ISSN 1563-0331
eISSN 2312-7554

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

№ 4 (103)

Алматы
"Қазақ университеті"
2021

Министерство информации и коммуникаций
Республики Казахстан
Основан 04.05.2017 г.

Регистрационное свидетельство № 16499-Ж

Выходит 4 раза в год
(март, июнь, сентябрь, декабрь)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

Кенесов Булат Нурланович
кандидат химических наук, профессор, директор Центра физико-химических методов исследования и анализа
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

Уралбеков Болат Муратович
кандидат химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ

Бакайкина Надежда
Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби
(г. Алматы, Казахстан)
editor@bulletin.chemistry.kz

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ:

Виталий Хуторянский
PhD
Университет Рединга (Великобритания)

Шмаков Сергей Николаевич
кандидат химических наук
Университет Коннектикута (США)

Аппазов Нурбол Орынбасарулы
кандидат химических наук, профессор, заместитель генерального директора Казахского научно-исследовательского института рисоводства им. Ибрая Жахаева
(г. Алматы, Казахстан)

Карлсен Ларс
доктор наук, профессор
Awareness Center, Роскильде (Дания)

Дженизян Тьерри
PhD, профессор
Center of Microelectronics in Provence, MINES Saint-Étienne (Франция)

Турдеан Грациелла
PhD, ассоциированный профессор
University «Babes-Bolyai», Cluj-Napoca (Румыния)

Козиел Яцек Адам
PhD, профессор
Университет штата Айова (США)

Корулькин Дмитрий Юрьевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Сейлханова Гульзия Амангельдыевна
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Галеева Алина Кулбаевна
кандидат химических наук, заведующая кафедрой Аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Адильбекова Акбота Оразбакеевна
кандидат химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Надиров Рашид Казимович
кандидат химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Тасибеков Хайдар Сулейманович
кандидат химических наук, ассоц. профессор,
декан факультета химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби
(г. Алматы, Казахстан)

ВЕСТНИК КАЗНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

№ 4 (103)

Редакторы: *Адильбекова А.О., Уралбеков Б.М., Кенесов Б.Н.*
Компьютерная верстка: *Бакайкина Н.В.*

ИБ №15134

Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Заказ №11820. Тираж 500 экз. Цена договорная.
Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2021

ИБ №15134

Пішімі 60x84 1/8. Офсетті қағаз. Сандық басылыс. Тапсырыс
№11820. Таралымы 500 дана. Бағасы келісімді.
«Қазақ университеті» баспа үйінің баспаханасында басылды.

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2021

Recovery of zinc from copper smelter slag by sulfuric acid leaching in an aqueous and alcoholic environment

M.D. Turan[1], G.A. Karamyrzaev[2], R.K. Nadirov[2*]

[1]Firat University, Elazig, Turkey
[2]Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
[*]E-mail: *nadirov.rashid@gmail.com*

The content of zinc in copper smelter slags obtained from pyrometallurgical copper production is comparable to the content of this metal in zinc ores. Therefore, these slags are considered a valuable secondary resource for zinc recovery. At the same time, the features of the mineralogical composition of the slag make the extraction of zinc from it very problematic. Most of the zinc is concentrated in the refractory zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$). To avoid the formation of a viscous pulp when leaching copper smelter slag with an aqueous solution of sulfuric acid, in this work, the slag was leached with sulfuric acid also in isopropanol and n-pentanol, under the following conditions: 0.5 M H_2SO_4, pulp density 50 g/L, magnetic stirrer rotation speed 600 rpm. The influence of the duration and temperature of leaching milled (≤100 µm) copper smelter slag of the Balkhash copper smelter on the extraction of zinc into solution was investigated. It was found that the maximum zinc recovery into an aqueous solution was 75 ± 2% at 363 K and 210 min. Replacing water with isopropanol or n-pentanol led to an increase in zinc recovery to 82 ± 2% at 210 min and a lower temperature (353 K) than in an aqueous environment. An increase in temperature to 383 K during leaching in n-pentanol made it possible to extract 92 ± 2% of zinc. A shrinking core model was used to describe the kinetics of the zinc leaching process. It was found that the limiting stage of the process under all investigated conditions is the chemical leaching reaction. Some kinetic characteristics of the leaching process were calculated, in particular, the apparent reaction rate constants, as well as the activation energy.

Keywords: copper smelter slag; leaching; zinc recovery; isopropanol; n-pentanol.

Су және спирт орталарында күкірт қышқылды сілтілеу арқылы үйінді мыс шлагынан мырышты алу

М.Д. Туран[1], Г.А. Карамырзаев[2], Р.К. Надиров[2*]

[1]Фират Университеті, Элазыг, Түркия
[2]Жану проблемалар институты, Алматы, Қазақстан
[*]E-mail: *nadirov.rashid@gmail.com*

Пирометаллургиялық мыс өндірісінің үйінді мыс шлактарындағы мырыштың құрамы мырыш кендеріндегі осы металдың құрамымен салыстырылады. Сондықтан бұл шлактар мырыш алу үшін құнды ресурс ретінде қарастырылады. Сонымен қатар, шлактың минералогиялық құрамының ерекшеліктері одан мырыш алуды өте проблемалы етеді. Мырыштың негізгі бөлігі мырыш ферритінде ($ZnFe_2O_4$) шоғырланған. Үйінді мыс шлагын күкірт қышқылының сулы ерітіндісімен шаймалау кезінде тұтқыр қойыртпақтың пайда болуын болдырмау үшін осы жұмыста қожды күкірт қышқылымен, сондай-ақ изопропанол және н-пентанол ортасында шаймалау жүргізілді, мынадай жағдайларда: 0,5 М H_2SO_4, қойыртпақтың тығыздығы 50 г/л, магнитті араластырғыштың айналу жылдамдығы 600 айн/мин. Мырышты ерітіндіге өткізуде Балқаш мыс балқыту зауытының ұсақталған (≤100 мкм) үйінді мыс шлагын шаймалау ұзақтығы мен температураның әсері зерттелді. 363 К және 210 мин кезінде сулы ерітіндіде мырыштың максималды алынуы 75±2% құрады. Суды изопропанолмен немесе н-пентанолмен ауыстыру арқылы мырыштың алынуын 210 мин ішінде 82±2% -ға дейін жоғарлатты және сулы ортаға қарағанда төмен температурада (353 К) алуға мүмкіндік берді. Н-пентанолда шаймалау кезінде температураның 383 К дейін көтерілуі ерітіндіге 92±2% мырыш алуға мүмкіндік берді. Мырышты шаймалау процесінің кинетикасын сипаттау үшін қысқаратын сфера моделі қолданылды. Барлық зерттелген жағдайларда процестің шектеулі кезеңі химиялық шаймалау реакциясы болып табылады. Шаймалау процесінің кейбір кинетикалық сипаттамалары, атап айтқанда реакция жылдамдығының константалары, сондай-ақ активтендіру энергиясы есептелген.

Түйін сөздер: үйінді мыс шлагы; шаймалау; мырыш алу; изопропанол; н-пентанол.

Извлечение цинка из отвального медного шлака сернокислотным выщелачиванием в водной и спиртовых средах

М.Д. Туран[1], Г.А. Карамырзаев[2], Р.К. Надиров[2*]

[1]Университет Фират, Элязыг, Турция
[2]Институт проблем горения, Алматы, Казахстан
[*]E-mail: *nadirov.rashid@gmail.com*

Содержание цинка в отвальных медных шлаках пирометаллургического производства меди сопоставимо с содержанием этого металла в цинковых рудах. Поэтому эти шлаки рассматриваются как ценный вторичный ресурс для извлечения цинка. В то же время особенности минералогического состава шлака делают извлечение цинка из него весьма проблематичным. Основная часть цинка сосредоточена в упорном феррите цинка ($ZnFe_2O_4$). Во избежание образования вязкой пульпы при выщелачивании отвального медного шлака водным раствором серной кислоты, в настоящей работе проведено выщелачивание шлака серной кислотой также и в среде изопропанола и н-пентанола, при следующих условиях: 0,5 М H_2SO_4, плотность пульпы 50 г/л, скорость вращения магнитной мешалки 600 об/мин. Исследовано влияние продолжительности и температуры выщелачивания измельченного (≤100 мкм) отвального медного шлака Балхашского медеплавильного завода на извлечение цинка в раствор. Найдено, что в водном растворе максимальное извлечение цинка составило 75±2% при 363 К и 210 мин. Замена воды на изопропанол или н-пентанол привела к повышению извлечения цинка до 82±2% при 210 мин и более низкой температуре (353 К), нежели в водной среде. Повышение температуры до 383 К при выщелачивании в н-пентаноле позволило извлечь 92±2% цинка. Для описания кинетики процесса выщелачивания цинка была использована модель сокращающейся сферы. Найдено, что лимитирующей стадией процесса при всех исследованных условиях является химическая реакция выщелачивания. Рассчитаны некоторые кинетические характеристики процесса выщелачивания, в частности, кажущиеся константы скорости реакции, а также энергии активации.

Ключевые слова: отвальный медный шлак; выщелачивание; извлечение цинка; изопропанол; н-пентанол.

(2021) Chem Bull Kaz Nat Univ 4:4-11

CHEMICAL BULLETIN
of Kazakh National University
http://bulletin.chemistry.kz/

UDC 544.42 https://doi.org/10.15328/cb1244

Recovery of zinc from copper smelter slag by sulfuric acid leaching in an aqueous and alcoholic environment

M.D. Turan[1], G.A. Karamyrzaev[2], R.K. Nadirov[2*]

[1]Firat University, 23119 Elazig Merkez/Elazig, Turkey
[2]Institute of Combustion Problems, 172, Bogenbai Batyr str., Almaty, 480012, Kazakhstan
[*]E-mail: *nadirov.rashid@gmail.com*

1. Introduction

Non-ferrous metallurgical slags produced by pyrometallurgical processing of copper concentrates are potential secondary raw materials because they contain a considerable concentration of valuable metals [1-3]. For instance, the content of zinc in copper smelter slag is comparable to that of zinc ores, which makes this slag an attractive resource for zinc recovery [4]. However, the peculiarities of the mineralogical composition of the copper smelter slag make its processing very problematic. Slag is a glassy matrix with a predominance of fayalite (Fe_2SiO_4), in which the target components, in particular, zinc, are impregnated. Typically, the zinc in the slag is in the form of zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$), which is a highly stable chemical compound [5,6].

There are several ways to recover zinc from the copper slag. Most of them involve heat treatment of the material by roasting together with ammonium chloride [7], calcium chloride [8], sulfuric acid [9], pyrite [10], as well as ferric sulfate [11]. In some cases, high-temperature reduction of zinc ferrite was used with the release of the target metal in the form of an oxide [12-16]. However, the roasting stages are quite energy-intensive; besides, the risk of air pollution with gaseous products increases.

The most attractive is the hydrometallurgical processing of copper smelter slag with sulfuric acid solutions. The choice of sulfuric acid is due to its production in sufficiently large quantities at non-ferrous metallurgy enterprises, in particular, at copper smelters. The interaction of sulfuric acid with zinc ferrite is described by the following equation [17]:

$$ZnFe_2O_4 + 4H_2SO_4 = ZnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O \quad (1)$$

Despite the negative value of the Gibbs free energy of the above reaction (about 6.7 kJ/mol at 298 K), its proceeding is very difficult at room temperature due to kinetic limitations; these limitations can be largely eliminated by heating the pulp.

There is one more problem that significantly impedes the hydrometallurgical processing of copper smelter slag. The silicon that has passed into the solution during leaching undergoes polymerization, which makes it very difficult to filter the viscous slurry. This problem can be solved by using non-aqueous solvents. This approach, called solvometallurgical (in contrast to the hydrometallurgical approach, non-aqueous solvents are used here), has been successfully used for leaching non-ferrous, rare and noble metals [18-20]. We have previously described hydrochloric acid leaching of copper smelter slag in isopropyl alcohol for copper recovery [21]. To the best of our knowledge, this article remains the only one in peer-reviewed journals dedicated to the solvometallurgical processing of waste copper slag. In this work, we investigated the process of extracting zinc from copper smelter slag by sulfuric acid leaching in isopropanol, as well as in n-pentanol. The aim of the work was a comparative study of the leaching processes in aqueous and alcoholic environments, as well as the determination of some kinetic parameters of the leaching reaction. Possible reasons for the difference in zinc recoveries, as well as in the values of kinetic parameters, are also discussed in the article.

2. Experiment

2.1 Materials

Copper smelter slag samples were collected from Balkhash copper smelter (Kazakhstan). The slag was milled and sieved; more than 90% of slag particles used in leaching experiments were smaller or equal to 100 µm.

Sulfuric acid (96%), isopropanol (≥ 98%), and n-pentanol (≥ 98%) purchased from Sigma-Aldrich were used without further purification.

© 2021 Authors
This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

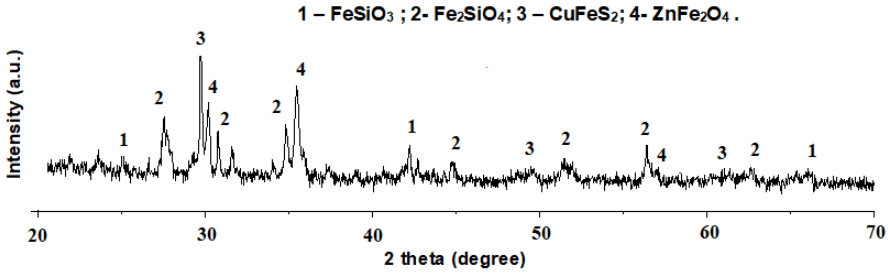


Figure 1 – XRD pattern of the initial slag

2.2 Leaching experiments

The batch leaching tests of milled slag with 0.5 M sulfuric acid solution were performed in a 250-mL round-bottom glass thermostated reactor equipped with a magnetic stirrer. Distilled water, isopropanol and n-pentanol were used separately as a solvent. Every 30 min of leaching, for 210 min, a sample of the solution was taken to determine the zinc content. All the zinc determinations were performed 3 times; mean values of three measurements are presented in Figures. In the Tables, calculated values of standard deviation are also given along with a mean.

2.3 Characterization

The elemental composition of the slag sample was determined by inducted coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES, Perkin Elmer, Optima 8000) with preliminary microwave sample decomposition. The content of zinc in liquid samples was also determined by ICP-AES. The XRD pattern was recorded by using a D8 Advance diffractometer (Bruker) with α-Cu irradiation (40 kV, 40 mA).

3. Results and Discussion

3.1 Characterization of used slag

The elemental composition of the copper smelter slag sample determined by atomic emission spectroscopy was as follows, wt %: Fe 28.7, Si 17.9, Ca 1.8, Zn 4.2, Cu 0.7.

In the slag, fayalite (Fe_2SiO_4) and ferrosilite ($FeSiO_3$) were determined by XRD analysis as major components; zinc ferrite ($ZnFe_2SO_4$) and chalcopyrite ($CuFeS_2$) were also presented in the sample (Figure 1).

3.2 Leaching in an aqueous environment

Figure 2 demonstrates the dependences of the zinc recovery from copper smelter slag into an aqueous solution of sulfuric acid (0.5 M) on the temperature and leaching duration.

The data presented in Figure 2 indicate that an increase in temperature led to an increase in zinc recovery into solution. For all three studied temperatures, an increase in the leaching duration from 30 to 120 min also led to an increase in the zinc recovery into solution, and this effect slowed down with the course of leaching: in the first 30 min, zinc recovery into solution was 2, 16, and 32% (hereinafter, the mean values of three measurements are given) for 303, 333 and 363 K, respectively, while after 210 min the recoveries were 5±1, 45±1, and 75±2%, respectively. Such a significant effect of temperature on Zn recovery is because zinc ferrite is very resistant to the action of inorganic acids, in particular, sulfuric acid. Although reaction (1) can be expected even at room temperature on thermodynamic considerations, an acceptable degree of dissolution of zinc ferrite is observed only at elevated temperatures.

The shrinking core model (SCM) that adequately describes the dissolution process of minerals as long as the conversion increases with time was applied in this work for obtaining kinetic characteristics of zinc releasing from copper slag. As a rule, the rate of agitational leaching processes is limited by the chemical reaction of the leaching agent with the mineral surface. We hypothesized that in our case the limiting stage is also a chemical reaction of zinc ferrite with sulfuric acid.

For surface reaction controlled processes the SRM of a mineral leaching can be presented as the following equation (Equation 2):

$$1 - (1 - X)^{1/3} = kt \quad (2)$$

where X is the fraction of the target component (Zn, in this case) recovered into the solution at the leaching time t, k is the apparent rate constant of the chemical reaction.

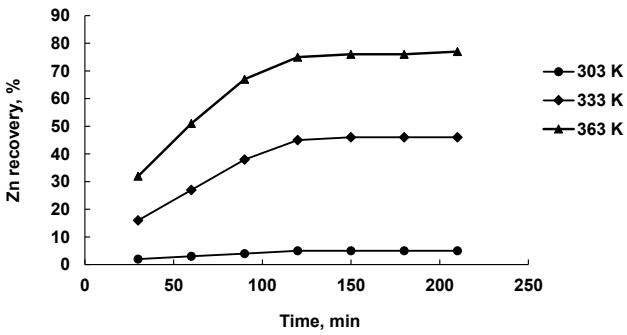


Figure 2 – Effect of leaching duration and temperature on zinc recovery from copper smelter slag into an aqueous solution (0.5 M H_2SO_4, pulp density 50 g/L, 600 rpm)

The $1-(1-X)^{1/3}$ plots *vs* time for three operating temperatures are presented in Figure 3; equations of straight lines are also shown.

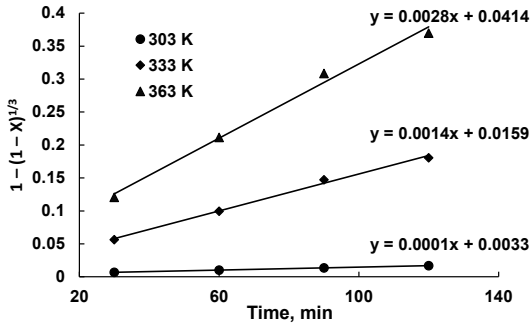


Figure 3 – Plot of 1 – (1 – X)1/3 plots vs time for zinc recovery from copper smelter slag into an aqueous solution (0.5 M H_2SO_4, pulp density 50 g/L, 600 rpm)

Since after 120 min of leaching, the zinc recoveries reached a plateau for all temperatures investigated, the recovery values at times over 120 min were not included in Figure 3.

Straight-line dependencies indicate the applicability of SCM for surface reaction controlled processes in describing the process of sulfuric acid leaching of zinc from copper smelter slag. The apparent rate constants for the Zn releasing from copper smelter slag under the conditions of sulfuric acid leaching were 0.0001, 0.0014, and 0.0028 min^{-1} at 303, 333, and 363 K, respectively (see equations of straight lines in Figure 3).

3.3 Leaching in an alcohol environment

The dependences of the zinc recovery from copper smelter slag into an isopropanol solution of sulfuric acid (0.5 M) on the temperature and leaching duration are shown in Figure 4. Due to the low boiling point of isopropanol (about 355 K), leaching was carried out at 303, 333 and 353 K.

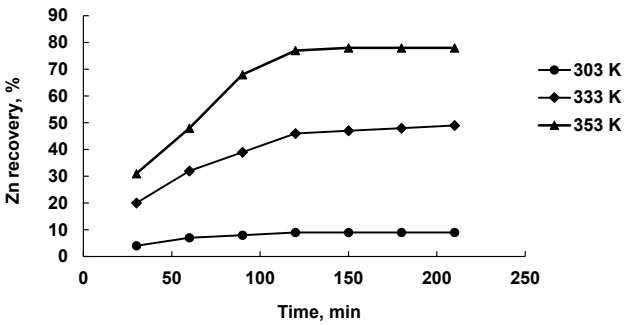


Figure 4 – Effect of leaching duration and temperature on zinc recovery from copper smelter slag into isopropanol solution (0.5 M H_2SO_4, pulp density 50 g/L, 600 rpm)

As it was observed for aqueous solutions, with increasing leaching duration, Zn recovery demsonstrated an upward trend up to 120-150 min for all investigated temperatures; at the same time, Zn recovery in the case of an isopropanol solution was higher than in aqueous solution, at 303 and 333 K. The Zn recoveries at 353 K in an isopropanol solution and 363 K in an aqueous solution were approximately at the same level, which indicates a favourable role of isopropyl alcohol in the leaching of Zn from slag.

The $1-(1-X)^{1/3}$ plots *vs* time for Zn sulfuric acid leaching in isopropanol solution are presented in Figure 5.

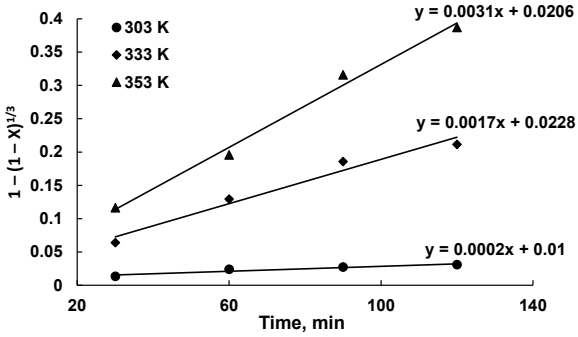


Figure 5 – Plot of $1-(1-X)^{1/3}$ *vs* time for zinc recovery from copper smelter slag into isopropanol solution (0.5 M H_2SO_4, pulp dzensity 50 g/L, 600 rpm)

Linear dependences $1-(1-X)^{1/3}$ vs time also testify in favour of kinetic control of the Zn leaching process, as in the case of leaching in an aqueous solution. However, the apparent rate of constants at 333 and 363 K in an alcoholic medium is 1.2-2.0 times higher than in an aqueous one; moreover, apparent rate constant at 353 K in isopropanol environment is about 1.1 times higher than that obtained in aqueous solution.

To study the effect of the alcohol chain length on Zn releasing from copper slag, leaching tests using n-pentanol were performed. Despite the high boiling point of n-pentanol (about 411 K), the upper limit for leaching was set at 353 K, to correctly compare the results of leaching in isopropanol and n-pentanol. Zn recoveries, as well as apparent rate constants at three investigated temperatures, are presented in Table 1.

Comparison of the data in Table 1 with those in Figures 4 and 5 reveals that replacing isopropanol with n-pentanol did not lead to any noticeable changes in zinc recovery, taking into account the experimental error; the values of apparent rate constants of leaching reaction also remained at the same level.

Since n-pentanol has a much higher boiling point than isopropanol (411 K *vs* 355 K), it seemed informative to perform leaching in n-pentanol at elevated temperatures. Table 2 shows the effect of leaching duration and temperature on zinc recovery from copper smelter slag into n-pentanol solution (0.5 M H_2SO_4, pulp density 50 g/L, 600 rpm) at the temperatures of 363, 383 and 403 K.

Table 1 – Effect of leaching duration and temperature on zinc recovery from copper smelter slag into n-pentanol solution (0.5 M H_2SO_4, pulp density 50 g/L, 600 rpm) and apparent rate constants of leaching reaction

Temperature, K	Zn recovery (%) at leaching duration, min							Apparent rate constant of Zn leaching reaction, min^{-1}
	30	60	90	120	150	180	210	
303	6±1	8±1	10±1	11±1	12±1	12±1	12±1	0.0002
333	23±1	35±1	43±1	49±1	50±1	51±1	52±1	0.0017
353	34±1	51±1	70±2	78±2	81±2	81±1	82±2	0.0031

Table 2 – Effect of leaching duration and temperature on zinc recovery from copper smelter slag into n-pentanol solution (0.5 M H_2SO_4, pulp density 50 g/L, 600 rpm) at elevated temperatures

Temperature, K	Zn recovery (%) at leaching duration, min						
	30	60	90	120	150	180	210
363	35±1	54±1	73±2	84±2	87±2	87±2	87±2
383	41±1	63±1	79±2	89±2	91±1	91±2	91±2
403	42±1	64±2	80±2	89±2	91±2	92±2	92±2

It can be seen that raising the leaching temperature generally increased the zinc recovery into solution. The maximum extraction of zinc at 383 K was 91% *vs* 82% at 353 K. Noteworthy is the fact that an increase in temperature from 383 to 403 K practically did not change the Zn recovery. This led to the fact that the rate constants of the leaching reaction at both temperatures mentioned were the same (0.0031 min^{-1} *vs* 0.0029 min^{-1} at 363 K). For the subsequent construction of the dependence 1/T – ln k (not shown) to determine the activation energy (E_A) of the zinc leaching reaction, the slag was leached at 373 K. The reaction rate constant was 0.0030 min^{-1}.

Table 3 shows the calculated activation energies for the zinc leaching reaction under various conditions described in this work.

Comparison of the activation energies of zinc leaching shows that the use of isopropanol and n-pentanol reduced the activation energy of the main reaction of zinc leaching from the slag (reaction 1). Elgersma et al [22] demonstrated that the activation energy of sulfuric acid leaching (aqueous solution, 0.5 M H_2SO_4) of synthetic zinc ferrite is 74±2 kJ/mol, in the temperature range of 75-95˚C. The lower value of the activation energy in our case (51±1 kJ/mol) can be explained as follows. In the copper smelter slag, zinc is not only in the form of zinc ferrite but also in the form of more reactive compounds (sulfides and oxides). Due to their low content, these compounds were not detected by XRD analysis. Sulfuric acid leaching reactions of these compounds have lower activation energies than zinc ferrite leaching; it is this circumstance that reduces the energy activation of the whole process of zinc recovery.

A favourable effect on the leaching of minerals in alcoholic solvents in comparison with an aqueous environment was observed in several works [23-26]. In particular, the positive effect of ethanol on hydrochloric leaching of scheelite was explained by the better solvating ability of this alcohol concerning chloride ions [25]. Jana et al showed that in hydrochloric acid solutions of some alcohols, in particular, in methanol and ethanol, the activity of chloride ions increases; this circumstance led to an increase in the leaching efficiency of sea nodules [26].

We assume that as the proton is hydrogen-bonded to alcohols (i.e. $C_3H_7OH_2^+$ and $C_5H_{11}OH_2^+$ in our case) alcohol can be considered to be a good cationic collector. Therefore, solvated protons are more active than hydrated ones (in aqueous solution), which increases the efficiency of leaching in an alcohol environment. The Gibbs free energy of protons solvation in alcohol is lower than that of proton hydration in aqueous solutions [27]. This indicates a higher concentration of

Table 3 – Activation energies of Zn leaching reaction under different conditions

	Leaching conditions			
	Aqueous solution (303-363 K)	Isopropanol solution (303-353 K)	N-pentanol solution (303-353 K)	N-pentanol solution (363-383 K)
Activation energy (E_A), kJ/mol	51±1	42±1	42±1	6±1

hydronium ions in alcoholic environment than in aqueous one at the same acid concentration. Since the protonation of the surface of zinc ferrite with hydronium ions is an obligatory stage of its leaching [22], replacing water with alcohol as a solvent has a favorable effect on the leaching process. This argument is in good agreement with that described by Jana et al [26].

The sharp decrease in the activation energy during leaching in n-pentanol in the temperature range of 363-383 K is explained by a change in the mechanism of slag leaching at elevated temperatures. In this case, a change in temperature within the above limits has practically no effect on the degree of zinc recovery and the rate of the process.

3.4 Economic feasibility of using alcohols in copper smelter slag leaching

Despite the higher cost of alcohols in comparison with the cost of water, the possible use of alcohols, in particular isopropanol or n-pentanol, for leaching copper slag seems to be justified. First, the use of a non-aqueous environment avoids the formation of a hard-to-filter slurry due to the polymerization of silicic acid in an aqueous solution. This aspect is very important and determines the advantages of solvometallurgy over hydrometallurgy. Secondly, the use of alcohol as a solvent makes it possible to increase the extraction of zinc into solution. After processing the solution, the alcohol can be reused for leaching. Thus, the prospects for using alcohol as a solvent in copper slag leaching appear to be favorable.

4. Conclusions

Isopropanol and n-pentanol are demonstrated to be feasible solvents for sulfuric acid leaching of zinc from copper smelter slag. The dissolution rate of zinc-containing minerals, predominantly zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$), was increased with increasing leaching duration and temperature in all three investigated solvents, including water, isopropanol and n-pentanol. The zinc recovery into solution during leaching with 0.5 M H_2SO_4 in alcohol environment was 82±2% at 210 min and 353 K, while in an aqueous solution it was possible to extract only 75±2% at 363 K and the same leaching duration. An increase in temperature to 383 K during leaching in n-pentanol increased zinc recovery to 92±2%. According to XRD analysis, the main zinc-containing compound in the slag was zinc ferrite; at the same time, the relatively low value of the activation energy during leaching in an aqueous solution indicates the presence of other, more reactive zinc minerals in the slag. The results obtained indicate that the use of aliphatic alcohols, in particular, isopropanol and n-pentanol, is promising for the sulfuric acid leaching of zinc from copper smelter slag.

Acknowledgements

This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP08856414).

References (GOST)

1 Tian H., Guo Z., Pan J., Zhu D., Yang C., Xue Y., Wang D. Comprehensive review on metallurgical recycling and cleaning of copper slag // Resources, Conservation and Recycling. – 2021. –Vol.168. – ID105366.

2 Phiri T.C., Singh P., Nikoloski A.N. The potential for copper slag waste as a resource for a circular economy: A review–Part II // Minerals Engineering. – 2021. – Vol.172. – ID107150.

3 Mikula K., Izydorczyk G., Skrzypczak D., Moustakas K., Witek-Krowiak A., Chojnacka K. Value-added strategies for the sustainable handling, disposal, or value-added use of copper smelter and refinery wastes // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – Vol.403. – ID123602.

4 Zhang S., Zhu N., Mao F., Zhang J., Huang X., Li F., Dang Z. A novel strategy for harmlessness and reduction of copper smelting slags by alkali disaggregation of fayalite (Fe_2SiO_4) coupling with acid leaching // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – Vol.402. – ID123791.

5 Li Y.C., Zhuo S.N., Peng B., Min X.B., Liu H., Ke Y. Comprehensive recycling of zinc and iron from smelting waste containing zinc ferrite by oriented transformation with SO_2// Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol.263. – ID121468.

6 Wang Z., Zhao Z., Zhang L., Liu F., Peng B., Chai L., Liang Y. Formation mechanism of zinc-doped fayalite ($Fe_{2-x}Zn_xSiO_4$) slag during copper smelting // Journal of hazardous materials. – 2019. – Vol.364. – P.488-498.

7 Nadirov R.K., Syzdykova L.I., Zhussupova A.K., Usserbaev M.T. Recovery of value metals from copper smelter slag by ammonium chloride treatment // International Journal of Mineral Processing. – 2013. – Vol.124. – P.145-149.

8 Guo X., Zhang B., Wang Q., Li Z., Tian Q. Recovery of zinc and lead from copper smelting slags by chlorination roasting // JOM. – 2021. – Vol.73, Is.6. – P.1861-1870.

9 Nadirov R.K. Recovery of valuable metals from copper smelter slag by sulfation roasting // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2019. – Vol.72, Is.3. – P.603-607.

10 Tümen F., Bailey N.T. Recovery of metal values from copper smelter slags by roasting with pyrite // Hydrometallurgy. – 1990. – Vol.25, Is.3. – P.317-328.

11 Altundoğan H. S., Tümen F. Metal recovery from copper converter slag by roasting with ferric sulphate // Hydrometallurgy. – 1997. – Vol.44, Is.1-2. – P.261-267.

12 Lee J.J., Lin C.I., Chen H.K. Carbothermal reduction of zinc ferrite // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2001. – Vol.32, Is.6. – P.1033-1040.
13 Kazemi M., Sichen D. Investigation of selective reduction of iron oxide in zinc ferrite by carbon and hydrogen // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2016. – Vol.2, Is.1 – P.73-78.
14 Wang Z., Liang Y., Peng N., Peng B. The non-isothermal kinetics of zinc ferrite reduction with carbon monoxide // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2019. – Vol.136, Is.5. – P.2157-2164.
15 Junca E., Grillo F.F., Restivo T.A.G., de Oliveira J.R., Espinosa D.C.R., Tenório J.A.S. Kinetic investigation of synthetic zinc ferrite reduction by hydrogen // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Vol.129, Is.2. – P.1215-1223.
16 Chen Y., Wang Y., Peng N., Liang Y., Peng B. Isothermal reduction kinetics of zinc calcine under carbon monoxide // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2020. – Vol.30, Is.8. – P.2274-2282.
17 Sarma V.N.R., Deo K., Biswas A.K. Dissolution of zinc ferrite samples in acids // Hydrometallurgy. – 1976. – Vol.2, Is.2. – P.171-184.
18 Binnemans K., Jones P.T. Solvometallurgy: an emerging branch of extractive metallurgy // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2017. – Vol.3, Is.3. – P.570-600.
19 Li X., Monnens W., Li Z., Fransaer J., Binnemans K. Solvometallurgical process for extraction of copper from chalcopyrite and other sulfidic ore minerals // Green Chemistry. – 2020. – Vol.22. – No.2. – P.417-426.
20 Orefice M., Binnemans K. Solvometallurgical process for the recovery of rare-earth elements from Nd–Fe–B magnets // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol.258. – P.117800.
21 Nadirov R., Turan M. D., Karamyrzayev G.A. Copper smelter slag leaching with hydrochloric acid in isopropyl alcohol: kinetic study // International Journal of Biology and Chemistry. – 2020. – Vol.13, Is.2. – P.141-146.
22 Elgersma F., Kamst G.F., Witkamp G.J., Van Rosmalen G.M. Acidic dissolution of zinc ferrite // Hydrometallurgy. – 1992. – Vol.29, Is.1-3. – P.173-189.
23 Solís-Marcial O.J., Lapidus G.T. Study of the dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid solutions containing alcohols and organic acids // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol.140. – P.434-437.
24 Girgin İ., Erkal F. Dissolution characteristics of scheelite in HCl-C_2H_5OH-H_2O and HCl-C_2H_5OH solutions // Hydrometallurgy. – 1993. – Vol.34, Is.2. – P.221-229.
25 Trifoni M., Toro L., Veglio F. Reductive leaching of manganiferous ores by glucose and H_2SO_4: effect of alcohols // Hydrometallurgy. – 2001. – Vol.59, Is.1. – P.1-14.
26 Jana R.K., Singh D.D.N., Roy S.K. Alcohol-modified hydrochloric acid leaching of sea nodules // Hydrometallurgy. – 1995. – Vol.38, Is.3. – P.289-298.
27 Marković Z., Tošović J., Milenković D., Marković S. Revisiting the solvation enthalpies and free energies of the proton and electron in various solvents // Computational and Theoretical Chemistry. – 2016. – Vol.1077. – P.11-17.

References

1 Tian H, Guo Z, Pan J, Zhu D, Yang C, Xue Y, Wang D (2021) Resour Conserv Recy 168:105366. *https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105366*
2 Phiri TC, Singh P, Nikoloski AN (2021) Miner Eng 172:107150. *https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107150*
3 Mikula K, Izydorczyk G, Skrzypczak D, Moustakas K, Witek-Krowiak A, Chojnacka K (2021) J Hazard Mater 403:123602.
4 Zhang S, Zhu N, Mao F, Zhang J, Huang X, Li F, Dang Z (2021) J Hazard Mater 402:123791. *https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123791*
5 Li YC, Zhuo SN, Peng B, Min XB, Liu H, Ke Y (2020) J Clean Prod 263:121468. *https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121468*
6 Wang Z, Zhao Z, Zhang L, Liu F, Peng B, Chai L, Liang Y (2019) J Hazard Mater 364:488-498. *https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.071*
7 Nadirov RK, Syzdykova LI, Zhussupova AK, Usserbaev MT (2013) Int J Miner Process 124:145-149. *https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.07.009*
8 Guo X, Zhang B, Wang Q, Li Z, Tian Q (2021) JOM-US 73 (6):1861-1870. *https://doi.org/10.1007/s11837-021-04680-4*
9 Nadirov RK (2019) T Indian I Metals 72(3):603-607. *https://doi.org/10.1007/s12666-018-1507-5*
10 Tümen F, Bailey NT (1990) Hydrometallurgy 25(3):317-328. *https://doi.org/10.1016/0304-386X(90)90047-6*
11 Altundoğan H S, Tümen F (1997) Hydrometallurgy 44(1-2):261-267. *https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00038-2*
12 Lee JJ, Lin CI, Chen HK (2001) Metall Mater Trans B 32(6):033-1040. *https://doi.org/10.1007/s11663-001-0092-9*
13 Kazemi M, Sichen D (2016) J Sustain Met 2(1):73-78. *https://doi.org/10.1007/s40831-015-0037-1*
14 Wang Z, Liang Y, Peng N, Peng B (2019) J Therm Anal Calorim 136(5):2157-2164. *https://doi.org/10.1007/s10973-018-7841-3*
15 Junca E, Grillo FF, Restivo TAG, de Oliveira JR, Espinosa DCR, Tenório JAS (2017) J Therm Anal Calorim 129(2):1215-1223. *https://doi.org/10.1007/s10973-017-6222-7*

16 Chen Y, Wang Y, Peng N, Liang Y, Peng B (2020) T Nonferr Metal Soc 30(8):2274-2282. *https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65378-X*
17 Sarma VNR, Deo K, Biswas AK (1976) Hydrometallurgy 2(2):171-184. *https://doi.org/10.1016/0304-386X(76)90026-8*
18 Binnemans K, Jones PT (2017) J Sustain Met 3(3):570-600. *https://doi.org/10.1007/s40831-017-0128-2*
19 Li X, Monnens W, Li Z, Fransaer J, Binnemans K (2020) Green Chem 22(2):417-426. *https://doi.org/10.1039/c9gc02983d*
20 Orefice M, Binnemans K (2021) Sep Purif Technol 258:117800. *https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117800*
21 Nadirov R, Turan MD, Karamyrzayev GA (2020) Int J Biol Chem 3(2):141-146. *https://doi.org/10.26577/ijbch.2020.v13.i2.16*
22 Elgersma F, Kamst GF, Witkamp GJ, Van Rosmalen GM (1992) Hydrometallurgy 29(1-3):173-189. *https://doi.org/10.1016/0304-386X(92)90012-O*
23 Solís-Marcial OJ, Lapidus GT (2014) Electrochim Acta 140:434-437. *https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.041*
24 Girgin İ, Erkal F (1993) Hydrometallurgy 34(2):221-229. *https://doi.org/10.1016/0304-386X(93)90036-D*
25 Trifoni M, Toro L, Veglio F (2001) Hydrometallurgy 59(1):1-14. *https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00138-9*
26 Jana RK, Singh DDN, Roy SK (1995) Hydrometallurgy 38(3):289-298. *https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)00069-F*
27 Marković Z, Tošović J, Milenković D, Marković S (2016) Comput Theor Chem 1077:11-17. *https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.09.007*

Synthesis and characterization of high molecular weight amphoteric terpolymer based on acrylamide, 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt and (3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride for oil recovery

I. Gussenov[1]*, N. Mukhametgazy[1,2], A. Shakhvorostov[1], S. Kudaibergenov[1]

[1]Institute of Polymer Materials and Technology, Almaty, Kazakhstan
[2]Satbayev University, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: *iskander.gussenov@gmail.com*

High molecular weight amphoteric terpolymer based on a nonionic monomer, acrylamide (AAm), an anionic monomer, 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt (AMPS), and a cationic monomer, (3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride (APTAC), was prepared using free-radical copolymerization in an aqueous solution and characterized by ^{1}H NMR, FTIR, GPC, DLS, zeta potential and viscometry. The polymer was shown to be viscosifying, and therefore can be utilized as a polymer flooding agent in the high salinity and temperature conditions of oil reservoirs. Injection of 0.25 wt.% of amphoteric terpolymer, dissolved in 200-300 g·L^{-1} brine, into high and low permeability sand pack models demonstrated that the oil recovery factor (ORF) increases by up to 23-28% in comparison with saline water flooding. This is explained by an increase in the viscosity of brine solution due to disruption of intra- and interionic contacts between oppositely charged AMPS and APTAC moieties, demonstrating the antipolyelectrolyte effect. In high saline water, the anions and cations of salts screen the electrostatic attraction between positively and negatively charged macroions, resulting in expansion of the macromolecule. This phenomenon leads to an increase in the viscosifying effect on the brine solution, thus decreasing the mobility factor (M), which is defined as the ratio of displacing phase mobility (water) to displaced phase mobility (oil).

Keywords: amphoteric terpolymer; synthesis; characterization; core flooding; filtration; oil displacement.

Акриламид, 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфон қышқылды натрий тұзы және (3-акриламидопропил) триметиламмоний хлориді негізіндегі жоғары молекулалық амфотерлі терполимердің синтезі мен сипаттамасы

И. Гусенов[1]*, Н. Мұхаметғазы[1,2], А. Шахворостов[1], С. Құдайбергенов[1]

[1]Полимерлік материалдар және технологиялар институты, Алматы, Қазақстан
[2]Satbayev University, Алматы, Қазақстан
*E-mail: *iskander.gussenov@gmail.com*

Молекулалық салмағы жоғары амфотерлі терполимер бейтарап – акриламид (ААм), аниондық мономер – 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфон қышқылды натрий тұзы (АМПСҚ), катионды мономер – (3-акриламидопропил) триметиламмоний хлориді (АПТМАХ) негізінде бос радикалды сополимерлену әдісімен синтезделді және ^{1}Н ЯМР, ИҚ-Фурье спектроскопия, гель-өткізгіштік хроматография, жарықтың динамикалық шашырауы, дзета потенциалы және тұтқырлығы арқылы сипатталады. Ол қоюлатқыш және полимерлі айдау агенті ретінде жоғары тұздылықта және температуралық жағдайында сыналды. 200-300 г·л$^{-1}$ тұзды ерітіндісінде еріген амфотерлі терполимердің 0,25% жоғары және төмен өткізгіштігі бар құм үлгісіне айдау мұнайдың өндіру коэффициентінің (МӨК) тұзды сумен айдауға салыстырғанда 23-28% өсетіндігін көрсетті. Бұл антиэлектролиттік әсер көрсете отырып, қарама-қарсы зарядталған AMPS және APTAC мономерлер арасындағы ішкі- және аралық байланыстардың бұзылуынан, сонымен қатар тұзды ерітінді тұтқырлығының жоғарылауымен түсіндіріледі. Жоғары тұзды суда тұзды аниондар мен катиондар оң және теріс зарядталған макроиондар арасындағы электростатикалық тартылысты экранға шығарады, ал макромолекулалық тізбек ашылады. Бұл ерітіндінің тұтқырлығының жоғарылауына, демек қоюлану әсеріне әкеледі. Өз кезегінде, тұзды ерітіндінің қоюлануы қозғалғыштық коэффициентінің төмендеуіне әкеледі (М), бұл ығысу фазасының (судың) қозғалғыштығының ығысқан фазаның (майдың) қозғалғыштығына қатынасы ретінде анықталады.

Түйін сөздер: амфотерлі терполимер; синте; сипаттама; кернді суландыру; фильтрлеу; мұнайды ығыстыру.

Синтез и изучение высокомолекулярного амфотерного терполимера на основе акриламида, натриевой соли 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты и (3-акриламидопропил) триметиламмоний хлорида для вытеснения нефти

И. Гусенов[1]*, Н. Мухаметгазы[1,2], А. Шахворостов[1], С. Кудайбергенов[1]

[1]Институт полимерных материалов и технологий, Алматы, Казахстан
[2]Satbayev University, Алматы, Казахстан
*E-mail: *iskander.gussenov@gmail.com*

Высокомолекулярный амфотерный терполимер, состоящий из неионогенного мономера – акриламида (ААм), анионного мономера – натриевой соли 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты (АМПС), катионного мономера – (3-акриламидопропил) триметиламмоний хлорида (АПТАХ) был синтезирован методом свободнорадикальной сополимеризации и охарактеризован методами ^{1}Н ЯМР, ИК-Фурье спектроскопии, гель-проникающей хроматографии, динамического лазерного светорассеяния, дзета-потенциала и вискозиметрии. Терполимер был испытан в качестве агента для полимерного заводнения в условиях высокой минерализации воды и температуры. Закачка 0,25% раствора амфотерного терполимера в воде с минерализацией 200-300 г·л$^{-1}$ в высоко- и низкопроницаемые песчаные модели показала, что коэффициент вытеснения нефти (КВН) увеличивается на 23-28% по сравнению с обычным заводнением. Это объясняется увеличением вязкости раствора вследствие разрушения внутри- и межионных контактов между противоположно заряженными АМПС и АПТАХ, что демонстрирует антиполиэлектролитный эффект. В высокоминерализованной пластовой воде анионы и катионы солей экранируют электростатическое притяжение между положительно и отрицательно заряженными макроионами и макромолекулярная цепь разворачивается. Это приводит к увеличению вязкости раствора и, следовательно, к загущающему эффекту. В свою очередь, увеличение вязкости воды приводит к уменьшению коэффициента подвижности (М), который определяется как отношение подвижности вытесняющей фазы (воды) к подвижности вытесняемой фазы (нефти).

Ключевые слова: амфотерный терполимер; синтез; характеристики; заводнение керна; фильтрация; вытеснение нефти.

(2021) Chem Bull Kaz Nat Univ 4:12-20

CHEMICAL BULLETIN
of Kazakh National University
http://bulletin.chemistry.kz/

UDC 541.64+678.744+(622.276.5.001.42) https://doi.org/10.15328/cb1243

Synthesis and characterization of high molecular weight amphoteric terpolymer based on acrylamide, 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt and (3-acrylamidopropyl)trimethylammonium chloride for oil recovery

I. Gussenov[1]*, N. Mukhametgazy[1,2], A. Shakhvorostov[1], S. Kudaibergenov[1]

[1]Institute of Polymer Materials and Technology, 3/1 microdistrict "Atyrau 1", 050019 Almaty, Kazakhstan
[2]Satbayev University, 22a Satbayev str., 050013 Almaty, Kazakhstan
*E-mail: *isakander.gusenov@mail.ru*

1. Introduction

Primarily, water is used to displace oil from matrix rocks. However, because of an unstable displacement front due to the differences in oil and water viscosities and the heterogeneous nature of matrix rocks, oil production rates often decline along with an increase in water cut [1]. In order to prevent water from bypassing oil, the following actions are required: 1) water permeability reduction; 2) oil viscosity reduction; 3) oil permeability increase; and, 4) water viscosity increase. Based on this concept, the mobility factor (*M*) was introduced in order to quantitatively assess oil displacement by water [2]:

$$M = \frac{k_w \cdot \mu_o}{k_o \cdot \mu_w}$$

where M – mobility factor; k_w – water permeability; μ_o – oil viscosity; k_o – oil permeability; μ_w – water viscosity.

Whereas, the first three above listed tasks are challenging in practice, the fourth task of increasing water viscosity can be achieved by using high molecular weight polymers [2]. The increase in the viscosity of the injected water as an oil displacing agent after the addition of high molecular weight polymers results in substantial acceleration of oil production [3]. This is explained by a reduction in the propagation velocity of water in matrix rocks in relation to that of the oil, and as a result the injected water sweeps more oil. Indeed, polymer flooding has been shown to be an effective method of unlocking viscous oil resources [4].

Hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) is widely used to increase water viscosity. The expansion of the polymer molecule, due to the repulsion between negatively charged groups on HPAM chains, results in an increase in the viscosity of the solution. However, if cations are present in water, the negative charges on the polymer chain are screened, so the hydrodynamic volume of the polymer molecule is reduced [5-7]. At higher salinities, greater concentrations of HPAM are therefore required in order to achieve the target viscosity. At extremely high salinity and temperature, HPAM chains coil up and precipitate [8].

The ability of amphoteric polyelectrolytes to swell and be effective viscosity enhancers in reservoirs with high salinity and temperatures plays a crucial role in the enhanced oil recovery (EOR) processes [9,10]. Due to their salt- and temperature resistance, strongly charged, or quenched, polyampholytes can serve as viscosifying agents in EOR when thickeners are required in brine solution [11,12]. In this regard, amphoteric polyelectrolytes, being polymers that have both cationic and anionic groups, are promising, because in high salinity water, the anions and cations screen the electrostatic attraction between the positively and negatively charged groups of the polymer chain, thus the chain expands, increasing the viscosity of the solution [9-11].

Previously [12], the current project team studied the applicability of amphoteric terpolymers [AAm]:[AMPS]:[APTAC] = 50:25:25; 60:20:20; 70:15:15; 80:10:10 and 90:5:5 mol.% for oil

© 2021 Authors
This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

recovery, and found that only the sample of 80:10:10 mol.% increased oil recovery by up to 4.8-5% under oil reservoir conditions (salinity of 163 g·L^{-1} and temperature of 60°C). The low value of oil recovery by AAm-AMPS-APTAC terpolymers was assessed as being connected to the low molecular weight of the synthesized terpolymers.

In the present research, the team synthesized a high molecular weight amphoteric terpolymer of AAm-AMPS-APTAC = 80:10:10 mol.%, characterized it using various physico-chemical methods, and studied its oil recovery effectiveness in sand pack models of different permeability and under conditions of extremely high salinity and at a fixed temperature.

2. Experiment

2.1 Materials

2.1.1 Monomers

The monomers included: acrylamide (AAm, 97% purity), 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid sodium salt (AMPS, 50 wt.%), (3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride (APTAC, 75 wt.% in water), and ammonium persulfate (APS, 98% purity). All were purchased from Sigma-Aldrich Chemical Co., and used without further purification.

2.1.2 Sand pack model

To simulate oil displacement by water and polymers, high permeability 3-cm-diameter and 5-cm-length sand packs were used. The size of the sand grains varied between 0.25 and 0.5 mm. Two sand packs were used in these experiments (Table 1).

Table 1 – Properties of the sand packs

Sand pack	Pore volume, cm^3	Porosity, %	Permeability, Darcy
1	10.6	30	0.62
2	10.95	31	1.8

2.1.3 Brine

Brines with different salinities were used in this study. The salinity and chemical composition of the different brines are listed in Table 2.

Table 2 – Chemical composition of brines

Salinity, g/L	Concentration of salts, g/L		
	NaCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$
200	180	10	10
232	208.8	11.6	11.6
250	225	12.5	12.5
275	247.5	13.75	13.75
300	270	15	15

2.1.4 Oil

Crude oil from the Karazhanbas oilfield, well #1913, was used. Oil viscosity and density at 30°C are equal to 420 cp and 0.93 g·cm^{-3}.

2.2 Methods

2.2.1 Synthesis of AAm-AMPS-APTAC terpolymer

The amphoteric terpolymer was synthesized via conventional free radical (co)polymerization as previously described by the team [12]. The synthetic protocol of AAm-APTAC-AMPS terpolymer is given in Table 3. The terpolymer obtained was used in the oil displacement experiment without further purification.

Table 3 – Synthetic protocol of AAm-APTAC-AMPS terpolymer

Initial feed composition, mol. %			AAm, g	APTAC, g	AMPS, g	APS, mg	H_2O, mL
AAm	APTAC	AMPS					
80	10	10	2.75	1.33	2.22	11.0	3.2

2.2.2 Characterization of AAm-AMPS-APTAC terpolymer

FTIR spectra of AAm-AMPS-APTAC terpolymer were recorded on a Cary 660 FTIR (Agilent, USA). ^{1}H NMR spectra in D_2O were done on an impulse Fourier NMR spectrometer from Avance-III 500MHz (Bruker, Germany). Gel permeable chromatography (GPC) was carried out on a Viscotek GPC/SEC (UK). Dynamic light scattering (DLS) and zeta-potential measurements were completed using a Zetasizer NanoZS 90 (Malvern, UK), equipped with a 633 nm laser source. Thermogravimetric analyses (TGA) were conducted on a LabSys Evo (Setaram, France), at a temperature range of 30 to 500°C and heating rate of 10°C/min. The SEM images were obtained on a Crossbeam 540 (Germany) by placing dry polymer powder coated with gold nanoparticles on carbon tape. The TEM images were made on a JEOL JEM 1400 Plus (USA) by placing one drop of 0.01 wt.% polymer solution in D_2O on a copper cell (d=2mm) and drying the sample overnight in a refrigerator. The dynamic viscosities of the polymer solutions were measured using a capillary Ostwald viscometer with capillary diameters of 0.54 and 1.16 mm, at 24 and 60°C. The reduced viscosity was measured on a Ubbelohde viscometer at 24 and 60°C.

2.2.3 Sand pack flooding

Sand pack flooding was conducted with the help of a special core flooding set up "УИК-С(2)" (Russia) in the following sequence: 1) vacuuming of the sand pack; 2) saturation with brine; 3) porosity and permeability measurements; 4) brine displacement with oil till irreducible water saturation was reached; 5) water flooding simulation using 1 pore volume of brine injection; and, 6) polymer flooding simulation using 2.5 pore volumes of 0.25 wt.% polymer solution injection. The confining pressure was set at 2 MPa, ambient temperature was equal to 30°C, and the fluids were injected at 0.15 cm^3·min^{-1}.

The outlet section of the model was open to atmosphere. The fluids were injected using high pressure piston pumps, the temperature was set by wrapping a heating tape around the model, and PC connected pressure transducers were used to register the inlet pressure values during the tests.

3. Results and Discussion

3.1 Synthesis and characterization of AAm-AMPS-APTAC terpolymer

Linear terpolymers of AAm-APTAC-AMPS were synthesized via classical free radical (co)polymerization (Figure 1). The resulting copolymer has a random distribution of charged groups along the macromolecular chain.

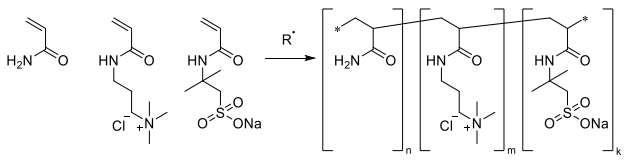


Figure 1 – Synthesis of AAm-APTAC-AMPS terpolymer

An FTIR spectrum of the amphoteric terpolymer is shown in Figure 2. The wide absorption band in the region of 3200-3500 cm^{-1} corresponds to the NH_2 groups of AAm, and the absorption bands in the region of 2800-3000 cm^{-1} correspond to the asymmetric and symmetric vibrations of the CH groups. The absorption bands at 1660 and 1546 cm^{-1} belong to the vibrations of the N-substituted groups, Amide I and Amide II, respectively. The absorption band at 1450 cm^{-1} is characteristic of the deformation vibrations of the CH groups. Finally, the absorption band in the region of 1190 cm^{-1} is related to the symmetrical S=O stretching vibration of AMPS.

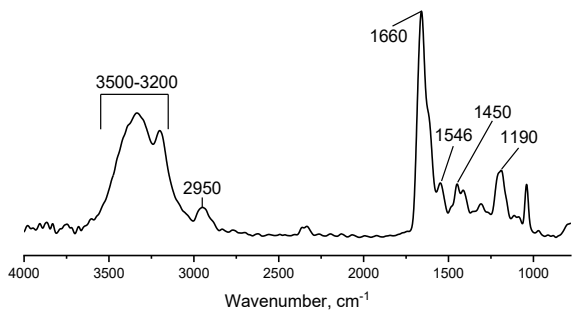


Figure 2 – FTIR spectrum of AAm-APTAC-AMPS terpolymer

The structure of AAm-APTAC-AMPS terpolymer was established using ^1H NMR spectroscopy (Figure 3). The broad resonance peaks at 1.6-1.8 and 2.3 ppm were attributed to the protons of the methylene and methine groups of the main

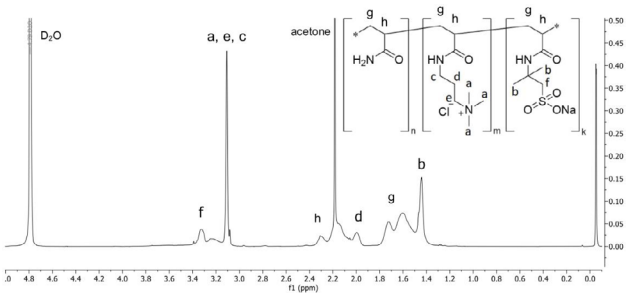


Figure 3 – ^1H NMR spectrum of AAm-APTAC-AMPS terpolymer

polymer chain, respectively. However, these peaks overlap with those of the methyl and methylene protons of AMPS and APTAC. The peaks at 3.1-3.3 ppm were assigned to the suspended protons of the methyl and methylene groups of AMPS and APTAC. Two methylene groups of AMPS are responsible for the appearance of the peak at 1.4 ppm.

3.2 Determination of the molecular weights of AAm-APTAC-AMPS terpolymer

Figure 4 and Table 4 represent the GPC data and molecular weights of AAm-APTAC-AMPS terpolymer measured in aqueous solution. The weight-average molecular weight (M_w) and the average-number molecular weight (M_n) of the terpolymer was equal to $2.9 \cdot 10^6$ and $2.1 \cdot 10^6$ Dalton, respectively. The polydispersity index (PDI) of the terpolymer is quite low for conventional free radical polymerization. The relatively high monomer concentration in the reaction mixture is considered to be responsible for the low PDI. The high molecular weight and low PDI of the terpolymer are expected to be suitable for oil recovery.

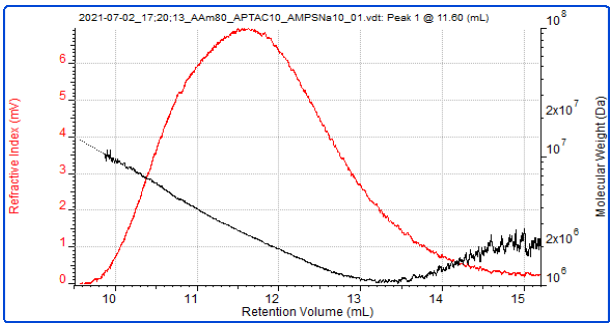


Figure 4 – GPC of AAm-APTAC-AMPS terpolymer in aqueous solution

Table 4 – M_w, M_n and PDI of AAm-APTAC-AMPS terpolymer

Composition, mol. %			$M_w \cdot 10^6$, Dalton	$M_n \cdot 10^6$, Dalton	PDI = M_w/M_n
AAm	APTAC	AMPS			
80	10	10	2.9	2.1	1.36

3.3 TGA analysis of AAm-APTAC-AMPS terpolymers

Figure 5 shows the TGA thermogram of the amphoteric terpolymer together with the differential curve. The terpolymer exhibits the typical thermal behavior of acrylamide-based polymers [13]. Significant mass loss occurs at 318 and 402°C. The first mass loss at 318°C is probably attributable to the glass transition temperature (T_g), whereas the second mass loss at 402°C is indicative of thermal decomposition. The value of Tg depends on the mobility of the polymer chain and reflects the transition from the glass to the rubber-like state as an important feature of polymer behavior. It is concluded that the thermal stability of the terpolymer is rather high and suitable for application at high temperatures in oil reservoirs.

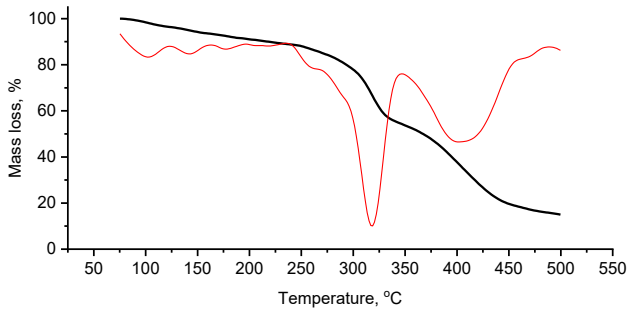


Figure 5 – TGA thermogram of AAm-APTAC-AMPS terpolymer (black line), and its differential curve DTGA (red line). The values of T_g and decomposition temperature are indicated by dotted lines.

3.4 DLS measurement of AAm-APTAC-AMPS terpolymer in pure water and brine

The average hydrodynamic size of AAm-APTAC-AMPS terpolymer is shown in Figure 6. In pure water, the terpolymer has a broad size distribution with a maximum at 50-60 nm and a small shoulder at 350-400 nm. In brine solutions, a bimodal size distribution is observed, and two well separated maxima appear at 25-30 nm and 300-340 nm. It is supposed that in pure water the macromolecular chains are mostly in aggregated state. At high salt solutions (200-250 g/L) these aggregates destruct and are fractionated to lower (25-30 nm) and higher (300-340 nm) molecular weight fractions. Increasing of the intensity of both low molecular weight and high molecular weight fractions is probably due to unfolding and increasing of hydrodynamic volume of macromolecules. These data are in god agreement with increasing of the dynamic viscosities of AAm-APTAC-AMPS terpolymer measured at 200-250 g/L brine (see Figure 9). The zeta potential of the terpolymer solutions, dissolved in pure water and in a concentration range of 0.25-0.016%, was negligible negative at -3.4 to -6.8 mV. This negative charge is due to a small excess of AMPSNa in the main polymer chain and is indicative of the different reactivity of the monomers.

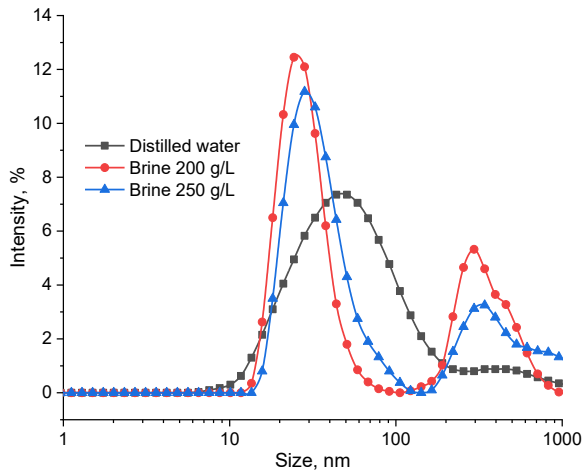


Figure 6 – The effect of brine solution on the average hydrodynamic size of AAm-APTAC-AMPS terpolymer

3.5 SEM and TEM results

Figure 7 shows the SEM and TEM images of AAm-APTAC-AMPS terpolymer in the form of powder and thin film, respectively. The micron-sized SEM image of the terpolymer is specific to the most amorphous polymers, and not very informative. In contrast, the TEM image of the terpolymer exhibits two kinds of spherical nanoparticles, small and large, with average sizes of 25-30 nm and 200-250 nm, respectively. Moreover, the number of small nanoparticles is vastly larger than the quantity of large ones. This result coincides well with the average hydrodynamic size of the terpolymer determined by DLS (see Figure 6). As follows from the DLS data, the number of small nanoparticles with an average size of 50-60 nm is far in excess of the quantity of large nanoparticles with an average size of 350-400 nm. A discrepancy is observed between the particle sizes determined by DLS and TEM. The particle sizes registered by TEM represent the compact polymer particles without hydrated shells. Whereas, DLS results show greater sizes of polymer particles due to the swollen state of the macromolecules in aqueous solution and formation of hydrated shells around the polymer chains.

3.6 Viscosity data

The effect of polymer concentration on the dynamic and reduced viscosities of AAm-AMPS-APTAC terpolymer in 250 $g \cdot L^{-1}$ synthetic brine is shown in Figure 8. The intrinsic viscosity [η] of the terpolymer is found by extrapolation of η_{sp}/C to $C \rightarrow 0$ to be equal to 20 and 8.3 $dL \cdot g^{-1}$ at 24 and 60°C, respectively. The high values of the intrinsic viscosities of the terpolymer in 250 $g \cdot L^{-1}$ salt solution confirm the preparation of high molecular weight quenched polyampholyte by radical polymerization.

The gradually decreasing dynamic and reduced viscosities of the terpolymer during dilution confirms the absence of the polyelectrolyte effect, leading to unfolding of macromolecular coils upon dilution. The polyelectrolyte effect is usually specific

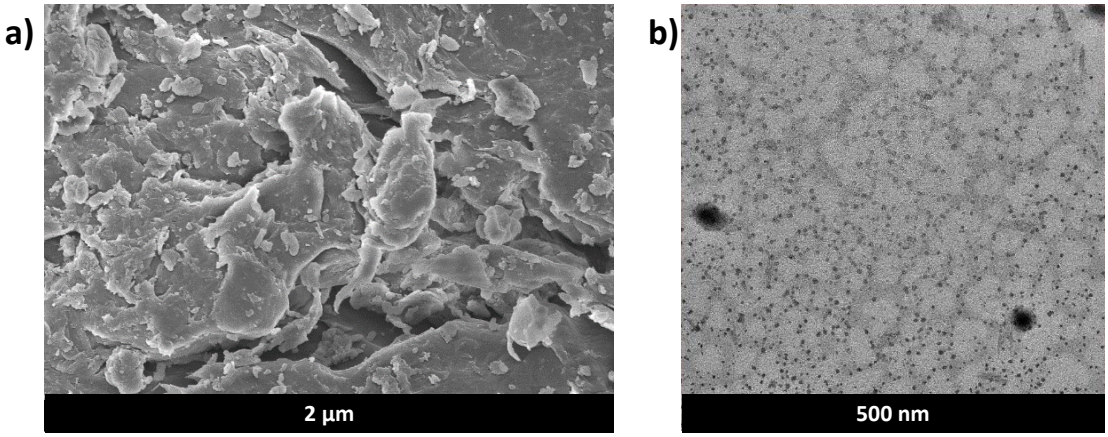


Figure 7 – SEM (a) and TEM (b) images of AAm-APTAC-AMPS terpolymer

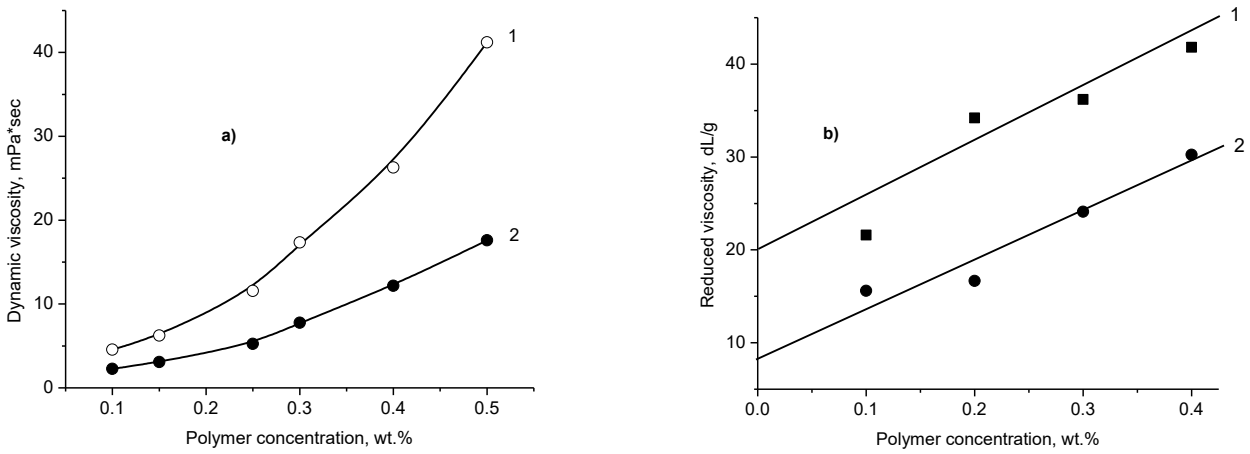


Figure 8 – Dependence of the dynamic (a) and reduced (b) viscosities of amphoteric terpolymer on polymer concentration at 24°C (1) and 60°C (2) in 250 g·L^{-1} synthetic brine

to anionic and cationic polyelectrolytes, due to electrostatic repulsion between uniformly distributed negative or positive charges along the macromolecular chains [9,10]. In the case of charge-balanced terpolymer AAm-AMPS-APTAC, the polyelectrolyte effect is fully suppressed due to mutual compensation of oppositely the charged monomers, AMPS and APTAC. The low values of the dynamic and reduced viscosities at a high temperature of 60°C are probably accounted for by destruction of intra- and inter-macromolecular hydrogen bonds between acrylamide monomers, and by enhancement of hydrophobic interactions between the backbones of the main polymer chain.

The dynamic viscosity of the 0.25 wt.% terpolymer solution was found to increase with a rise in brine salinity from 200 to 300 g·L^{-1} at 24 and 60°C (Figure 9).

The increase of dynamic viscosity with an increase in brine salinity is explained by the screening of the electrostatic attraction between positively and negatively charged

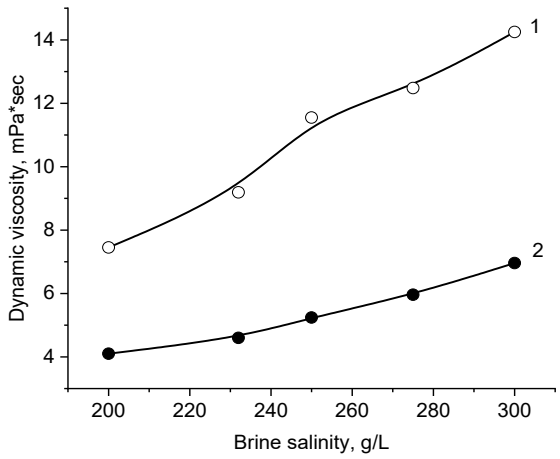


Figure 9 – Salt-dependent dynamic viscosity of the amphoteric terpolymer at 24 (1), 60°C (2)

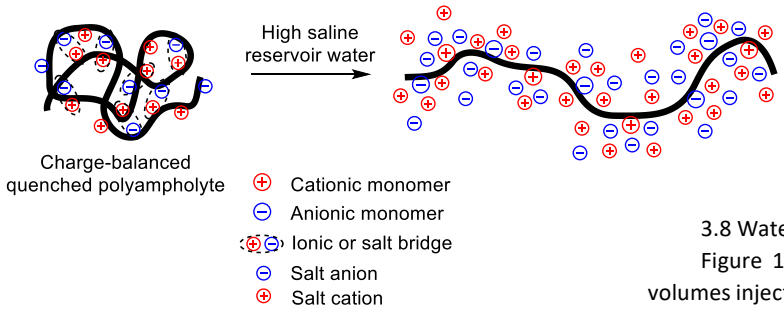


Figure 10 – Schematic illustration of the behavior of AAm-AMPS-APTAC terpolymer in high saline water. Black thick line represents polymer backbone.

monomers by anions and cations of salts, which leads to expansion of the polymer chain. This phenomenon is called the antipolyelectrolyte effect, which is illustrated in Figure 10. Increasing the dynamic viscosity of the high molecular weight terpolymer in brine is favorable for viscosification of hot reservoir water containing up to 200-300 g·L^{-1} salts.

3.7 Sand pack flooding

Figure 11 shows changing of injection pressure versus time in the course of the oil saturation process for the 0.62 D and 1.8 D sand pack models.

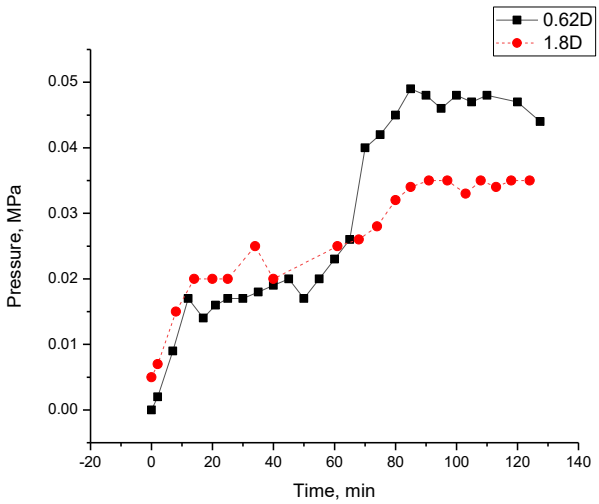


Figure 11 – Injection pressure versus time in the course of the oil saturation process

At a high oil injection pressure of 0.044-0.047 MPa, stabilization occurs in the lower permeability model, as seen in Figure 11. For the higher permeability model (1.8 D), the oil injection pressure leveled off at 0.035 MPa. The mass of oil in each model was calculated based on material balance, and was found to be equal to 8.78 g and 9.47 g for the 0.62 D and 1.8 D models, respectively.

3.8 Water and polymer flooding

Figure 12 shows the mass of produced oil versus pore volumes injected into the sand packs during the water flooding. In spite of large permeability differences, the oil production curves are not substantially different. However, the injection pressure is notably higher in the case of the lower permeability sand pack (Figure 13). Figure 13 shows that immediately following the start of polymer injection, oil production increases up to 0.35 g, then reaches a limit as indicated by a decline in the oil flow rate. The injection pressure is slightly increased in the case of the low permeability sand pack (1.8 D).

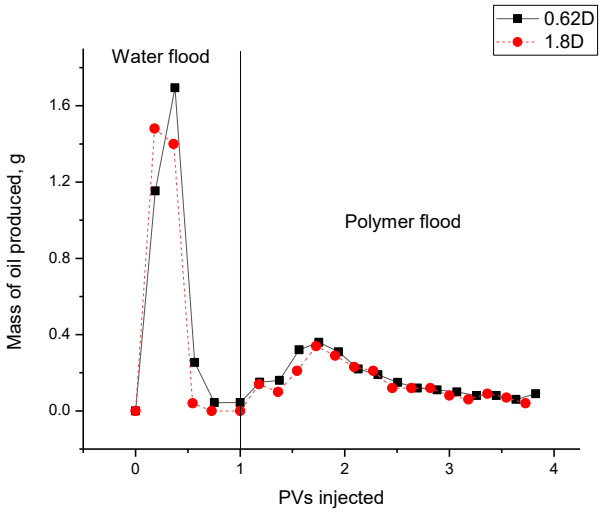


Figure 12 – Mass of oil produced during water flooding

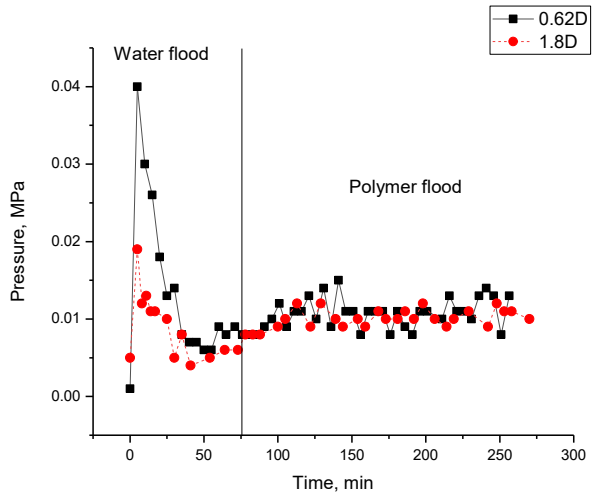


Figure 13 – Injection pressure versus time during the water flooding process

The oil recovery factor (ORF) during water and polymer flooding is illustrated in Figure 14. In the case of water flooding, the ORF curves leveled off at around 36% and 30% for the 0.62 D and 1.8 D models, respectively. The injection of 0.25 wt.% polyampholyte dissolved in 200 g·L^{-1} brine resulted in a rise of incremental oil recovery by 28 and 23% for the 0.62 D and 1.8D sand pack models, respectively.

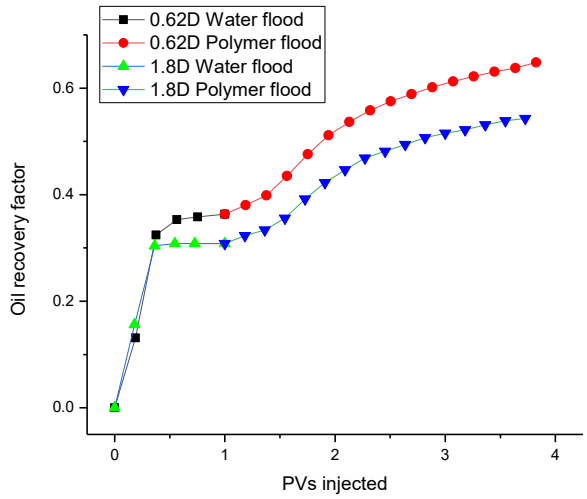


Figure 14 – Oil recovery factor for water and polymer flooding

4. Conclusion

High molecular weight amphoteric terpolymer based on acrylamide, 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt and (3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride was synthesized and then characterized by various physico-chemical methods. The dynamic and reduced viscosities of AAm-AMPS-APTAC terpolymer were found to increase in saline water due to the antipolyelectrolyte effect. The dynamic viscosity of 0.25 wt.% amphoteric terpolymer solution increased from 7 to 14 mPa·s upon a salinity increase from 200 to 300 g·L^{-1} at 24°C. Injection of 0.25 wt.% amphoteric terpolymer solution prepared in 200 g·L^{-1} brine resulted in incremental oil recovery by 28 and 23% in 0.62 and 1.8D sand pack models, respectively. In future, the oil displacement ability of high molecular weight amphoteric terpolymer will be compared with high molecular weight hydrolyzed polyacrylamide, which is widely used in Kazakhstan as a polymer flooding agent.

Acknowledgments

This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP09260574). Authors thank Prof. Nurxat Nuraje from Nazarbayev University for provision of assistance in providing of SEM and TEM measurements. We thank Mr. Jack Combs (Kazakhstan) for careful editing and redacting of the manuscript.

References (GOST)

1 Pitts G.N., Paul B.C. Low areal sweep efficiencies in flooding heterogeneous rock. – Proceedings of SPE Production Techniques Symposium. – Wichita Falls, Texas, United States, 1970. – P.31.
2 Sydansk R.D., Romero-Zeron L. (2011) Reservoir conformance improvement. SPE, Richardson, United States.
3 Wang D., Hao Y., Delamaide E., Ye Zh., Ha S., Xiangcheng J. Results of two polymer flooding pilots in the central area of Daqing oil field // Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition. – Houston, Texas, United States, 1993. – P.299.
4 Zhao Y., Yin Sh., Seright R.S., Ning S., Zhang Y., Bai B. Enhancing Heavy-Oil-Recovery Efficiency by Combining Low-Salinity-Water and Polymer Flooding // SPE Journal. – 2021. – Vol.26. – P.1535-1551.
5 Abhijit S., Achinta B., Keka O., Ajay M. Effects of Alkali, Salts, and Surfactant on Rheological Behavior of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions // Journal of Chemical Engineering. – 2010. – Vol.55(10). – P.4315-4322.
6 Bruno M.O., Silveira L.F., Rosângela B.Z. Rheological approach of HPAM solutions under harsh conditions for EOR applications // International Journal of Engineering and Technology. – 2016. – Vol.16, Is.03. – P.1-8.
7 Mungan N. Shear Viscosities of Ionic Polyacrylamide Solutions // SPE Journal. – 1972. – Vol.12. – Vol.469-473.
8 Moradi-Araghi A., Peter H.D. Hydrolysis and Precipitation of Polyacrylamides in Hard Brines at Elevated Temperatures // SPE Reservoir Engineering. – 1987. – Vol.2. – P.189-198.
9 Kudaibergenov S. Polyampholytes: synthesis, characterization and application. – Kluwer Academic/Plenum Publishers, United States, 2002.
10 Kudaibergenov S. Polyampholytes: past, present, perspectives. – Almaty, Kazakhstan, 2021.
11 Kudaibergenov S., Okay O. Behaviors of quenched polyampholytes in solution and gel state // Polymers for Advanced Technologies. – 2020. – Vol.32, Is.7. – P.2639-2654.
12 Mukhametgazy N., Gussenov I., Shakhvorostov A., Kudaibergenov S. Salt tolerant acrylamide-based quenched polyampholytes for polymer flooding // Bulletin of Karaganda University. Chemistry Series. – 2020. – Is.4(100). – P.119-127.
13 Fu X., Yang Q., Zhang Y. Thermal decomposition behavior and mechanism study of cationic polyacrylamide // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2020. – Vol.146. – P.1371-1381.

References

1 Pitts GN, Paul BC (1970) Low areal sweep efficiencies in flooding heterogeneous rock. Proceedings of SPE Production Techniques Symposium, Wichita Falls, Texas, United States. P.31.

2 Sydansk RD, Romero-Zeron L (2011) Reservoir conformance improvement. SPE, Richardson, United States. ISBN: 978-1-55563-302-8

3 Wang D, Hao Y, Delamaide E, Ye Zh, Ha S, Xiangcheng J (1993) Results of two polymer flooding pilots in the central area of Daqing oil field. Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, United States. P.299.

4 Zhao Y, Yin Sh, Seright RS, Ning S, Zhang Y, Bai B (2021) SPE J 26:1535-1551. *https://doi.org/10.2118/204220-PA*

5 Abhijit S, Achinta B, Keka O, Ajay M (2010) Journal of Chemical Engineering 55(10):4315-4322. *https://doi.org/10.1021/je100458a*

6 Bruno MO, Silveira LF, Rosângela BZ (2016) International Journal of Engineering and Technology 16(03):1-8.

7 Mungan N (1972) SPE J 12:469-473. *https://doi.org/10.2118/3521-PA*

8 Moradi-Araghi A, Peter HD (1987) SPE Reservoir Eng 2:189-198. *https://doi.org/10.2118/13033-PA*

9 Kudaibergenov S (2002) Polyampholytes: synthesis, characterization and application. Kluwer Academic/Plenum Publishers, United States. ISBN 978-1-4615-0627-0

10 Kudaibergenov S (2021) Polyampholytes: past, present, perspectives. Almaty, Kazakhstan.

11 Kudaibergenov S, Okay O (2020) Polym Advan Technol 32(7):2639-2654. *https://doi.org/10.1002/pat.5112*

12 Mukhametgazy N, Gussenov I, Shakhvorostov A, Kudaibergenov S (2020) Bulletin of Karaganda University. Chemistry Series 4(100):119-127. *https://doi.org/10.31489/2020Ch4/119-127*

13 Fu X, Yang Q, Zhang Y (2020) J Therm Anal Calorim 146:1371-1381. *https://doi.org/10.1007/s10973-020-10131-0*

Распределение растворенных и взвешенных форм тяжелых металлов в воде реки Сырдарьи (Южный Казахстан)

Б.М. Уралбеков[1,2*], Б.С. Сатыбалдиев[1], D.D. Snow[3]

[1]Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
[2]ТОО «EcoRadSM», Алматы, Казахстан
[3]Water Sciences Laboratory, University of Nebraska, Линкольн, США
*E-mail: *bulat.ural@gmail.com*

Река Сырдарья является основным источником пресной воды Южного Казахстана, использующейся в сельском хозяйстве. Применение этой воды для орошения селькохозяйственных полей сказывается на изменении ее химического состава, что отражается в показателях класса качества воды, приведенных в информационных бюллетенях Министерства экологии, геологии и природных ресурсов Республики Казахстан. В настоящей работе изучено распределение взвешенных и растворенных форм тяжелых металлов в воде Сырдарьи на двух участках – верховье реки от Шардаринского водохранилища до моста «Коксарай» и низовье реки от г. Туркестана до п. Теренозек. Концентрацию тяжелых металлов и металлоидов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС Agilent 7500A, США). Общая концентрация групп металлов (V, Cu, Mn, Fe, Sr) превышает значения предельно-допустимых концентраций, установленных для вод рыбохозяйственных водоемов. Оценена роль взвешенной формы в геохимической миграции ряда металлов в воде реки и показано, что взвешенная форма для большинства тяжелых металлов составляет значительную долю от общей концентрации металла. Наблюдается тенденция распределения взвешенных форм металлов аналогично значению мутности воды реки.

Ключевые слова: река Сырдарья; тяжелые металлы; растворенная форма; взвешенная форма; ПДК.

Сырдария өзенінің суында (Оңтүстік Қазақстан)ауыр металдардың ерітілген және өлшенген түрлерінің таралуы

Б.М. Уралбеков[1,2*], Б.С. Сатыбалдиев[1], D.D. Snow[3]

[1]Физика-химиялық зерттеу әдістері және талдау орталығы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
[2]«EcoRadSM» ЖШС, Алматы, Қазақстан
[3]Water Sciences Laboratory, University of Nebraska, Линкольн, АҚШ
*E-mail: *bulat.ural@gmail.com*

Сырдария өзені Оңтүстік Қазақстанның ауыл шаруашылығында пайдаланылатын тұщы судың негізгі көзі болып табылады. Бұл суды ауыл шаруашылығы алқаптарын суару үшін пайдалану оның химиялық құрамының өзгеруіне әсерін тигізеді, және бұл Қазақстан Республикасы экология, геология және табиғи ресурстар министрлігінің ақпараттық бюллетендерінде келтірілген су сапасы класының көрсеткіштерінде көрініс табады. Осы жұмыста Сырдария өзенінің суында, екі учаскеде – Шардара су қоймасынан «Көксарай» көпіріне дейінгі өзеннің жоғарғы сағасында және Түркістан қаласынан Тереңөзек ауылына дейінгі өзеннің төменгі сағасында ауыр металдардың қалқымалы және ерітілген түрлерінің таралуы зерттелді. Ауыр металдар мен металоидтардың концентрациясы масс-спектрометриялық әдіспен анықталды (ИСП МС Agilent 7500A, АҚШ). Металдар тобының (V, Cu, Mn, Fe, Sr) жалпы концентрациясы балық шаруашылығы бөгендерінің сулары үшін белгіленген ШРК мәнінен асады. Өзен суындағы бірқатар металдардың геохимиялық көші-қонындағы қалқымалы түрдің рөлі бағаланды және ауыр металдардың көпшілігі үшін қалқымалы түр металдың жалпы концентрациясының едәуір бөлігін құрайтындығы көрсетілген. Өзен суы лайлылығының мәніне ұқсас металдардың қалқымалы түрлерінің таралу үрдісі байқалады.

Түйін сөздер: Сырдария өзені; ауыр металдар; еріген түрі; қалқыма түрі; ШРК.

Distribution of dissolved and suspended forms of heavy metals in the water of the Syr Darya, South Kazakhstan

B.M. Uralbekov[1,2], B.S. Satybaldiyev[1], D.D. Snow[3]

[1]Center of Physical-Chemical Methods of Research and Analysis, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
[2]LLP «EcoRadSM», Almaty, Kazakhstan
[3]Water Sciences Laboratory, University of Nebraska, Lincoln, NE 68583, USA
*E-mail: *bulat.ural@gmail.com*

The water of the Syr Darya is the main source of fresh water in South Kazakhstan and heavily used for agriculture. The use water from the Syr Darya for irrigation of agricultural fields affects its chemical composition and is reflected in the water quality class provided in the bulletins of the Ministry of Ecology, Geology and Natural Resources of the Republic of Kazakhstan. In the present work, the distribution of suspended and dissolved forms of heavy metals in the water of the Syr Darya has been studied in two areas – the upper reaches of the river from the Shardara reservoir to the «Koksaray» bridge and the lower reaches of the river from Turkestan to Terenozek. Concentrations of heavy metals and metalloids were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS, Agilent 7500A, United States) and compared to these recommended levels. Total concentrations of several metals (V, Cu, Mn, Fe, Sr) exceed the Maximum Permissible Concentrations established for waters of fishery reservoirs. The role of the suspended form in the geochemical migration of a number of metals in the water of the Syr Darya River is estimated and it was shown that this form is a significant fraction of the total metal concentration. The distribution of suspended forms of metals correlates to the turbidity of the water of the Syr Darya.

Keywords: the Syr Darya river; heavy metals; dissolved form; suspended form; MPC.

(2021) Chem Bull Kaz Nat Univ 4:22-27

CHEMICAL BULLETIN
of Kazakh National University
http://bulletin.chemistry.kz/

УДК 550.424 https://doi.org/10.15328/cb1016

Распределение растворенных и взвешенных форм тяжелых металлов в воде реки Сырдарьи (Южный Казахстан)

Б.М. Уралбеков[1,2*], Б.С. Сатыбалдиев[1], D.D. Snow[3]

[1]Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, 050000, пр. Аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан
[2]ТОО «EcoRadSM», 050040, ул. Толе би 96А, Алматы, Казахстан
[3]Water Sciences Laboratory, University of Nebraska, 1840 N. 37th St, Линкольн, США
*E-mail: *bulat.ural@gmail.com*

1. Введение

Бассейн реки Сырдарьи включает многочисленные притоки, водохранилища, а также системы орошения и каналы. Программы по увеличению производительности сельского хозяйства в бассейне реки привели к уменьшению расхода воды реки; в свою очередь, снижение уровня воды в реке или водохранилищах может привести к повы-шению концентрации загрязняющих веществ. Учитывая, что технологии орошения земель незначительно улучшились за последние годы, значительный объем возвратных вод с полей, насыщенных удобрениями и пестицидами, способствует поступлению в воду реки различных загрязняющих веществ, в том числе и тяжелых металлов.

В настоящее время сведения по геохимическому поведению тяжелых металлов в бассейне Сырдарьи скудны, что связано и с проблемами аналитического определения элементов в следовых количествах. В основном приводятся сведения по изменению расхода воды, минерализации и основных ионов [1-3], а также по содержанию групп тяжелых металлов [4,5]. Применение воды реки Сырдарьи для орошения полей сказывается на изменении химического состава воды, что отражается в показателях индекса загрязнения воды, приведенных в ежеквартальных информационных бюллетенях Министерства экологии, геологии и природных ресурсов РК [6]. Из этих бюллетеней следует, что для воды Сырдарьи (Туркестанская и Кызылординская области) характерен относительно высокий класс качества (4-й), что означает необходимость интенсивной водоподготовки перед использованием этой воды в целях хозяйственного/питьевого водоснабжения [6]. Кроме того, наблюдается превышение ПДК по ряду показателей, включая содержание тяжелых металлов (железо, медь).

Целью работы является изучение распределения тяжелых металлов и некоторых металлоидов во взвешенных и растворенных формах в воде реки Сырдарьи (Южный Казахстан). Приводятся данные по содержанию тяжелых металлов в воде реки; пробы отобраны на двух участках — верховье реки от Шардаринского водохранилища до моста «Коксарай» и низовье реки от г. Туркестана до п. Теренозек. Эти отрезки бассейна реки выбраны ввиду наличия источников загрязнения тяжелыми металлами (сельскохозяйственные угодья, рудники), которые могут оказывать негативное воздействие как на человека, так и на окружающую среду.

2. Эксперимент

Материалы для исследования – пробы воды реки Сырдарьи, отобранные в мае 2013 году в низовье реки и в июне 2015 году в верховье реки. Пробы отбирались согласно ГОСТу [7]. Для оценки содержания тяжелых металлов во взвешенной форме пробы фильтровались через фильтры с диаметром пор 0,45 мкм. Пробы воды подкислялись концентрированной азотной кислотой (ultra pure) до значения pH 1-2. Географические координаты мест отбора проб определялись с помощью спутникового навигационного прибора Garmin GPS 12XL (таблица 1). Карты с точками отбора в низовье реки приведены в работе [8], в верховье реки – в работе [9]. В местах отбора проб определяли pH, содержания кислорода, электропро-водность с помощью полевой лаборатории типа HACH (Hach Corporation, Loveland, США).

© 2021 Authors
This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Таблица 1 – Географические координаты мест отбора проб на реке Сырдарья

Место отбора	Географические координаты	
	Широта	Долгота
Водохранилище «Шардара»	N 41°10′24,0″	E 067°55′59,1″
Ниже вдхр. «Шардара»	N 41°15′55,1″	E 067°57′14,7″
п. «Сюткент»	N 41°55′49,8″	E 066°42′34,7″
Мост «Арыс»	N 42°13′16,4″	E 068°14′56,9″
Мост «Коксарай»	N 42°36′56,2″	E 068°13′07,03″
г. Туркестан	N 43°09′40,4″	E 067°50′59,6″
п. Бесарык	N 43°32′43,5″	E 067°30′23,7″
п. Первомайка	N 43°52′27,0″	E 067°11′50,3″
п. Томенарык	N 43°52′27,0″	E 067°01′20,2″
мост п. Актам	N 43°,57′02,4″	E 066°42′34,7″
п. Кызылкайын	N 44°08′36,8″	E 066°25′34,1″
Выше п. Байгекум	N 44°17′43,9″	E 066°30′51,1″
п. Байгекум	N 44°18′23,2″	E 066°29′08,4″
п. Тартогай	N 44°24′49,3″	E 066°12′58,2″
п. Берказан	N 44°45′10,2″	E 065°44′51,2″
п. Караозек	N 44°58′52,9″	E 065°18′50,8″
п. Теренозек	N 45°01′21,5″	E 064°59′07,0″

Концентрацию тяжелых металлов и металлоидов определяли масс-спектрометрическим методом на основе индуктивно-связанной плазмы (ИСП МС Agilent 7500A, США). Правильность результатов контролировалась использованием ГСО и международных стандартных образцов ТМ-27.3 и ТМ 64.2 (Канада).

3. Результаты и обсуждение

Концентрация растворенного кислорода в воде Сырдарьи на изучаемых участках составляет 6,3-13,0 мг/л. Вода реки и Шардаринского водохранилища характеризуется слабощелочной реакцией среды (pH 8,0-8,5). Электропроводность воды реки изменяется незначительно (1335-1687 мкСм/см) вниз по течению, что свидетельствует о незначительном увеличении концентрации главных ионов на рассматриваемом отрезке реки.

Содержание тяжелых металлов и металлоидов в пробах воды приведено в таблице 2. Общая концентрация групп металлов (V, Cu, Mn, Fe, Sr) превышает ПДК для вод рыбохозяйственных водоемов [10]. Например, для ванадия это в среднем 1,8 ПДК, для марганца – 1,5 ПДК, для железа – 4 ПДК, и для меди – 6 ПДК. Сопоставление общих концентраций элементов с соответствующими значениями ПДК следует проводить с осторожностью из-за особенностей геохимической миграции элементов. В частности, необходимо оценить долю элементов, мигрирующих во взвешенных формах, которая может быть легко удалена в процессе водоподготовки.

Из таблицы 2 видно, что взвешенная форма для большинства тяжелых металлов составляет значительную долю от общей концентрации металла. На рисунке 1 представлено распределение соотношения растворенной и взвешенной форм марганца вдоль течения реки. Видно, что марганец преимущественно сосредоточен во взвешенной форме (30,0-97,5%). Наименьшее значение доли взвешенной формы марганца было обнаружено в районе п. Байгекум, что связано с низким содержанием взвеси в точке отбора воды (мутность 7,1 FNU).

Роль взвешенной формы в геохимической миграции рассматриваемых металлов можно показать на примере

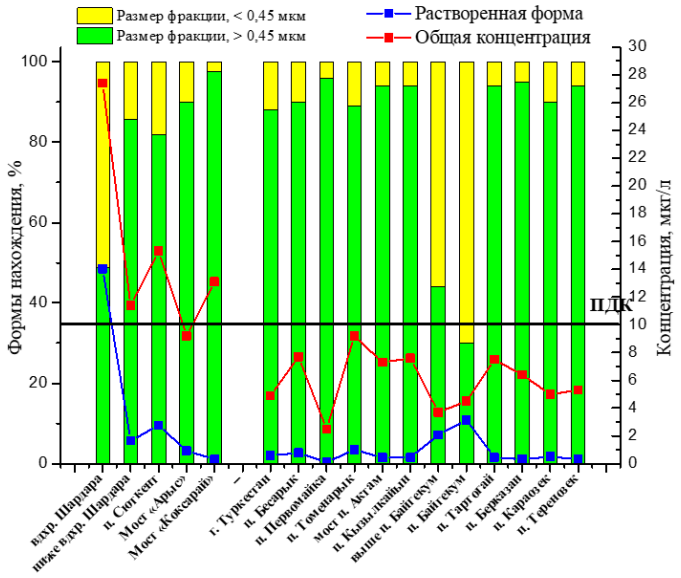


Рисунок 1 – Распределение растворенной и взвешенной форм марганца в воде реки Сырдарьи

ванадия (рисунок 2) и марганца (рисунок 1). Общая концентрация ванадия (включая растворенные и взвешенные формы) превышает ПДК на всем протяжении исследуемого участка, тогда как его концентрация в растворенной форме находится ниже или на уровне соответствующей ПДК (для проб, отобранных в низовье реки). Для марганца концентрация его в растворенной форме превышает ПДК (в 2,4 раза) только в одной точке отбора – в воде Шардаринского водохранилища. Для групп металлов ($Fe_{взв.}$, $Mn_{взв.}$, $Cu_{взв.}$, $Zn_{взв.}$, $Pb_{взв.}$, $Ni_{взв.}$), в целом, наблюдается тенденция распределения взвешенных форм металлов аналогично содержанию взвеси в воде, которая оценена в этой работе по значению мутности воды. Таким образом, большая часть металлов, находящихся во взвешенном состоянии, может быть легко у далена в процессе водоподготовки — методами очистки воды, включая методы фильтрации и отстаивания.

Группа металлов (молибден, стронций, уран) находится предпочтительно в растворенных формах (фракция с размером частиц < 0,45 мкм), что обусловлено высокой геохимической подвижностью молибдена [12] и стронция, а также способностью урана к комплексо-бразованию. В частности, уран в природных водах сульфатно-карбонатного типа образует прочные карбонатные комплексные соединения [11].

Таблица 2 – Общая концентрация и содержание взвешенных форм (> 0,45 мкм) тяжелых металлов и металлоидов в воде реки Сырдарьи

Элемент	Концентрация — диапазон (мин. — макс.) и средняя, мкг/л				ПДК, мкг/л [10]
	Верховье реки: участок водохранилища Сырдарья — мост «Коксарай»	%, > 0,45 мкм	Низовье реки: участок г. Туркестан — п. Теренозек [11]	%, > 0,45 мкм	
V	1,66-1,89 1,79	0-39,8	0,96-2,32 1,7	7-70	1
Cr	0,16-0,31 0,24	~100	1,9-8,2 5,5	0-73	
Mn	9,2 -27,4 15,3	48,8-97,5	2,5-9,2 6,0	30-96	10
Fe	375,7 -487,6 422,7	34,7-60,9	н. д.		100
Co	0,20-0,3 20,25	46,5-60,2	0,1-5,1 2,1	0-93	
Ni	1,16-1,52 1,29	23,9-50,1	2,3-6,8 3,8	8-81	10
Cu	5,29-6,69 5,93	18,5-25,7	0,7-2,6 1,4	0-77	1*
Zn	2,28-3,72 2,67	62,4-82,7	3,9-48,7 21,8	0-65	10
As	1,0-1,6 1,36	23,7-39,5	1,1-1,6 1,3	0-56	50
Se	1,3-1,4 1,36	14,0-28,5	н. д.		2
Sr	1833-2054 1970	2,9-13,2	н. д.		400
Ba	45,0-46,7 45,6	1,2-18,1	32,3-67,3 54,2	0-40	740
Pb	1-3,5 1,8	~100	0,2-3,3 1,5	0-93	6
U	12,8-13,9 13,4	~0	14,67-17,37 16,7	0-1,64	1
Mo	н. д.	н. д.	6,3-7,9 7,4	0-9	

Примечания:
ПДК — предельно-допустимая концентрация;
%, > 0,45 — доля взвешенных частиц от общей концентрации, в процентах;
н. д. — данные отсутствуют;
* — к природному естественному фону (в этой работе естественный фон принят равным нулю).

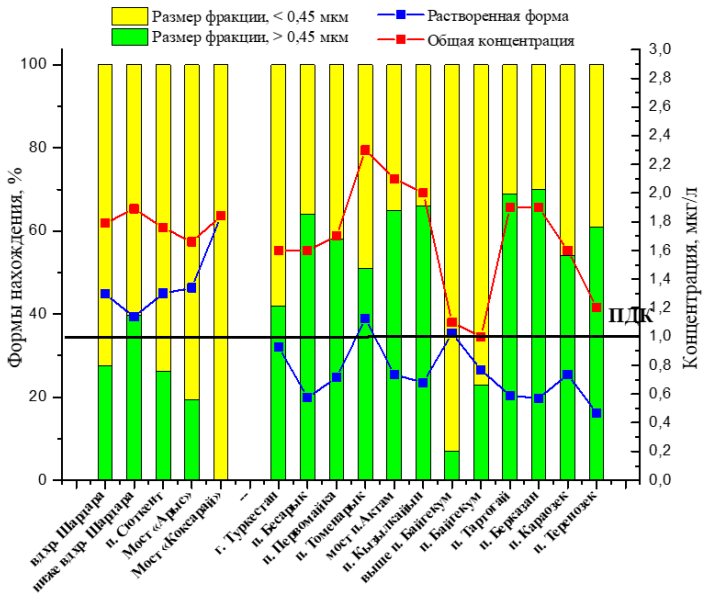


Рисунок 2 – Распределение растворенной и взвешенной форм ванадия в воде реки Сырдарьи

4. Заключение

Изучено распределение взвешенных и растворенных форм тяжелых металлов в воде реки Сырдарьи на двух участках — верховье реки от Шардаринского водохранилища до моста «Коксарай» и низовье реки от г. Туркестана до п. Теренозек. Для групп металлов (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Ni) наблюдается тенденция распределения взвешенных форм металлов аналогично содержанию взвеси в воде, которая оценена в этой работе по значению мутности воды. Вода реки Сырдарьи может быть очищена от большей части тяжелых металлов (во взвешенном состоянии) во время водоподготовки простыми методами очистки воды, включая методы фильтрации и отстаивания.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта AP08857167 грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан

Литература

1 English M.J., Solomon K.H., Hoffman G.J. A paradigm shift in irrigation management //Journal of irrigation and drainage engineering. – 2002. – Vol.128, Is.5. – P.267-277.

2 Pimentel D., Houser J., Preiss E., White O., Fang H., Mesnick L., Barsky T., Tariche S., Schreck J., Alpert S. Water resources: agriculture, the environment, and society // BioScience. – 1997. – Vol.47, Is.2. – P.97-106.

3 Zhang W., Ma L., Abuduwaili J., Ge Y., Issanova G., Saparov G. Hydrochemical characteristics and irrigation suitability of surface water in the Syr Darya River, Kazakhstan // Environmental monitoring and assessment. – 2019. – Vol.191, Is.9. – ID572.

4 Krupa E.G., Barinova S.S., Amirgaliyev N.A., Issenova G., Kozhabayeva G. Statistical approach to estimate the anthropogenic sources of potentially toxic elements on the Shardara Reservoir (Kazakhstan) // MOJ Ecology & Environmental Sciences. – 2017. – Vol.2, Is.1. – P.8-14.

5 Rzymski P., Klimaszyk P., Niedzielski P., Marszelewski W., Borowiak D., Nowiński K., Baikenzheyeva A., Kurmanbayev R., Aladin N. Pollution with trace elements and rare-earth metals in the lower course of Syr Darya River and Small Aral Sea, Kazakhstan // Chemosphere. – 2019. – Vol.234. – P.81-88.

6 Веб-сайт Казгидромет. Ежемесячный информационный бюллетень о состоянии окружающей среды. *https://kazhydromet.kz/ru/ecology/ezhemesyachnyy-informacionnyy-byulleten-o-sostoyanii-okruzhayuschey-sredy*

7 ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. – Введ.1986-01-07. – М.: Изд-во стандартов, 1987.

8 Satybaldiyev B., Tuovinen H., Uralbekov B., Lehto J., Burkitbayev M. Heavy metals and natural radionuclides in the water of

Syr Darya River, Kazakhstan. In: Merkel B., Arab A. (eds) Uranium - Past and Future Challenges. – Springer, Cham, 2015. – P.155-160.
9 Snow D. D., Chakraborty P., Uralbekov B., Satybaldiev B., Sallach J. B., Hampton L.T., Jeffries M., Kolok A.S., Bartelt-Hunt S.B. Legacy and current pesticide residues in Syr Darya, Kazakhstan: Contamination status, seasonal variation and preliminary ecological risk assessment // Water research. – 2020. – Vol.184. – ID116141.
10 Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. – М.: Минрыбхоз СССР, 1990. – 49 с.
11 Буркитбаев М.М., Уралбеков Б.М., Тузова Т.В. Неравновесный уран как естественный индикатор процессов в водно – экологических системах Центральной Азии. – Алматы: КазНУ, 2017. – 160 с.
12 Труфанов А. И. Аномалии молибдена в природных водах ландшафтных районов южной и средней тайги // Бюллетень Оренбургского научного центра УрО РАН. – 2011. – №2.

References

1 English MJ, Solomon KH, Hoffman GJ (2002) J Irrig Drain Eng 128:267-277. *https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9437(2002)128:5(267)*
2 Pimentel D, Houser J, Preiss E, White O, Fang H, Mesnick L, Barsky T, Tariche S, Schreck J, Alpert S (1997) BioSci 47:97-106. *https://doi.org/10.2307/1313020*
3 Zhang W, Ma L, Abuduwaili J, Ge YIssanova G, Saparov G (2019) Environ Monit Assess 191:572. *https://doi.org/10.1007/s10661-019-7713-8*
4 Krupa EG, Barinova SS, Amirgaliyev NA, Issenova G, Kozhabayeva G (2017) MOJ Eco Environ Sci 2(1):8-14. *https://doi.org/10.15406/mojes.2017.02.00012*
5 Rzymski P, Klimaszyk P, Niedzielski P, Marszelewski W, Borowiak D, Nowiński K, Baikenzheyeva A, Kurmanbayev R, Aladin N (2019) Chemosphere 234:81-88. *https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.036*
6 Kazhydromet website. Monthly newsletter on the state of the environment [Yezhemesyachnyy informatsionnyy byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy]. *https://kazhydromet.kz/ru/ecology/ezhemesyachnyy-informacionnyy-byulleten-o-sostoyanii-okruzhayuschey-sredy.* (In Russian)
7 GOST 17.1.5.05-85. Protection of Nature. Hydrosphere. General requirements for sampling surface and sea waters, ice and atmospheric precipitation [Okhrana prirody. Gidrosfera. Obshchiye trebovaniya k otboru prob poverkhnostnykh i morskikh vod, l'da i atmosfernykh osadkov]. Moscow, USSR, 1987. (In Russian)
8 Satybaldiyev B, Tuovinen H, Uralbekov B, Lehto J, Burkitbayev M (2015) Heavy metals and natural radionuclides in the water of Syr Darya River, Kazakhstan. In: Merkel B., Arab A. (eds) Uranium - Past and Future Challenges. Springer, Cham. P.155-160. *https://doi.org/10.1007/978-3-319-11059-2_18*
9 Snow DD, Chakraborty P, Uralbekov B, Satybaldiev B, Sallach JB, Hampton LT, Jeffries M, Kolok AS, Bartelt-Hunt SB (2020) Water Res 184:116141. *https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116141*
10 A generalized list of maximum permissible concentrations (MPC) and tentatively safe exposure levels (TSEL) of harmful substances for the water of fishery reservoirs [Obobshchennyy perechen' predel'no dopustimykh kontsentratsiy (PDK) i oriyentirovochno bezopasnykh urovney vozdeystviya (OBUV) vrednykh veshchestv dlya vody rybokhozyaystvennykh vodoyemov]. Moscow, USSR, 1990. (In Russian)
11 Burkitbayev MM, Uralbekov BM, Tuzova TV (2017) Non-equilibrium uranium as a natural indicator of processes in the waterecological systems of Central Asia [Neravnovesnyi uran kak estestvennyi indikator processov v vodno-ecologicheskih sistemah Central`noy Azii]. Kazakh University, Almaty, Kazakhstan. (In Russian). ISBN 978-601-04-2923-9
12 Trufanov AI (2011) Bulletin of the Orenburg Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences [Byulleten' Orenburgskogo nauchnogo tsentra UrO RAN] 2. (In Russian)

Изучение кинетики высвобождения липофильных ингредиентов из капсул с использованием синтетических и природных систем

А.А. Шарипова[1], А.Б. Исаева[1,2]*, С.Б. Айдарова[1,2], Ж.Б. Оспанова[3], А.Б. Бектурсын[3], А.А. Бабаев[2]**

[1]Satbayev University, Алматы, Казахстан
[2]Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан
[3]Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: *isa-asem@mail.ru*
**E-mail: *zhanar.ospanova@kaznu.kz*

В работе была изучена кинетика высвобождения витамина Е и полифитового масла из капсул с использованием синтетических и природных систем. Высвобождение активных ингредиентов исследовали на УФ-спектрофотометре Cary 50 Cons, оснащенного программным обеспечением CaryWinUV. Кинетика высвобождения витамина Е из капсул, стабилизированных казеинатом натрия и затем покрытых хитозаном показывает замедленное пролонгированное высвобождение 20% витамина Е в течение 1 ч, в течение 5 ч высвобождается около 45%, в течение 48 ч около 80%. Установлено, что эффективность капсулирования витамина Е выше, чем полифитового масла, высвобождение витамина Е более замедленное и пролонгированное по сравнению с полифитовым маслом. Также исследовано высвобождение витамина Е из капсул, стабилизированных синтетической системой полимер-ПАВ / витамин Е) хитозан) полистирол сульфонат PSS. Определено, что высвобождение витамина Е из капсул, стабилизированных синтетической системой (полимер-ПАВ и покрытых двумя слоями противоположно заряженных полиэлектролитов методом Layer-by-Layer) пролонгированное, в течение 1 ч – 23% высвобождается витамина Е, 70 % – в течение 12 ч и 100% – в течение 80 ч.

Ключевые слова: кинетика высвобождения; витамин Е; полифитовое масло; казеинат натрия; хитозан; метод Layer-by-Layer; полистирол сульфонат.

Синтетикалық және табиғи жүйелерді қолдана отырып капсулалардан липофильді ингредиенттердің бөліну кинетикасын зерттеу

А.А. Шарипова[1], А.Б. Исаева[1,2]*, С.Б. Айдарова[1,2], Ж.Б. Оспанова[3], А.Б. Бектурсын[3], А.А. Бабаев[2]**

[1]Satbayev University, Алматы, Қазақстан
[2]Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан
[3]Әл-Фараби Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: *isa-asem@mail.ru*
**E-mail: *zhanar.ospanova@kaznu.kz*

Жұмыста синтетикалық және табиғи жүйелерді қолдана отырып, капсулалардан Е дәрумені мен полифит майының бөліну кинетикасы зерттелді. Белсенді ингредиенттердің шығарылуы CaryWinUV бағдарламалық жасақтамасымен жабдықталған Cary 50 Cons ультракүлгін спектрофотометрінде бақыланды. Натрий казеинатымен тұрақтандырылған және содан кейін хитозанмен қапталған капсулалардан Е дәрумені шығарудың кинетикасы ұзақ уақыт бойы 20% Е дәрменінің 1 сағат ішінде, 5 сағат ішінде 45%, 48 сағат ішінде шамамен 80% бөлінуін көрсетеді. Е витаминінің капсуляция тиімділігі полифит майына қарағанда жоғары екендігі анықталды, полифит майымен салыстырғанда Е витаминінің шығарылуы баяу және ұзаққа созылады. Сондай-ақ синтетикалық жүйемен полимер-беттік-белсенді зат / Е дәрумені) хитозан) полистирол сульфонат PSS тұрақтандырылған капсулалардан Е дәрменінің бөлінуі зерттелді. Синтетикалық жүйемен тұрақтандырылған капсулалардан (полимер-беттік-белсенді зат және қабат-қабат бойынша қарама-қарсы зарядталған полиэлектролиттің екі қабатымен қапталған) Е бөлінуі ұзаққа созылатыны анықталды, 1 сағат ішінде - Е дәрумені 23% құрайды. шығарылды, 70% - 12 сағат ішінде және 100% - 80 сағат ішінде.

Түйін сөздер: бөлініп шығу кинетикасы; Е дәрумені; полифит майы; натрий казеинаты; хитозан; Layer-by-Layer әдісі; полистирол сульфонат.

Study of the kinetics of the release of lipophilic ingredients from capsules using synthetic and natural systems

A.A. Sharipova[1], A.B. Issayeva[1,2]*, S.B. Aidarova[1,2], Zh.B. Ospanova[3], A.B. Bektursyn[3], A.A. Babayev[2]**

[1]Satbayev University, Almaty, Kazakhstan
[2]Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan
[3]Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: *isa-asem@mail.ru*
**E-mail: *zhanar.ospanova@kaznu.kz*

In the work, the kinetics of the release of vitamin E and polyphyte oil from capsules was studied using synthetic and natural systems. The release of active ingredients was monitored on a Cary 50 Cons UV spectrophotometer equipped with CaryWinUV software. The kinetics of the release of vitamin E from capsules stabilized with sodium caseinate and then coated with chitosan shows a sustained prolonged release of 20% of vitamin E within 1 h, within 5 h about 45% is released, within 48 h about 80%. It was found that the efficiency of capsulation of vitamin E is higher than that of polyphyte oil, the release of vitamin E is more delayed and prolonged in comparison with polyphyte oil. The release of vitamin E from capsules stabilized with a synthetic system polymer-surfactant / vitamin E) chitosan) polystyrene sulfonate PSS was also investigated. It was determined that the release of vitamin E from capsules stabilized by a synthetic system (polymer-surfactant and coated with two layers of oppositely charged polyelectrolyte by the Layer-by-Layer method) is prolonged, within 1 h – 23% of vitamin E is released, 70% – within 12 h and 100% – within 80 h.

Keywords: release kinetics; vitamin E; polyphyte oil; sodium caseinate; chitosan; Layer-by-Layer method; polystyrene sulfonate.

(2021) Chem Bull Kaz Nat Univ 4:28-33

CHEMICAL BULLETIN
of Kazakh National University
http://bulletin.chemistry.kz/

УДК 544.7 - 022.532 https://doi.org/10.15328/cb1216

Изучение кинетики высвобождения липофильных ингредиентов из капсул с использованием синтетических и природных систем

А.А. Шарипова[1], А.Б. Исаева[1,2]*, С.Б. Айдарова[1,2], Ж.Б. Оспанова[3]*, А.Б. Бектурсын[3], А.А. Бабаев[2]

[1]Satbayev University, ул. Сатпаева 22а, 050013 Алматы, Казахстан
[2]Казахстанско-Британский технический университет, ул. Толе би 59, 050000 Алматы, Казахстан
[3]Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040 пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан
*E-mail: isa-asem@mail.ru
**E-mail: zhanar.ospanova@kaznu.kz

1. Введение

Одной из актуальных задач современной научно-прикладной коллоидной химии и нанотехнологий является разработка перспективных эффективных технологий капсулирования активных реагентов, которые широко применяются в различных отраслях промышленности [1-7]. В этом аспекте для развития нанотехнологий и получения новых наноматериалов перспективны такие композиционные материалы, которые способны эффективно модифицировать практически важные свойства дисперсных систем.

В настоящее время наблюдается интенсивный рост исследований, посвященных получению микро- и нанокапсул, обладающих уникальными свойствами и высоким потенциалом для разработки на их основе эффективных лекарственных, фармацевтических препаратов, а также лакокрасочных материалов. Одним из методов, позволяющих получить частицы в нанометровом диапазоне, является микроэмульсионное капсулирование.

Эмульсии широко используются в фармацевтике, пищевой и других отраслях промышленности для капсулирования, солюбилизации и контролируемой доставки активных ингредиентов. Особенное внимание привлекает использование синтетических полимеров и ПАВ для стабилизации эмульсий. Для удовлетворения растущего спроса на экологические чистые компоненты, природные полимеры могут с успехом использоваться в процессе получения эмульсий.

2. Эксперимент

В работе была изучена кинетика высвобождения витамина Е и полифитового масла из капсул с использованием синтетических и природных систем.

Высвобождение активных ингредиентов исследовали на УФ-спектрофотометре Cary 50 Cons, оснащенного программным обеспечением CaryWinUV.

Спектры поглощения эмульсий капсул, содержащих витамин Е и полифитового масла в ультрафиолетовой/видимой областях спектра, снимали с помощью двухлучевого сканирующего спектрофотометра Cary 50 Cons (Perkin-Elmer, Германия) с диапазоном длин волн 190-900 нм.

Профиль высвобождения витамина Е и полифитового масла из микрокапсул изучали в 50% водном растворе этанола (H_2O/EtOH). Микрокапсулы были помещены в диализную трубку (12000 MCOW), которая была погружена в 50% спиртовый раствор при непрерывном перемешивании (300 оборотов/мин на магнитной мешалке) при комнатной температуре. Аликвоты супернатанта (1 мл) отбирали и заменяли свежим 50% водным раствором этанола в соответствующие интервалы времени. Супернатант, содержащий растворенный активный ингредиент, анализировали с помощью UV-VIS-спектроскопии.

Для построения градуировочного графика в начале записывали спектр поглощения раствора вещества и находили длину волны, соответствующую максимуму поглощения (максимум поглощения витамина Е

© 2021 Authors
This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

соответствует длине волны 280 нм). Затем готовили серию стандартных растворов с различным содержанием определяемого компонента и измеряли их оптическую плотность при выбранной длине волны (280 нм) и толщине слоя. Строили градуировочный график в координатах *A* от C. В случае подчинения закону Бугера-Ламберта-Бера и при измерении оптической плотности относительно растворителя, график представляет собой прямую, проходящую через начало координат. Калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации витамина Е представлен на рисунке 1.

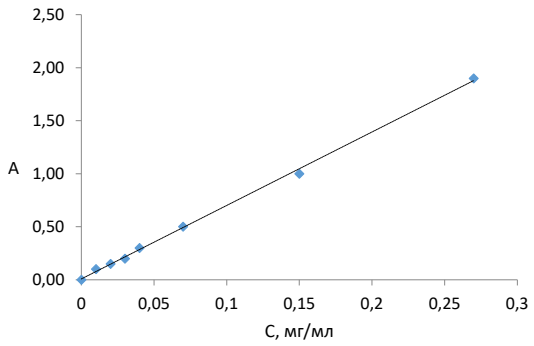


Рисунок 1 – Калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации витамина Е

Для количественного определения витамина Е, высвобожденного из капсул, использовали метод стандартного раствора, согласно которому измеряли оптическую плотность исследуемого раствора A_x и по калибровочному графику находили концентрацию *Cx* вещества в растворе. Расчет концентрации C_x проводили по формуле, исходя из закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$C_x = A_x \cdot C_{cm}/A_{cm} \quad (1)$$

Аналогичный калибровочный график был получен для полифитового масла.

3. Результаты и обсуждение

В результате проведенных исследований выявлены оптимальные условия для капсулирования витамина Е биосовместимыми системами и исследования их высвобождения: стабилизатор – 1% казеинат натрия, покрытый 1% хитозаном методом Layer-by-Layer, концентрация витамина Е – 5%, время эмульгирования 7 мин, амплитуда 50 Гц, pH=6. Эффективность инкапсуляции витамина Е составляет 53%.

Выявлены также оптимальные условия для капсулирования полифитового масла: стабилизатор – 1% казеинат натрия, покрытый 1% хитозаном методом Layer-by-Layer, концентрация полифитового масла 10%, время эмульгирования 3 мин, амплитуда 50 Гц, pH=4. Эффективность капсулирования полифитового масла составила 45%.

Схема получения капсул витамина Е и полифитового масла на основе М/В эмульсий, стабилизированных биосовместимыми системами представлена на рисунке 2.

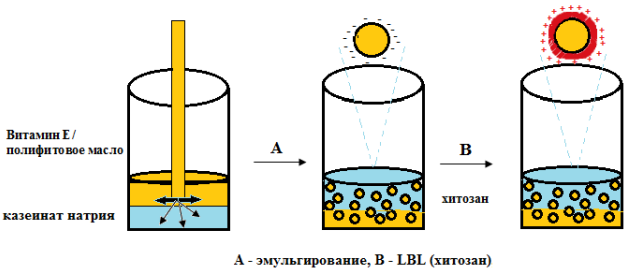


Рисунок 2 – Схема процесса получения эмульсий/капсул, содержащих активное вещество, стабилизированных 1% казеинатом натрия и покрытым биосовместимым хитозаном

Профиль высвобождения витамина Е из капсул, стабилизированных 1% казеинатом натрия, покрытым 1% хитозаном методом Layer-by-Layer представлен на рисунке 3.

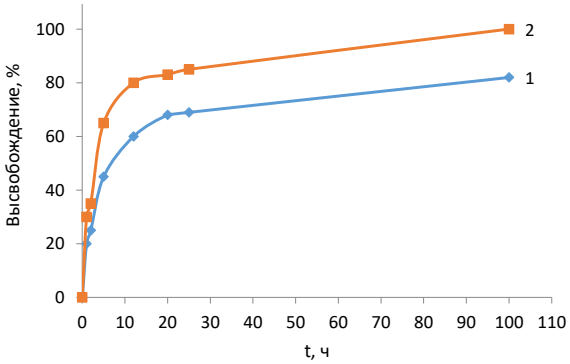


Рисунок 3 – Кинетика высвобождения активных ингредиентов (1 – витамина Е; 2 – полифитового масла)

50% водный раствор этанола (H_2O/EtOH) выбран в качестве среды для высвобождения витамина Е [8]. Несмотря на то, что витамин Е не растворяется в воде, добавление спирта приводит к значительному увеличению его растворимости, скорее всего, из-за неполярных взаимодействий между этанолом и молекулами витамина Е.

Кинетика высвобождения витамина Е из капсул, стабилизированных казеинатом натрия и затем покрытых хитозаном показывает замедленное пролонгированное высвобождение 20% витамина Е в течение 1 ч (рисунок 3), в течение 5 ч высвобождается около 45%, в течение 48 ч около 80%.

Таблица 1 – Высвобождение активных ингредиентов из капсул

Активный ингредиент	Высвобождение активных ингредиентов, %			
	В течение 1 ч	В течение 5 ч	В течение 12 ч	В течение 48 ч
Витамин Е	20%	45%	65%	80%
Полифитовое масло	30%	65%	80%	100%

Кинетика высвобождения полифитового масла из капсул, стабилизированных казеинатом натрия и далее покрытым хитозаном также показывает замедленное его высвобождение. В частности, в течение первого часа выделяется около 30%, в течение 12 ч – 80% и в течение 48 ч происходит полное высвобождение.

Таким образом, сравнивая полученные данные установлено, что эффективность капсулирования витамина Е выше, чем полифитового масла, а также высвобождение витамина Е более замедленное и пролонгированное по сравнению с полифитовым маслом (таблица 1).

Метод многослойного капсулирования позволяет замедлить процесс высвобождения активного компонента [9], что обеспечивает терапевтически действующую концентрацию лекарственного вещества в организме в течение длительного периода времени [10]. Кроме того, многослойное капсулирование позволяет повысить устойчивость капсул для возможности их длительного хранения [11]. Была изучена кинетика высвобождения витамина Е капсул, стабилизированных полимер-ПАВ комплексом и покрытых двумя слоями противоположно заряженных полиэлектролитов методом Layer-by-Layer. Схема получения микрокапсул на основе прямых М/В эмульсий, стабилизированных полимер-ПАВ и покрытых двумя слоями противоположно заряженных полиэлектролитов методом Layer-by-Layer представлена на рисунке 4.

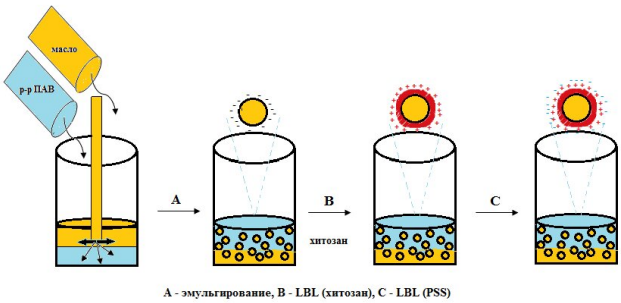


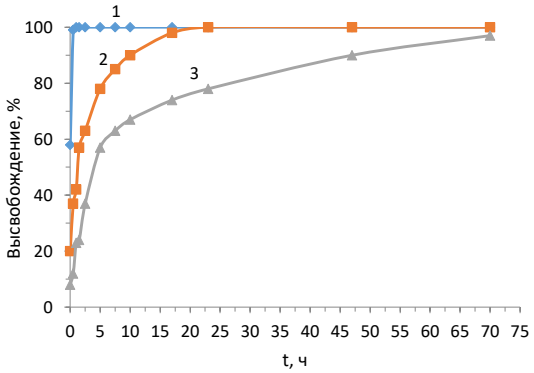
Рисунок 4 – Схема получения микрокапсул, стабилизированных синтетической системой

На рисунке 5 представлена кинетика высвобождения витамина Е из капсул, стабилизированных синтетической системой полимер-ПАВ/витамин Е) хитозан) PSS.

Кинетика высвобождения витамина Е в контрольной эмульсии показывает 100% высвобождение витамина Е в течение 1 ч из-за нестабильности контрольной эмульсии витамина Е (рисунок 5, кривая 1).

Во втором случае, представлен профиль высвобождения витамина Е из капсул, стабилизированных комплексом полимер/ПАВ, который показывает более постепенное высвобождение витамина Е (около 40%) в течение 1 ч. Примерно 70% витамина Е было обнаружено в водно-спиртовом растворе после 3 ч, а 100% полное высвобождение достигнуто почти после 24 ч (рисунок 5, кривая 2).

Профиль высвобождения витамина Е капсул, стабилизированных полимер-ПАВ и покрытых двумя слоями противоположно заряженных полиэлектролитов методом Layer-by-Layer наиболее замедленный, только 23% витамина Е высвобождается в течение 1 ч, 70 % – в течение 12 ч и 100% – в течение 80 ч (рисунок 5, кривая 3).



1 – контрольная эмульсия, 2 – капсулы, стабилизированные комплексом полимер/ПАВ, 3 - капсулы, стабилизированные синтетической системой полимер-ПАВ/витамин Е) хитозан) PSS.

Рисунок 5 – Высвобождение витамина Е в 50% водный раствор этанола (H_2O/этанол)

Таким образом, замедленная кинетика высвобождения витамина Е из конечных капсул, составляющая 80 ч доказывает эффективность методологии инкапсулирования, основанной на стабилизации композиций полиэлектролит-ПАВ, покрытых двумя слоями противоположно заряженных полиэлектролитов методом Layer-by-Layer.

4. Заключение

Изучена кинетика высвобождения активных ингредиентов из капсул, основанных на прямых М/В эмульсиях, стабилизированных биосовместимыми и синтетическими системами с сочетанием метода Layer-by-Layer, из капсул.

Выявлено, что кинетика высвобождения витамина Е из капсул, стабилизированных биосистемой (казеинатом натрия и затем покрытых хитозаном) показывает замедленное пролонгированное его высвобождение, которое составляет в течение первого часа 20% витамина Е, в течение 5 ч – около 45%, в течение 48 ч – около 8%.

Установлено, что высвобождение полифитового масла из капсул, стабилизированных натуральной системой (казеинатом натрия и затем покрытым хитозаном) также показывает замедленное его высвобождение. В частности, в течение первого часа выделяется около 30%, в течение 12 ч – 80% и в течение 48 ч происходит полное высвобождение.

Определено, что высвобождение Е из капсул, стабилизированных синтетической системой (полимер-ПАВ и покрытых двумя слоями противоположно заряженных полиэлектролитов методом Layer-by-Layer) пролонгированное, в течение 1 ч – 23% высвобождается витамина Е, 70% – в течение 12 ч и 100 % – в течение 80 ч.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о медленном высвобождении и пролонгированном действии активного вещества.

Благодарности

Эта работа была профинансирована Министерством образования и науки Республики Казахстан (AP09562433).

Литература

1 Sukhorukov G.B., Donath E., Davis S., Lichtenfeld H., Caruso F., Popov V.I., Mohwald H. Stepwise polyelectrolyte assembly on particle surfaces: a novel approach to colloid design // Polymers for Advanced Technologies. – 1998. – Vol.9, Is.10-11. – P.759-767.

2 Schneider G., Decher G. From functional core/shell nanoparticles prepared via layer–by–layer deposition to empty nanospheres // Nano Letters. – 2004. – Vol.4. – P.1833-1839.

3 Trojer M., Li Y., Abrahamsson C., Mohamed A., Eastoe J., Holmberga K., Nyd´ena M. Charged microcapsules for controlled release of hydrophobic actives. Part I: encapsulation methodology and interfacial properties // Soft Matter. – 2013. – Vol.9, Is.5. – P.1468-1477.

4 Peter S. Given Jr. Encapsulation of Flavors in Emulsions for Beverages // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2009. – Vol.14. – P.43-47.

5 Ezhilarasi P.N., Karthik P., Chhanwal N., Anandharamakrishnan C. Nanoencapsulation Techniques for Food Bioactive Components: A Review // Food and Bioprocess Technology. – 2013. – Vol.6. – P.628-647.

6 Voigt A., Lichtenfeld H., Sukhorukov G., Zastrow H., Donath E., Baumler H. and Mohwald H. Membrane Filtration for Microencapsulation and Microcapsules Fabrication by Layer–by–Layer Polyelectrolyte Adsorption // Industrial & Engineering Chemistry Research 38. – 1999. – Vol.38. – P.4037-4043.

7 Trojer M.A., Mohamed A., Eastoe J. A highly hydrophobic anionic surfactant at oil–water, water–polymerand oil–polymer interfaces: Implications for spreading coefficients,polymer interactions and microencapsulation via internal phase separation // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2013. – Vol.436. – P.1048-1059.

8 Shahidi F., Abuzaytoun R. Chitin, chitosan and co–products: chemistry, production, applications and health effects in Advances in Food and Nutrition Research. – Academic Press, 2005. – Vol.49. – P.93-135.

9 Mateos–Maroto A., Abelenda–Núñez I., Ortega F., Rubio R.G., Guzmán E. Polyelectrolyte Multilayers on Soft Colloidal Nanosurfaces: A New Life for the Layer–By–Layer Method // Polymers. – 2021. – Vol.13, Is.8. – ID1221.

10 Pereira G.G., Detoni C.B., Balducci A.G., Rondelli V., Colombo P., Guterres S.S., Sonvico F. Hyaluronate nanoparticles included in polymer films for the prolonged release of vitamin E for the management of skin wounds // European Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2016. – Vol.83. – P.203-211.

11 Morais Diane J.M., Burgess J. Vitamin e nanoemulsions characterization and analysis // International Journal of Pharmaceutics. – 2014. – Vol.465, Is.1-2. – P.455-463.

References

1 Sukhorukov GB, Donath E, Davis S, Lichtenfeld H, Caruso F, et al (1998) Polyme Advan Technol 9:759-767. *http://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1581(1998100)9:10/11%3C759::AID-PAT846%3E3.0.CO;2-Q*

2 Schneider G, Decher G (2004) Nano Lett 4:1833-1839. *http://doi.org/10.1021/nl0490826*

3 Trojer M, Li Y, Abrahamsson C, Mohamed A, Eastoe J, Holmberg K, Nyd´en M (2013) Soft Matter 9:1468-1477. *http://doi.org/10.1039/C2SM27275J*

4 Peter S Given Jr (2009) Curr Opin Colloid In 14:43-47. *http://doi.org/10.1016/j.cocis.2008.01.007*
5 Ezhilarasi PN, Karthik P, Chhanwal N, Anandharamakrishnan C (2013) Food Bioprocess Tech 6:628-647. *http://doi.org/10.1007/s11947-012-0944-0*
6 Voigt A, Lichtenfeld H, Sukhorukov G, Zastrow H, Donath E, et al (1999) Ind Eng Chem Res 38:4037-4043. *http://doi.org/10.1021/ie9900925*
7 Trojer MA, Mohamed A, Eastoe J (2013) Colloid Surface A 436:1048-1059. *http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.08.005*
8 Shahidi F, Abuzaytoun R (2005) Chitin, Chitosan, and Co-Products: Chemistry, Production, Applications, and Health Effects in Advances in Food and Nutrition Research, Academic Press. Vol.49. P.93-135. *http://doi.org/10.1016/S1043-4526(05)49003-8*
9 Mateos-Maroto A, Abelenda-Núñez I, Ortega F, Rubio RG, Guzmán E (2021) Polymers-Basel 13:1221. *http://doi.org/10.3390/polym13081221*
10 Pereira GG, Detoni CB, Balducci AG, Rondelli V, Colombo P, et al (2016) Eur J Pharm Sci 83:203-211. *http://doi.org/10.1016/j.ejps.2016.01.002*
11 Morais Diane JM, Burgess J (2014) Int J Pharm 465:455-463. *http://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.02.034*

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

M.D. Turan, G.A. Karamyrzaev, R.K. Nadirov
Recovery of zinc from copper smelter slag by sulfuric acid leaching in an aqueous and alcoholic environment.....4-11

I. Gussenov, N. Mukhametgazy, A. Shakhvorostov, S. Kudaibergenov
Synthesis and characterization of high molecular weight amphoteric terpolymer based on acrylamide, 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt and (3-acrylamidopropyl)trimethylammonium chloride for oil recovery 12-20

Б.М. Уралбеков, Б.С. Сатыбалдиев, D.D. Snow
Распределение растворенных и взвешенных форм тяжелых металлов в воде реки Сырдарьи (Южный Казахстан).....22-27

А.А. Шарипова, А.Б. Исаева, С.Б. Айдарова, Ж.Б. Оспанова, А.Б. Бектурсын, А.А. Бабаев
Изучение кинетики высвобождения липофильных ингредиентов из капсул с использованием синтетических и природных систем..... 28-33

CONTENTS

M.D. Turan, G.A. Karamyrzaev, R.K. Nadirov
Recovery of zinc from copper smelter slag by sulfuric acid leaching in an aqueous and alcoholic environment.....4-11

I. Gussenov, N. Mukhametgazy, A. Shakhvorostov, S. Kudaibergenov
Synthesis and characterization of high molecular weight amphoteric terpolymer based on acrylamide, 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt and (3-acrylamidopropyl)trimethylammonium chloride for oil recovery 12-20

B.M. Uralbekov, B.S. Satybaldiyev, D.D. Snow
Distribution of dissolved and suspended forms of heavy metals in the water of the Syr Darya, South Kazakhstan.....22-27

A.A. Sharipova, A.B. Issayeva, S.B. Aidarova, Zh.B. Ospanova, A.B. Bektursyn, A.A. Babayev
Study of the kinetics of the release of lipophilic ingredients from capsules using synthetic and natural systems 28-33