводились в трех кратной повторности. Для установления достоверности получаемых результатов концентрация некоторых точек (начальная, средняя, конечная пробы) растворов бикарбоната натрия были определены государственными стандартами: ГОСТ 26716-85 «Удобрения органические. Методы определения аммонийного азота» и ГОСТ 31957-2012 «Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов».

Определение объема получаемой чистой воды оценивалось разницей концентраций в процессе разбавления вытяжного раствора. При этом объем воды, израсходованный для приготовления вытяжного раствора с определенной концентрацией, не учитывался.

Осмотическое давление растворов с известной концентрацией определялось по уравнению осмотического давления (π) Вант-Гоффа:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Градиент осмотического давления исходного и вытяжного растворов определялся по уравнению:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Поток воды определяется по переносу воды через полупроницаемую мембрану за счет разницы осмотического давления по уравнению [20]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

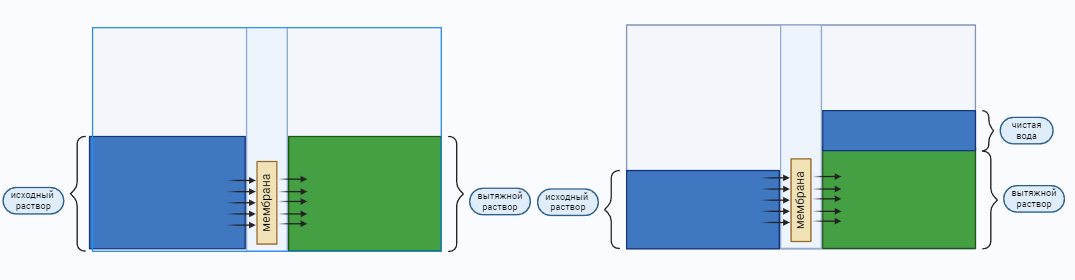
Анализ и обработка полученных данных осуществлялся посредством подсчетов и уравнений, а также были построены визуализации в виде графиков и диаграмм с использованием программного обеспечения Microsoft Excel (Office 16).

**Результаты и обсуждение.** Опреснение морской воды с помощью прямого осмоса имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами опреснения. Прямой осмос требует меньше энергии, чем другие методы опреснения, такие как обратный осмос. Это связано с тем, что процесс основан на разнице осмотического давления между морской водой и вытяжного раствора для пропускания воды через мембрану, а не на использовании насосов высокого давления или тепловой энергии.

Это делает прямой осмос более устойчивой и экономически эффективной альтернативой традиционным методам опреснения. Поскольку прямой осмос требует меньше энергии, он оказывает меньшее воздействие на окружающую среду, чем другие методы опреснения что соответствует тенденции зеленой химии. Энергоемкие методы опреснения могут способствовать выбросам парниковых газов и изменению климата. Прямой осмос производит меньше отходов, чем другие методы опреснения, поскольку вытяжной раствор можно регенерировать и использовать повторно. Прямой осмос имеет потенциал для более высоких показателей восстановления воды, чем традиционные методы опреснения, так как вытяжной раствор можно использовать повторно. Это уменьшает количество морской воды, которую необходимо обрабатывать, снижая воздействие процесса на окружающую среду. FO может очищать загрязненную воду низкого качества, такую как сточные воды. Это связано с тем, что для этого процесса не требуется высококачественный исходный раствор, который может быть дорогостоящим [3,21,22].

*Моделирование системы прямого осмоса*

В качестве систем прямого осмоса была разработана установка из оргстекла (экструзионное акриловое стекло), которая состоит из двух отсеков, разделенных перегородкой. На нижней части перегородки было выполнено квадратное отверстие размером 100×100 мм, на котором устанавливалась полупроницаемая мембрана на основе полиакриламидного тонкопленчатого композита марки Atoll TW40-1812-50 (Тайвань), играющая ключевую роль в процессе прямого осмоса. Коэффициент проницаемости (L) данной мембраны составляет – 7,5 л·м⁻²·ч⁻¹/кПа а площадь поверхности мембраны (А) исходя из размера используемой в экспериментальной системе прямого осмоса полупроницаемой мембраны составляет – 0,01 м2. Объем каждого отсека составлял 2 литра. Визуализированная схема системы прямого осмоса показана на рисунке 1.



**Рис. 1 – Визуализированная схема системы прямого осмоса**

*Опреснение морской воды методом прямого осмоса с использованием растворов хлорида натрия (NaCl)*

В ходе эксперимента в качестве полупроницаемой мембраны применялась коммерческая мембрана на основе полиакриламидного тонкопленчатого композита марки Atoll TW40-1812-50 (Тайвань). Коэффициент проницаемости (L) данной мембраны составляет – 7,5 л·м⁻²·ч⁻¹/Па а площадь поверхности мембраны (А) исходя из размера используемой в экспериментальной системе прямого осмоса полупроницаемой мембраны составляет – 0,01 м2. А также для постановки эксперимента по опреснению морской воды были выбраны исходный и вытяжные растворы следующих составов: в качестве исходного раствора использовалась морская вода (из Средиземного моря) с содержанием хлорида натрия (NaCl) в массовой концентрации 3,7%. Для вытяжных растворов были подготовлены растворы NaCl с концентрациями 9%, 18% и 25%. Исходные и вытяжные растворы были взяты для экспериментов по 1000 см³. Пробы для анализа отбирались каждые 12 часов. Эксперименты проводились при комнатной температуре в диапазоне 25-280С. В таблицах 1-3 указаны данные по проведенному эксперименту по опреснению воды методом прямого осмоса с использованием раствора хлорида натрия в разных концентрациях в качестве вытяжного раствора с относительно высоким осмотическим давлением.

**Таблица 1 - Опреснение морской воды с использованием 9% NaCl**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Время | | Начальная концентрация исходного раствора – 3,7% | | | Начальная концентрация вытяжного раствора – 9% | | | Δπ, Па | Поток воды Jw,  л·м⁻²·ч⁻¹ |
| Концентрация исходного раствора | | Осмотическое давление (π) FS, Па | Концентрация вытяжного раствора | | Осмотическое давление (π) DS, Па |
| час | день | % | моль/л | % | моль/л |
| 0 | 0 | 3,7 | 0,632 | – | 9 | 1,538 | – | – | – |
| 12 | 0,5 | 3,95 | 0,675 | 1,673\*103 | 8,74 | 1,494 | 3,702\*103 | 2,029\*103 | 20,29 |
| 24 | 1,0 | 4,21 | 0,720 | 1,783\*103 | 8,47 | 1,448 | 3,587\*103 | 1,804\*103 | 18,04 |
| 36 | 1,5 | 4,35 | 0,744 | 1,842\*103 | 8,25 | 1,410 | 3,494\*103 | 1,652\*103 | 16,52 |
| 48 | 2,0 | 4,6 | 0,786 | 1,948\*103 | 8,1 | 1,385 | 3,430\*103 | 1,482\*103 | 14,82 |
| 60 | 2,5 | 4,86 | 0,831 | 2,058\*103 | 7,95 | 1,359 | 3,367\*103 | 1,309\*103 | 13,09 |
| 72 | 3,0 | 4,97 | 0,850 | 2,105\*103 | 7,83 | 1,338 | 3,316\*103 | 1,211\*103 | 12,11 |
| 84 | 3,5 | 5,08 | 0,868 | 2,151\*103 | 7,72 | 1,320 | 3,270\*103 | 1,118\*103 | 11,18 |
| 96 | 4,0 | 5,2 | 0,889 | 2,202\*103 | 7,59 | 1,297 | 3,214\*103 | 1,012\*103 | 10,12 |
| 108 | 4,5 | 5,29 | 0,904 | 2,240\*103 | 7,46 | 1,275 | 3,159\*103 | 0,919\*103 | 9,19 |
| 120 | 5,0 | 5,41 | 0,925 | 2,291\*103 | 7,38 | 1,262 | 3,126\*103 | 0,834\*103 | 8,34 |
| 132 | 5,5 | 5,49 | 0,938 | 2,325\*103 | 7,25 | 1,239 | 3,070\*103 | 0,745\*103 | 7,45 |
| 144 | 6,0 | 5,56 | 0,950 | 2,355\*103 | 7,18 | 1,227 | 3,041\*103 | 0,686\*103 | 6,86 |
| 156 | 6,5 | 5,59 | 0,956 | 2,367\*103 | 7,12 | 1,217 | 3,015\*103 | 0,648\*103 | 6,48 |
| 168 | 7,0 | 5,62 | 0,961 | 2,380\*103 | 7,07 | 1,209 | 2,994\*103 | 0,614\*103 | 6,14 |

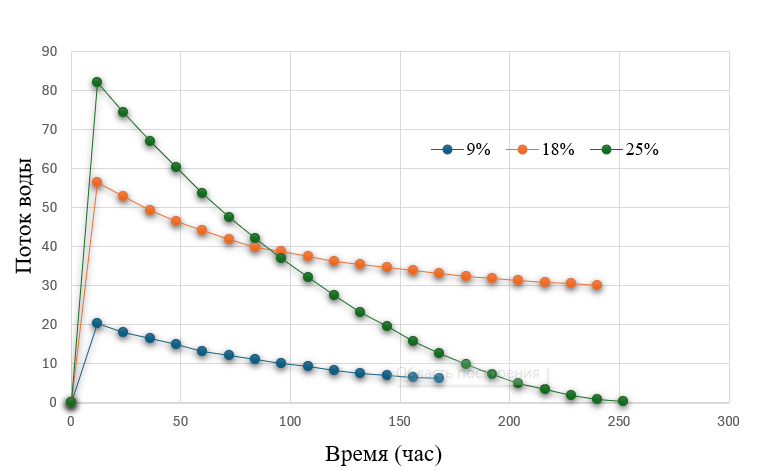
**Таблица 2 - Опреснение морской воды с использованием 18% NaCl**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Время | | Начальная концентрация исходного раствора – 3,7% | | | Начальная концентрация вытяжного раствора – 18% | | | Δπ, Па | Поток воды Jw, л·м⁻²·ч⁻¹ |
| Концентрация исходного раствора | | Осмотичес-кое давление (π) FS, Па | Концентрация вытяжного раствора | | Осмотичес-кое давление (π) DS, Па |
| час | день | % | моль/л | % | моль/л |
| 0 | 0 | 3,7 | 0,632 | – | 18 | 3,077 | – | – | – |
| 12 | 0,5 | 4,27 | 0,730 | 1,808\*103 | 17,43 | 2,979 | 7,382\*103 | 5,573\*103 | 55,7 |
| 24 | 1,0 | 4,83 | 0,826 | 2,046\*103 | 16,87 | 2,884 | 7,145\*103 | 5,099\*103 | 51,0 |
| 36 | 1,5 | 5,38 | 0,920 | 2,279\*103 | 16,32 | 2,790 | 6,912\*103 | 4,633\*103 | 46,3 |
| 48 | 2,0 | 5,92 | 1,012 | 2,507\*103 | 15,78 | 2,697 | 6,683\*103 | 4,176\*103 | 41,8 |
| 60 | 2,5 | 6,45 | 1,103 | 2,732\*103 | 15,25 | 2,607 | 6,459\*103 | 3,727\*103 | 37,3 |
| 72 | 3,0 | 6,97 | 1,191 | 2,952\*103 | 14,73 | 2,518 | 6,238\*103 | 3,286\*103 | 32,9 |
| 84 | 3,5 | 7,48 | 1,279 | 3,168\*103 | 14,22 | 2,431 | 6,022\*103 | 2,855\*103 | 28,5 |
| 96 | 4,0 | 7,98 | 1,364 | 3,380\*103 | 13,72 | 2,345 | 5,811\*103 | 2,431\*103 | 24,3 |
| 108 | 4,5 | 8,47 | 1,448 | 3,587\*103 | 13,23 | 2,262 | 5,603\*103 | 2,016\*103 | 20,2 |
| 120 | 5,0 | 8,95 | 1,530 | 3,790\*103 | 12,75 | 2,179 | 5,400\*103 | 1,609\*103 | 16,1 |
| 132 | 5,5 | 9,42 | 1,610 | 3,990\*103 | 12,28 | 2,099 | 5,201\*103 | 1,211\*103 | 12,1 |
| 144 | 6,0 | 9,88 | 1,689 | 4,184\*103 | 11,82 | 2,021 | 5,006\*103 | 0,822\*103 | 8,2 |
| 156 | 6,5 | 10,33 | 1,766 | 4,375\*103 | 11,37 | 1,944 | 4,815\*103 | 0,440\*103 | 4,4 |
| 168 | 7,0 | 10,77 | 1,841 | 4,561\*103 | 10,93 | 1,868 | 4,629\*103 | 0,068\*103 | 0,7 |

**Таблица 3 - Опреснение морской воды с использованием 25% NaCl**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Время | | Начальная концентрация исходного раствора – 3,7% | | | Начальная концентрация вытяжного раствора – 25% | | | Δπ, Па | Поток воды Jw, л·м⁻²·ч⁻¹ |
| Концентрация исходного раствора | | Осмотичес-кое давление (π) FS, Па | Концентрация вытяжного раствора | | Осмотичес-кое давление (π) DS, Па |
| час | день | % | моль/л | % | моль/л |
| 0 | 0 | 3,7 | 0,632 | – | 25 | 4,274 | – | – | – |
| 12 | 0,5 | 4,65 | 0,795 | 1,969\*103 | 24,04 | 4,109 | 1,0181\*104 | 8,212\*103 | 82,12 |
| 24 | 1,0 | 5,57 | 0,952 | 2,359\*103 | 23,15 | 3,957 | 9,804\*103 | 7,445\*103 | 74,45 |
| 36 | 1,5 | 6,44 | 1,101 | 2,727\*103 | 22,23 | 3,800 | 9,415\*103 | 6,687\*103 | 66,87 |
| 48 | 2,0 | 7,25 | 1,239 | 3,070\*103 | 21,46 | 3,668 | 9,089\*103 | 6,018\*103 | 60,18 |
| 60 | 2,5 | 8,01 | 1,369 | 3,392\*103 | 20,68 | 3,535 | 8,758\*103 | 5,366\*103 | 53,66 |
| 72 | 3,0 | 8,72 | 1,491 | 3,693\*103 | 19,95 | 3,410 | 8,449\*103 | 4,756\*103 | 47,56 |
| 84 | 3,5 | 9,38 | 1,603 | 3,973\*103 | 19,31 | 3,301 | 8,178\*103 | 4,206\*103 | 42,06 |
| 96 | 4,0 | 10 | 1,709 | 4,235\*103 | 18,72 | 3,200 | 7,928\*103 | 3,693\*103 | 36,93 |
| 108 | 4,5 | 10,58 | 1,809 | 4,481\*103 | 18,13 | 3,099 | 7,678\*103 | 3,198\*103 | 31,98 |
| 120 | 5,0 | 11,11 | 1,899 | 4,705\*103 | 17,57 | 3,003 | 7,441\*103 | 2,736\*103 | 27,36 |
| 132 | 5,5 | 11,61 | 1,985 | 4,917\*103 | 17,05 | 2,915 | 7,221\*103 | 2,304\*103 | 23,04 |
| 144 | 6,0 | 12,07 | 2,063 | 5,112\*103 | 16,65 | 2,846 | 7,052\*103 | 1,940\*103 | 19,40 |
| 156 | 6,5 | 12,48 | 2,133 | 5,285\*103 | 16,2 | 2,769 | 6,861\*103 | 1,575\*103 | 15,75 |
| 168 | 7,0 | 12,86 | 2,198 | 5,446\*103 | 15,83 | 2,706 | 6,704\*103 | 1,258\*103 | 12,58 |
| 180 | 7,5 | 13,2 | 2,256 | 5,590\*103 | 15,54 | 2,656 | 6,581\*103 | 0,991\*103 | 9,91 |
| 192 | 8,0 | 13,51 | 2,309 | 5,722\*103 | 15,21 | 2,600 | 6,442\*103 | 0,720\*103 | 7,20 |
| 204 | 8,5 | 13,76 | 2,352 | 5,828\*103 | 14,92 | 2,550 | 6,319\*103 | 0,491\*103 | 4,91 |
| 216 | 9,0 | 13,97 | 2,388 | 5,917\*103 | 14,75 | 2,521 | 6,247\*103 | 0,330\*103 | 3,30 |
| 228 | 9,5 | 14,13 | 2,415 | 5,984\*103 | 14,57 | 2,491 | 6,171\*103 | 0,186\*103 | 1,86 |
| 240 | 10,0 | 14,24 | 2,434 | 6,031\*103 | 14,45 | 2,470 | 6,120\*103 | 0,089\*103 | 0,89 |
| 252 | 10.5 | 14,31 | 2,446 | 6,061\*103 | 14,36 | 2,455 | 6,082\*103 | 0,021\*103 | - |

Из полученных данных экспериментов по опреснению соленой морской воды методом прямого осмоса с применением полупроницаемой мембраны и с использованием в качестве вытяжного раствора хлорида натрия в различных концентрациях для большей достоверность эксперимента можем наблюдать прямую зависимость между концентрацией и осмотическим давлением вытяжного раствора потоком воды через полупроницаемую мембрану. С увеличением концентрации вытяжного раствора в виде хлорида натрия в порядке 9%, 18% и 25% поток воды увеличивается в соответствующем порядке – 20,29 л·м⁻²·ч⁻¹, 55,7 л·м⁻²·ч⁻¹ и 81,12 л·м⁻²·ч⁻¹. Также, по данным, указанным в таблицах 1-3, можно сделать вывод, что с увеличением концентрации исходного раствора поток воды уменьшается в линейной завистимости. Это доказывает уменьшение скорости притока чистой воды в отсек с вытяжным раствором. Высокая концентрация вытяжного раствора приводит к повышению осмотического давления, что стимулирует большой поток воды через мембрану. Это указывает на эффективность процесса прямого осмоса при использовании более концентрированных вытяжных растворов. Анализируя вышеуказанные данные в таблицах 1-3, можем заметить, что, в связи с выравниванием концентрации исходного и вытяжного растворов поток воды уменьшается. Исследована зависимость потока воды от времени, результаты которого приведены на рисунке 3.



**Рис. 3 - Влияние концентрации вытяжного раствора на поток воды в зависимости от времени в процессе прямого осмоса**

В процессе опреснения морской воды методом прямого осмоса концентрированный раствор разбавляется за счет потока молекул воды через полупроницаемую мембрану до выравнивания осмотического давления. Регенерация чистой воды из разбавленного вытяжного раствора проводится путем дистилляции раствора. При опреснении методом прямого осмоса с использованием растворов хлорида натрия в различных концентрациях были получены следующие результаты. При концентрации NaCl 9% объем чистой пресной воды составил 272 см³. При увеличении концентрации NaCl до 18% объем чистой воды увеличился до 647 см³. Наибольший объем чистой воды, равный 741 см³, был получен при концентрации раствора хлорида натрия 25%. Таким образом, можно сделать вывод, что с увеличением массовой концентрации раствора хлорида натрия используемый в качестве вытяжного раствора объем получаемой чистой воды также увеличивается.

Процесс прямого осмоса является неотъемлемой частью зеленой химии, так как он позволяет обеспечить доступ к пресной воде без использования дорогостоящих химических реагентов или энергозатратных высоких температур, что снижает воздействие на окружающую среду и природные ресурсы.

Увеличение максимального потока воды при повышении концентрации вытяжного раствора свидетельствует о быстром и эффективном процессе опреснения соленой морской воды, что может быть важным фактором в обеспечении доступа к пресной воде в регионах с ограниченными ресурсами.

Таким образом, результаты эксперимента демонстрируют значительный потенциал прямого осмоса с применением концентрированных растворов хлорида натрия в качестве вытяжных растворов для эффективного, недорогого и быстрого опреснения соленых вод, что важно для решения проблем доступа к чистой воде в масштабах планеты.

*Опреснение морской воды из Каспийского моря методом прямого осмоса*

Данный эксперимент по опреснению морской соленой воды проводился аналогично вышеуказанному эксперименту. Для постановки эксперимента по опреснению морской воды были выбраны исходный и вытяжной растворы следующих составов: в качестве исходного раствора использовалась морская вода (из Каспийского моря) с содержанием хлорида натрия (NaCl) в концентрации 1.6 %. Для вытяжного раствора был подготовлен раствор NaCl с концентрацией 25%, так как, проведенный ранее эксперимент указывает что, для достижения максимального потока воды в процессе опреснения воды методом прямого осмоса в качестве вытяжного раствора эффективно использовать растворов с высокой концентрацией.Пробы для анализа отбирались каждые 12 часов в течение 7 календарных дней. Эксперименты проводились при комнатной температуре 25°С. В таблице 4 указаны данные по проведенному эксперименту по опреснению воды методом прямого осмоса с использованием раствора хлорида натрия в концентрации 25% в качестве вытяжного раствора с относительно высоким осмотическим давлением.

**Таблица 4 - Опреснение морской воды из Каспийского моря с использованием 25% NaCl**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Время | | Начальная концентрация исходного раствора – 3,7% | | | Начальная концентрация вытяжного раствора – 25% | | | Δπ, Па | Поток воды Jw, л·м⁻²·ч⁻¹ |
| Концентрация исходного раствора | | Осмотическое давление (π) FS, Па | Концентрация вытяжного раствора | | Осмотическое- давление (π) DS, Па |
| час | день | % | моль/л | % | моль/л |
| 0 | 0 | 1,6 | 0,274 | – | 25 | 4,274 | – | – | – |
| 12 | 0,5 | 2,55 | 0,436 | 1,080\*103 | 24,04 | 4,109 | 1,018\*104 | 9,100\*103 | 91,0 |
| 24 | 1 | 3,47 | 0,593 | 1,470\*103 | 23,15 | 3,957 | 9,804\*103 | 8,334\*103 | 83,3 |
| 36 | 1,5 | 4,34 | 0,742 | 1,838\*103 | 22,23 | 3,8 | 9,415\*103 | 7,577\*103 | 75,8 |
| 48 | 2 | 5,15 | 0,880 | 2,181\*103 | 21,46 | 3,668 | 9,088\*103 | 6,907\*103 | 69,1 |
| 60 | 2,5 | 5,91 | 1,010 | 2,503\*103 | 20,68 | 3,535 | 8,758\*103 | 6,255\*103 | 62,6 |
| 72 | 3 | 6,62 | 1,132 | 2,804\*103 | 19,95 | 3,41 | 8,449\*103 | 5,645\*103 | 56,4 |
| 84 | 3,5 | 7,28 | 1,244 | 3,083\*103 | 19,31 | 3,301 | 8,178\*103 | 5,095\*103 | 51,0 |
| 96 | 4 | 7,9 | 1,350 | 3,346\*103 | 18,72 | 3,2 | 7,928\*103 | 4,582\*103 | 45,8 |
| 108 | 4,5 | 8,48 | 1,450 | 3,591\*103 | 18,13 | 3,099 | 7,678\*103 | 4,087\*103 | 40,9 |
| 120 | 5 | 9,01 | 1,540 | 3,816\*103 | 17,57 | 3,003 | 7,440\*103 | 3,624\*103 | 36,2 |
| 132 | 5,5 | 9,51 | 1,626 | 4,028\*103 | 17,05 | 2,915 | 7,222\*103 | 3,194\*103 | 31,9 |
| 144 | 6 | 9,97 | 1,704 | 4,222\*103 | 16,65 | 2,846 | 7,051\*103 | 2,829\*103 | 28,3 |
| 156 | 6,5 | 10,38 | 1,774 | 4,396\*103 | 16,2 | 2,769 | 6,860\*103 | 2,464\*103 | 24,6 |
| 168 | 7 | 10,76 | 1,839 | 4,557\*103 | 15,83 | 2,706 | 6,704\*103 | 2,147\*103 | 21,5 |

На основе полученных данных по поставленному опыту на протяжении 7 календарных дней по опреснению морской соленой воды методом прямого осмоса так же наблюдаем тенденцию: чем выше концентрация вытяжного раствора, тем больше потока воды проходящая через полупроницаемую мембрану. Соответственно, максимальный поток воды при использовании 25% раствора хлорида натрия для опреснения морской воды с содержанием хлорида натрия – 1,6% составила - 91,0 л·м⁻²·ч⁻¹. Нужно заметить, максимальные потоки воды фиксируются на первых сутках эксперимента. В том числе высокий поток чистой воды обеспечивает относительно низкая концентрация солености воды Каспийского моря, которая составляет 1,6% чем соленой воды Средиземного моря. Возрастание потока воды при использовании в качестве исходного раствора морскую воду с более низкой концентрацией соли объясняется с меньшим загрязнением используемой мембраны и с низкой степенью отторжения солей. В процессе опреснения морской воды методом прямого осмоса концентрированный раствор разбавляется за счет потока молекул воды через полупроницаемую мембрану до выравнивания осмотического давления. Объем чистой пресной воды полученной из морской воды Каспийского моря методом прямого осмоса составил 579 см3. Чистую воду получили методом термической дистилляции из полученного после процесса опреснения воды методом прямого осмоса вытяжного раствора (разбавленный чистой водой). Объем полученной чистой воды был оценен не учитывая объем воды израсходованная для приготовления вытяжного раствора в виде хлорида натрия с массовой концентрацией 25%.

Следовательно, результаты эксперимента подтверждают значительный потенциал прямого осмоса с использованием концентрированных растворов хлорида натрия в качестве вытяжных растворов для эффективного, экономичного и быстрого опреснения соленых вод. Это имеет важное значение для решения проблемы доступа к чистой воде во всем мире, включая Казахстан.

*Опреснение морской воды методом прямого осмоса с использованием растворов сахарозы*

Углеводы, такие как сахароза, фруктоза, глюкоза и другие, благодаря своему высокому осмотическому давлению, могут успешно применяться в качестве эффективных вытяжных растворов для процесса опреснения морской соленой воды методом прямого осмоса, иногда их совместном использовании. Использование сахарозы, фруктозы и других позволяет производить питьевую воду, содержащую сахар в качестве водного энергетического напитка как альтернатива питьевой воды [23].

Опреснение морской воды производился с применением 35% и 70% растворов сахарозы в известных массовых концентрациях. Все процедуры по опреснению морской воды методом прямого осмоса выполнялись в аналогическом порядке и предыдущим экспериментом. В качестве соленой воды был использован раствор хлорида натрия с массовой концентрацией 3,5 %. Концентрация растворов была определена методом рефрактометрии. Пробы для анализов отбирались каждые 24 часов. Полученные данные по итогу эксперимента были изложены в таблицах 5-6.

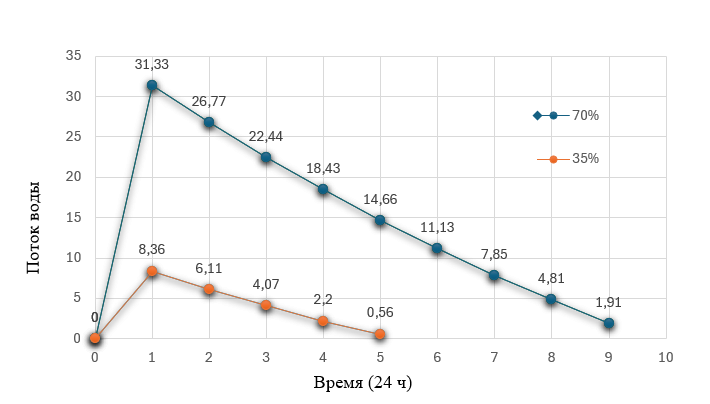
**Таблица 5 - Опреснение соленой воды с использованием 5% раствора сахарозы**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Время | Начальная концентрация исходного раствора – 3,5% | | | Начальная концентрация вытяжного раствора – 35% | | | Δπ, Па | Поток воды Jw, л·м⁻²·ч⁻¹ |
| Концентрация исходного раствора | | Осмотичес-кое давление (π) FS, Па | Концентрация вытяжного раствора | | Осмотичес-кое давление (π) DS, Па |
| день | % | моль/л | % | моль/л |
| 0 | 3,5 | 0,598 | – | 35 | 1,023 | – | – | – |
| 1 | 3,97 | 0,679 | 1,681\*103 | 34,75 | 1,016 | 2,517\*103 | 0,836\*103 | 8,36 |
| 2 | 4,42 | 0,756 | 1,872\*103 | 34,27 | 1,002 | 2,483\*103 | 0,611\*103 | 6,11 |
| 3 | 4,83 | 0,826 | 2,046\*103 | 33,86 | 0,990 | 2,453\*103 | 0,407\*103 | 4,07 |
| 4 | 5,21 | 0,891 | 2,207\*103 | 33,5 | 0,980 | 2,427\*103 | 0,220\*103 | 2,20 |
| 5 | 5,54 | 0,947 | 2,346\*103 | 33,16 | 0,970 | 2,402\*103 | 0,056\*103 | 0,56 |

**Таблица 6 - Опреснение соленой воды с использованием 70% раствора сахарозы**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Время | Начальная концентрация исходного раствора – 3,5% | | | Начальная концентрация вытяжного раствора – 70% | | | Δπ, Па | Поток воды Jw, л·м⁻²·ч⁻¹ |
| Концентрация исходного раствора | | Осмотическое давление (π) FS, Па | Концентрация вытяжного раствора | | Осмотическое давление (π) DS, Па |
| день | % | моль/л | % | моль/л |
| 0 | 3,5 | 0,598 | – | 70 | 2,047 | – | – | – |
| 1 | 4,45 | 0,761 | 1,885\*103 | 69,26 | 2,025 | 5,017\*103 | 3,133\*103 | 31,33 |
| 2 | 5,37 | 0,918 | 2,274\*103 | 68,34 | 1,998 | 4,951\*103 | 2,677\*103 | 26,77 |
| 3 | 6,24 | 1,067 | 2,643\*103 | 67,45 | 1,972 | 4,886\*103 | 2,244\*103 | 22,44 |
| 4 | 7,05 | 1,205 | 2,986\*103 | 66,65 | 1,949 | 4,828\*103 | 1,843\*103 | 18,43 |
| 5 | 7,81 | 1,335 | 3,308\*103 | 65,89 | 1,927 | 4,773\*103 | 1,466\*103 | 14,66 |
| 6 | 8,52 | 1,456 | 3,608\*103 | 65,17 | 1,906 | 4,721\*103 | 1,113\*103 | 11,13 |
| 7 | 9,18 | 1,569 | 3,888\*103 | 64,51 | 1,886 | 4,673\*103 | 0,785\*103 | 7,85 |
| 8 | 9,8 | 1,675 | 4,150\*103 | 63,93 | 1,869 | 4,631\*103 | 0,481\*103 | 4,81 |
| 9 | 10,38 | 1,774 | 4,396\*103 | 63,32 | 1,851 | 4,587\*103 | 0,191\*103 | 1,91 |

Исходя из полученных данных очередной раз удостоверяемся, что поток воды при прямом осмосе зависит от концентрации вытяжного раствора. По полученным данным можем сказать величина потока воды увеличивается с повышением концентрации вытяжного раствора. Максимальный поток воды достигается в течение первого дня процесса прямого осмоса при массовой концентрации вытяжного раствора 70%. Значение максимального потока – 31,33 л·м⁻²·ч⁻¹. Уменьшение величины потока воды через мембрану происходит после первого дня. Это говорит о том, что значение потока чистой воды уменьшается с увеличением времени работы. Чем выше объема потока вещества, проходящей через полупроницаемую мембрану в процессе прямого осмоса, тем ниже значения потока воды, образующегося из-за снижения осмотического давления за счет разбавления раствора. Кроме того, уменьшение потока чистой воды с увеличением времени связано с возникновением концентрационной поляризации на поверхности мембраны [24]. Влияние концентрации вытяжного раствора на поток воды показано на рисунке 4.



**Рис. 4 – Влияние концентрации вытяжного раствора на поток воды в зависимости от времени в процессе прямого осмоса**

Объем полученной чистой воды в двух экспериментах с 35% и 70% сахарозой в качестве вытяжного раствора составил соответственно 54 см3 и 105 см3. Один из перспективных методов опреснения, прямой осмос с использованием растворов сахарозы в качестве вытяжного раствора, привлекает внимание эффективностью и потенциалом. Процесс прямого осмоса с применением сахарозы в качестве вытяжного раствора не требует высоких давлений, что снижает энергозатраты по сравнению с обратным осмосом. Сахароза является биоразлагаемым органическим соединение, что делает ее безопасной для окружающей среды и принимает тенденцию «зеленой химии». Этот метод обещает эффективное разведение солей и может стать значимым в решении проблемы доступа к пресной воде. Однако для его широкого применения необходимы дальнейшие исследования, направленные на оптимизацию условий процесса и выбор оптимальных мембран, чтобы достичь максимальной эффективности и экономической целесообразности.

*Опреснение морской воды методом прямого осмоса с использованием бикарбоната аммония*

Прямой осмос – это метод, где отделение воды от сырья происходит без использования внешнего давления. Движущей силой для этого процесса служит естественный осмотический градиент давления, который возникает между двумя сторонами полупроницаемой мембраны и способствует диффузии. Идеальный вытяжной раствор должен обладать повышенным осмотическим давлением и надежными характеристиками потока воды. Он должен легко регенерироваться при низких затратах, не содержать токсичных веществ, иметь возможность повторного использования и обеспечивать минимальный обратный поток.

Соли аммония действительно обладают рядом подходящих свойств для использования в качестве вытяжного раствора. При растворении в воде соли аммония ионизируются, образуя ионы, способные создавать раствор с высоким осмотическим давлением. Это повышенное осмотическое давление позволяет увеличить поток воды.

Кроме того, отделение соли аммония на последующем этапе не представляет сложности. При нагревании при умеренных температурах растворенные соли аммония, такие как бикарбонат аммония, легко отделяются путем распада на углекислый газ, газообразный аммиак и воду. Универсальность аммонийных солей делает их перспективными кандидатами в качестве вытяжного раствора. Одним из ключевых свойств этого раствора для вытяжки является его специфическое соотношение аммиака и углекислого газа. При увеличении концентрации аммиака формируется больше карбоната, что приводит к повышению осмотического давления вытяжного раствора.

Бикарбонат аммония выделяется из раствора при нагревании в виде разложившегося аммиака и углекислого газа. Основная реакция этого явления приведена ниже.

|  |  |
| --- | --- |
| NH4HCO3 (водн.)  ↔  NH4+ (водн.)  +  HCO3− (водн.)  ↔  ↔ NH3 (г) + CO2 (г) + H2O (ж) | (4) |

Постановка эксперимента по опреснению морской воды методом прямого осмоса с использованием бикарбоната аммония (NH4HCO3) в качестве вытяжного раствора осуществилась аналогично вышеуказанным методом. В качестве исходного раствора на данном эксперимента была использован раствор хлорида натрия с концентрацией 3,55%, а в виде вытяжного раствора был использован раствор бикарбоната аммония с концентрацией 31,6% (4 моль/л). Пробы для анализа отбирались каждые 12 часов. Эксперименты проводились при комнатной температуре в диапазоне 25°С. В таблице 7 указаны данные по проведенному эксперименту по опреснению воды методом прямого осмоса с использованием раствора хлорида натрия в разных концентрациях в качестве вытяжного раствора с относительно высоким осмотическим давлением.

**Таблица 7 - Опреснение соленой воды методом прямого осмоса с использованием бикарбоната аммония**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Время | | Начальная концентрация исходного раствора – 3,55% | | | Начальная концентрация вытяжного раствора – 31,6% | | | Δπ, Па | Поток воды Jw, л·м⁻²·ч⁻¹ |
| Концентрация исходного раствора | | Осмотичес-кое давление (π) FS, Па | Концентрация вытяжного раствора | | Осмотичес-кое давление (π) DS, Па |
| час | день | % | моль/л | % | моль/л |
| 0 | 0 | 3,55 | 0,607 | – | 31,6 | 4,000 | – | – | – |
| 12 | 0,5 | 4,77 | 0,815 | 2,020\*103 | 30,38 | 3,846 | 9,528\*103 | 7,508\*103 | 75,1 |
| 24 | 1 | 5,97 | 1,021 | 2,528\*103 | 29,18 | 3,694 | 9,151\*103 | 6,623\*103 | 66,2 |
| 36 | 1,5 | 7,15 | 1,222 | 3,028\*103 | 28,32 | 3,585 | 8,882\*103 | 5,853\*103 | 58,5 |
| 48 | 2 | 8,31 | 1,421 | 3,519\*103 | 26,84 | 3,397 | 8,417\*103 | 4,898\*103 | 49,0 |
| 60 | 2,5 | 9,45 | 1,615 | 4,002\*103 | 25,74 | 3,258 | 8,072\*103 | 4,070\*103 | 40,7 |
| 72 | 3 | 10,57 | 1,807 | 4,477\*103 | 24,58 | 3,111 | 7,709\*103 | 3,232\*103 | 32,3 |
| 84 | 3,5 | 11,67 | 1,995 | 4,942\*103 | 23,48 | 2,972 | 7,364\*103 | 2,421\*103 | 24,2 |
| 96 | 4 | 12,75 | 2,179 | 5,400\*103 | 22,43 | 2,839 | 7,034\*103 | 1,635\*103 | 16,3 |
| 108 | 4,5 | 13,81 | 2,361 | 5,849\*103 | 21,34 | 2,701 | 6,693\*103 | 0,844\*103 | 8,4 |
| 120 | 5 | 14,85 | 2,538 | 6,289\*103 | 20,33 | 2,573 | 6,376\*103 | 0,087\*103 | 0,9 |
| 132 | 5,5 | 15,85 | 2,709 | 6,713\*103 | 21,33 | 2,700 | 6,689\*103 | **-**0,023\*103 | -0,2 |

На основе данных, представленных в таблице 7, можно сделать вывод об эффективности применения солей аммония, которые благодаря своим ионным силам в растворе обладают высоким осмотическим давлением, что ускоряет процесс прямого осмоса и позволяет достигать высокого потока воды при относительно низких концентрациях. В данном эксперименте максимальный поток воды достигался в первой половине суток и составил 71,5 л·м⁻²·ч⁻¹ при концентрации бикарбоната аммония 3,846 моль/л. Эксперимент проводился до тех пор, пока осмотическое давление в двух отсеках не достигло равновесного состояния. Когда наступает состояние равновесия (в нашем случае через 120 часов), эксперимент следует остановить, поскольку может произойти обратная диффузия воды через полупроницаемую мембрану. Доказательством этого являются полученные анализы проб на 132-й час эксперимента, показывающие обратное значение потока воды и градиента осмотического давления.

Восстановление чистой воды из разбавленного вытяжного раствора бикарбоната аммония проводится термической обработкой. Распад бикарбоната аммония происходит по уравнению (4) при умеренном нагреве в интервале температур 36-70 °С с образованием газообразного аммиака и угольной кислоты, которая в свою очередь распадается на углекислый газ и воду. Таким образом, осуществляется восстановление чистой воды на втором этапе опреснения морской воды с использованием бикарбоната аммония в качестве вытяжного раствора. Объем полученной чистой воды составил 556 см³, не включая объем воды, использованной для приготовления вытяжного раствора бикарбоната аммония с концентрацией 4 моль/л.

**Выводы.** В заключение изучения различных способов опреснения морской соленой воды проведены серии экспериментов, результаты которых позволяют сделать ряд важных выводов. На основе полученных данных в ходе эксперимента по опреснению соленой морской воды методом прямого осмоса с использованием полупроницаемой мембраны и вытяжного раствора хлорида натрия различных концентраций была выявлена прямая зависимость между концентрацией вытяжного раствора и осмотическим давлением, а также потоком воды через мембрану.

С увеличением концентрации вытяжного раствора в виде хлорида натрия (9%, 18% и 25%) поток воды увеличивался соответственно до 20,29 л·м⁻²·ч⁻¹, 55,7 л·м⁻²·ч⁻¹ и 81,12 л·м⁻²·ч⁻¹. Для сравнения, производительность обратного осмоса составляет 7,5 л·м⁻²·ч⁻¹/кПа. Высокая концентрация вытяжного раствора приводит к повышению осмотического давления, что стимулирует большой поток воды через мембрану, подтверждая эффективность процесса прямого осмоса при использовании более концентрированных вытяжных растворов. Объем полученной чистой пресной воды при концентрациях 9%, 18% и 25% составил 272 см³, 647 см³ и 741 см³ соответственно, что подтверждает рост объема воды с увеличением концентрации раствора.

Результаты семидневного эксперимента по опреснению морской воды методом прямого осмоса показали, что с увеличением концентрации вытяжного раствора возрастает и поток воды через мембрану. Максимальный поток воды составил 91,0 л·м⁻²·ч⁻¹ при использовании 25%-ного раствора хлорида натрия для опреснения морской воды с содержанием хлорида натрия 1,6%. Этот максимум был достигнут уже в первый день эксперимента, при этом объем полученной чистой воды составил 579 см³. Эксперименты по опреснению соленой воды с использованием растворов сахарозы различных концентраций также подтвердили зависимость потока воды от концентрации вытяжного раствора. Максимальный поток воды достиг 31,33 л·м⁻²·ч⁻¹ при использовании 70%-ного раствора сахарозы. Объем чистой воды после регенерации составил 105 см³. Процесс прямого осмоса с сахарозой не требует высоких давлений, что снижает энергозатраты по сравнению с обратным осмосом. Сахароза является биоразлагаемым органическим соединением, что делает ее безопасной для окружающей среды и соответствует тенденциям «зеленой химии». Хотя производительность метода с сахарозой немного ниже, чем при использовании хлорида натрия, этот метод обещает эффективное разведение солей и может стать значимым для решения проблемы доступа к пресной воде.

Наиболее энергоэффективным и экономически целесообразным способом опреснения морской воды оказалось применение солей аммония с высоким осмотическим давлением, что значительно ускоряет процесс прямого осмоса и обеспечивает высокий поток воды при низких концентрациях бикарбоната аммония. Максимальный поток воды был достигнут в начале эксперимента, составив 71,5 л·м⁻²·ч⁻¹ при концентрации 3,846 моль/л. Эксперимент завершился по достижении равновесного состояния осмотического давления, чтобы предотвратить обратный поток воды. Доказательством служат анализы проб на 132-м часу эксперимента, показывающие обратное значение потока воды и градиента осмотического давления. Регенерация чистой воды проводилась термической обработкой разбавленного вытяжного раствора бикарбоната аммония в интервале температур 36-70 °С, что успешно обеспечило чистую воду на втором этапе опреснения и снизило потребление тепловой энергии. После регенерации было получено 556 см³ чистой воды, не включая объем воды, использованной для приготовления раствора бикарбоната аммония (4 моль/л).

Полученные результаты подчеркивают значимость прямого осмоса в области опреснения воды и указывают на необходимость дальнейших интегрированных исследований. Эти результаты подтверждают значительный потенциал использования концентрированных растворов хлорида натрия в процессе прямого осмоса для эффективного опреснения соленых вод, что имеет важное значение для решения проблемы доступа к чистой воде во всем мире, включая Казахстан.

**References**

1. United Nations Development Programme (Kazakhstan). Kak izmenenie klimata vliyaet na vodnye resursy Kazakhstana. Stat'ya ot 21.10.2021. URL: https://www.undp.org/ru/kazakhstan/stories/kak-izmenenie-klimata-vliyaet-na-vodnye-resursy-kazakhstana (data obrashchaniya: 15.02.2024). [in Russian]
2. He C. et al. Future global urban water scarcity and potential solutions //Nature Communications. 2021. Vol. 12(1). DOI:10.1038/s41467-021-25026-3
3. Khawaji A.D., Kutubkhanah I.K., Wie J.M. Advances in seawater desalination technologies //Desalination. – 2008. - Vol. 221(1-3). - P. 47-69. DOI [10.1016/j.desal.2007.01.067](http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.067)

Jury W.A., Vaux Jr.H. The role of science in solving the world's emerging water problems //Proceedings of the National Academy of Sciences. - 2005. - Vol. 102. - №. 44. - P. 15715-15720. DOI 10.1073/pnas.0506467102

1. Mohammadifakhr M., de Grooth J., Roesink, H.D., & Kemperman A.J. Forward osmosis: A critical review //Processes. - 2020. - Vol. 8(4). - P. 404. DOI [10.3390/pr8040404](http://dx.doi.org/10.3390/pr8040404)
2. Cath T. Y., Childress A. E., Elimelech M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments //Journal of membrane science. - 2006. - Vol. 281(1-2). - P. 70-87. DOI 10.1016/j.memsci.2006.05.048

Bajraktari N., Hélix-Nielsen C., Madsen H. T. Pressure retarded osmosis from hypersaline sources-A review //Desalination.-2017. -Vol. 413.-P. 65-85. DOI 10.1016/j.desal.2017.02.017

1. Chung T.S., Zhang S., Wang, K.Y., Su J., & Ling M. M. Forward osmosis processes: Yesterday, today and tomorrow //Desalination.-2012.-Vol.287.- P.78-81.

DOI [10.1016/j.desal.2010.12.019](http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.019)

1. Suwaileh W. A., Johnson D. J., Sarp S., & Hilal N. Advances in forward osmosis membranes: Altering the sub-layer structure via recent fabrication and chemical modification approaches //Desalination.-2018. -Vol. 436. -P. 176-201. DOI10.1016/j.desal.2018.01.035

8.Ge, Q., Su, J., Amy, G. L., & Chung, T. S. Exploration of polyelectrolytes as draw solutes in forward osmosis processes //Water research. - 2012. - Vol. 46.(4). - P. 1318-1326.   
DOI 10.1016/j.watres.2011.12.043

1. Ambrosi A., Al-Furaiji M., McCutcheon J. R., Cardozo N.S. M., & Tessaro, I. C. Transport of components in the separation of ethanol from aqueous dilute solutions by forward osmosis //Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2018. - Vol. 57(8). - P. 2967-2975. DOI 10.1021/acs.iecr.7b04944
2. Phuntsho, S., Hong, S., Elimelech, M., & Shon, H. K. Osmotic equilibrium in the forward osmosis process: Modelling, experiments and implications for process performance //Journal of membrane science. -2014. - Vol. 453. - P. 240-252. DOI10.1016/j.memsci.2013.11.009
3. Aende A., Gardy J., Hassanpour A. Seawater desalination: A review of forward osmosis technique, its challenges, and future prospects //Processes. - 2020. - Vol. 8(8). - P. 901.   
   DOI [10.3390/pr8080901](http://dx.doi.org/10.3390/pr8080901)

11.Qin J. J., Lay W. C. L., Kekre K. A. Recent developments and future challenges of forward osmosis for desalination: A review //Desalination and water treatment. - 2012. - Vol. 39(1-3). - P. 123-136. DOI 10.1080/19443994.2012.669167

1. Zhao S. et al. Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges //Journal of membrane science. -2012.- Vol. 396.- P. 1-21. DOI [10.1016/j.memsci.2011.12.023](http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.023)
2. Kravath R. E., Davis J. A. Desalination of sea water by direct osmosis //Desalination. – 1975. -Vol. 16.(2) -P. 151-155. DOI 10.1016/s0011-9164(00)82089-5
3. Zhao S., Zou L., Mulcahy D. Brackish water desalination by a hybrid forward osmosis–nanofiltration system using divalent draw solute //Desalination. - 2012. - Vol. 284. - P. 175-181. DOI [10.1016/j.desal.2011.08.053](http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.053)

McCutcheon J. R., McGinnis R.L., Elimelech M. Desalination by ammonia–carbon dioxide forward osmosis: influence of draw and feed solution concentrations on process performance //Journal of membrane science. - 2006.-Vol. 278(1-2).- P.114-123.

DOI 10.1016/j.memsci.2005.10.048

1. McCutcheon J. R., McGinnis R. L., Elimelech M. A novel ammonia—carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process //Desalination. -2005. - Vol. 174(№. 1). - P. 1-11. DOI [10.1016/j.desal.2004.11.002](http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.002)
2. Darwish M. A. et al. The forward osmosis and desalination //Desalination and Water Treatment. -2016.- Vol. 57(10).- P. 4269-4295. DOI [10.1080/19443994.2014.995140](http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.995140)
3. Yangali-Quintanilla V. et al. Indirect desalination of Red Sea water with forward osmosis and low pressure reverse osmosis for water reuse //Desalination. -2011.-Vol. 280(1-3).-P. 160-166. DOI [10.1016/j.desal.2011.06.066](http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.066)
4. Gulied M. et al. Influence of draw solution type and properties on the performance of forward osmosis process: Energy consumption and sustainable water reuse //Chemosphere.- 2019.-Vol. 233.-P. 234-244. DOI [10.1016/j.chemosphere.2019.05.241](http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.241)
5. Saiful S. et al. Forward osmosis membrane to produce water energy drink from seawater //AIP Conference Proceedings.-AIP Publishing, 2020.- Vol. 2237(1). DOI 10.1063/5.0005201
6. Gao Y. et al. Characterization of internal and external concentration polarizations during forward osmosis processes //Desalination.-2014.-Vol.338.- P.65-73. DOI[10.1016/j.desal.2014.01.021](http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.01.021)

***Information about the authors***

K.A. Kurtibay - Master's student, Research Associate of «Scientific and Production Center of Ecological and Industrial Biotechnology» LLP, Astana, Kazakhstan, e-mail: kurtibayqb@gmail.com;

A. Kappassuly - Master of Engineering and Technology, Research Associate, «Scientific and Production Center of Ecological and Industrial Biotechnology» LLP, Astana, Kazakhstan, e-mail: kappasuly@mail.ru;

Ye.Ye. Zhatkanbayev - Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Kazakh University of Technology and Business named after K. Kulazhanov, Astana, Kazakhstan, e-mail: erlan.ntp@mail.ru;

Zh.K. Zhatkanbayeva - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, L.N. Gumilev Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, e-mail: zhanna01011973@mail.ru;

M.B. Sultankul - Master's student of technical sciences, junior researcher of «Scientific and Production Centre of Ecological and Industrial Biotechnology» LLP, Astana, Kazakhstan, e-mail: m.sultankul@bk.ru;

N.B. Moldagulova - Candidate of Veterinary Sciences, Leading Researcher, «Scientific and Production Center of Ecological and Industrial Biotechnology» LLP, Astana, Kazakhstan, e-mail: m\_nazira1967@mail.ru;

A.A. Ussenova - Master of Natural Sciences, General Director, «Scientific and Production Center of Ecological and Industrial Biotechnology» LLP, Astana, Kazakhstan, e-mail: ussenovaaall@gmail.com;

G.A. Danlybayeva – Candidate of Biological Sciences, Senior Research Scientist, «Scientific and Production Center of Ecological and Industrial Biotechnology» LLP, Astana, Kazakhstan, e-mail: molgagulova\_elmira1968@mail.ru.

***Сведения об авторах***

Қ.А. Куртибай - магистрант естественных наук, научный сотрудник ТОО «Научно-производственный центр экологической и промышленной биотехнологии», Астана, Казахстан, e-mail: kurtibayqb@gmail.com;

Ә. Қаппасұлы - магистр техники и технологии, научный сотрудник ТОО «Научно-производственный центр экологической и промышленной биотехнологии», Астана, Казахстан, e-mail: kappasuly@mail.ru;

Е.Е. Жатканбаев - д.т.н., ассоциированный профессор, Казахский университет технологии и бизнеса имени К. Кулажанова, Астана, Казахстан, e-mail: erlan.ntp@mail.ru;

Ж.К. Жатканбаева – к.х.н., доцент, Евразийский Национальный Университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан, e-mail: zhanna01011973@mail.ru;

М.Б.Султанкул- магистрант технических наук, младший научный сотрудник ТОО «Научно-производственный центр экологической и промышленной биотехнологии», Астана, Казахстан, e-mail: m.sultankul@bk.ru;

Н.Б.Молдагулова- к.в.н, ведущий научный сотрудник ТОО «Научно-производственный центр экологической и промышленной биотехнологии», Астана, Казахстан, e-mail: m\_nazira1967@mail.ru;

А.Ә.Үсенова - магистр естественных наук, генеральный директор ТОО «Научно-производственный центр экологической и промышленной биотехнологии», Астана, Казахстан, e-mail: ussenovaaall@gmail.com;

Г.А.Данлыбаева -к.б.н. ведущий научный сотрудник ТОО «Научно-производственный центр экологической и промышленной биотехнологии», Астана, Казахстан, e-mail: molgagulova\_elmira1968@mail.ru.