

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



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

---

# Х А Б А Р Л А Р Ы

---

## ИЗВЕСТИЯ

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

## N E W S

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

**SERIES  
CHEMISTRY AND  
TECHNOLOGY  
2 (459)**

**APRIL – JUNE 2024**

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 4 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK



## ЧФ «ХАЛЫҚ»

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### **Бас редактор:**

**ЖҰРЫНОВ Мұрат Жұрынұлы**, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының президенті, АҚ «Д.В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институтының» бас директоры (Алматы, Қазақстан) Н = 4

### **Редакция алқасы:**

**ӘДЕКЕНОВ Серғазы Мынжасарұлы** (бас редактордың орынбасары), химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, «Фитохимия» Халықаралық ғылыми-өндірістік холдингінің директоры (Қарағанды, Қазақстан) Н = 11

**АГАБЕКОВ Владимир Енокович** (бас редактордың орынбасары), химия ғылымдарының докторы, профессор, Беларусь ҰҒА академигі, Жаңа материалдар химиясы институтының құрметті директоры (Минск, Беларусь) Н = 13

**СТРНАД Мирослав**, профессор, Чехия ғылым академиясының Эксперименттік ботаника институтының зертхана меңгерушісі (Оломоуц, Чехия) Н = 66

**БҮРКІТБАЕВ Мұхамбетқали**, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-дың бірінші проректоры (Алматы, Қазақстан) Н = 11

**ХОХМАНН Джудит**, Сегед университетінің Фармацевтика факультетінің Фармакогнозия кафедрасының меңгерушісі, Жаратылыстану ғылымдарының пәнаралық орталығының директоры (Сегед, Венгрия) Н = 38

**РОСС Самир, PhD докторы**, Миссисипи университетінің Өсімдік өнімдерін ғылыми зерттеу ұлттық орталығы, Фармация мектебінің профессоры (Оксфорд, АҚШ) Н = 35

**ХУТОРЯНСКИЙ Виталий**, философия докторы (PhD, фармацевт), Рединг университетінің профессоры (Рединг, Англия) Н = 40

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

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

**ФАЗЫЛОВ Серік Драхметұлы**, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, Органикалық синтез және көмір химиясы институты директорының ғылыми жұмыстар жөніндегі орынбасары (Қарағанды, Қазақстан) Н = 6

**ЖОРОБЕКОВА Шарипа Жоробекқызы**, химия ғылымдарының докторы, профессор, Қырғызстан ҰҒА академигі, ҚР ҰҒА Химия және химиялық технология институты (Бішкек, Қырғызстан) Н = 4

**ХАЛИКОВ Джурабай Халикович**, химия ғылымдарының докторы, профессор, Тәжікстан ҒА академигі, В.И. Никитин атындағы Химия институты (Душанбе, Тәжікстан) Н = 6

**ФАРЗАЛИЕВ Вагиф Меджидоглы**, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҰҒА академигі (Баку, Әзірбайжан) Н = 13

**ГАРЕЛИК Хемда**, философия докторы (PhD, химия), Халықаралық таза және қолданбалы химия одағының Химия және қоршаған орта бөлімінің президенті (Лондон, Англия) Н = 15

### **«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы»**

**ISSN 2518-1491 (Online),**

**ISSN 2224-5286 (Print)**

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» РҚБ (Алматы қ.). Қазақстан Республикасының Ақпарат және қоғамдық даму министрлігінің Ақпарат комитетінде 29.07.2020 ж. берілген № **KZ66VPY00025419** мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік.

Тақырыптық бағыты: *органикалық химия, бейорганикалық химия, катализ, электрохимия және коррозия, фармацевтикалық химия және технологиялар.*

Мерзімділігі: жылына 4 рет.

Тиражы: 300 дана.

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

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/archiv>

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы РҚБ, 2024

Редакцияның мекенжайы: 050100, Алматы қ., Қонаев к-сі, 142, «Д.В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты» АҚ, каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

### Главный редактор:

**ЖУРИНОВ Мурат Журинович**, доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, президент Национальной академии наук Республики Казахстан, генеральный директор АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» (Алматы, Казахстан) Н = 4

### Редакционная коллегия:

**АДЕКЕНОВ Сергазы Мынжасарович** (заместитель главного редактора), доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, директор Международного научно-производственного холдинга «Фитохимия» (Караганда, Казахстан) Н = 11

**АГАБЕКОВ В ладимир Енокович** (заместитель главного редактора), доктор химических наук, профессор, академик НАН Беларуси, почетный директор Института химии новых материалов (Минск, Беларусь) Н = 13

**СТРНАД Мирослав, профессор**, заведующий лабораторией института Экспериментальной ботаники Чешской академии наук (Оломоуц, Чехия) Н = 66

**БУРКИТБАЕВ Мухамбеткали**, доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, Первый проректор КазНУ имени аль-Фараби (Алматы, Казахстан) Н = 11

**ХОХМАНН Джудит**, заведующий кафедрой Фармакогнозии Фармацевтического факультета Университета Сегеда, директор Междисциплинарного центра естественных наук (Сегед, Венгрия) Н = 38

**РОСС Самир**, доктор PhD, профессор Школы Фармации национального центра научных исследований растительных продуктов Университета Миссисипи (Оксфорд, США) Н = 35

**ХУТОРЯНСКИЙ Виталий**, доктор философии (Ph.D, фармацевт), профессор Университета Рединга (Рединг, Англия) Н = 40

**ТЕЛЬГАЕВ Багдат Бурханбайулы**, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент НАН РК, Министерство Индустрии и инфраструктурного развития Республики Казахстан (Алматы, Казахстан) Н = 13

**ФАРУК Асана Дар**, профессор колледжа Восточной медицины Хамдарда аль-Маджида, факультет Восточной медицины университета Хамдарда (Карачи, Пакистан) Н = 21

**ФАЗЫЛОВ Серик Драхметович**, доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, заместитель директора по научной работе Института органического синтеза и углехимии (Караганда, Казахстан) Н = 6

**ЖОРОБЕКОВА Шарипа Жоробековна**, доктор химических наук, профессор, академик НАН Кыргызстана, Институт химии и химической технологии НАН КР (Бишкек, Кыргызстан) Н = 4

**ХАЛИКОВ Джурабай Халикович**, доктор химических наук, профессор, академик АН Таджикистана, Институт химии имени В.И. Никитина АН РТ (Душанбе, Таджикистан) Н = 6

**ФАРЗАЛИЕВ Вагиф Меджид оглы**, доктор химических наук, профессор, академик НАНА (Баку, Азербайджан) Н = 13

**ГАРЕЛИК Хемда**, доктор философии (Ph.D, химия), президент Отдела химии и окружающей среды Международного союза чистой и прикладной химии (Лондон, Англия) Н = 15

«Известия НАН РК. Серия химии и технологий».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы).

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации Министерства информации и общественного развития Республики Казахстан № KZ66VPY00025419, выданное 29.07.2020 г.

Тематическая направленность: *органическая химия, неорганическая химия, катализ, электрохимия и коррозия, фармацевтическая химия и технологии.*

Периодичность: 4 раз в год.

Тираж: 300 экземпляров.

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

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/archiv>

© РОО Национальная академия наук Республики Казахстан, 2024

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

#### **Editor in chief:**

**ZHURINOV Murat Zhurinovich**, doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK, president of NAS RK, general director of JSC "Institute of fuel, catalysis and electrochemistry named after D.V. Sokolsky (Almaty, Kazakhstan) H = 4

#### **Editorial board:**

**ADEKENOV Sergazy Mynzhasarovich** (deputy editor-in-chief) doctor of chemical sciences, professor, academician of NAS RK, director of the international Scientific and production holding «Phytochemistry» (Karaganda, Kazakhstan) H = 11

**AGABEKOV Vladimir Enokovich** (deputy editor-in-chief), doctor of chemistry, professor, academician of NAS of Belarus, honorary director of the Institute of Chemistry of new materials (Minsk, Belarus) H = 13

**STRNAD Miroslav**, head of the laboratory of the institute of Experimental Botany of the Czech academy of sciences, professor (Olomouc, Czech Republic) H = 66

**BURKITBAYEV Mukhambetkali**, doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK, first vice-rector of al-Farabi KazNU (Almaty, Kazakhstan) H = 11

**HOHMANN Judith**, head of the department of pharmacognosy, faculty of Pharmacy, university of Szeged, director of the interdisciplinary center for Life sciences (Szeged, Hungary) H = 38

**ROSS Samir, Ph.D.**, professor, school of Pharmacy, national center for scientific research of Herbal Products, University of Mississippi (Oxford, USA) H = 35

**KHUTORYANSKY Vitaly, Ph.D.**, pharmacist, professor at the University of Reading (Reading, England) H = 40

**TELTAYEV Bagdat Burkhanbayuly**, doctor of technical sciences, professor, corresponding member of NAS RK, ministry of Industry and infrastructure development of the Republic of Kazakhstan (Almaty, Kazakhstan) H = 13

**PHARUK Asana Dar**, professor at Hamdard al-Majid college of Oriental medicine. faculty of Oriental medicine, Hamdard university (Karachi, Pakistan) H = 21

**FAZYLOV Serik Drakhmetovich**, doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK, deputy director for institute of Organic synthesis and coal chemistry (Karaganda, Kazakhstan) H = 6

**ZHOROBEKOVA Sharipa Zhorobekovna**, doctor of chemistry, professor, academician of NAS of Kyrgyzstan, Institute of Chemistry and chemical technology of NAS KR (Bishkek, Kyrgyzstan) H = 4

**KHALIKOV Jurabay Khalikovich**, doctor of chemistry, professor, academician of the academy of sciences of Tajikistan, institute of Chemistry named after V.I. Nikitin AS RT (Tajikistan) H = 6

**FARZALIEV Vagif Medzhid ogly**, doctor of chemistry, professor, academician of NAS of Azerbaijan (Azerbaijan) H = 13

**GARELIK Hemda**, PhD in chemistry, president of the department of Chemistry and Environment of the International Union of Pure and Applied Chemistry (London, England) H = 15

**News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.**

**ISSN 2518-1491 (Online),**

**ISSN 2224-5286 (Print)**

Owner: RPA «National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan» (Almaty).

The certificate of registration of a periodical printed publication in the Committee of information of the Ministry of Information and Social Development of the Republic of Kazakhstan No. **KZ66VPY00025419**, issued 29.07.2020.

Thematic scope: *organic chemistry, inorganic chemistry, catalysis, electrochemistry and corrosion, pharmaceutical chemistry and technology.*

Periodicity: 4 times a year.

Circulation: 300 copies.

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

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2024

Editorial address: JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry», 142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22, e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

NEWS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
ISSN 2224–5286  
Volume 2. Number 459 (2024), 7–20  
<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.218>

УДК 54.5401

© **K. Amantaiuly<sup>1</sup>, S. Azat<sup>2</sup>, N.N. Nurgaliyev<sup>3</sup>, Q. Abbas<sup>4</sup>, K. Toshtay<sup>1\*</sup>**, 2024

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup>Satbayev University, Almaty, Kazakhstan;

<sup>3</sup>Shakarim university of Semey, Semey, Kazakhstan;

<sup>4</sup>Graz University of Technology, Graz, Austria.

E-mail: [kainaubek.toshtay@kaznu.kz](mailto:kainaubek.toshtay@kaznu.kz)

## EXTRACTION OF ZINC FROM ZINC SMELTING SLAG BY LEACHING WITH AMMONIUM CHLORIDE

**Amantaiuly Kanat** — PhD student, Al-Farabi Kazakh National University, department of «Physical Chemistry, Catalysis and Petrochemistry»

E-mail: [amantaiuly.kanat@gmail.com](mailto:amantaiuly.kanat@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-4244-9629>;

**Seitkhan Azat** — PhD, associate professor, Satpayev university, head of engineering laboratory

E-mail: [a.seitkhan@satbayev.university](mailto:a.seitkhan@satbayev.university), <https://orcid.org/0000-0002-9705-7438>;

**Nurzhan Nurlybekovich Nurgaliyev** — PhD, Shakarim university, department of «Chemical technology and ecology»

E-mail: [n.nurgaliyev@semgu.kz](mailto:n.nurgaliyev@semgu.kz), <https://orcid.org/0000-0003-1216-7150>;

**Qamar Abbas** — PhD, associate professor, Graz University of Technology

E-mail: [qamar.abbas@tugraz.at](mailto:qamar.abbas@tugraz.at), <https://orcid.org/0000-0002-1169-1906>;

**Toshtay Kainaubek** — PhD, associate professor, Al-Farabi Kazakh National University, department of «Physical Chemistry, Catalysis and Petrochemistry»

E-mail: [kainaubek.toshtay@kaznu.kz](mailto:kainaubek.toshtay@kaznu.kz), <https://orcid.org/0000-0003-1182-7460>.

**Abstract.** The use of the hydrometallurgical method in the processing of low-grade ores with ore residues is considered a cheap and environmentally friendly production alternative. The purpose of the paper is to summarise the current knowledge regarding zinc extraction systems and identify potentially useful directions for future research. Taguchi's method based on an orthogonal array design was used to organize the experimental work. In order to increase the yield of metal, experimental conditions consisting of five parameters, each with several levels, were considered. In particular, time ( $t = 30, 60, 90, 120, 150$  minutes), temperature ( $T = 40-80^{\circ}\text{C}$ ), liquid/solid ratio ( $W/W = 1:10, 1:15, 1:20, 1:25, 1:30$  g/l), mixing speed ( $R = 100-500$  rpm), and ammonium chloride concentration ( $C = 2, 3, 4, 5, 6$  mol/l), experimental numerical values were excluded. The optimal conditions determined by this study were:  $t = 120$  min,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $(L/S) = 1:25$  L/g,  $R = 400$  rpm, and  $C = 5$  mol/L. In this case, the percentage of Zn dissolution in an ammonium chloride medium was 93.17%. Also, the residue dissolution rate is consistent with diffusion control, with a calculated activation energy of 26.6 kJ/mol and a reaction order of 0.98.

**Keywords:** precious metal, zinc smelting slag, ammonium chloride, hydrometallurgy, leaching

© Қ. Амантайұлы<sup>1</sup>, С. Азат<sup>2</sup>, Н.Н. Нурғалиев<sup>3</sup>, Х. Аббас<sup>4</sup>,  
Қ. Тоштай<sup>1\*</sup>, 2024

<sup>1</sup> «Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті», Алматы, Қазақстан;

<sup>2</sup> «Satbayev University», Алматы, Қазақстан;

<sup>3</sup> «Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті», Семей, Қазақстан;

<sup>4</sup> Грац технологиялық университеті, Грац, Австрия.

E-mail: kainaubek.toshtay@kaznu.kz

## МЫРЫШ БАЛҚЫТУ ҚОЖДАРЫНЫҢ ҚҰРАМЫНАН МЫРЫШТЫ АММОНИЙ ХЛОРИДІ АРҚЫЛЫ ШАЙМАЛАП БӨЛІП АЛУ

**Қанат Амантайұлы** — PhD докторант, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, «Физикалық химия, катализ және мұнай химиясы» кафедрасы

E-mail: amantaiuly.kanat@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4244-9629>;

**Сейтхан Азат** — PhD, доцент, Сәтбаев Университеті, Инженерлік-бейінді зертханасының меңгерушісі

E-mail: a.seitkhan@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0002-9705-7438>;

**Нуржан Нурлыбекович Нурғалиев** — PhD, Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті, «Химиялық технология және экология» кафедрасы

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

**Хамар Аббас** — PhD, доцент, Грац технологиялық университеті

E-mail: qamar.abbas@tugraz.at, <https://orcid.org/0000-0002-1169-1906>;

**Қайнауек Тоштай** — PhD, доцент, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, «Физикалық химия, катализ және мұнай химиясы» кафедрасы

E-mail: kainaubek.toshtay@kaznu.kz, <https://orcid.org/0000-0003-1182-7460>.

**Аннотация.** Кен қалдықтарымен төмен сұрыпты кендерді өндеуде химиялық әдісі қолдану, арзан және экологиялық таза өндірістік балама ретінде қарастырылады. Жұмыстың мақсаты мырыш алу жүйелеріне қатысты ағымдағы білімді қорытындылау және болашақ зерттеулер үшін әлеуетті пайдалы бағыттарды белгілеу. Шлактан мырыш алуды барынша арттыру үшін Тагучи, ортогональды массив (ОМ) дизайнына негізделген әдісі тәжірибелік жұмыстарды ұйымдастыру үшін пайдаланылды. Бастапқы және соңғы үлгінің құрамындағы металдың пайыздық үлесі индуктивті байланысқан плазмалық масс-спектрометрия әдісі арқылы анықталды. Металдың шығымын арттыру мақсатында әрқайсысы бірнеше деңгейлі бес параметрден тұратын тәжірибелік жағдайлар қарастырылды. Атап айтар болсақ, уақыты ( $t = 30, 60, 90, 120, 150$  минут), температура ( $T = 40-80$  °C), сұйық/қатты қатынасы ( $C/K = 1:10, 1:15, 1:20, 1:25, 1:30$  г/л), араластыру жылдамдығы ( $R = 100-500$  айн/мин) және аммоний хлоридінің концентрациясы ( $C = 2, 3, 4, 5, 6$ , моль/л) бойынша тәжірибелік сандық мәндер алынып талданды. Бұл зерттеу бойынша анықталған мырышты бөліп алудың оңтайлы параметрлері келесідей:  $t = 120$  минут,  $T = 353$  К ( $80$  °C), ( $C/K$ ) = 1:25 л/г, айналым саны = 400 айн/мин және концентрация = 5 моль/л. Бұл жағдайда аммоний хлоридті ортада мырыштың қалдық кеннен бөлінуі 93,2 %-ды құрады. Сондай-ақ, қалдықтың еру жылдамдығы диффузиялық бақылауға сәйкес келген, активтену энергиясы 26,6 кДж/моль және реакция реті 0,98-ге тең болатыны анықталды.

**Түйін сөздер:** бағалы метал, мырыш балқыту қождары, аммоний хлориді, гидроталлургия, шаймалау

**Алғыс.** Ғылыми жұмыс Ғылым және жоғары білім министрлігі, Ғылым



комитеті қаржыландырған жоба аясында жасалынды (ЖТН BR21881939).

© Қ. Амантайұлы<sup>1</sup>, С. Азат<sup>2</sup>, Н. Нурғалиев<sup>3</sup>, Х. Аббас<sup>4</sup>, Қ. Тоштай<sup>1\*</sup>, 2024  
«Казакский национальный университет имени аль-Фараби», Алматы,

Казахстан;

<sup>2</sup> «Satbayev university», Алматы, Казахстан;

<sup>3</sup> «Университет имени Шакарима города Семей», Семей, Казахстан;

<sup>4</sup> Грацский технический университет, Грац, Австрия.

E-mail: kainaubek.toshtay@kaznu.kz

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА ИЗ ЦИНКОВЫХ ШЛАКОВ ПУТЕМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ХЛОРИДОМ АММОНИЯ

**Қанат Амантайұлы** — PhD, докторант «физической химии, катализа и нефтехимии»; Казакский национальный университет имени аль-Фараби

E-mail: amantaiuly.kanat@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4244-9629>;

**Сейтхан Азат** — PhD, доцент, руководитель лаборатории инженерного профиля, Университета Сатпаева

E-mail: a.seitkhan@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0002-9705-7438>;

**Нуржан Нурлыбекович Нурғалиев** — PhD, ст.преподаватель кафедры Химической технологии и экологии, НАО Университета имени Шакарима

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

**Хамар Аббас** — PhD, доцент, Грацский технический университет

E-mail: qamar.abbas@tugraz.at, <https://orcid.org/0000-0002-1169-1906>;

**Кайнаубек Тоштай** — PhD, доцент, «Физическая химия, катализ и нефтехимия»; Казакский национальный университет имени аль-Фараби

E-mail: kainaubek.toshtay@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1182-7460>.

**Аннотация.** Использование гидromеталлургического метода при переработке бедных руд с рудными остатками считается дешевой и экологически чистой альтернативой производства. Цель статьи – обобщить современные знания о системах экстракции цинка и определить потенциально полезные направления для будущих исследований. Для увеличения извлечения цинка из шлака был использован метод Тагучи, основанный на конструкции ортогональной решетки, с целью организации экспериментальной работы. Процент металла, выделенного из состава исходной пробы, определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. С целью повышения выхода металла рассматривались условия эксперимента, состоящие из пяти параметров, каждый из которых имел несколько уровней. В частности, время ( $t = 30, 60, 90, 120, 150$  минут), температура ( $T = 40\text{--}80$  °C), соотношение жидкость/твердое ( $Ж/Т = 1:10, 1$ ). :15, 1:20, 1:25, 1:30 г/л), скорость перемешивания ( $R = 100\text{--}500$  об/мин) и концентрация хлорида аммония ( $C = 2, 3, 4, 5, 6$  моль/л), экспериментальные численные значения были исключены. Оптимальные условия, определенные в ходе данного исследования, следующие:  $t = 120$  мин,  $T = 353$  К (80 °C), ( $Ж/Т$ ) = 1:25 л/г,  $R = 400$  об/мин и  $C = 5$  моль/л. При этом процент растворения Zn в среде хлорида аммония составил 93,17 %. Кроме того, скорость растворения остатка соответствует диффузионному контролю: расчетная энергия активации составляет  $26,6$  кДжмоль<sup>-1</sup> и порядок реакции 0,98.

**Ключевые слова:** драгоценный металл, шлак цинковой плавки, хлорид

аммония, гидрометаллургия, выщелачивание

### Кіріспе

Мырыш балқыту шаңын кәдеге жарату және өңдеу улы элементтердің топыраққа және су жолдарына сіңуіне байланысты айтарлықтай экологияға және адам денсаулығына қауіп төндіреді. Демек, балқыту шаңынан мырышты және басқада зянды металдарды бөліп алу үшін шаймалау әдістерін зерттеу өте маңызды міндеттердің бірі. Көптеген зерттеулер балқыту шаңынан мырыш алудың әртүрлі әдістерін жасады, қалдық материалдарды бағалы металдарға дейін қайта өңдеу барысында перспективалы әдіс ретінде аммоний хлоридімен шаймалау пайда болды. Бұл әдістің тиімділігі өте жоғары және қоршаған ортаға тигізетін пайдасы зор. Соңғы жылдары аммоний хлоридімен металдарды қайталама өңдеу өте тиімді әдіс ретінде қарастырылып зерттеулер жүргізіліуде.

Мырыш әртүрлі өнеркәсіптік қолданбаларда, соның ішінде қорытпа өндірісінде және электроника өндірісінде кеңінен қолданылатын маңызды элемент болып табылады. Мырыш өндірісі, ең алдымен, балқыту процесстері арқылы, мырыш балқыту шлактарымен күлдері қатарлы маңызды жанама өнімдерді шығарады. Бұл қождар мен қалдықтар құрамында ауыр металдардың болуына байланысты, метал өндірісі қалдықтары сақталатын аймақтарда экологиялық қиындық тудырады, дегенмен бұл қалдықтарды түсті металдарды өндіруде жанама ресурстар ретінде қарастыруға болады. Зерттеулер көрсеткендей, құрамында мырыш сияқты бағалы металдар бар шаңның едәуір мөлшері металдарды жоғары температурада балқыту процесстерінде түзіледі, бұл металдарды қайта өңдеудің тиімді әдістерін табудың маңыздылығын көрсетеді (Yang және т.б., 2019).

Аммоний хлоридін шаймалау арқылы мырыш балқыту шаңынан мырыш алу бірнеше зерттеулерде қарастырылға. Niu және т.б. авторлар эвтектикалық еріткіш қатысында –ультрадыбыстық күшейтілген шаймалау әдісі арқылы мырыш алған, мырыштың шаймалану тиімділігі 98,47 % құраған (Niu және т.б., 2023). Alkan қатарлы авторлар әлсіз қышқылды шаймалауды қолдана отырып, мырыш қалдықтарынан қорғасын мен мырыш алуды зерттеді және таңдалған шаймалау жағдайында қорғасынның 81% және мырыштың 34 % алынғанын анықтады. Сонымен қатар мырыш балқыту шаңынан мырыш алу үшін аммоний хлоридімен шаймалау арқылы жүретін жаңа гидрометаллургиялық процесс әзірленді (Alkan және т.б., 2020). Wang қатарлы авторлар мырыш күлін  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  жүйесінде ерітуді қамтитын процессті зерттеді, осы зерттеу бойынша мырыштың шаймалану коэффициенті нақты жағдайларда 92,1 % жеткен (Wang және т.б., 2008). Jiang T. өзі зерттеулерінде шаймалау әдісінне кинетикалық есептеулер жүргізіп шамамен 4,69 кДж/моль болатын белсендіру энергиясы бөлінетіндігін және шаймалау процесі диффузиялық ортада жүретіндігін анықтаған (Jiang және т.б., 2020).

Амний тұздарымен шаймалау процесінің артықшылығы сәйкесінше 0,02 мг/л және 0,05 мг/л құрайтын төмен концентрациялы  $\text{Fe}^{2+}$  және  $\text{Pb}^{2+}$  сияқты метал иондарын шаймалау ерітіндісінің құрамына бөліп алу болып табылады (Li және т.б., 2021). Сондай-ақ  $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  мен шаймалау процесі мырыш балқыту шаңынан металдарды өңдеудің тиімді әдісі ретінде ұсынылады және мырышты құнды екінші ресурс ретінде қайта өңдеудің әлеуетті жолын қамтамасыз етеді (Sun және т.б., 2021). Aiuyan қатарлы авторлар  $\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{COONH}_4\text{-H}_2\text{O}$  жүйесінде координациялық шаймалауды қамтитын жаңа гидрометаллургиялық әдісті қолдана отырып,

металлургиялық шлак пен шаңнан мырыш алу бойынша зерттеу ұсынған. Ол әдіс металлургиялық қалдықтармен байланысты экологиялық мәселелерді шеше отырып, қайталама көздерден мырыш алудың маңызды әлеуетін атап көрсетеді. Зерттеуде шаймалау барысында әсер етуші факторларды оңтайландырып, металдарды қайта өңдеу тиімділігіне қол жеткізеді және мырыш алудың тиімді процесін көрсетеді (Ма және т.б., 2018). Балқыту қожынан мырыш алудың тиімді әдістерінің бірі аммоний хлоридімен шаймалау болып табылады. Осы процесс мырыш пен аммоний хлориді ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) арасындағы химиялық әрекеттесу арқылы мырышты сұйықтықта ерітіп, оны қождан бөліп алуға мүмкіндік береді. Аммоний хлоридімен шаймалау арқылы мырыш оксидінен мырыш алу тиімділігін бағалау үшін араластыру жылдамдығы, аммиак пен аммоний хлоридінің концентрациясы, температура және сұйықтықтың қатты затқа қатынасы әртүрлі жағдайларда зерттелген. Осы параметрлерді оңтайландырғанда 81%-дан астам мырыш шаймаланып алынды (Oustadakis және т.б., 2010). Аммоний хлоридін қолданып шаймалау арқылы әртүрлі қалдықтардан метал алу зерттелді. Жеңіл жер қыртысының элюциясымен тұндырылған сирек жер рудаларын шаймалау кезінде аммоний хлоридінің тиімділігі 85,96% көрсеткен (Zhang және т.б., 2023). Халькопирит кенін гидрометаллургиялық өңдеуде аммиак-аммоний хлоридтің қолданып шаймалау барысында металдың 81,1 % еріу тиімділігіне қол жеткізілген (Chindo және т.б., 2022). Аммоний хлориді сондай-ақ қалдықтар құрамындағы улы иондарды жою үшін ертінді ретінде пайдаланылған, жою тиімділігі шамамен 95,7 % көрсеткен (Huang және т.б., 2022). Пайдаланылған никель-металл гидридті аккумулятор қалдықтарын шаймалау кезінде бірінші аммоний хлоридімен құрғақ хлорлау, содан кейін сумен шаймалау металды бөліудің жоғары тиімділігіне әкелетіні анықталған, металдардың шығымы Ni – 87 %, Co – 98 % және Ce үшін 94% құраған (Pegämäki және т.б., 2022). Сонымен қатар, латерит кенін шаймалауда аммоний хлоридінің қышқылды ерітіндісі тиімді шаймалау құралы болып табылды, бағалы металдар негізінен гетит пен серпентиннен бөлінеді (Li және т.б., 2020).

Аммоний хлоридін шаймалау кинетикасы қалдық құрамындағы металды бөліп алу процесін түсіну және оңтайландыру үшін өте маңызды. Кинетикалық зерттеулер құрамында мырышты бар шикізаттың  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ерітіндісіндегі еру кинетикасына назар аударады. Бұл шаймалау барысында анықталған белсендіру энергиясы процесстің кеуекті диффузия арқылы басқарылатынын көрсетті. Мұндай зерттеулер құрамында мырыш бар әртүрлі материалдардан, соның ішінде балқыту қожынан мырыш алу тиімділігін арттыру үшін өте маңызды (Hollagh және т.б., 2013).

Бұл зерттеу мырышты қайталама өңдеудің маңыздылығын, мырыш балқыту шаңының қоршаған ортаға әсерін, қайталама өңдеудің дәстүрлі емес әдістерін және мырыш алу үшін аммоний хлоридімен шаймалауды қолданудың артықшылықтары мен әдістемесін зерттеуге бағытталған.

Материалдар мен зерттеу әдістері

### **Материалдар**

Бұл жұмыста қолданылған қалдық кен ҚР Шығыс Қазақстан облысындағы ЖШС “NURSLAN” компаниясынан алынды. Бастапқы үлгінің құрамы мен бөлініп алынған металдардың үлесі **индуктивті байланысқан плазмалық масс-спектрометрия** әдісі арқылы анықталды (Gostic және т.б., 2011). Үлгінің беткі морфологиясы 20 кВ кернеуде жұмыс істейтін Hitachi SU-8000 сканерлеуші электрондық микроскопта (СЭМ) түсірілді.

### Шаймалау әдістері

Шаймалау сынақтары пештің үстінде орналастырылған стаканда (2 л) жүргізілді. Жүйеге берілетін температураны өлшеу үшін арнайы термометр қолданылды. Шаймалау процесі магнитті араластырғыш көмегімен жүзеге асырылды. Әр тәжірибелер 1 л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ерітіндісіне 50 г қатты үлгі қатынасында қосып жүргізілді. Аммиак шығынын болдырмау үшін жабық жүйеде жұмыс істейтін алты температурада ерігіштік зерттелді. Алдын-ала белгіленген уақытта суспензиядан сынама ала отырып, ерітіндідегі мырыш концентрациясы индуктивті байланысқан плазмалық масс-спектрометрия әдісімен анықталды.

Барлық эксперименттер кемінде үш рет орындалды және нәтижелер талданып максималды стандартты ауытқудың орташа мәні есептелді. Металдың шығымы ( $x$ ) келесі теңдеу бойынша есептелді:

$$x = m_0 / m_j * 100 \%$$

Мұндағы  $m_j$  – бастапқы қалдық құрамындағы металдың массасы, ал  $m_0$  – шаймаланған ерітіндідегі металдың массасы.

Нәтижелер және оларды талқылаулар

#### 3.1. үлгінің химиялық құрамы

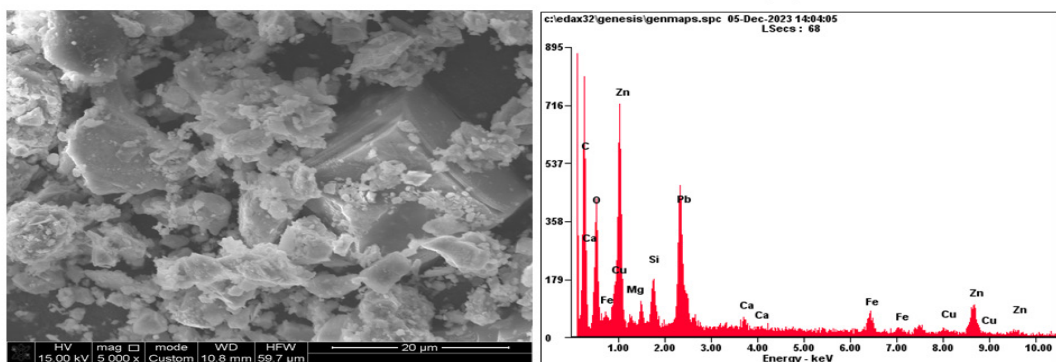
Зерттелетін бастапқы үлгінің химиялық құрамы 1-кестеде келтірілді және 1-суретте СЭМ суреті мен сәйкес ЭДХ спектрлері көрсетілді. Үлгіде орта есеппен 17,83 % мырыш, 9,96 % кадмий, 0,04 % марганец, 6,58 % мыс, 2,83 % қорғасын және 0,39 % кальций бар екені анықталды. Осы алынған мәліметтер СЭМ-ЭДХ спектрлеріде мырыштың үлесі басым болатын көруге болады.

1 – кесте. Бастапқы үлгінің химиялық құрамы

Элемент	Zn	Pb	Cd	Mn	Cu	Ca
Мөлшері, %	7,83	2,83	9,96	0,04	6,58	0,39

(а)

(б)

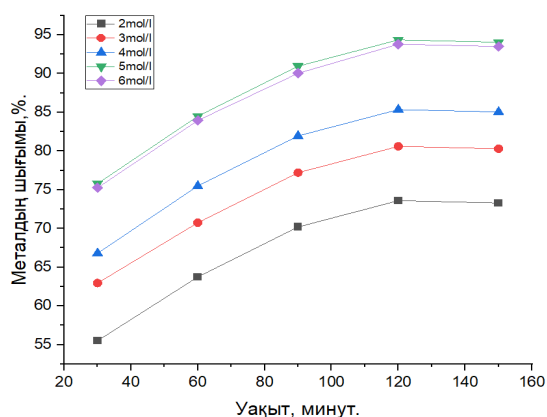


1 – сурет. Бастапқы үлгінің СЭМ суреті және сәйкес ЭДХ спектрі

### Шаймалау агенті концентрациясының дәсері

Шаймалау агенттерінің жоғары концентрациясы әдетте қатты матрицадағы мақсатты компоненттің ерігіштігін арттырады, бұл шаймалану тиімділігінің жоғарылауына әкеледі. Себебі шаймалау агентінің көп мөлшері қатты матрицаның

ішінде қажетті компонентті ұстайтын байланыстыру күштерін тиімдірек жеңе алады. Мырышты бөліп алуға аммоний хлориді концентрациясының әсері 2-суретте көрсетілген. 2-суреттен көрініп тұрғандай, жалпы аммоний хлориді концентрациясын 2 ден 6 моль/л-ге дейін арттыру мырыштың шығымына жақсы әсер еткенін көруге болады. Аммоний хлориді концентрациясы 2 ден 6 моль/л-ге дейін жоғарылағанда мырыштың шығымы 47,8 %-дан 94,8 %-ға дейін өсті. Алайда мырыштың шығымы шаймалау ерітіндісі аммоний хлоридінің 5 моль/л-ден кейін мырыштың шығымы тұрақты мәнге ие екенін көруге болады. Осы аммоний хлоридінің концентрациясының жоғарылауымен мырыштың бөліну жылдамдығының айтарлықтай артқанын көрсетеді. Zhao қатарлы авторлардың жұмысында (Zhao және т.б., 2017). аммоний хлоридімен шаймалау барысында, аммоний хлоридінің концентрациясы артқанда, ерітіндідегі бос  $Zn^{2+}$  метал иондары  $Zn(NH_3)Cl^{2+}$  тәрізді комплексті қосылысқа ауысып, мырыштың бөліну мөлшеріне тұрақты әсер ететін дәлелдеді. Олардың жұмысында шаймалау агенті концентрациясының артқан сайын, металдың шығымыда тұрақты өсетіні көрсетті. Демек 90 минуттан кейін 3,5 моль/л аммоний хлориді ерітіндісінде мырыштың тек 47,3 % бөлінсе, 5 моль/л аммоний хлориді ерітіндісінде мырыштың шығымы 92,9 %-ға дейін өскен. Сол себепті осы анықталған оптималды концентрацияны келесі тәжірибелерді жүргізуде қолдандық.

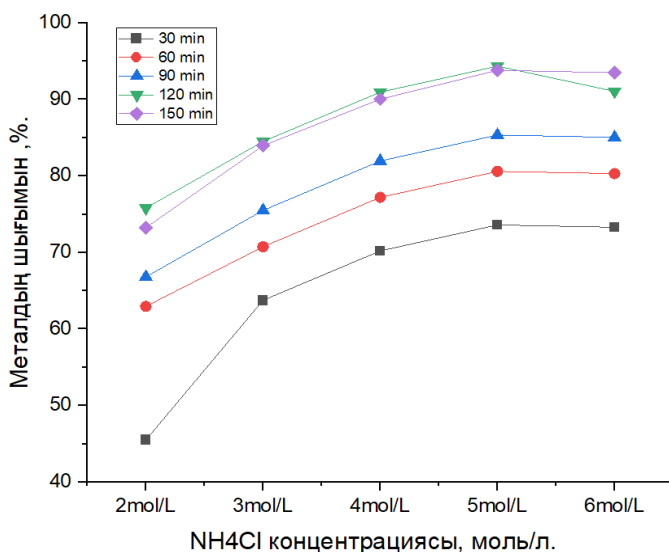


2 – сурет. Мырыштың бөліну мөлшеріне шаймалау агенті концентрациясының әсері

### *Шаймалау уақытының әсері*

Шаймалау уақытының мырыштың бөліну жылдамдығына әсері бірнеше факторларға, соның ішінде құрамында мырыш бар материалдың сипаттамаларына, мырыш концентрациясына және шаймалаудың жүру жағдайларына (рН, температура, араластыру және т.б.) байланысты. Мырыштың шаймалау тиімділігіне уақыттың әсерін зерттеу үшін, шаймалау ұзақтығы 10 минуттан 150 минут аралығында зерттелді. Сондай-ақ шаймалау агентінің концентрациясы, К/С қатынасының және араластыру жылдамдығының мәндері сәйкесінше 5 моль/л, 25:1 және 400 айн/мин болды. 3-суретте мырыштың шаймалау тиімділігінің уақытқа байланысты өзгеруі көрсетілді. 3-суреттен мырыштың бөліну тиімділігі шаймалау уақытын ұзартқан сайын өсетінін көруге болады. Дегенмен, 3-суреттен мырыштың шығымы шаймалау уақыты 120 минутқа жеткенде ғана 91 %-ға тез өсті, одан ары мырыштың шығымы

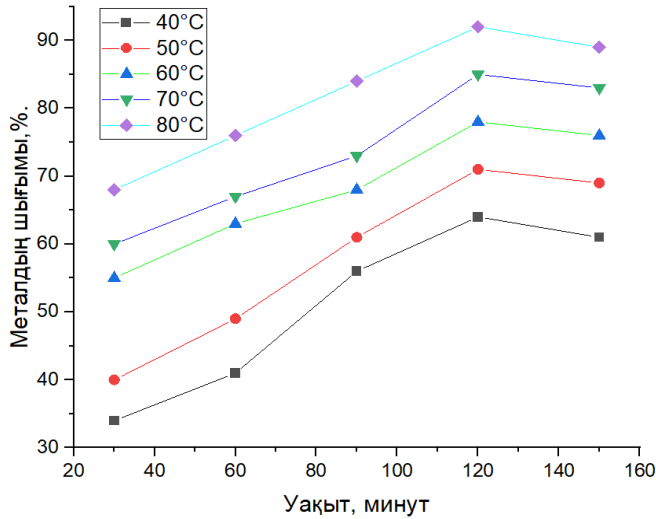
салыстырмалы түрде тұрақтала бастағанын көруге болады. Бұл алынған нәтижелер басқада зерттеу жұмыстарымен жақсы сәйкес келеді (Xia Z. және т.б., 2020).



3 – сурет. Мырыштың бөліну мөлшеріне шаймалау уақытының әсері

### ***Шаймалау температурасының әсері***

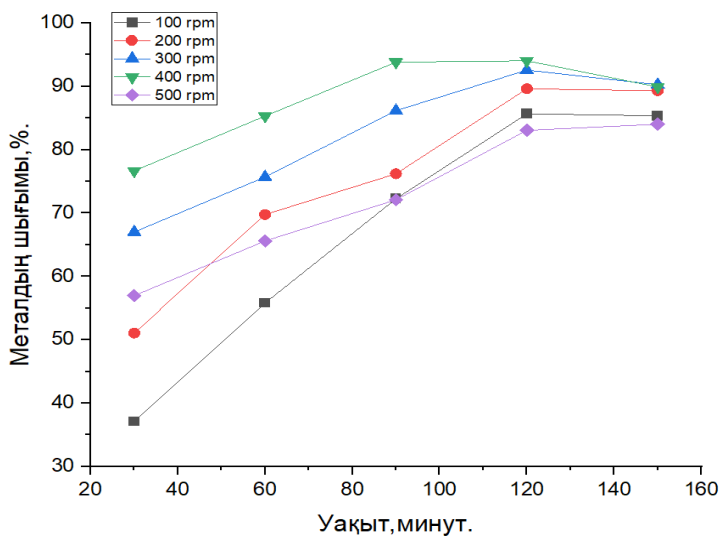
Әдетте, жоғары температура молекулалардың, соның ішінде мырыш бар материалдарды ерітуге қатысатын молекулалардың кинетикалық энергиясын арттырады. Бұл шаймалау ерітіндісіне мырыштың бөліну жылдамдығының жоғарылауына әкеледі. Сонымен қатар температура шаймалау ерітіндісінің тұтқырлығына әсер етуі мүмкін, бұл масса алмасу жылдамдығына әсер етеді. Негізінен, жоғары температура тұтқырлықты төмендетеді, бұл ерітіндінің ішінде және қатты-сұйықтық интерфейсында мырыш түрлерінің тиімдірек араласуын және диффузиясын жеңілдетеді. Мырыштың аммоний хлориді ерітіндісінде бөлінуін зерттеу 40 °C тан 80 °C аралығында жүргізілді және алынған нәтижелер 4-суретте көрсетілді. Мырыштың бөліну тиімділігі температураның жоғарылауымен бастапқыда өсіп, 80 °C дан кейін металдың сулы ортаға бөліну жылдамдығында айтарлықтай өзгеріс болмайтындығын көруге болады. Мұндай өзгерістің болуын (Yang және т.б., 2016) – жұмыста, оптималды шаймалау процесін 80 °C та жүргізгенде, процес диффузиялық механизммен жүретінін дәлелдеді.



4 – сурет. Мырыштың бөліну мөлшеріне шаймалау температурасының әсері

#### *Айналу жылдамдығының әсері*

Арластыру қатты бет пен көлемді ерітінді арасындағы жоғары концентрация градиентін сақтауға көмектеседі, бұл мырыш иондарының қатты фазадан сұйық фазаға массасын жылдамырақ тасымалдауға ықпал етеді. Араласу қатты бетке іргелес ерітіндінің тоқтап тұрған шекаралық қабатын бұзады, әйтпесе еріген мырыштың қатты материалдан тасымалдануына кедергі келтіруі мүмкін. Жоғары араластыру жылдамдығы бұл шекаралық қабаттың қалыңдығын азайтады, масса тасымалдау кинетикасын жақсартады және мырыштың бөлінуін арттырады. Мырыштың бөліну мөлшеріне араластыру жылдамдығының әсері зерттелді. Шаймалау сынақтары араластыру жылдамдығы 100 айн/мин-ден 500 айн/мин аралығында жүргізілді. Бұл сынақтар үшін шаймалау агентінің концентрациясы, шаймалау уақыты, шаймалау температурасы және С/Қ қатынасы тиісінше 5 моль/л, 120 мин, 70 °С және 5:1 деңгейінде сақталды. 5-суретте араластыру жылдамдығына байланысты мырыштың бөлінуі көрсетілген. Мырышты шаймалаудың тиімділігі араластыру жылдамдығы 100 айн/мин-ден 400 айн/мин дейін көтерілгенде, мырыштың шығымы айтарлықтай жоғарылады. Алайда 400 айн/мин кейін шаймалау тиімділігі дерлік өзгеріссіз қалды. Сондықтан мырыштың бөлінуінің тиімділігі 400 айн/мин-та оңтайлы болып табылады.



5 – сурет. Мырыштың бөліну мөлшеріне айналу жылдамдығының әсері

### Кинетикалық зерттеу

Аммоний хлоридімен шаймалау кинетикасы қажетті металдарды олардың рудаларынан немесе басқа материалдардан алу жылдамдығына әсер ететін бірнеше факторлармен реттеледі. Бұл кинетиканы түсіну тиімділік, шығындар және қоршаған ортаға әсер ету тұрғысынан сілтілеу процестерін оңтайландыру үшін өте маңызды. Кинетикалық модельдің негізгі қолданылуы Аррениустың жылдамдық константасы мен температураның қатынас теңдеуіне сәйкес әрбір реакция процесінің немесе сатысының активтену энергиясын есептеу, реакцияның басқару қадамдарының түрін бағалау үшін маңызды. Мырышты шаймалау процесі үшін керек активтену энергиясын Аррениус теңдеуіне сәйкес реакция жылдамдығының константасы ( $k$ ) және шаймалау температурасы ( $T$ ) арқылы есептеуге болады (Jha және т.б., 2001).  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  жүйесінде төмен сұрыпты мырыш оксиді кенінің шаймалану кинетикасы шөгінді ядро моделінің кинетикалық заңына сәйкес келеді. Нәтижелер инертті бөлшектердің кеуектері арқылы жүретін диффузия, шаймалау кинетикасының жылдамдығын реттейтін қадам екенін көрсетеді (Nazari және т.б., 2011). Төмендегі (1) теңдеудегідей қалдық кеннің шаймалау барысында еруін стехиометриямен қорытындыланған шөгінді ядро үлгісімен түсіндіруге болады.



Қалдықты еріту жылдамдығын химиялық және диффузиялық механизмдер арқылы бақылауға болады. Егер процесс химиялық механизммен бақыланып болса, теңдеуі келесі түрде көрсетуге болады:

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

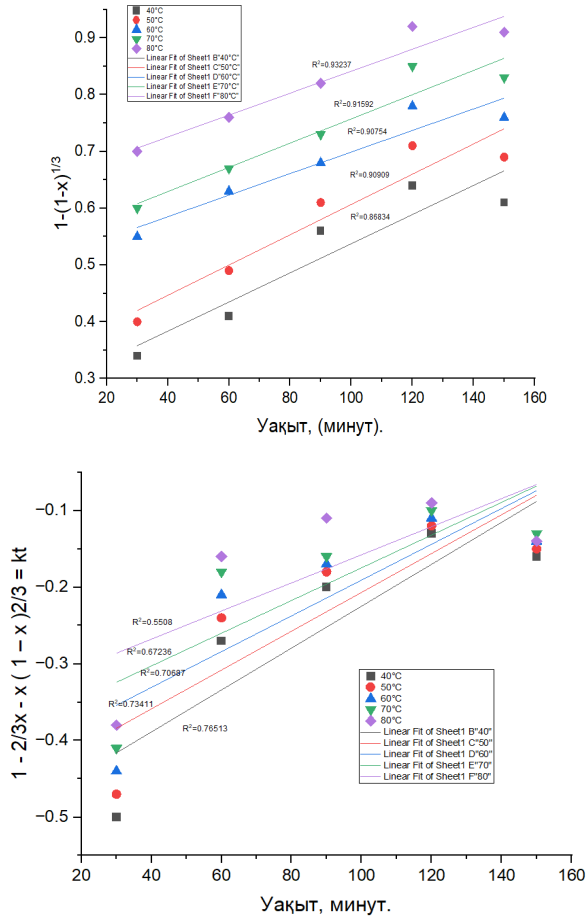
Сондай-ақ, егер процесс диффузиялық механизм арқылы басқарылатын болса, 2-теңдеуді 3-теңдеу түрінде көрсетуге болады, мұндағы  $x$  = металдың шығымы,  $k$  = жылдамдық константалары және  $t$  = реакция уақыты.

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

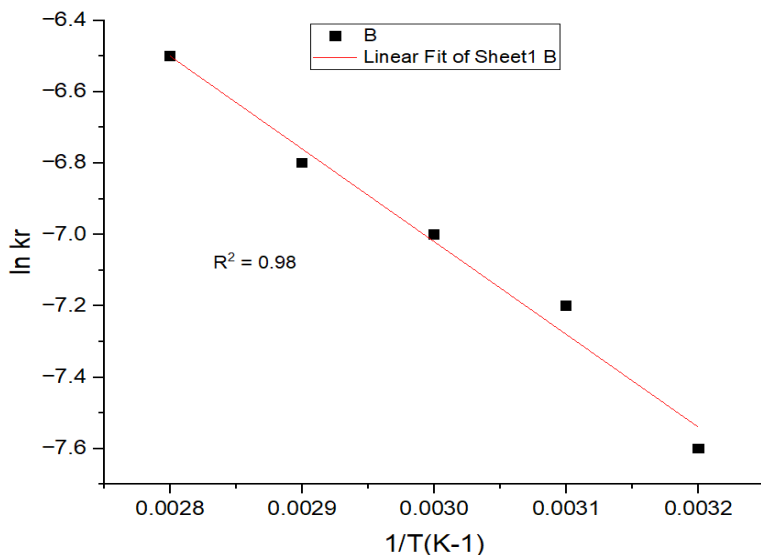
Жоғардағы 2) және 3) теңдеулерінен, процесс өнім қабаты арқылы химиялық



бақылау кезінде, уақытқа қарсы  $1-(1-x)^{1/3}$  графигі корреляция коэффициенті  $R^2=0,986$  болатын түзу болады (Сурет-6а). Егер механизм диффузиялық бағытта басқарылатын болса,  $1-2/3x-x(1-x)^{2/3}$  графигінде анықталған корреляция коэффициенті  $R^2=0,76$  болады. Демек,  $NH_4Cl$  шаймалауға қатысты сынағының нәтижелері 6б-суретте көрсетілгендей (3)- теңдеуіне толық сәйкес келетіні анықталды.



6 – сурет. (а).Әртүрлі температурадағы t-ге қарсы  $1-(1-x)^{1/3}$  және (б)  $1-2/3x-x(1-x)^{2/3}$  графигі.



7 – сурет. Жылдамдық константасының логарифмінің ( $\ln k$ ) температураның кері шамасына ( $1/T$ ) тәуелділік сызбасы.

7-суреттен реакция жылдамдық константасының температураның кері шамасына тәуелділігі Аррениус теңдеуіне (4-теңдеу) бағынатыны көрініп тұр.

$$kr = A \exp[-Ea / (RT)] \quad (4)$$

Аррениус теңдеуі бойынша есептелген процестің активтену энергиясы 21,6 кДж/моль болды.

### Қорытынды

Металдың шығымын арттыру мақсатында әрқайсысы бірнеше деңгейлі бес параметрлерді қамтитын барлық тәжірибелік әдістер қарастырылды. Мырыш балқыту қождарынан мырышты шаймалау бойынша аммоний хлоридімен ерітудің процесс параметрлері анықталады. Мырыштың сулы ортаға бөліну мөлшері араластыру жылдамдығының жоғарылауымен, бөлшектердің мөлшерінің азаюымен, шаймалау температурасының жоғарылауымен және аммоний хлоридінің концентрациясының өзгеріуімен жоғарылады. Мырыштың шығымы төмендегі сәйкес параметрлерге келтірілгенде, атап айтар болсақ, реакция уақыты ( $t = 120$  минут), реакция температурасы ( $T = 80$  °C), сұйық/қатты қатынасы ( $C/K = 5:1$  г/л), араластыру жылдамдығы ( $R = 400$  айн/мин) және аммоний хлоридінің концентрациясы ( $C = 5$  моль/л), бойынша 93,17 % болатындығы анықталды. Сондай-ақ, қалдықтың еруі жылдамдығы диффузиялық бақылауға сәйкес келеді. Процесс кезіндегі анықталған активтену энергиясы 26,6 кДж/моль және реакция реті 0,98 болатыны анықталды. Бұл әдістің тиімділігін, қоршаған ортаға тигізетін пайдасы мен экономикалық салдарын зерттей отырып, аммоний хлоридімен мырышты қайта өңделу өте тиімді әдіс екенін анықталды.

## REFERENCES

- Alkan M.S., Rüßen A., Topçu M.A. (2023). Recovery of Lead and Zinc from Complex Industrial Waste of Zinc Process with Ammonium Acetate // JOM. — 2023. — Vol. 75. — №. 4. — Pp. 1158–1168. — DOI:10.3390/met13071192
- Chindo S.Y., Omoniyi K.I., Raji M.A. (2022). Chalcopyrite leaching in ammonia-ammonium chloride solutions: insight into the dissolution kinetic studies // — *Journal of Sustainable Materials Processing and Management*. — 2022. — Vol. 2. — №. 2. — Pp. 90–97. — <http://publisher.uthm.edu.my/ojs/index.php/jmspm>
- Jiang T. et al. (2021). Leaching behavior of zinc from crude zinc oxide dust in ammonia leaching // — *Journal of Central South University*. — 2021. — Vol. 28. — №. 9. — Pp. 2711–2723. — DOI:10.1007/s11771-021-4803-x
- Jha M.K., Kumar V., Singh R.J. (2001). Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes // Resources, conservation and recycling. — 2001. — Vol. 33. — №. 1. — Pp. 1–22. — DOI:10.1016/S0921-3449(00)00095-1
- Huang S. et al. (2022). Dynamic elution of residual ammonium leaching agent from weathered crust elution-deposited rare earth tailings by magnesium chloride // Environmental Research. — 2022. — Vol. 210. — Article. 112935. — <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112935>
- Hollagh A.R.E. et al. (2013). Kinetic analysis of isothermal leaching of zinc from zinc plant residue. — 2013. <http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=27175>
- Li H. et al. (2021). Leaching kinetics of secondary zinc oxide in a  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  System // Crystals. — 2021. — Vol. 11. — №. 5. — P. 496. — DOI:10.3390/cryst11050496
- Li J. et al. (2020). Leaching kinetics and mechanism of laterite with  $\text{NH}_4\text{Cl-HCl}$  solution // Minerals. — 2020. — Vol. 10. — №. 9. — P. 754. — DOI:10.3390/min10090754
- Ma A. et al. (2018). Zinc recovery from metallurgical slag and dust by coordination leaching in  $\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{COONH}_4\text{-H}_2\text{O}$  system // Royal Society open science. — 2018. — Vol. 5. — №. 7. — Article. 180660. — DOI:10.1098/rsos.180660
- Niu F. et al. (2023). Zn Extraction from Zinc-Containing Sludgy Using Ultrasonic Treatment Leaching with  $\text{CHCl-MA DES}$  // Metals. — 2023. — Vol. 13. — №. 7. — P. 1192. — DOI: 10.3390/met13071192
- Nazari G., Dixon D.G., Dreisinger D.B. (2011). Enhancing the kinetics of chalcopyrite leaching in the Galvanox™ process // Hydrometallurgy. — 2011. — Vol. 105. — №. 3–4. — Pp. 251–258. — DOI:10.1016/j.hydromet.2010.10.013
- Oustadakis P. et al. (2010). Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD): Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid // Journal of hazardous materials. — 2010. — Vol. 179. — №. 1–3. — Pp. 1–7. — DOI:10.1016/j.jhazmat.2010.01.059
- Sun C. et al. (2021). Extraction of Zinc from Metallurgical Residue with a  $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  System // Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2021. — *Springer International Publishing*. — 2021. — Pp. 131–139. — DOI:10.1007/978-3-030-65493-1\_13
- Perämäki S. et al. (2022). Dry chlorination of spent nickel metal hydride battery waste for water leaching of battery metals and rare earth elements // Journal of Environmental Chemical Engineering. — 2022. — Vol. 10. — №. 5. — P. 108200. — DOI:10.1016/j.jece.2022.108200
- Yang S. et al. (2019). Hydrometallurgical process for zinc recovery from CZO Generated by the steelmaking industry with ammonia - ammonium chloride solution // Metals. — 2019. — Vol. 9. — №. 1. — P. 83. — <https://doi.org/10.3390/met9010083>
- Wang R. et al. (2008). Leaching kinetics of low grade zinc oxide ore in  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  system // Journal of Central South University of Technology. — 2008. — Vol. 15. — №. 5. — Pp. 679–683. — DOI:10.1590/0104-6632.20160334s20150376
- Yang S. et al. (2016). Leaching kinetics of zinc silicate in ammonium chloride solution // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2016. — Vol. 26. — №. 6. — Pp. 1688–1695. — DOI:10.1016/S1003-6326(16)64278-4.
- Zhang Z. et al. (2023). Effects of Ammonium Salts on Rare Earth Leaching Process of Weathered Crust Elution-Deposited Rare Earth Ores // Metals. — 2023. — Vol. 13. — №. 6. — P. 1112. — DOI:10.3390/met13061112
- Zhao D. et al. (2017). Leaching kinetics of hemimorphite in ammonium chloride solution // Metals. — 2017. — Vol. 7. — №. 7. — P. 237. — DOI:10.3390/met7070237
- Gostic R., Knight K.B., Borg L. (2011). Report on Initial Direct Soil Leaching Experiments Using Post-Detonation Debris. — Lawrence Livermore National Lab.(LLNL), Livermore, CA (United States). — 2011.

— №. LLNL-TR-499251.

Xia Z. et al. (2020). Hydrometallurgical stepwise recovery of copper and zinc from smelting slag of waste brass in ammonium chloride solution // *Hydrometallurgy*. — 2020. — Vol. 197. — P. 105475. — DOI:10.1016/j.hydromet.2020.105475

NEWS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
ISSN 2224–5286  
Volume 2. Number 459 (2024), 21–33  
<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.219>

ӨОЖ: 661.961.6;66.074.36;661.993637.1

© **Y.B. Assylbekov**<sup>1,2\*</sup>, **S.A. Tungatarova**<sup>1,2</sup>, **G.G. Xanthopoulou**<sup>3</sup>,  
**T.S. Baizhumanova**<sup>1,2</sup>, **M. Zhumabek**<sup>1</sup>, 2024

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

<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

<sup>3</sup>National Center for Scientific Research «Demokritos», Athens, Greece.

E-mail: yer-asyl@mail.ru

## CONVERSION OF METHANOL INTO HYDROGEN-CONTAINING FUEL MIXTURE ON CATALYSTS SYNTHESIZED BY SHS METHOD

**Assylbekov Yernur Batyrbekuly** — PhD student of Al-Farabi Kazakh National University, research associate of Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan

E-mail: yer-asyl@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7395-2748>;

**Tungatarova Svetlana Alexandrovna** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”; Professor of Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

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

**Xanthopoulou Galina Georgievna** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Institute of Nanoscience and Nanotechnology, NCSR Demokritos, Athens, Greece

E-mail: g.xanthopoulou@inn.demokritos.gr, <http://orcid.org/0000-0002-1788-141X>;

**Baizhumanova Tolkyn Saparbekovna** — Leading Researcher, Candidate of Chemical Sciences, Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan

E-mail: baizhuma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9851-2642>;

**Zhumabek Manapkhan** — Senior Researcher, PhD, Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan

E-mail: manapkhan\_86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2026-0577>.

**Abstract.** Currently, hydrogen is one of the best energy sources to meet the ever-increasing demand for clean energy sources, while interest in the use of fossil fuels is declining. However, the storage and production of controlled hydrogen remains a serious, complex and at the same time, very pressing problem for hydrogen energy based on fuel cells. The conversion of a parent chemical compound into a gas containing hydrogen is usually accomplished through catalytic processes. In the modern world, various systems for producing hydrogen from hydrocarbons and alcohols are being developed to generate energy. We chose methanol for our process because of its relatively low catalytic conversion temperature into hydrogen and CO<sub>2</sub>, which greatly simplifies the reactor design. Additionally, the absence of a C–C bond in methanol reduces the risk of coke formation. We have used catalytic steam reforming process and self-propagating high temperature synthesis (SHS) method of preparing catalyst for mentioned process. This method has a several advantages such as highly exothermic reaction of a mixture of powders, low

pre-heating temperature (furnace) but very high reaction (combustion) temperatures up to 3000 °C, very high heating and cooling rates: 10<sup>3</sup>–10<sup>6</sup> °C/sec, very short completion times, of the order of minutes “just-in-time” manufacturing and easily controlled physico-chemical properties of the products.

**Keywords:** methanol; hydrogen; Cu-Al-O catalysts; SHS method; cooling conditions

© **Е.Б. Асылбеков<sup>1,2\*</sup>, С.А. Тунгатарова<sup>1,2</sup>, G.G. Xanthopoulou<sup>3</sup>,  
Т.С. Байжуманова<sup>1,2</sup>, М. Жумабек<sup>1</sup>, 2024**

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

<sup>2</sup>эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

<sup>3</sup>National Center for Scientific Research «Demokritos», Athens, Greece.

E-mail: yer-asy1@mail.ru

## МЕТАНОЛДЫ SHS ӘДІСІМЕН СИНТЕЗДЕЛГЕН КАТАЛИЗАТОРЛАРДА СУТЕГІ БАР ЖАНАРМАЙ ҚОСПАСЫНА КОНВЕРСИЯЛАУ

**Асылбеков Ернұр Батырбекұлы** — эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің PhD студенті, Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, тотығу катализи зертханасының ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан

E-mail: yer-asy1@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7395-2748>;

**Тунгатарова Светлана Александровна** — химия ғылымдарының докторы, профессор, тотығу катализи зертханасының меңгерушісі, Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ; эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің профессоры, Алматы, Қазақстан

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

**Xanthopoulou Galina Georgievna** — химия ғылымдарының докторы, профессор, наноғылым және нанотехнология институты, Демокритос ФЗҰО, Афины, Грекия

E-mail: g.xanthopoulou@inn.demokritos.gr, <http://orcid.org/0000-0002-1788-141X>;

**Байжуманова Толқын Сапарбекқызы** — жетекші ғылыми қызметкер, химия ғылымдарының кандидаты, тотығу катализи зертханасы, Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

E-mail: baizhuma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9851-2642>;

**Жумабек Манапхан** — аға ғылыми қызметкер, PhD, тотығу катализи зертханасы, Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

E-mail: manapkhan\_86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2026-0577>.

**Аннотация.** Қазіргі таңда экологиялық таза қуат көзіне деген үнемі өсіп келе жатырған сұранысты қанағаттандыра алатын ең жақсы энергия тасымалдаушылардың бірі болып сутегі табылады, ал қазбалы отын көздерін пайдалануға деген қызығушылық күннен күнге азайып келеді. Дегенмен, бақыланатын сутекті сақтау және өндіру отын ұяшығына негізделген сутегі экономикасы үшін әлі де маңызды, күрделі және шұғыл қажет мәселе болып келеді. Бастапқы химиялық қосылыстың құрамында сутегі бар газ немесе газ қоспасына айналуы, әдетте, каталитикалық процестердің көмегімен жүзеге асырылады. Энергия алу үшін көмірсутектер мен спирттерден сутегі алудың әртүрлі жүйелері жасалуда. Біздің процесс үшін шикізат ретінде біз метанолды таңдадық, өйткені оның көптеген басқа органикалық отындардан айырмашылығы, метанолдың сутегі мен CO<sub>2</sub> дейінгі каталитикалық конверсиясының салыстырмалы түрде төмен температурасына ие болуы болып табылады, ал бұл реактордың дизайнын айтарлықтай жеңілдетеді. Сонымен қатар, метанолда С-С байланысы

болмағандықтан кокс түзілу қаупі болар болмас болып келеді. Біз каталирикалық бу риформинг процесін және аталған процеске катализатор дайындау үшін өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез (SHS) әдісін қолдандық және зерттеулер жүргіздік. Бұл әдіс ұнтақтар қоспасының жоғары экзотермиялық реакциясы, алдын ала (пеш ішінде) қыздырудың айтарлықтай төмен температурасы, бірақ 3000°C дейін жететін өте жоғары реакция (жану) температурасы, аса жоғары қыздыру және салқындату жылдамдығы: 10<sup>3</sup>-10<sup>6</sup>°C/сек, өте қысқа жұмыс уақыты, минуттар ішінде ғана, «дәл уақытында» мәлімдемесіне сай өндіріс және өнімнің оңай бақыланатын физика-химиялық қасиеттері сияқты артықшылықтарға ие.

**Түйін сөздер:** метанол; сутегі; Cu-Al-O катализаторлары; SHS әдісі; салқындату жағдайлары

**Қаржыландыру.** *Зерттеу Қазақстан Республикасы ғылым және жоғары білім министрлігінің қаржылық қолдауымен орындалды (AP19677006).*

© Е.Б. Асылбеков<sup>1,2\*</sup>, С.А. Тунгатарова<sup>1,2</sup>, G.G. Xanthopoulou<sup>3</sup>,  
Т.С. Байжуманова<sup>1,2</sup>, М. Жумабек<sup>1</sup>, 2024

<sup>1</sup>АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

<sup>3</sup>National Center for Scientific Research «Demokritos», Athens, Greece.

E-mail: yer-asyl@mail.ru

## КОНВЕРСИЯ МЕТАНОЛА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩУЮ ТОПЛИВНУЮ СМЕСЬ НА КАТАЛИЗАТОРАХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ SHS

**Асылбеков Ернұр Батырбекұлы** — PhD, студент Казахского Национального университета имени аль-Фараби, научный сотрудник лаборатории окислительного катализа, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

E-mail: yer-asyl@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7395-2748>;

**Тунгатарова Светлана Александровна** — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией окислительного катализа, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»; профессор Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

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

**Xanthopoulou Galina Georgievna** — доктор химических наук, профессор, Институт нанонауки и нанотехнологий, НЦНИ Демокритос, Афины, Греция

E-mail: g.xanthopoulou@inn.demokritos.gr, <http://orcid.org/0000-0002-1788-141X>;

**Байжуманова Толкын Сапарбековна** — ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук, лаборатория окислительного катализа, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

E-mail: baizhuma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9851-2642>;

**Жумабек Манапхан** — старший научный сотрудник, PhD, лаборатория окислительного катализа, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

E-mail: manapkhan\_86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2026-0577>.

**Аннотация.** В настоящее время водород является одним из лучших источников энергии, способных удовлетворить постоянно возрастающий спрос на экологически чистые источники энергии, в то время как интерес к использованию ископаемых топлив снижается. Однако хранение и производство контролируемого

водорода остается серьезной, сложной и в то же время очень актуальной проблемой для быстрорастущей водородной энергетики, основанной на топливных элементах. Превращение исходного химического соединения в газ, содержащий водород или смесь газов, обычно осуществляется через каталитические процессы. В современном мире разрабатываются различные системы получения водорода из углеводородов и спиртов для производства и генерации энергии. Для нашего процесса в качестве сырья мы выбрали метанол из-за его относительно низкой температуры при каталитической конверсии в водород и  $\text{CO}_2$ , что значительно упрощает конструкцию используемого в процессе реактора. Кроме того, отсутствие связи C-C в метаноле значительно снижает риск образования кокса на катализаторе. Мы использовали и исследовали процесс каталитического парового риформинга и метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для приготовления катализатора для указанного процесса. Этот метод имеет ряд преимуществ, такие как сильно экзотермическая реакция смеси порошков, низкая температура предварительного нагрева (в печи), но очень высокие температуры реакции (сгорания) до  $3000\text{ }^\circ\text{C}$ , очень высокие скорости нагрева и охлаждения:  $10^3\text{--}10^6\text{ }^\circ\text{C}/\text{сек}$ , очень короткие сроки выполнения, порядка минуты, производство по методу «точно в срок» и легко контролируемые физико-химические свойства продукции.

**Ключевые слова:** метанол; водород; катализаторы Cu-Al-O; метод SHS; условия охлаждения

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Кіріспе

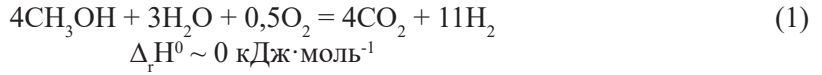
Мұнай қорларының тез азаюы салдарынан жаңа химиялық энергия тасымалдаушыларың кеңінен игеру ХХІ ғасырда баламалы және дәстүрлі емес энергия көздерін пайдалануды талап етеді (Parmon et al., 1999: 236). Барлық органикалық заттар мен судың құрамында кездесетін сутегіге ерекше көңіл бөлуге тура келеді. Сутегінің бірегей қасиеттері оны әмбебап және экологиялық таза энергия тасымалдаушы деп санауға мүмкіндік береді, жылу қозғалтқыштары мен электр энергиясын өндіруге арналған құрылғылардың кез-келген түріне жарамды болып табылады (Godfrey et al., 2022: 100042). Қазіргі уақытта энергияны көп қажет ететін өнеркәсіп пен көлік салаларын «отын элементтері» (ОЭ) негізінде сутегі отынына және электрохимиялық генераторларға ауыстыру жолдарын белсенді іздеу жүргізілуде. Бұл мәзетте «отын процессорлары» (Halder et al., 2024: 114543) ерекше маңызға ие, себеі органикалық қосылыстар: көмірсутектерден, спирттерден және эфирлерден сутегі генерациясын жасауға мүмкіндік береді.

ХХІ ғасырдың басынан бастап көптеген индустриалды дамыған елдерде сутегі энергетикасын зерттеудің ірі мемлекеттік бағдарламалары жарияланып, іске асырып келеді. Бүгінгі таңда әлемнің барлық ірі автомобиль және энергетикалық компаниялары, сондай-ақ жүздеген орта және шағын инновациялық кәсіпорындар осы бағытта белсенді зерттеулер жүргізуде (Veras et al., 2017: 2018).

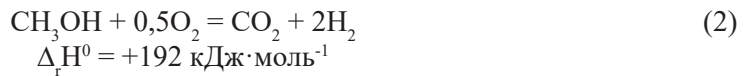
Химиялық қосылыстарды, оның ішінде органикалық қосылыстарды сутегіге айналдыру процесі каталитикалық риформинг арқылы жүзеге асырылады (Loricaga, 2017: 11). Бұл процесске қысқаша тоқтала кететін болсақ: қазіргі таңда үш дара түрі қолданылады – автотермиялық риформинг, ішінара тотықтандыру және бу риформингі әдістері.



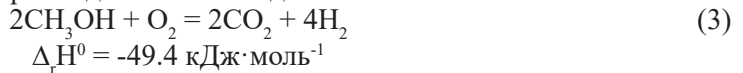
Автотермиялық риформинг кезінде бір уақытта екі түрлі реакция қатар жүреді (Nos et al., 2024: 1121): эндотермиялық бу риформингі мен экзотермиялық толық тотығу реакциясы. Соының нәтижесінде процестің энтальпиясы нөлге жақын болады да, реакция (1) сыртқы жылу беруді қажет етпейді:



Метанолдың оттегімен ішінара тотығуы (Cubeiro et al., 1998: 307) экзотермиялық жолмен жүреді және реакция (2) аймағынан бөлінетін жылуды кетіруді (бөліп шығаруды) қажет етеді:



Метанолдың булы риформингі (Kang et al., 2022: 3587) эндотермиялық реакция (3) болып табылады және реакция аймағына жылу беруді қажет еткенімен, қолдануға ыңғайлы және арзан әдіс болып келеді:



Ал құрамында мысы бар катализаторларды қолдану (Alejo et al., 1997: 281) булы риформинг процесін 200–400° С температурада жүргізуге мүмкіндік береді. Бұл жағдайда метанолды 100 % конверсиялау үшін реактивтердің катализатор қабатымен жанасуы ұзақтығы 0,1–1 секундтан аспайтын уақыт жиі жеткілікті болып келеді.

Осы процеске сайма сай катализаторды SHS, яғни өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез әдісі бойынша дайындадық. Өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез (SHS) конденсацияланған жүйелердің бақыланатын жануына негізделген. Ұнтақтардың мұқият жобаланған және бақыланатын қоспаларының өзін-өзі қамтамасыз ететін экзотермиялық жануы кезінде синтез температурасы реакцияның өте қысқа болып келетін жалпы алғандағы уақытында 1500–3000 °С жетуі мүмкін, яғни бірнеше секунд ішінде ғана (Aruna et al., 1997: 158; Merzhanov et al., 1990: 144; Merzhanov, 1997: 242; Moore et al., 2008: 243). Бұл мезетте «жану» процесі алынған үлгі бойымен жану толқынының таралуы түрінде жүреді. Аталған жағдайларда синтезделген материалдар кристалдық тор ақауларының өте жоғары құрамымен сипатталады. Бұл катализатордың белсенділігін анықтайтын өте маңызды каталитикалық сипаттама болып табылады, өйткені олар катализ үшін белсенді учаскелер ретінде әрекет етеді. Жану толқыны өткеннен кейін толқындық «фронттың» артында қалған материал салқындай бастайды. Синтезделген катализатордың соңғы құрылымы мен құрамы салқындату жылдамдығы мен сипатына байланысты өзгереді. Құрылымдық және химиялық конверсияның бес аймағын бөлуге болады (Gladoun, 2011: 269). V аймақ салқындату аймағы болып табылады және материалдардың құрамы әлі де өзгертіні анық. Үлгіні әртүрлі жылдамдықтар мен шарттарда (минутына бірнеше жүзден жүздеген мың градусқа дейін) салқындату композициялар ауқымын алуға, сонымен қатар тор ақауларының концентрациясын өзгертуге мүмкіндік береді (Korchagin et al., 2007: 176).

SHS өнімдерін термогравиметриялық талдау жану толқынының бойында бастапқы ұнтақтардың көп жағдайда толық реакцияға түсіп үлгермейді (Gladun et al., 1993: 107) деген тұжырымға келтіреді. Талдаулардың қорытындылары көрсеткендей, синтез өнімдері Al, CuCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, және т. б. сияқты ыдырау және тотығу температуралары салыстырмалы түрде алғанда төмен (500–900 °C) болып келетін қосылыстардан тұрады. Әдетте қосылыстардың жану температурасы 1300 °C–2500 °C арасындағы шаманы көрсетеді, бұл көптеген жағдайларда бастапқы ұнтақтардың реакцияға түсіп үлгермей, толық ыдырайтынын көрсетеді (Vekinis, 2000: 227). Осы жаңалықтардың нәтижесінде синтез жүргеннен кейінгі салқындату жылдамдығының өзгеруі жану процестерінің ұзақтығы мен тереңдігінің өзгеруі нәтижесінде катализатордың микроқұрылымы мен қасиеттерінің әртүрлі болып шығуы белгіленді.

Бұл жағдай материалдардың каталитикалық белсенділігіне айтарлықтай әсер етеді деп күтілді. Каталитикалық белсенділікті көрсететін SHS әдісімен дайындалған катализаторлармен эксперименттер жүргізілді.

### **Зерттеу нысаны мен әдістері**

Катализаторлар өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез (self-propagating high temperature synthesis - SHS) әдісімен дайындалды. Біріншіден, катализаторды синтездеуге арналған ұнтақтарды дайындап аламыз. Ол үшін метал күйіндегі таза алюминий (Al) мен мыс (I) оксидінің (Cu<sub>2</sub>O) ұнтақтары белгілі мөлшер мен қатынаста өлшеніп алынды. Содан соң өлшенген ұнтақтар араластырылып, 50 бар қысым астында гидравликалық пресстің күшімен нығыздап «таблетка» пішініне келтірдік.

Дайындалған таблетканы алдын ала 700 °C температураға дейін тұрақты қыздырып қойылған муфель пешіне енгіздік. Синтез реакциясы лезде басталып, жүріп кетуі үшін реакцияның инициаторы ретінде 1 г таза магний (Mg) ұнтағын таблетканың үстіне қойдық. 10 секунд өткеннен кейін синтез магний тұтанып, синтез реакциясының инициациясы басталды. Пешке енгізілген термопара арқылы синтез реакциясының өту температурасын бақылап, тіркеп алдық.

Зерттеу жұмыстарының барысында жоғарыда аталған Al-Cu-O жүйелерінің негізіндегі материалдар бірдей жағдайларда SHS-жануына ұшырады және реакциядан кейін әртүрлі жағдайларда суытылды: пеш ішінде, ауада (бөлме температурасында), азот (N<sub>2</sub>) қысымының астында. Осы жағдайлардың синтезделген катализатордың құрылымы мен белсенділігіне ықпалы алдағы уақытта метанолдың каталитикалық риформинг процесіне қалай әсер ететіндігі бақыланды.

Каталитикалық риформингке дейінгі бастапқы қоспаны және процесстен кейінгі реакция өнімдерін талдау «Chromos GC-1000» (Ресей) хроматографының көмегімен жүргізілді, ол саптама және капиллярлық колонкалармен жабдықталған. H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> көмірсутектер, CO және CO<sub>2</sub> талдау үшін оралған баған қолданылады.

Катализаторларды синтездеу және оларға физика-химиялық зерттеулер «Демокритос» Ұлттық Ғылыми-Зерттеу Орталығының (Афины қ., Греция) жетілдірілген керамика және композиттер зертханасында жүргізілді. Синтезделген катализаторлар ішкі стандарты ретінде 10 % KCl және CuKa1 сәулеленуін қолданатын жартылай сандық Siemens Spellman DF3 спектрометрінде рентгендік дифракция (XRD) талдаулары жүргізілді. Катализаторлардың меншікті бетінің ауданын

Брунауэр-Эмметт-Теллер әдісімен өлшенді (ВЕТ әдісі). Сонымен қатар, катализатор үлгілері сканерлеуші электронды микроскопия әдісімен (СЭМ) зерттелді.

Катализаторлар атмосфералық қысым астында диаметрі 10 мм, ал ұзындығы 40 см болатын тұрақты қабаты бар кварц реакторында сыналды. Катализатор (2 мл) кварц түйіршіктері арасында құбырлы реакторға орналастырылды. Реактор ішіндегі катализатордың тұтастығын сақтап қалу мақсатында оның екі жағынан «әйнектелген» мақта қабаттары орналастырылды.

### Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

SHS жануы кезіндегі реакциялардың өнімділігіне лаулап жану аяқталғаннан кейінгі үлгіні салқындату немесе суыту жылдамдығы тікелей әсер етеді. Біз қарастырып отырған жағдайда, яғни Al-Cu-O жүйесіндегі негізгі химиялық реакциялар келесідей:



Алғашқы үш реакция көбінесе SHS процестеріне тән, ал төртіншісі болса жанудан кейінгі өңдеу аймағында жүреді. Сонымен, жоғарыда келтірілген катализатор синтездеу процесі кезінде жүретін реакциялардан көруге болатындай, үлгіні салқындату жылдамдығы төмендеген сайын мыс көбірек тотығады. Егер синтезден кейін үлгі пеште жоғары температурада ұсталса, онда барлық реакциялардың аяғына дейін толық жүруіне мүмкіндік туады. Алайда, егер қарастырылып отырған үлгі жану реакциясынан, яғни синтезден кейін бірден салқындатылатын болса, онда реакциялардың барлығы немесе кейбіреуі тоқтайды және аяғына жете алмайды. Реакцияның аяқталу дәрежесі салқындату жылдамдығына тікелей байланысты екені белгілі болды. Өртүрлі жағдайдағы салқындатудың катализатордың белсенділігі мен құрылымына әсері көрнекі түрде 1 кестеде көрсетілген.

Кесте 1. Салқындату жағдайларының мыс негізіндегі катализаторлардың құрамына, физикалық қасиеттеріне және метанолдың риформинг процесіндегі белсенділігіне әсері

Салқындату жағдайлары	Катализатор құрамы, %			Метанол конверсиясы, %	Сутегі селективтілігі, %	Физика-механикалық қасиеттері	
	CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuO	Cu			Қысу беріктігі, МПа	Меншікті бетінің ауданы, м <sup>2</sup> /г
N <sub>2</sub>	27	47	26	88,5	91,2	24	0,8
Ауа	24	61	15	79,2	77,9	17	1,2
Пеш	23	74	3	71,7	63,8	11	1,5

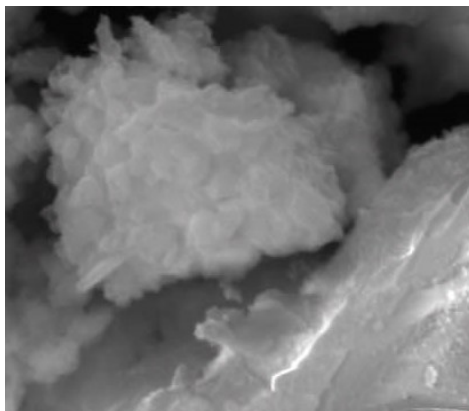
Al-Cu-O жүйесінің негізінде синтезделген катализатордың талдауы соңғы

SHS өніміндегі мыстың ең үлкен үлесі салқындату жылдамдығы ең жоғары болған кезде, яғни үлгіні қысымдағы азоттың астында салқындатуы кезінде болатынын көрсетті. Рентгендік құрылымды талдау азоттың катализатор бетіндегі ашық саңылауларына еніп, кеңірек, жылдамырақ және біркелкі салқындатуға әкелетінін, осылайша катализаторда мыстың көбірек және біркелкі таралуын қамтамасыз ететінін көрсетті (Кесте 1).

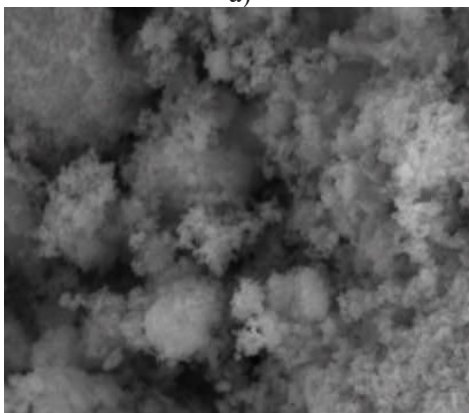
Үлгіні ауада салқындату алғашқы жағдайға қарағанда айтарлықтай төмен жылдамдықпен жүреді, сондықтан металл мыс мөлшері азаяды (Кесте 1). Ал катализаторды муфель пешінде үлгі толық суығанға дейін ұқтаған кезде дайын болған катализатор құрамында мыс іздері ғана байқалды (Кесте 1). Бұл бақылаулардың барлығы рентгендік-сандық талдау деректерімен расталды (Кесте 1). Салқындату жағдайларын өзгерту арқылы мыс концентрациясын 1-ден 27 %-ға дейін өзгертуге болатындығын көрсетті. Нәтижесінде катализаторлардың физикалық-механикалық қасиеттері де өзгерді (Кесте 1) және азот қысымымен суыту өте жоғары қысу беріктігін берді, бірақ меншікті бетінің ауданы төмен болды.

Үлгілерді салқындату жылдамдығы катализаторлардың қасиеттеріне тікелей әсер етеді, өйткені құрамы мен құрылымының өзгеруі белсенділіктің өзгеруіне әкеледі. Жоғары салқындату жылдамдығында кристалдық тордың құрылымдық ақаулары көбірек пайда болады (ақаулар катализаторлардың белсенді орталықтары болып табылады), бұл материалдың белсенділігін арттырады. Дегенмен, катализатордың соңғы белсенділігі екі параметрге де байланысты: ақаулы құрылым және композиция. Мысалы, дегидрлеу жағдайында ең маңызды параметр катализатордағы мыс мөлшері болып табылады. Al-Cu-O жүйесі жағдайында ең белсендісі 27 % Cu (азот ағынында салқындатылған) бар катализатор болды, бұл жағдайда сутегінің селективтілігі 91,2 % құрады (Кесте 1).

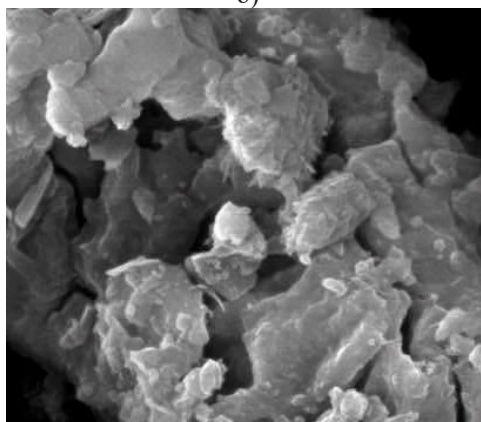
Бастапқы CuO мен Al SHS жаңуына негізделіп жүргізілген тәжірибелер (біркелкі бастау үшін өте аз мөлшерде Mg қосылған) де физика-химиялық қасиеттер мен каталитикалық белсенділіктің салқындату жағдайларына тәуелділігін көрсетті. Материалдардың сканерлеуші электронды микроскопиясы негізгі себептердің біркелкі емес салқындатумен, сондай-ақ материалдың бетіне жақын жерде микрожарықтардың пайда болуына және таралуына әкелетін салқындату кезіндегі термиялық соққымен байланысты болуы мүмкін екенін көрсетті. Суығаннан кейінгі катализатордың қысу беріктігінің міндері айтылған тұжырымдамалардың жақсы көрсеткіші болып табылады. Азот ағынында салқындатылғаннан кейін (үлгінің бетіндегі максималды салқындату жылдамдығына ие) өлшенген беріктік шамамен 24 МПа болды. SHS синтезінен кейін бөлме температурасындағы ауада салқындатылған және 700 °C температуралы пеште салқындатылған материалдардың қысымға беріктігі сәйкесінше 17 МПа және 11 МПа дейін баяу азайды. Бұл сканерлеуші электронды микроскопия әдісімен жасалған талдаулардың нәтижелерінен байқалатын микроқұрылымның өзгеруіне байланысты болуы мүмкін деген тұжырымға келдік (Сурет 1). Бұл бақылаулар пештің ішіндегі температурада суыту шыны тәрізді фазаны төмендететінін, атомдық диффузия арқылы кристалдануға ықпал ететінін көрсетеді, бұл үлгінің жақсы адгезиясына және жоғары беріктігіне әкеледі. Дегенмен, пештің ішінде ұзақ уақыт ұстау кристалдық бөлшектердің өсуіне әкеледі де қысым беріктігін төмендетеді.



а)



ә)

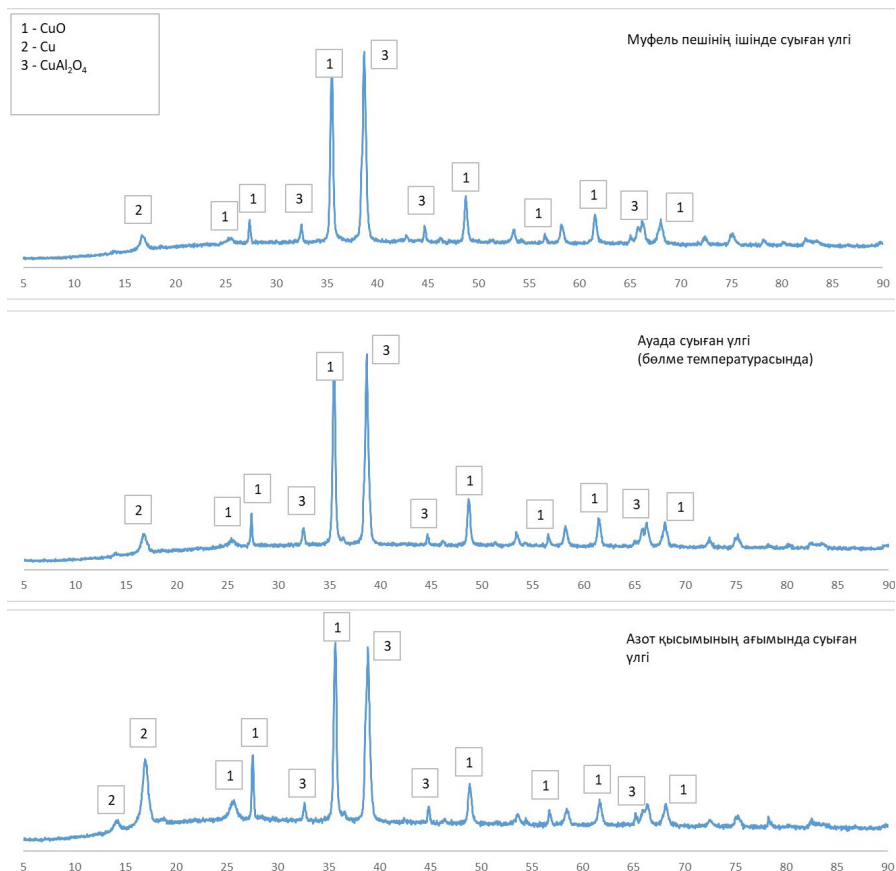


б)

*Сурет 1.* SHS жануынан кейінгі әртүрлі жағдайларда салқындатқаннан кейінгі Cu-Al-O катализаторлар сериясының сыну бетінің сканерлеуші электронды микрографтары: а) 700°C дейін қыздырылған муфель пешінің ішінде салқындалатын, ә) ашық ауада (бөлме температурасында) салқындалатын, б) азот қысымының ағынында салқындалатын үлгілер

SHS жану процесінен кейін азотта, ауада және пештің ішінде ұзақ уақыт салқындалу композицияның құрамдық сипаттамасын өзгертпесе де, сол құрамның

сандық көрсеткіштерінің өзгеруіне әкелді. 2 суреттегі рентген спектрлерінде көрсетілгендей, ауада немесе пеште салқындату  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  мөлшеріне әсер етпейтін сияқты, бірақ  $\text{CuO}$  мөлшерін көбейтіп, ал  $\text{Cu}$  мөлшері азотпен салқындатылған үлгіде біршама артады. Мұны жоғарыда айтылған SHS кезінде және одан кейінгі негізгі реакциялар тізбегін қарастыру арқылы түсінуге болады.

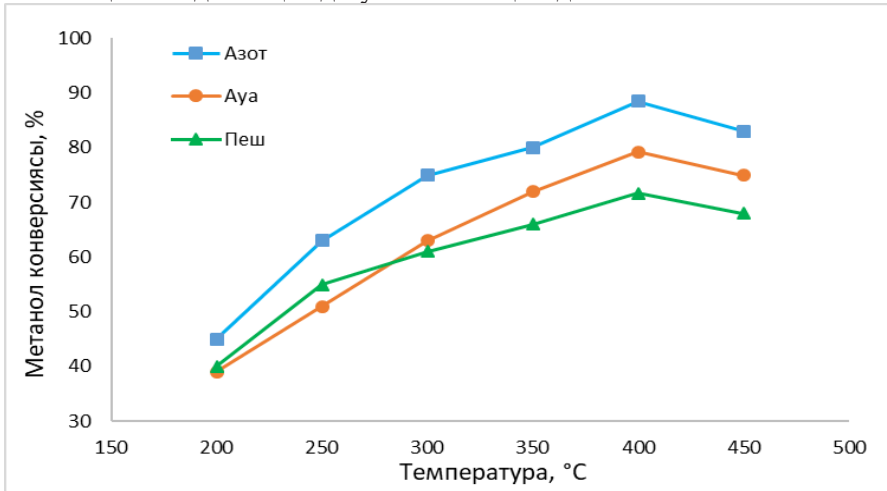


Сурет 2. Өртүрлі жағдайларда салқындатылғаннан кейінгі Al-Cu-O катализаторлар сериясының рентгендік құрылымдық спектрлері

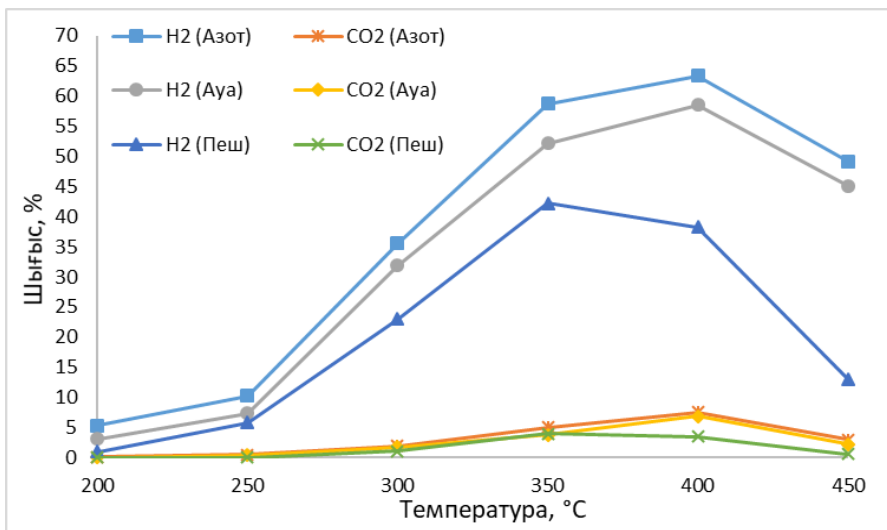
Алынған катализаторлардың сапалық құрамы ұқсас болды, бірақ фазалық қатынасы бойынша әр түрлі екенің байқадық. Фазалар арасындағы шамаланған қатынастар рентген сәулесінің салыстырмалы қарқындылығы арқылы анықталды.

Синтезделген Cu-Al-O катализаторларының каталитикалық белсенділігі бөлме температурасындағы ауада, азот ағынының астында, сондай-ақ  $700\text{ }^\circ\text{C}$  дейін қыздырылған пеште салқындатылғаннан кейін зерттелді (Сурет 3 және Сурет 4). Пеште салқындату каталитикалық белсенділікті айтарлықтай төмендететіні анықталды. Осыған дейін қарастырылған СЭМ бақылаулары (Сурет 1) бұл заңдылық микроқұрылымның өзгеруінен, әсіресе дәндердің дамуы мен кристалдануынан туындауынан болуы мүмкін екендігін көрсетті. Ауада және азот ағынының астында қатаю микроқұрылымның дамуын тоқтатады және кристалдану толық емес болып шығады. Екінші жағынан, SHS реакциясынан кейін пеште ұзақ уақыт

ұстап салқындату микроқұрылымның толық дамуына мүмкіндік береді және «дәндердің» дамуына мен өсуіне мүмкіндік береді. Жылдам салқындату ақаулы құрылымның пайда болуына әкелуі мүмкін және бұл ақаулар белсенділіктің негізі болады да, катализатордың белсенді орталықтары ретінде әрекет етеді. Дегенмен, бұл микроқұрылымдық деңгеймен теңестіріледі, сондықтан белгілі бір процестің белсенділігі максималды болатын оңтайлы салқындату жылдамдығы болуы керек. Сонымен қатар, ұзақ уақыт бойы қызып тұрған пештің ішінде суыту микротор немесе интерфейстер арқылы атомдардың диффузиясына ықпал етіп, «ақаулардың» концентрациясын төмендетеді. 3 және 4 суреттерде көрсетілген нәтижелерді ескере отырып, SHS синтезінен кейін катализаторды оңтайлы салқындату жылдамдығы – азот ағынының астында салқындату екені анықталды.



Сурет 3. Әртүрлі жағдайларда салқындағаннан кейін бірдей Cu-Al-O катализаторы үшін температураға байланысты метанолдың конверсиясы



Сурет 4. Әртүрлі жағдайларда салқындағаннан кейін бірдей Cu-Al-O катализаторы үшін температураға байланысты H<sub>2</sub> мен CO<sub>2</sub> шығымы

Осылайша, метанолдың каталитикалық риформинг процесі арқылы сутегі мен көміртегінің қос тотығына дейін конверсиялану реакциясының оңтайлы шарттары анықталды:  $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,27 \text{ бар}$ ,  $V = 100 \text{ мкл/мин}$ , шикізат пен энергияны ұтымды тұтыну кезінде өнімнің максималды шығымдылығын алу үшін, реакция қоспасындағы заттардың қатынасы  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 2,5:1$  болды.

### Қорытынды

Осылайша, өздігінен таралатын жоғары температуралық (SHS) синтезінен кейінгі үлгілерді салқындату мен суыту жағдайлары катализаторлардың физикалық қасиеттері мен каталитикалық белсенділігіне айтарлықтай әсер етеді. Жүйеге байланысты салқындату жылдамдығының өзгеруі SHS катализаторларының құрамын да, құрылымын да өзгерте алады. Әр түрлі салқындату жағдайларын қолдана отырып жүргізілген тәжірибелер метанолдың сутегіге дейін конверсиялану процесінің каталитикалық белсенділігі арту үшін оңтайлы салқындату жағдайлары мен жылдамдығы бар екенін көрсетті. Бұл құбылыстың негізгі механизмдері құрамның, микроқұрылымның және ақаулардың концентрациясының өзгеруіне байланысты екені белгілі болды. Осы зерттеудің нәтижелері SHS катализаторларының репродуктивтілігін, қасиеттерін және каталитикалық белсенділігін жылдамдық пен салқындату жағдайларын бақылау арқылы арттыруға болатынын растайды.

### REFERENCES

- Alejo L., Lago R., Pena M.A., Fierro J.L.G. (1997). Partial oxidation of methanol to produce hydrogen over Cu Zn-based catalysts, *Applied Catalysis — A: General.* — 162:281–297. — DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00112-9.
- Aruna S.T., Patil K.C., Ekambaram S. (1997). Combustion Synthesis, *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* — 2: 158–165. — DOI: 10.1016/S1359-0286(97)80060-5.
- Cubeiro M.L., Fierro J.L.G. (1998). Partial oxidation of methanol over supported palladium catalysts, *Applied Catalysis — A: General.* — 168:307–322. — DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00361-X.
- Gladoun G.G. (2011). Some Advanced applications of SHS: an Overview, *International journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* — 20:269–272. — DOI: 10.3103/S1061386211040133.
- Gladun G.G., Kasymbekova D.A., Yskakova A.Z., Li Zh.G. (1993). Influence of Cooling Conditions on the Formation of Catalyst Composition, *Problems of Gas and Condensed Systems, Combustion Problems Institute Publications.* — Almaty, Kazakhstan. — P.123.
- Gofrey S.N., Judith U.J., Nonso E.O., Chukwuma O. (2022). Present and Projected Developments in Hydrogen Production: a technological review, *Carbon Capture Science & Technology.* — 3:100042. — DOI:10.1016/j.ccst.2022.100042 (in Eng.).
- Halder P., Babaie M., Salek F., Shah K., Stevanovic S. (2024). Performance, emissions and economic analyses of hydrogen fuel cell vehicles, *Renewable and Sustainable energy reviews.* — 199:114543. — DOI: 10.1016/j.rser.2024.114543.
- Hos T., Srör G., Herskowitz M. (2024). Autothermal reforming of methanol for on-board hydrogen production in marine vehicles. — *International journal of hydrogen energy.* — 49A:11212–1132. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.08.315.
- Kang J., Song Y., Kim T., Kim S. (2022). Recent trends in the development of reactor systems for hydrogen production via methanol steam reforming. — *International journal of hydrogen energy.* — 47:3587–3610. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.041.
- Korchagin M.A., Dudina D. (2007). Application of self-propagating high-temperature synthesis and mechanical activation for obtaining nanocomposites, *Combustion Explosion and Shock Waves.* — 43(2):176–187. — DOI: 10.1007/s10573-007-0024-3.
- Loricera C.V., Alvarez-Galvan M.C., Guil-Lopez R., Ismail A.A., Al-Sayari S.A., Fierro J.L.G. (2017).



Structure and reactivity of sol–gel V/SiO<sub>2</sub> catalysts for the direct conversion of methane to formaldehyde, *Topics in Catalysis*. — 60:1129–1139. — DOI: 10.1007/s11244-017-0809-x (in Eng.).

Merzhanov A.G., Munir Z.A. and Holt J.B. (1990). *Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials*, VCH Publishers. — New York. — P.1.

Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. (2008). Historical retrospective of SHS: An autoreview. — *International journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. — 17:242–265. — DOI: 10.3103/S1061386208040079.

Moore J.J. and Feng H.J. (1995). Combustion synthesis of advanced materials, *Progress in Materials Science*. — 39:243–273. — DOI: 10.1016/0079-6425(94)00011-5.

Parmon V.N., Bridgewater A., Tributsch H. (1999). *Chemistry for the Energy Future*. — Blackwell, London. — ISBN 10: 0632052694.

Vekinis G. (2000). Deep oxidation of methane using catalysts and carriers produced by self-propagating high-temperature synthesis, *Applied Catalysis*. — A: General. — 199:227–238. — DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00562-1.

Veras T.S., Mozer T.S., Santos D.C., Cesar A.S. (2017). Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. — *International journal of Hydrogen Energy*. — 42:2018–2033. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.219 (in Eng.).

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

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 459 (2024), 34–45

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.220>

УДК 547.1.661.123:542.941.7:547.36

МРНТИ 31.15.28:31.21.21

© S.N. Akhmetova<sup>1,2\*</sup>, A.S. Auyezkhanova<sup>1</sup>, A.K. Zharmagambetova<sup>1</sup>, E.T. Talgatov<sup>1</sup>,  
A.I. Jumekeyeva<sup>1</sup>, 2024

<sup>1</sup>«D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Almaty,  
Kazakhstan;

<sup>2</sup>Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: sn.akhmetova@mail.ru

## STUDY OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF HETEROGENEOUS CHITOSAN-STABILIZED CHROMIUM AND IRON CATALYSTS IN LIQUID-PHASE OXIDATION OF ALKANES

**Akhmetova Sandugash Nurbolkyzy** — master of Science in chemistry, Junior Researcher, Laboratory of Organic Catalysis, JSC “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan  
E-mail: sn.akhmetova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1048-2640>;

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

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

**Zharmagambetova Alima Kainekeyevna** — professor, doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher, Laboratory of Organic Catalysis, JSC “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan

E-mail: zhalima@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7494-6005>;

**Talgatov Eldar Talgatuly** — PhD, Associated Professor, Head of Organic Catalysis, JSC “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan

E-mail: e.talgatov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0001-8153-4765>;

**Jumekeyeva Aigul Iembergenovna** — candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of Organic Catalysis, JSC “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan  
E-mail: jumekeyeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8084-6070>.

**Abstract.** This study devoted to the creation of polymer-metallic complexes supported on silica grade SBA-15 for the liquid-phase process of alkanes oxidation to valuable oxygen-containing compounds under mild conditions. Chitosan (Chit), which has high sorption activity towards transition metal ions, was used as a polymer-modifier. Available metals such as Fe and Cr were used as the active phase. The synthesis of the catalysts eliminates the use of high-temperature calcination and reduction stages. The results of the study show that the developed catalysts based on metal ions (Fe and Cr) and a natural polymer (Chitosan) have promising catalytic potential in the oxidation of alkanes under mild conditions. Hydrogen peroxide was used as an oxidizer, which is environmentally safe because the product of its decomposition is water. When studying the effect of the substrate nature (n-heptane, n-octane, n-nonane, n-decane) on the oxidation process by hydrogen peroxide, it was found that with increasing molecular weight of the hydrocarbon, from heptane to octane, the conversion decreases and then increases in the oxidation of n-nonane, and then, in the case of n-decane also slightly decreases. On 5%Cr-Chit/SBA-15 and 5 %Fe-Chit/SBA-15 catalytic systems, the highest product yields were observed in the oxidation of n-nonane and are 17.8 % and 11.0 %, respectively.

**Keywords:** green chemistry; oxidation; alkane; chitosan; support; hydrogen peroxide

© С.Н. Ахметова<sup>1,2\*</sup>, А.С. Ауезханова<sup>1</sup>, А.К. Жармагамбетова<sup>1</sup>, Э.Т. Талгатов<sup>1</sup>,  
А.И. Джумекеева<sup>1</sup>, 2024

<sup>1</sup>«Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты»  
АҚ, Алматы, Қазақстан;

<sup>2</sup>Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан.  
E-mail: sn.akhmetova@mail.ru

## АЛКАНДАРДЫҢ СҰЙЫҚ ФАЗАЛЫҚ ТОТЫҒУЫНДА ГЕТЕРОГЕНДІ ХИТОЗАНМЕН ТҰРАҚТАНДЫРЫЛҒАН ХРОМ ЖӘНЕ ТЕМІР КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

**Ахметова Сандугаш Нұрболқызы** — химия ғылымдарының магистрі, АҚ Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институтының органикалық катализ зертханасының кіші ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан

E-mail: sn.akhmetova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1048-2640>;

**Әуезханова Әсемгуль Сейтханқызы** — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, АҚ «Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институтының органикалық катализ зертханасының жетекші ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан

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

**Жармагамбетова Алима Кайнекеевна** — профессор, химия ғылымдарының докторы, АҚ «Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институтының органикалық катализ зертханасының бас ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан

E-mail: zhalima@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7494-6005>;

**Талгатов Эльдар Талатұлы** — PhD, қауымдастырылған профессор, АҚ «Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институтының органикалық катализ кафедрасының меңгерушісі, Алматы, Қазақстан

E-mail: e.talgatov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0001-8153-4765>;

**Джумекеева Айгуль Имбергенқызы** — химия ғылымдарының кандидаты, АҚ «Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институтының органикалық катализ зертханасының аға ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан

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

**Аннотация.** Бұл зерттеу жұмсақ жағдайларда алкандардың бағалы оттегі бар қосылыстарға дейін сұйық фазалық тотығу процесін жүзеге асыру үшін SBA-15 маркалы кремний диоксидіне бекітілген полимер-металл кешендерін құруды қарастырады. Полимер-модификатор ретінде өтпелі металл иондарына қатысты жоғары сорбциялық белсенділігі бар хитозан (Хит) қолданылды. Белсенді фаза ретінде Fe және Cr сияқты қол жетімді металдар пайдаланылды. Катализатор синтезі жоғары температурадағы күйдіру және қалпына келтіру кезеңдерін пайдалануды болдырмайды. Зерттеу нәтижелері металл иондары (Fe және Cr) және табиғи полимер (Хитозан) негізінде жасалған катализаторлардың жұмсақ жағдайда алкандардың тотығуында перспективалық каталитикалық потенциалы бар екенін көрсетті. Тотықтырғыш ретінде сутегі асқын тотығы пайдаланылды, ол экологиялық таза, өйткені оның ыдырау өнімі су болып табылады. Сутегі асқын тотығымен тотығу процесінің жүруіне субстрат табиғатының (n-гептан, n-октан, n-нонан, n-декан) әсерін зерттеу кезінде көмірсутектің молекулалық салмағы артқан сайын, яғни гептаннан октанға дейін конверсия төмендейді, содан кейін n-нонан тотығуы кезінде жоғарылайды, ал n-декан тотығуы кезінде біршама төмендейді. 5 % Cr-Хит/SBA-15 және 5 % Fe-Хит/SBA-15 жүйелерінде өнімнің ең жоғары шығымы n-нонанның

тотығуы кезінде байқалды және сәйкесінше 17,8 % және 11,0 % құрады.

**Түйін сөздер:** жасыл химия; тотығу; алкан; хитозан; тасымалдаушы; сүтегі асқын тотығы

© С.Н. Ахметова<sup>1,2\*</sup>, А.С. Ауезханова<sup>1</sup>, А.К. Жармагамбетова<sup>1</sup>, Э.Т. Талгатов<sup>1</sup>,  
А.И. Джумекеева<sup>1</sup>, 2024

<sup>1</sup>АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан.

E-mail: sn.akhmetova@mail.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИТОЗАН-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ХРОМОВЫХ И ЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ АЛКАНОВ

**Ахметова Сандугаш Нурболовна** — магистр химических наук, младший научный сотрудник лаборатории органического катализа АО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

E-mail: sn.akhmetova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1048-2640>;

**Ауезханова Асемгуль Сейтхановна** — кандидат химических наук, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории органического катализа АО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

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

**Жармагамбетова Алима Кайнекеевна** — профессор, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории органического катализа АО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

E-mail: zhalima@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7494-6005>;

**Талгатов Эльдар Талгатулы** — PhD, ассоциированный профессор, заведующий кафедрой органического катализа АО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

E-mail: e.talgatov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0001-8153-4765>;

**Джумекеева Айгуль Имбергеновна** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории органического катализа АО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

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

**Аннотация.** В данном исследовании рассматривается создание полимерметаллических комплексов, закрепленных на диоксид кремния марки SBA-15, для жидкофазного процесса окисления алканов до ценных кислородосодержащих соединений в мягких условиях. В качестве полимера-модификатора использовали хитозан (Хит), который обладает высокой сорбционной активностью по отношению к ионам переходных металлов. В качестве активной фазы были использованы доступные металлы, такие как Fe и Cr. Синтез катализаторов исключает использование высокотемпературных стадий прокаливания и восстановления. Результаты исследования показывают, что разработанные катализаторы на основе ионов металлов (Fe и Cr) и природного полимера (хитозан) обладают перспективным каталитическим потенциалом в реакции окисления алканов в мягких условиях. В качестве окислителя использовался пероксид водорода, который является экологически безопасным, так как продуктом его разложения является вода. При исследовании влияния природы субстрата (н-гептан, н-октан, н-нонан, н-декан) на протекание процесса окисления пероксидом водорода было выявлено, что с ростом

молекулярного веса углеводорода, от гептана до октана конверсия снижается, а затем повышается при окислении н-нонана, и затем, в случае н-декана также несколько понижается. На 5 %Cr-Хит/SBA-15 и 5 %Fe-Хит/SBA-15 каталитических системах наибольший выход продуктов наблюдался при окислении н-нонана и составляет 17,8 % и 11,0 %, соответственно.

**Ключевые слова:** зеленая химия; окисление; алкан; хитозан; носитель; пероксид водорода

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (Грант No AP19679984).*

### **Введение**

Основой концепции «зеленой химии» является снижение негативного воздействия химической промышленности на окружающую среду и человеческое здоровье. Основные критерии «зеленой химии» направлены на решение следующих проблем: уменьшение отходов, использование более безопасных реагентов и катализаторов, повышение эффективности процессов и продуктов, а также уменьшение энергозатрат (Torosyan, 2019; Mattiello, 2023). В этом контексте изучение и применение принципов «зеленой химии» в процессах окисления алканов имеет важное значение. Окисление алканов представляет собой важную группу химических реакций, широко применяемых в промышленности для синтеза ценных дорогостоящих продуктов, таких как спирты, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты (Shen, 2018; Yang, 2021). Например, при окислении метана в зависимости от катализатора и условий можно получить метанол, формальдегид, муравьиную кислоту, при окислении бутана, уксусную кислоту, при окислении циклогексана смесь циклогексанона и циклогексанола, называемая КА-ойл (Ouariach, 2015; Yang, 2024; Auyezkhanova, 2023). Однако традиционные промышленные методы окисления алканов часто сопряжены с высокими энергозатратами, образованием токсичных отходов и использованием гомогенных катализаторов, что противоречит принципам «зеленой химии». В связи с этим, последние годы исследователи обратили свое внимание на разработку новых методов окисления алканов, основанных на принципах зеленой химии. Значительный вклад внесли такие работы, как исследование катализаторов на основе наночастиц металлов, разработка биохимических методов окисления, а также применение энергоэффективных и безопасных реагентов (Dong, 2018; Abdi-Khanghah, 2018; Isazade, 2022). Особый интерес вызывает применение полимер-металлических комплексов, нанесенных на неорганические носители, как катализаторов, способных улучшить эффективность процесса окисления. В последнее время актуально использование при конструировании каталитических систем природных полисахаридов, в частности хитозана, в качестве стабилизатора наночастиц переходных металлов (Zharmagambetova, 2019; Nasrollahzadeh, 2020; Zharmagambetova, 2020; Azmana, 2021; Dohendou, 2021). В качестве подложки наночастиц металлов часто используются мезоструктурированные материалы из-за их большой площади поверхности, способности регулировать размер пор и возможности легко изменять модификацию поверхности (Leckie, 2019; Albayati, 2019; Crucianelli 2019).

В данной работе представлены результаты исследований активности и селективности каталитических систем на основе хитозан-стабилизированных ионов хрома и железа, закрепленных на мезоструктурированном диоксиде кремния марки SBA-15, в окислении трудноокисляемых линейных алканов (н-гептан, н-октан, н-нонан, н-декан) пероксидом водорода в мягких условиях.

### **Материалы и основные методы**

Адсорбционный способ приготовления катализаторов предполагает

последовательное осаждение полимера, а затем ионов металлов из водных растворов на неорганический сорбент. Для функции стабилизатора был выбран хитозан (Хит) – водорастворимый и азотсодержащий природный полимер. В качестве активного компонента были выбраны соли металлов хрома и железа ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). В качестве носителя использовали мезоструктурированный диоксид кремния марки SBA-15. Содержание металлов в катализаторе составлял 5 %.

В водную суспензию носителя при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли водный раствор полимера и перемешивали в течение 2 часов. Далее добавляли водный раствор хлорида железа (нитрата хрома) и смесь перемешивали в течение 3 часов. Полученный маточный раствор выдерживали в течение 24 часов, после чего осадок промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

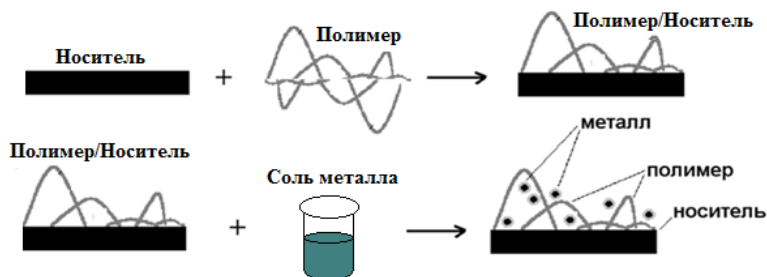
Процесс окисления проводили на лабораторной установке, в стеклянном термостатированном реакторе, соединенного с бюреткой. Были выбраны следующие параметры опыта: ацетонитрил (5 мл), катализатор (0,3 г.), субстрат (1,8 моль/л), окислитель ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \cdot 10^2$  моль/л), температура реакции 50 °С, давление атмосферное, время опыта – 360 мин.

Качественный и количественный анализ продуктов реакции окисления проводили на хроматографе Хромос ГХ-1000 (Россия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме с использованием капиллярной колонки ВР21 (FFAP) с полярной фазой (ПЭГ, модифицированный нитротерефталатом) длиной 50 м и внутренним диаметром 0,32 мм. Температура колонки составляла 90 °С, температура инжектора – 200 °С, газом-носителем служил гелий, объем вводимой пробы - 0,2 мкл.

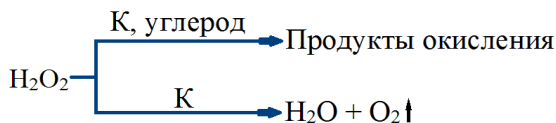
### Результаты и обсуждение

Были приготовлены хитозан-содержащие комплексы хрома и железа, нанесенные на диоксид кремния, с содержанием активной фазы 5 %.

В данных катализаторах активным компонентом является комплекс переходных металлов, закрепленный на поверхность твердого носителя с помощью полисахарида. Макромолекула прочно адсорбируется на сорбенте и химически связывается с металлом. Таким образом, образовался гетерогенный катализатор, объединяющий активность гомогенного комплекса, а также стабильность и продуктивность типичных гетерогенных систем за счет применения активной фазы на поверхности носителя:



Окисление алканов пероксидом водорода включает две параллельные конкурирующие реакции: а) каталитическое окисление углеводорода активированным кислородом с образованием целевых продуктов; б) стехиометрическое разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  на воду и неактивный молекулярный кислород, который выходит из системы в виде газа:



Таким образом, для использования катализатора в реакции окисления алканов пероксидом водорода необходимо, чтобы каталитическая система проявляла активность в реакции разложения пероксида водорода. Поэтому были проведены эксперименты по изучению активности синтезированных 5 %Cr-Хит/SBA-15 и 5 %Fe-Хит/SBA-15 каталитических систем в разложении пероксида водорода. В результате проведенных исследований показано, что реакционная способность 5 %-ном хромовом катализаторе выше, чем на железо-содержащем катализаторе (Рисунки 1а, 2а). Скорость разложения пероксида водорода на 5 %Cr-Хит/SBA-15 и 5 %Fe-Хит/SBA-15 системах составляет  $7,5 \cdot 10^{-6}$  моль/с и  $4,8 \cdot 10^{-6}$  моль/с, соответственно.

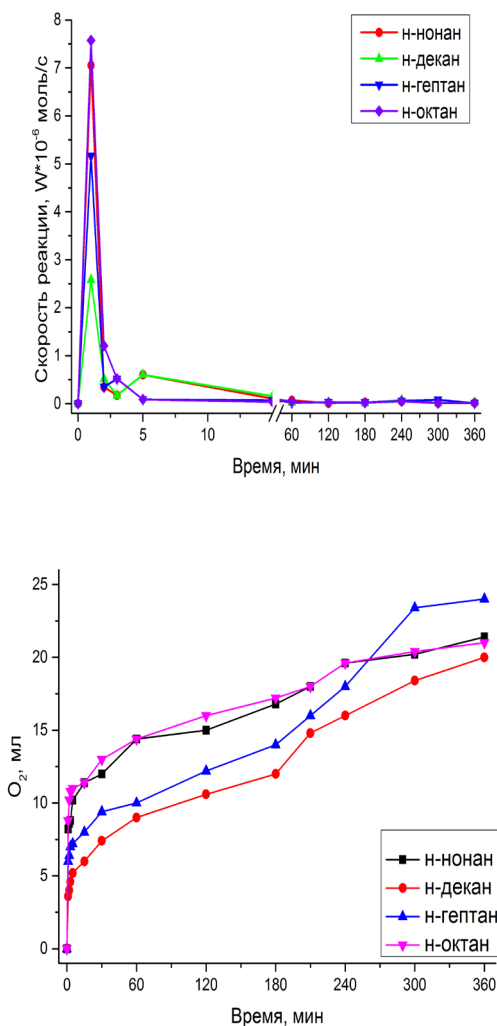
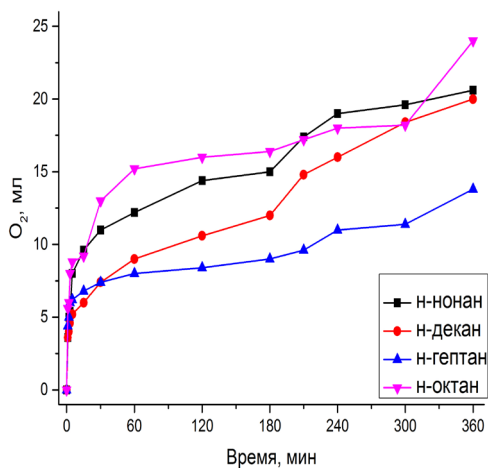
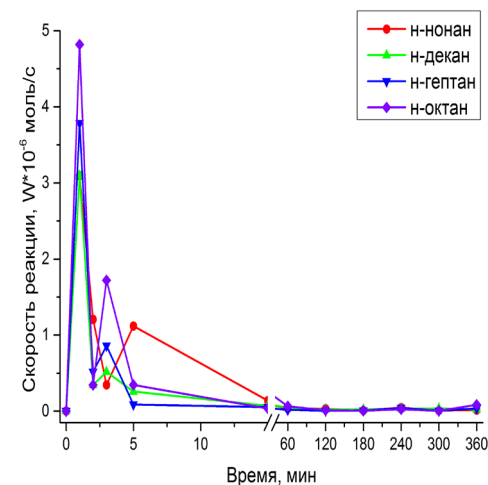


Рисунок 1 – а) Скорость выделения кислорода (а) и количество выделенного кислорода (б) при разложении пероксида водорода (б) на 5%Cr-Хит/SBA-15 катализаторе

Максимальное количество выделившегося кислорода в одинаковых условиях реакции ( $\text{H}_2\text{O}_2$  – 0,9 мл ( $0,31 \cdot 10^2$  моль/л),  $\text{CH}_3\text{CN}$  – 5 мл,  $m_{\text{кат}}$  – 0,03 г,  $T$  – 50 °С,  $P$  – 1 атм,  $t$  – 360 мин) на 5 %Cr–Хит/SBA – 15 и 5 %Fe–Хит/SBA–15 системах составляет 24,0 мл и 21,0 мл, соответственно (Рисунки 16, 26). В обоих случаях максимальное количество газа выделяется в первые 5 мин.



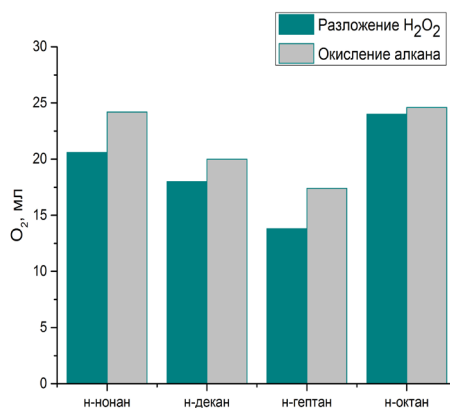
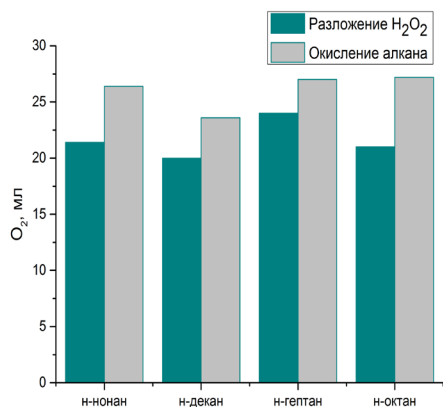
а)

б)

Рисунок 2 – Скорость выделения кислорода (а) и количество выделенного кислорода при разложении пероксида водорода (б) на 5%Fe-Хит/SBA-15 катализаторе

В ходе исследования влияния природы субстрата (н-гептан, н-октан, н-нонан, н-декан) на протекание процесса окисления пероксидом водорода было установлено, что с ростом молекулярного веса углеводорода, от гептана до октана конверсия снижается, а затем повышается при окислении н-нонана, и затем, в случае н-декана также несколько понижается, что, видимо, связано с неодинаковым доступом к активным центрам. В процессе окисления алканов выделяется большее количество кислорода, чем при разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Рисунок 3 а,б).





а)

б)

Рисунок 3 – Количество выделившегося кислорода при разложении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и окислении алкана: а – 5 %Cr-Хит/SBA-15; б – 5 %Fe-Хит/SBA-15

Согласно результатам хроматографического анализа, выявлено, что при окислении н-нонана, н-декана, н-октана и н-гептана наблюдается преимущественное образование кетонов (Таблицы 1, 2). Образование карбоновых кислот и других побочных соединений не наблюдалось (отсутствии RCOOH подтверждалось методом ИКС). Оптимальная эффективность достигается при использовании 5 %Cr-Хит/SBA-15 катализатора. В присутствии 5 %Cr-Хит/SBA-15 конверсия субстрата изменяется следующим образом: 17,8 % (н-нонан) > 11,4 % (н-декан) > 6,0 % (н-гептан) > 4,2 % (н-октан) (Таблица 1).

Аналогичная зависимость наблюдается в присутствии 5%Fe-Хит/SBA-15 катализатора: 11,0% (н-нонан) > 7,4 % (н-декан) > 4,2 % (н-гептан) > 1,6 % (н-октан) (Таблица 2).

Таблица 1  
Окисление алканов на 5%Cr-Хит/SBA-15

Субстрат	Продукты реакции		Конверсия, %	Селективность, %
	кетоны, %	спирты, %		
н-гептан	5,1	0,9	6,0	$S_{\text{кетон}} - 85,0$
н-октан	3,4	0,8	4,2	$S_{\text{кетон}} - 80,9$
н-нонан	11,8	6,0	17,8	$S_{\text{кетон}} - 66,3$
н-декан	7,0	4,4	11,4	$S_{\text{кетон}} - 61,4$

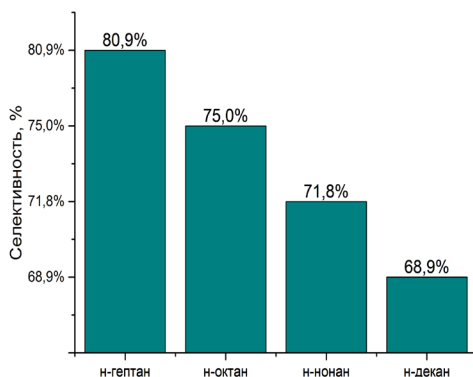
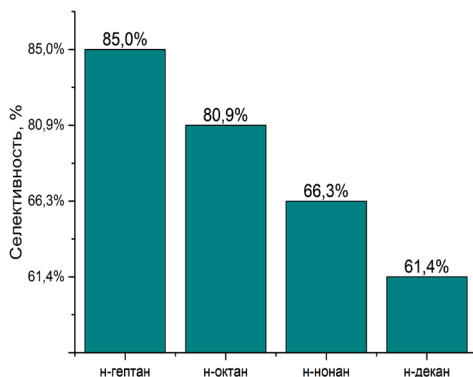
Условия опытов:  $m_{\text{кат}} = 0,03\text{г}$ ; субстрат – 0,3мл;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \cdot 10^2 \text{моль/л}$ ;  $\text{CH}_3\text{CN} - 5 \text{мл}$ ;  $T = 50^\circ\text{C}$ ;  $P = 1 \text{атм}$ , время реакции – 6ч.

Таблица 2  
Окисление алканов на 5%Fe-Хит/SBA-15

Субстрат	Продукты реакции		Конверсия, %	Селективность, %
	кетоны, %	спирты, %		
н-гептан	3,4	0,8	4,2	$S_{\text{кетон}} - 80,9$
н-октан	1,2	0,4	1,6	$S_{\text{кетон}} - 75,0$
н-нонан	7,9	3,1	11,0	$S_{\text{кетон}} - 71,8$
н-декан	5,1	2,3	7,4	$S_{\text{кетон}} - 68,9$

Условия опытов:  $m_{\text{кат}} = 0,03\text{г}$ ; субстрат – 0,3мл;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \cdot 10^2 \text{моль/л}$ ;  $\text{CH}_3\text{CN} - 5 \text{мл}$ ;  $T = 50^\circ\text{C}$ ;  $P = 1 \text{атм}$ , время реакции – 6ч.

Следует отметить, что с увеличением длины углеводородной цепи селективность по кетону снижается (Рисунок 4 а, б). Отмечается, что с увеличением молекулярного веса углеводорода от гептана до декана ( $\text{C}_7$ - $\text{C}_{10}$ ) селективность по кетону снижается с 85,0 % до 61,4 % на 5 %Cr-Хит/SBA-15 и с 80,9 % до 68,9 % на 5 %Fe-Хит/SBA-15.



а)

б)

Рисунок 4 – Изменение селективности в зависимости от природы субстрата: а – 5 %Cr-Хит/SBA-15;  
б – 5 %Fe-Хит/SBA-15

### Заключение

Разработаны хитозан-модифицированные катализаторы хрома и железа, закрепленные на мезопористый диоксид кремния марки SBA-15 с содержанием активной фазы 5 % для реакций разложения пероксида водорода и окисления значительно менее реакционноспособных n-алканов при 50 °С и атмосферном давлении. Оптимальным катализатором жидкофазного окисления предельных углеводородов линейного строения является 5 %Cr-Хит/SBA-15, в присутствии которого максимальная конверсия была достигнута при окислении n-нонана и составила 17,8 %.

Таким образом, применение хитозана в создании каталитических систем открывает перспективы для рассмотрения катализаторов, содержащих полисахариды, как потенциально эффективных для процесса низкотемпературного окисления алканов пероксидом водорода.

## REFERENCES

- Auyezkhanova A.S., Zhanuzak D.E., Jumekeyeva A.I., Korganbaeva Zh.K., Naizabayev A.A. (2023). Chitosan-stabilized catalysts for cyclohexane oxidation to ka-oil // — *News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology*. — 2023. — №457(4). — Pp. 44–53. — <https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.191>
- Abdi-Khanghah M., Adelizadeh M., Naserzadeh Z., Zhang Zh. (2018). n-Decane hydro-conversion over bi- and tri-metallic Al-HMS catalyst in a mini-reactor // — *Chinese Journal of Chemical Engineering*. — 2018. — 26(6). — Pp. 1330–1339. — <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.04.007>
- Dohendou M., Pakzad K., Nezafat Z., Nasrollahzadeh M., Dekamin M.G. (2021). Progresses in chitin, chitosan, starch, cellulose, pectin, alginate, gelatin and gum based (nano)catalysts for the Heck coupling reactions: A review // *International Journal of Biological Macromolecules*. — 2021. — 192. — Pp. 771–819. — <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.162>
- Dong J., Fernández-Fueyo E., Hollmann F., Paul C. E., Pesic M., Schmidt S., Wang Y., Younes S., Zhang W. (2018). Biocatalytic Oxidation Reactions: A Chemist's Perspective // *Angewandte Chemie*. — 2018. — 130(30). — Pp. 9380–9404. — <https://doi.org/10.1002/ange.201800343>
- Isazade A.F., Mammadova U.A., Asadov M.M., Zeynalov N.A., Tagiev D.B. (2022). Oxidation of n-octane in the presence of manganese-polymer catalyst and selection of the appropriate kinetic model // *Azerbaijan chemical journal*. — 2022. — 3. — Pp. 6–11. — <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-3-6-11>
- Leckie L., Mapolie S.F. (2019). Triazole complexes of ruthenium immobilized on mesoporous silica as recyclable catalysts for octane oxidation // *Catalysis Communications*. — 2019. — 131. — P. 105803. — <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105803>
- Crucianelli M., Bizzarri B.M., Saladino R. (2019). SBA-15 Anchored Metal Containing Catalysts in the Oxidative Desulfurization Process // *Catalysts*. — 2019. — 9(12). — P. 984. — <https://doi.org/10.3390/catal9120984>
- Mattiello S., Ghiglietti E., Zucchi A., Beverina L. (2023). Selectivity in micellar catalysed reactions: The role of interfacial dipole, compartmentalisation, and specific interactions with the surfactants // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. — 2023. — 64. — P. 101681. — <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2023.101681>
- Motia A., Syed M., Ayah R.H., Azizur R., Mohd A.B.A., Shakeeb A. (2021). A review on chitosan and chitosan-based bionanocomposites: Promising material for combatting global issues and its applications // *International Journal of Biological Macromolecules*. — 2021. — 185. — Pp. 832–848. — <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.023>
- Nasrollahzadeh M., Shafiei N., Nezafat Z., Bidgoli N.S.S., Soleimani F. (2020). Recent progresses in the application of cellulose, starch, alginate, gum, pectin, chitin and chitosan based (nano)catalysts in sustainable and selective oxidation reactions: A review // *Carbohydrate Polymers*. — 2020. — 41. — P. 116353. — DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116353
- Ouariach O., Kacimi M., Ziyad M. (2015). Surface reactivity and self-oscillating oxidation of butan-2-ol over palladium loaded AlPO<sub>4</sub> // *Applied Catalysis A: General*. — 2015. — 503. — Pp. 84–93. — <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.07.004>
- Shen H., Wang Y., Deng J., Zhang L., She Y. (2018). Catalyst-free and solvent-free oxidation of cycloalkanes (C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>) with molecular oxygen: Determination of autoxidation temperature and product distribution // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. — 2018. — 26. — Pp. 1064–1070. — <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.02.019>
- Talib M. Albayati, Abd Alkadir A. Jassam (2019). Synthesis and characterization of mesoporous materials as a carrier and release of prednisolone in drug delivery system // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. — 2019. — 53. — P. 101176. — <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101176>
- Torosyan G.H., Torosyan Ye.G. (2019). “Green chemistry” and phase transfer catalysis, Materials of the 9th international symposium, Fundamental and applied problems of science // — Moscow. — 2019. — Pp. 36–43
- Yang W., Wang W., Agathokleous E., Bai Y., Zhang Sh., Wang Ch., Feng Y., Liu J., Yang Y., Geng C., Shen L. (2024). Climatic factors and fertilization rates co-regulate anaerobic methane oxidation driven by multiple electron acceptors in Chinese paddy fields // *Journal of Cleaner Production*. — 2024. — 436. — P. 140600. — <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140600>
- Yang L., Sheng J.J. (2021). Roles of alkanes, alcohols, and aldehydes for crude oil oxidation during the air injection process // *Fuel*. — 2021. — 298. — P. 120834. — <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120834>
- Zharmagambetova A.K., Usmanova M.M., Auyezkhanova A.S., Akhmetova S.N., Talgatov E.T., Tumabayev N.Zh., Dyusenalin B.K. (2019). Synthesis and catalytic properties of composites with Pd-(2-Hydroxyethylcellulose) on bentonite // *News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan, Series Chemistry and Technology*. — 2019. — №5. — Pp. 22–29. — <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1491.49>
- Zharmagambetova A.K., Auyezkhanova A.S., Talgatov E.T., Akhmetova S.N., Tumabayev N.Z., Rafikova

K.S. (2020). Polysaccharide-Stabilized Nanocatalysts in Hydrogenation of Phenylacetylene // Theoretical and Experimental Chemistry. — 2020. — 56. — Pp. 39–45. — <https://doi.org/10.1007/s11237-020-09638-2>

NEWS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
ISSN 2224–5286  
Volume 2, Number 459 (2024), 46–61  
<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.221>  
UDK 615.322  
IRSTI 61.45.36

© M.D. Dauletova\*, A.K. Umbetova, Yu.A. Litvinenko, G.Sh. Burasheva,  
N.S. Yelibaeva, 2024

Kazakhstan, Almaty. Al-Farabi Kazakh National University.

E-mail: dmd\_09@inbox.ru

## DEVELOPMENT OF A METHOD FOR OBTAINING A BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOSITION BASED ON PLANTS OF THE *POLYGANACEAE* FAMILY

**Dauletova M.D.** — PhD student, Faculty of Chemistry and Chemical Technologies, Al-Farabi Kazakh National University. Al-Farabi 71, 050040 Almaty, Kazakhstan

E-mail: dmd\_09@inbox.ru, <https://orcid.org/0009-0004-0969-6056>;

**Umbetova A.K.** — PhD, Senior Lecturer, Faculty of Chemistry and Chemical Technologies, Al-Farabi Kazakh National University. Al-Farabi 71, 050040 Almaty, Kazakhstan

E-mail: alma\_0875@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9879-5398>;

**Burasheva G.Sh.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Faculty of Chemistry and Chemical Technologies, Al-Farabi Kazakh National University. Al-Farabi 71, 050040 Almaty, Kazakhstan

E-mail: gauharbur@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2935-3531>;

**Litvinenko Yu.A.** — Ph.D., Senior Lecturer, Faculty of Chemistry and Chemical Technologies, Al-Farabi Kazakh National University. Al-Farabi 71, 050040 Almaty, Kazakhstan

E-mail: yuliya\_litvinenk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5438-2911>;

**Yelibayeva N.S.** — PhD, Associate Professor, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University. Al-Farabi 71, 050040 Almaty, Kazakhstan

E-mail: nazym\_yelibaeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6851-3617>.

**Abstract.** In this article, the following objects are selected — the aboveground part (leaves, stems) of the curly (*Atraphaxis virgata*) and roots from the rhizome, leaves of sorrel (*Rumex*) of the *Polygonaceae* family. The phytochemical composition of plants of the genus *Atraphaxis* was previously studied (Umbetova, 2018). This paper presents studies on the extraction of biologically active substances from the aboveground mass of plants of the genus *Atraphaxis* by maceration and ultrasonic extraction. The maceration method selected the optimal conditions for obtaining a plant complex by varying the natural extract, its ratio to the raw material. The optimal conditions for obtaining extracts from curly hair (*Atraphaxis*) by maceration were determined: the optimal degree of grinding is 1 mm; the extractant is 70 % ethyl alcohol, the ratio of extractant and raw materials is 1:8, the time of double extraction is 24 hours, the temperature is 24–25. As a result of the application of the ultrasonic extraction method, the yield of extractive substances produced using ultrasound increases to 37.34 % under the following conditions: 70 % ethyl alcohol in the ratio of raw material-extractant (1:8) for 120 minutes at a temperature of 30–35 °C and an ultrasound frequency of 35 kHz. The extraction of the components was compared with maceration by yield. As a result of optimization, the yield of components from the studied raw materials was increased by 1.5–2 times at radiated ultrasound power from 20 to 35 kHz and the

extraction time was significantly reduced from 24 h to 120 min. For a plant of the sorrel genus (*Rumex*), a method for obtaining a biologically active complex by maceration was developed for the first time, a phytochemical analysis of the obtained phytopreparations was carried out and the biological activity was studied. According to the quantitative content of BAS, the sum of anthraquinones dominates in phytopreparations LR-2 and LR-1, the sum of amino acids, phenols and phenolic acids – in phytopreparations LR-1 and LP-4, flavonoids – in phytopreparations LM-3 and LR-2, polysaccharides - in phytopreparation LM-3, tannins - in phytopreparation LR-1, catechins – in the phytopreparation LP-4 and LM-3. Water-alcohol extracts of roots with rhizomes, leaves and fruits of *Rumex pulcher* L., roots with rhizomes and leaves of *Rumex thyrsiflorus* Fingerh. and fruits of *Rumex dentatus* L. have antioxidant, bactericidal, insecticidal activity.

**Keywords:** *Polygonaceae*, *Atraphaxis*, *Rumex*, substance, ultrasonic extraction, phytochemical analysis, maceration, biologically active substance

© М.Д. Даулетова\*, А.К. Умбетова, Ю.А. Литвиненко, Г.Ш. Бурашева,  
Н.С. Елибаева, 2024

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

E-mail: dmd\_09@inbox.ru

## **POLYGANACEAE ТҰҚЫМДАС ӨСІМДІК ТҮРІНЕН БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ КЕШЕНДІ АЛУ ЖОЛДАРЫН ҰСЫНУ**

**Даулетова М.Д.** — Phd студенті, Химия және химиялық технология факультеті, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы, Қазақстан

E-mail: dmd\_09@inbox.ru, <https://orcid.org/0009-0004-0969-6056>;

**Умбетова А.К.** — х.ғ.к., аға оқытушы, Химия және химиялық технология факультеті, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы, Қазақстан

E-mail: alma\_0875@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9879-5398>;

**Бурашева Г.Ш.** — х.ғ.д., профессор, Химия және химиялық технология факультеті, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы, Қазақстан

E-mail: gauharbur@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2935-3531>;

**Литвиненко Ю.А.** — х.ғ.к., аға оқытушы, Химия және химиялық технология факультеті, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы, Қазақстан

E-mail: yuliya\_litvinenk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5438-2911>;

**Елибаева Н.С.** — PhD, доцент орынбасары, Химия және химиялық технология факультеті, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы, Қазақстан

E-mail: nazym\_yelibaeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6851-3617>.

**Аннотация.** Қарастырылып отырған мақалада келесі нысандар таңдалады — *Polygonaceae* тұқымдасына жататын *Atraphaxis virgata* өсімдігінің жер үсті бөлігі (жапырақтары, сабақтары) және *Rumex* қымыздық өсімдік түрінің тамырлары, тамырсабақтары мен жапырақтары. *Atraphaxis* өсімдік түрінің бұдан бұрын фитохимиялық құрамы зерттелген (Umbetova, 2018). Бұл жұмыста мацерация және ультрадыбыстық экстракция әдісімен *Atraphaxis* тұқымдас өсімдіктердің жер үсті массасынан биологиялық белсенді заттарды алу бойынша зерттеулер келтірілген. Мацерация әдісімен табиғи сығындының өзгеруі, оның шикізатпен қатынасы арқылы өсімдік кешенін алудың оңтайлы шарттары таңдалады. Мацерация әдісімен (*Atraphaxis*) сығындыларын алудың оңтайлы шарттары анықталды: ұнтақтаудың оңтайлы дәрежесі – 1 мм; экстрагент 70 % этил спирті, экстрагент пен шикізаттың

арақатынасы 1:8, екі рет алу уақыты 24 сағат, температура 24–25. Ультрадыбыстық экстракция әдісін қолдану нәтижесінде экстрактивті заттардың шығымы 37.34 %-ға келесідей жағдайларда ұлғаяды: 70 % этил спирті экстрагент ретінде қолданып, шикізат-экстрагент қатынасы (1:8), температура 30–35 °С және ультрадыбыстық жиілік 35 кГц, уақыт 120. Экстракция компоненттерінің шығымын мацерация әдісімен салыстырды. Оптимизация нәтижесінде зерттеліп отырған өсімдік шикізатының алынатын компоненттердің шығымы қарапайым экстракциямен салыстырғанда 1,5–2 есеге ультрадыбыстық сәулелену қуаты 20 до 35 кГц аралығында экстракция уақыты 24 сағаттан 120 минутқа дейін айтарлықтай қысқарды. Қымыздық (*Rumex*) тұқымдас өсімдік үшін алғаш рет биологиялық белсенді кешенді мацерация әдісімен алу әдісі жасалды, алынған фитохимиялық препараттарға фитохимиялық талдау жүргізілді және биологиялық белсенділік зерттелді. Биологиялық белсенді кешеннің сандық құрамы бойынша антрахинондардың қосындысы LR-2 және LR-1 фитопрепараттарында, аминқышқылдарының, фенолдардың және фенол қышқылдарының қосындысы LR – 1 және LP-4 фитопрепараттарында, флавоноидтар-LM – 3 және LR-2 фитопрепараттарында, полисахаридтер-LM - 3 фитопрепаратында, таниндер-LR фитопрепаратында басым болады-1, катехиндер-LP-4 және LM-3 фитопрепаратында кездесті. *Rumex pulcher* L. тамырсабақтары, жапырақтары мен жемістері, тамырсабақтары бар тамырлар мен *Rumex thursiflorus* Fingerh жапырақтары бар сулы спирт сығындылары және жемістер *Rumex dentatus* L. антиоксидантты, бактерицидтік, инсектицидтік белсенділікке ие.

**Түйін сөздер:** Polyganaceae, Atraphaxis, *Rumex*, кешен, ультрадыбыстық экстракция, фитохимиялық анализ, мацерация, биологиялық белсенді зат

© М.Д. Даулетова\*, А.К. Умбетова, Ю.А. Литвиненко, Г.Ш. Бурашева,  
Н.С. Елибаева, 2024

НАО «Казакский национальный университет имени аль-Фараби», Казакстан,  
Алматы.

E-mail: dmd\_09@inbox.ru

## РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИЙ АКТИВНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА POLYGANACEAE

**Даулетова М.Д.** — Phd студент, факультет химии и химической технологий, КазНУ имени аль-Фараби, Алматы, Казакстан

E-mail: dmd\_09@inbox.ru, <https://orcid.org/0009-0004-0969-6056>;

**Умбетова А.К.** — к.х.н., старший преподаватель, факультет химии и химической технологий, КазНУ имени аль-Фараби, Алматы, Казакстан

E-mail: alma\_0875@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9879-5398>;

**Литвиненко Ю.А.** — к.х.н., старший преподаватель, факультет химии и химической технологий, КазНУ имени аль-Фараби, Алматы, Казакстан

E-mail: yuliya\_litvinenk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5438-2911>;

**Бурашева Г.Ш.** — д.х.н., профессор, факультет химии и химической технологий, КазНУ имени аль-Фараби, Алматы, Казакстан

E-mail: gauharbur@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2935-3531>;

**Елибаева Н.С.** — PhD, и.о доцента, факультет химии и химической технологий, КазНУ имени аль-Фараби, Алматы, Казакстан

E-mail: nazym\_yelibaeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6851-3617>.



**Аннотация.** В рассматриваемой статье выбраны следующие объекты — надземная часть (листья, стебли) курчавки (*Atraphaxis virgata*) и корни с корневища, листья щавеля (*Rumex*) семейства Polyganaceae. Для растений рода *Atraphaxis* ранее был изучен фитохимический состав (Umbetova, 2018). В данной работе приведены исследования по экстрагированию биологически активных веществ из надземной массы растений рода *Atraphaxis* методом мацерации и ультразвуковой экстракции. Методом мацерации подобраны оптимальные условия получения растительного комплекса варьированием природного экстракта, его соотношением с сырьем. Оптимальными условиями для получения экстрактов из курчавки (*Atraphaxis*) методом мацерации были определены: оптимальная степень измельчения — 1 мм; экстрагент 70 % этиловый спирт, соотношение экстрагент и сырья 1:8, время двухкратной экстракции 24 часа, температура 24–25. В результате применения метода ультразвуковой экстракции выход экстрактивных веществ, произведенный с применением ультразвука, увеличивается до 37.34 % при следующих условиях: 70 %-ный этиловый спирт в соотношении сырье-экстрагент (1:8) в течение 120 мин при температуре 30–35 °С и частоте ультразвука 35 кГц. Экстракцию компонентов сравнивали с мацерацией по выходу. В результате оптимизации увеличен выход компонентов из исследуемого сырья в 1,5–2 раза при излучаемой мощности<sup>7</sup> ультразвука от 20 до 35 кГц и значительно сокращено время экстракции от 24 ч до 120 мин. Для растения рода щавель (*Rumex*) впервые разработан способ получения биологически активного комплекса методом мацерации, проведен фитохимический анализ полученных фитопрепаратов и изучена биологическая активность. По количественному содержанию БАВ сумма антрахинонов доминирует в фитопрепаратах LR-2 и LR-1, сумма аминокислот, фенолов и фенолокислот — в фитопрепаратах LR-1 и LP-4, флавоноидов — в фитопрепаратах LM-3 и LR-2, полисахаридов — в фитопрепарате LM-3, дубильных веществ — в фитопрепарате LR-1, катехинов — в фитопрепарате LP-4 и LM-3. Водно-спиртовые экстракты корней с корневищами, листьев и плодов *Rumex pulcher* L., корней с корневищами и листьев *Rumex thyrsoiflorus* Fingerh. и плодов *Rumex dentatus* L. обладают антиоксидантной, бактерицидной, инсектицидной активностью.

**Ключевые слова:** Polyganaceae, *Atraphaxis*, *Rumex*, субстанция, ультразвуковая экстракция, фитохимический анализ, мацерация, биологически активное вещество

### **Введение**

Практика использования растительного сырья в последние годы расширяется в связи с их дешевизной, комплексным действием на живой организм, малой токсичностью и возможностью длительного применения без побочных эффектов. Одним из наиболее важных продуктивных путей получения новых биологически активных веществ или биологически активных комплексов является выделение соединений из растений.

Территория Казахстана характеризуется разнообразием ландшафтов, что в сочетании с климатическими условиями обуславливает биоразнообразие и богатый видовой состав растительной флоры (Vasiliev, 2006; Grudzinskaya, 2014). Особенно ценными являются эндемические зоны в горных местностях, отличающиеся уникальными природными комплексами и оригинальными по флористической композиции сообществами. На данный момент насчитывается более 13 тысяч видов

растений, из которых 1525 вошли в «Аннотированный список видов лекарственных растений Казахстана» (Теубаева, 2020). Однако потенциальными для медицинского использования могут стать растения, которые имеют промышленные запасы, являются возобновляемыми, экологически безопасными и их заготовка экономически рентабельна. Данным требованиям отвечает растения семейства Polygonaceae, род *Atraphaxis* и *Rumex*. Поиск новых подходов к рациональному выделению фармацевтической субстанции из растений получаемых на ее основе потенциальных фитопрепаратов в лекарственной форме является актуальной и важной задачей.

Современная концепция разработки биологически активных комплексов (композиции) заключается в проведении следующих мероприятий: обоснование выбора объекта исследований, изучение сырьевой базы, фитохимического состава, отработки технологической схемы получения биологически активного комплекса и фармакологической активности.

Целью исследования является разработка способа получения биологически активного комплекса на основе растений семейства Polygonaceae.

#### Материалы и методы

Объектом исследований являлись дикорастущие растения флоры Казахстана, принадлежащие к семейству Polygonaceae: *Atraphaxis*, заготовленные в фазе плодоношения в Алматинской области и *Rumex* – в фазе плодоношения в Восточном Казахстане. Идентификация видов растений проводилась сравнением их с коллекционным материалом Гербария Института ботаники и фитоинтродукции МОН РК и по определителям (Magomedova, 2016; Kostikov, 2015).

Оптимальная технология выделения субстанции из надземной части растений рода *Atraphaxis* и корневища растений рода *Rumex* была разработана с учетом требований ГФ РК:

- Подбор оптимального экстрагента;
- Подбор оптимального соотношения сырья: экстрагент;
- Подбор оптимального времени и температуры экстракции;
- Подбор оптимального числа экстракции.

Для получения субстанции из исследуемых растений рода *Atraphaxis* растительное сырье подвергалось обработке и удалению механических примесей; сушке в тени, при комнатной температуре; измельчению до мучного состояния (1 мм).

Высушенное и измельченное растительное сырье заливали экстрагентом 70 % водный спирт в соотношении 1:8 в течение 24 часа при комнатной температуре для метода мацерации. Полученные водно-спиртовые извлечения фильтровались и концентрировались в вакууме водоструйного насоса до полного удаления спирта. Заморозка экстракта производится при температуре -20 С, сушка осуществляется в течение 10 часов под давлением 2,3 ПА и при температуре -55 С на лиофильной сушке.

Ультразвуковая экстракция для растения рода *Atraphaxis*: высушенное и измельченное растительное сырье (200 г) обрабатывали экстрагентом при варьировании различных параметров экстракции. Полученные вытяжки концентрировали на роторном испарителе до сухого остатка и определяли выход экстрактивных веществ. Экстракцию проводили в двух разных экстракционных ваннах «Ultrasonik» с мощ-

ностью 20 кГц и «ПСБ-Галб» с мощностью 35 кГц.

Технология получения фитопрепарата для растения рода *Rumex*: сухое растительное сырье *Rumex* было подвергнуто: обработке и удалению механических примесей; сушке в тени, при комнатной температуре; измельчению до мучного состояния. Сырье обрабатывали экстрагентом (70 % водно-спиртовой раствор) при варьировании различных параметров экстракции. Экстракцию проводили в экстракционной ванне «Сапфир» с мощностью 35 кГц. Полученные вытяжки концентрировали на роторном испарителе до густой консистенции, сушили в лиофильной сушке при температуре -40,2 С. Применялись методы анализа биологически активных веществ по Фармакопее 1-издания РК.

Компонентный состав фитопрепаратов из растений *Rumex* изучался методом восходящей хроматографии на бумаге с использованием систем растворителей: бутанол – уксусная кислота-вода (40:12,5:29), толуол – этиловый спирт (9:1), толуол. Методом двумерной бумажной хроматографии в каждом фитопрепарате обнаружено до 20 веществ. Идентификация компонентов всех групп соединений осуществлялась методом одномерной хроматографии на бумаге и в тонком слое сорбента с использованием специфических проявителей и сравнением с метчиками-стандартами углевод, аминокислот, фенолов, флавоноидов, фенолокислот и антрахинонов.

Скрининг на биологическую активность: антиоксидантная, антибактериальная, фунгицидная, инсектицидная и фитотоксическая активности изучены в лаборатории биологической активности International Center for Chemical Sciences H.E.J. Research Institute of Chemistry и Dr. Panjwani Center for Molecular Medicine and Drug Research University of Karachi, Pakistan.

#### Результаты и обсуждение

Проведено сравнительное исследование извлечения биологически активного комплекса из растительного сырья *Atraphaxis* методом мацерации и ультразвукового воздействия, с учетом различных факторов экстракции оптимальный объем растворителя при постоянстве массы, времени и двукратной экстракции изменяли объем растворителя от 2- до 8-кратного его избытка. Из полученных экспериментальных данных следует, что оптимальным соотношением сырья и растворителя с максимальным выходом субстанции является 1:8.

Время экстракции отработано при постоянстве всех других параметров (масса, объем, число экстракций), которое варьировалось от 24 до 96 часов. Учитывая полученные данные, использовали 24-часовое время экстракции.

Оптимальная температура – комнатная, поскольку при ее увеличении наблюдается тенденция гидролиза действующих веществ, что является нежелательным процессом при их извлечении. Процесс экстрагирования проведен дважды, так как именно 2-кратность, как показал эксперимент, способствует максимальному извлечению комплекса биологически активных веществ. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты сравнительного исследования процесса экстрагирования методом мацерации и ультразвуковой экстракции для растения рода *Atraphaxis*

Растительное сырье	Кратность экстракции	Условия экстракции: Мацерация				Условия экстракции: Ультразвуковая экстракция			
		Экстрагент	Соотношение: сырье: экстрагент	Время экстракции	Выход, %	Экстрагент	Соотношение: сырье: экстрагент	Время экстракции	Выход, %
<i>A. virgata</i>	1	70 % водно-спиртовый р-р	1:8	24 ч	1,79	70 % водно-спиртовый р-р	1:8	2 ч	4,98
	2				1,85				5,22
<i>A. pyrifolia</i>	1				3,78				6,96
	2				3,85				7,07

Ультразвуковое воздействие. Экстракцию проводили при частоте ультразвукового колебания 35 кГц. Продолжительность воздействия ультразвуком зависит от величины частиц экстрагируемого сырья, например, частицы размером 0,5 мм рекомендуется обрабатывать не более 15–30 мин; 1 мм – не более 60–120 мин; 2 мм – не более 120–180 мин. Обычно не рекомендуется проводить слишком длительную ультразвуковую обработку сырья, так как может повыситься мутность экстракта из-за сопутствующего процесса диспергирования. Исходя из вышесказанного, для экстракции использовали высушенное растительное сырье, измельченное до размера частиц 1 мм. Для подбора оптимальных условий экстрагирования в качестве экстрагента использовали 70 %-ный этиловый спирт при постоянстве времени экстракции и частоте ультразвука. Температуру варьировали от 25 до 40 °С, при этом наблюдали незначительное изменение выхода экстрактивных веществ. Для интенсификации процесса экстракции ультразвуковую обработку проводили при перемешивании.

Из приведенных данных таблицы можно прийти к выводу, что выход субстанции из растительного сырья значительно больше после ультразвуковой экстракции.

Метод ультразвуковой экстракции многими авторами рассматривается как способ интенсификации в технологии получения экстрактов. Спектр волн, участвующих в ультразвуке, называется ультразвуковыми волнами, а частоты этих волн выше звукового диапазона (> 20 кГц) и ниже микроволновых частот (до 10 МГц). Организовать процесс можно прямым воздействием ультразвука на образец

с помощью зонда или косвенно в УЗ ванне через стенки сосуда с образцом. В последнем случае эффективность экстракции ниже, так как частота звуковых волн постоянна и недостаточно высока (20 или 40 кГц) (Fatkulkin, 2012).

Исследование растительного материала сканирующей электронной микроскопией показало, что изначально клетки сырья гладкие и непористые. Экстракция растворителем истощает их и приводит к появлению разрывов и складок. Между тем УЗ-экстракция ведет к изменению формы и полному повреждению клеточных стенок. Показано, что полнота извлечения паклитаксела возрастает с увеличением мощности ультразвука в диапазоне от 80 до 380 В, и выход после однократной УЗ-экстракции в течение 10 мин при 380 В сопоставим с обычной четырехкратной экстракцией в растворителе (Belokurov, 2019).

При проведении анализа влияния ультразвука на извлечение флавоноидов из зеленой массы гречихи было установлено, что их более высокий выход достигается в 100 раз быстрее по сравнению с традиционной экстракцией (Vilkhu, 2008), а процесс экстракции семян томатов за счет интенсификации процесса УЗ сокращается с 48 минут до 8-10 (Zhang, 2001). Аналогичен пример более полного выхода экстрактивных веществ из семян пажитника за 60 мин воздействия ультразвуком, сравнимые с 5-ти часовой динамической мацерацией. Однако авторами отмечено, что обработка ультразвуком экстракта более 1 часа приводит к деструкции БАВ и его инактивации (Араева, 2016). В обзорной статье (Амеер, 2017) сообщается об увеличении выхода субстанции при применении ультразвука по сравнению с обычной экстракцией от 20 % до 53 % и что ультразвуковое воздействие практически не влияет на химическую структуру экстрагируемых веществ.

При разработке оптимальных условий ультразвуковой экстракции важными остаются все вышеназванные факторы (природа растворителя, температура, время и другие), так как процесс мацерации подчиняется законам диффузии и зависит от этих технологических параметров. В настоящей работе проведена оптимизация и совершенствование технологии получения субстанции из надземной части растений вида *Atraphaxis* методом УЗ экстракции.

Для первого этапа эксперимента проводили УЗ-экстракцию растений 30 %, 50 % и 70 % этиловым спиртом в качестве экстрагента при температуре 30 С в течение 40 минут в трех параллельных опытах. Далее отфильтрованный экстракт концентрировали до густой консистенции на роторном испарителе при температуре 40–45 С. На выходе получили кристаллический порошок коричневого цвета, Выход субстанции из надземной части двух видах *Atraphaxis*: *A. virgata*, *A. pyrifolia* 1,5–2,5 раз больше метода простой экстракции. Данные выбора экстрагента приведены на рисунке 1.

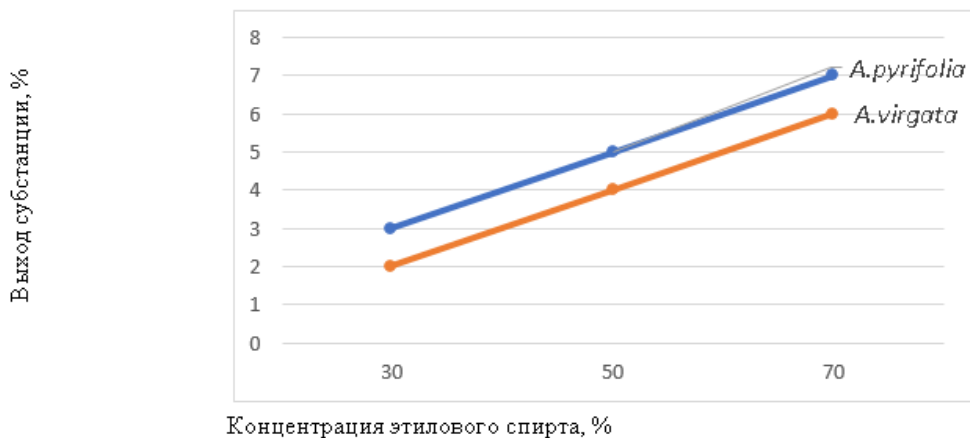


Рисунок 1. Зависимость показателя выхода субстанции (%) от концентрации этилового спирта (%)

Согласно полученным данным, использование этилового спирта различных концентраций в качестве экстрагента позволяет получить хороший выход субстанции. Максимальный выход количества субстанции из надземной части растений, выделен с применением 70 % этилового спирта, который, следовательно, будет наилучшим экстрагентом для исследуемого лекарственного сырья в условиях УЗ-экстракции.

Вторым этапом определяли оптимальное соотношение сырья и экстрагента для повышения выхода экстрагируемых веществ. Как видно из рисунка 2, результат по выходу субстанции из растений вида *Atraphaxis* растет с увеличением их соотношения, для более экономного расходования растворителя оптимальным будет соотношение 1:8.

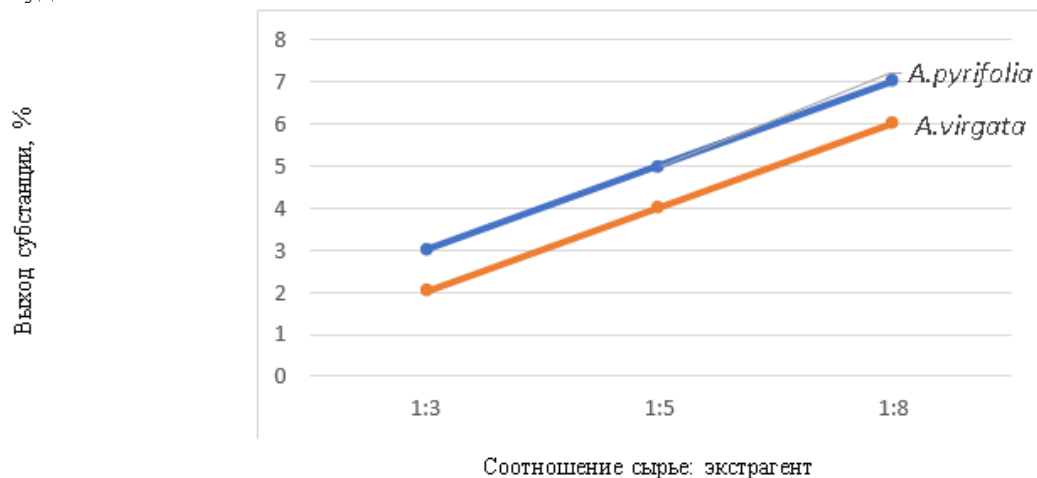


Рисунок 2. Зависимость показателя выхода субстанции (%) от соотношения сырья: экстрагент

В дальнейшем проводилась валидация приемлемого времени ультразвуковой

экстракции. Изменяли продолжительность процесса (30, 45, 60, 120 мин) при неизменной температуре, равной 30 °С, и соотношения сырья и экстрагента как 1:8.

Выход субстанции, полученных из надземной части с продолжительностью времени экстракции до 45 мин возрастает и остается неизменным до 60 мин (рисунок 3). Это подтверждает высокую эффективность технологии получения субстанции УЗ-экстракцией за короткий период времени.

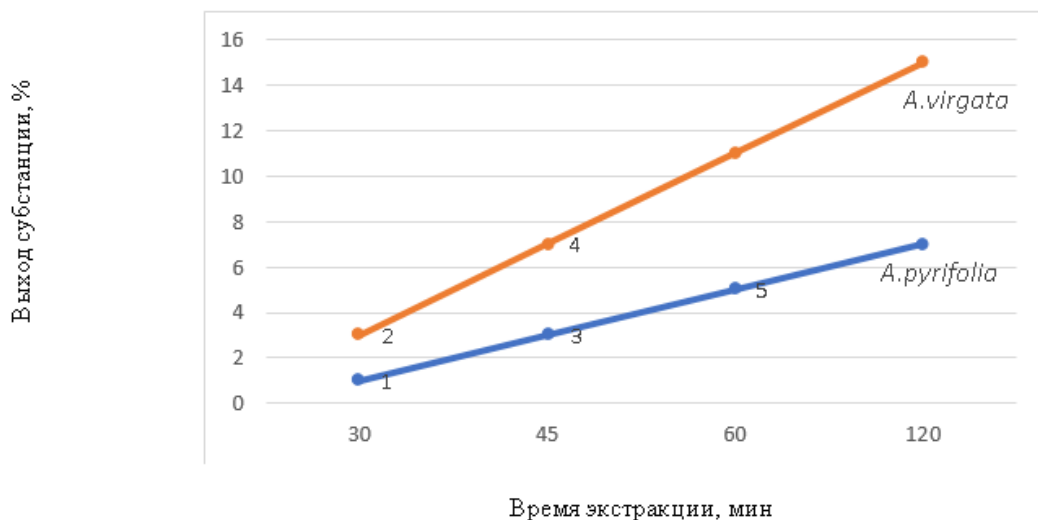


Рисунок 3. Зависимость содержания показателя выхода субстанции (%) от времени экстракции (мин)

При определении оптимальных условий экстракции также учитывали полноту извлечения экстрактивных веществ в зависимости от кратности экстракции. Экстрагирование проводили в две ступени при соотношении сырья и экстрагента 1:8 в течение 120 минут при 30 °С. К отфильтрованному сырью после первой экстракции добавляли свежую порцию водного спирта (70 %) и повторно проводили обработку ультразвуком при тех же условиях. Отфильтрованные водно-спиртовые экстракты объединяли и концентрировали при температуре 40–45 °С в вакууме досуха. Согласно экспериментальным данным (таблица 1), следует, что кратность экстракции не оказывает существенного влияния на повышение выхода субстанции из надземной части растений вида *Atraphaxis*. Проведение процесса в одну ступень по описанной технологии позволяет извлечь комплекс БАВ в полном количестве.

Из корней изученных видов *щавелей* (*Rumex*) было получено и наработано 10 фитопрепаратов, но активность была изучена 4 фитопрепаратов. Все полученные фитопрепараты, условно названные LM-3, LR-2, LP-4 и LR-1, представляют собой порошки буровато-коричневого цвета, хорошо растворимые в 30 % этиловом спирте, этиловом спирте, 50 % водном ацетоне, малорастворимы в 10 % спирте и практически нерастворимы в воде.

Впервые для фитопрепаратов растений рода *Rumex* проведен химический анализ.

В состав фитопрепаратов входят фенолы, антрахиноны, флавоноиды и их гликозиды, феноло- и аминокислоты, дубильные вещества конденсированного ряда.

Качественными реакциями с использованием специфических проявителей также обнаружены катехины, полисахариды и алкалоиды. Компонентный состав фитопрепаратов изучался методом восходящей хроматографии на бумаге с использованием систем растворителей: бутанол - уксусная кислота-вода (40:12,5:29), толуол – этиловый спирт (9:1), толуол. Методом двумерной бумажной хроматографии в каждом фитопрепарате обнаружено до 20 веществ. Идентификация компонентов всех групп соединений осуществлялась методом одномерной хроматографии на бумаге и в тонком слое сорбента с использованием специфических проявителей и сравнением с метчиками-стандартами углеводов, аминокислот, фенолов, флавоноидов, фенолоксилов и антрахинонов (таблица 2).

Таблица 2. Данные количественного анализа групп БАВ 4-х фитопрепаратов из корней шавелей, %

Группа БАВ	LM-3	LR-2	LP-4	LR-1
Флавоноиды	9,91	6,95	4,79	3,87
Сумма фенолов и фенолоксилов	9,57	9,68	11,56	12,54
Антрахиноны	0,83	1,77	1,13	1,74
Дубильные вещества	10,42	13,39	13,36	38-40
Аминокислоты	3,47	4,41	4,62	4,96
Полисахариды	3,14	-	-	0,78
Катехины	0,70	0,63	0,84	0,57
Алкалоиды	0,029	0,04	0,02	0,02

Таким образом, по количественному содержанию БАВ сумма антрахинонов доминирует в фитопрепаратах LR-2 и LR-1, сумма аминокислот, фенолов и фенолоксилов – в фитопрепаратах LR-1 и LP-4, флавоноидов – в фитопрепаратах LM-3 и LR-2, полисахаридов – в фитопрепарате LM-3, дубильных веществ – в фитопрепарате LR-1, катехинов – в фитопрепарате LP-4 и LM-3. В таблице 3 приведены данные по идентификации компонентного состава 4-х фитопрепаратов.

Таблица 3. Идентификация компонентного состава 4-х фитопрепаратов

Группа БАВ	LM-3	LR-2	LP-4	LR-1
1	2	3	4	5
Углеводы				
Сахароза	+	+	+	+
Глюкоза	+	+	+	+
Рамноза	+	-	+	-
Галактоза	+	+	+	+
Фруктоза	-	+	-	+
Фенолоксиловы				
Галловая	+	+	+	+
Сиреневая	+	-	-	-
Кофейная	+	+	-	+
П-оксибензойная	-	-	+	+



Антрахиноны				
Эмодин	+	+	+	+
Хризофанол	+	+	+	+
Фисцион	+	+	+	+
Флавоноиды				
1	2	3	4	5
Кверцетин	+	+	+	+
Мирицетин	+	+	+	+
Рутин	+	+	+	+
Фенолы				
Пирогаллол	+	+	+	+
Пирокатехин	+	+	+	-
Флороглюцин	+	+	+	+
Резорцин	-	-	+	-
Гидрохинон	-	-	-	+
Аминокислоты				
Пролин	-	+	+	+
Гистидин	-	-	+	-
Аргинин	+	+	-	-
Валин		-	-	-
Тирозин	+	-	-	+
Цистеин	-	-	-	-
Оксипролин	-	-	-	-
Лейцин	-	-	+	-

Фенилаланин	-	+	-	+
Треонин	-	-	+	-
Серин	+	-	-	+
Метионин	-	+	-	+
Глицин	+	-	-	-
Глутаминовая кислота	-	+	+	-
Орнитин	-	-	+-	-
Аспарагиновая кислота	+	-	-	-
Триптофан	-	+	-	+
Изолейцин	-	-	+	-
Лизин	+	-	-	-
Аланин	-	+	+	+

Как видно из таблицы 3, во всех 4 фитопрепаратах идентифицировано 4 углевода, в фитопрепаратах LR-2 и LP-4 – 2 фенолоксиклоты, в фитопрепаратах LM-3, LR-1 – 3 фенолоксиклоты; в фитопрепарате LR-1 идентифицировано 4 фенола, в остальных – 3; во всех 4 фитопрепаратах идентифицировано 3 антрахинона, 3 фла-

воноида; в фитопрепарате LM-3 – 6 аминокислот, в фитопрепаратах LR-2 и LR-1 – 7 аминокислот, в фитопрепарате LP-4 – 8 аминокислот.

По литературным данным известно, что за антибактериальную активность отвечают производные антрахинона; за антиоксидантную активность – гидроксильные группы фенольного типа, особенно полифенолы типа флавоноидов, чем больше гидроксигрупп в молекуле полифенола, тем более выражена антиоксидантная активность; за фунгицидную, инсектицидную и фитотоксическую активности – полифенольные соединения, в частности флавоноиды, катехины.

Метанольный экстракт корней *Rumex steudelii* проявляет фунгицидную активность (Gebrie, 2005).

Водно-спиртовые экстракты корней с корневищами, листьев и плодов *Rumex pulcher* L., корней с корневищами и листьев *Rumex thyrsiflorus* Fingerh. и плодов *Rumex dentatus* L. обладают бактерицидной активностью в отношении золотистого стафилококка *Staphylococcus aureus*,  $\beta$ -гемолитического стрептококка *Streptococcus pyogenes*, синегнойной палочки *Pseudomonas aeruginosa* (Кхалед, 2001).

Экстракты корней с корневищами и листьями *Rumex thyrsiflorus* Fingerh. также угнетают рост возбудителя дизентерии. Все три исследованных вида щавелей проявляют фунгицидную активность в отношении дрожжеподобных грибов *Candida albicans*.

Для скрининга антиоксидантной активности методом тестирования по методике [281] отобраны фитопрепараты, условно названные LR-1, LR-2, LM-3 и LP-4, полученные из корневищ и корней щавеля пирамидального, русского, Маршалловского и памирского. В качестве сравнения использованы стандартные антиоксиданты – пропилгаллат и м-пропилгаллат.

Антиоксидантная активность фитопрепаратов: LR-1 – 95 %, LR-2 – 93,5 %, LM-3 – 99,01 % и LP-4 – 96,9 % превышает активность стандартных образцов. Данные фитопрепараты могут быть рекомендованы к использованию, а корни щавелей пирамидального, русского, Маршалловского и памирского могут служить сырьем для их получения, что расширит ассортимент природных антиоксидантов.

Антибактериальная активность изучена на 6 различных клинически выделенных грамположительных и грамотрицательных бактериях (*Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Shigella flexenari*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhi*) методом «Рассева в глубине среды». В качестве стандартного образца использован *imipenem* (концентрация 10 мг/мл) (Finegold, 1982). Из таблицы 4 видно, что фитопрепарат LR-2 обладает незначительной ингибирующей активностью на *Bacillus subtilis* и хорошей – на *Staphylococcus aureus*, фитопрепарат LM-3 обладает хорошей ингибирующей активностью на *Bacillus subtilis* и *Staphylococcus aureus*.

Таблица 4. Антибактериальная активность фитопрепаратов из корней *Rumex*

Название бактерий	Зона ингибирования (мм) при концентрации образца 3 мг/мл ДМСО			
	Препараты (Тесты in-vitro)			Стандарт (Имипенум)
	LR-2	LM-3	LP-4	
<i>Escherichia coli</i>	-	-	-	35
<i>Bacillus subtilis</i>	9	15	-	35
<i>Shigella flexenari</i>	-	-	-	40
<i>Staphylococcus aureus</i>	16	17	-	50
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	-	-	-	20
<i>Salmonella typhi</i>	-	-	-	31

Фунгицидная активность испытана на штаммах грибов методом «рассева на поверхности плотной среды» (Paxton, 1991). Использовано 5 различных грибов - патогенов (*Candida albicans*, *Aspergillus flavus*, *Microsporium canis*, *Fusarium solani*, *Candida glabrata*). В качестве стандартных образцов использованы миконазол и амфотерицин В, концентрация препаратов – 40 мг/мл. Рост бактерий определялся визуально. Данные фунгицидной активности приведены в таблице 5.

Таблица 5. Фунгицидная активность фитопрепаратов из корней *Rumex L.*

Название грибов	Линейный рост (мм) при концентрации образца 400 мг/мл ДМСО				% ингибирования			Концентрация стандарта мг/мл
	Препараты (Тесты in-vitro)				LR-2	LM-3	LP-4	
	LR-2	LM-3	LP-4	Ст-т				
<i>Candida albicans</i>	100	100	100	100	0	0	0	110.8 миконазол
<i>Aspergillus flavus</i>	100	100	90	100	0	0	10	20.0 амфотерицин В
<i>Microsporium canis</i>	90	85	100	100	10	15	0	98.4 миконазол
<i>Fusarium solani</i>	100	100	100	100	0	0	0	73.25 миконазол
<i>Candida glabrata</i>	100	100	100	100	0	0	0	110.8 миконазол

Из таблицы 5 следует, что фитопрепараты LR-2 и LM-3 при концентрации 40 мг/мл проявляют незначительное ингибирующее действие в отношении *Microsporium canis*, а фитопрепарат LP-4 – *Aspergillus flavus*.

Фитотоксическая активность изучена на растении *Lemna minor* по методике (Atta-ur-Rahman, 1991). В качестве стандарта использован паракуат (концентрация 0.015 мг/мл).

Из таблицы 6 следует, что фитопрепараты LR-2 и LM-3 проявляют хорошую фитотоксическую активность в отношении *Lemna minor* при концентрации компонента 100 мкг/мл, а LP-4 – незначительную активность.

Таблица 6 - Фитотоксическая активность фитопрепаратов из корней *Rumex L.*

Название растения	Концентрация компонента (мг/мл)	№ фронта				% роста регуляции		
		LR-2	LM-3	LP-4	Контроль	LR-2	LM-3	LP-4
<i>Lemna minor</i>	1000	8	8	6	20	60	60	10
	100	12	12	10		40	40	50
	10	16	16	17		20	20	15

Инсектицидная активность изучена на 4 штаммах (*Tribolium castaneum*, *Sitophilus oryzae*, *Rhyzopertha dominica*, *Callosbruchus anali*) методом токсичности по методике (Paxton, 1991). В качестве стандарта использован *Pernuethin* (концентрация 235.9 мг/см<sup>2</sup>), концентрация исследуемого образца – 1019.10 мг/см<sup>2</sup>.

Таблица 7 - Инсектицидная активность фитопрепаратов из корней *Rumex L.*

Название инсектицида	% смертности		Фитопрепараты		
	+ контроль	- контроль	LR-2	LM-3	LP-4
<i>Tribolium castaneum</i>	100	0	0	20	0
<i>Sitophilus oryzae</i>	100	0	0	0	0
<i>Rhyzopertha dominica</i>	100	0	0	0	0
<i>Callosbruchus analis</i>	100	0	0	0	0

Из таблицы 7 видно, что фитопрепараты LR-2 и LP-4 не проявляют инсектицидную активность, а фитопрепарат LM-3 обладает незначительной инсектицидной активностью на *Tribolium castaneum*.

Таким образом, впервые для растений рода *Rumex* (щавель) выявлены: значительно выраженные антиоксидантная, антибактериальная, фитотоксическая активности и менее выраженные активности – фунгицидная и инсектицидная.

### Заключение

По результатам проведенного исследования для растений рода *Atraphaxis* впервые проведен получение биологически активного комплекса методом ультразвуковой экстракции. Установлен механизм действия ультразвука на растительные клетки и основные факторы, влияющие на данный процесс. Хороший результат получен по выходу фармацевтической субстанции: из надземной части составляет в среднем 5,22 % и 7,07 %.

Стоит также отметить оперативность, эффективность и экономические преимущества разработанной технологии в сравнении с используемым ранее методом двукратной 24-часовой мацерации. Оптимальные условия для ультразвуковой однократной экстракции исследуемых растений: длительность 120 мин, экстрагент – 70 % этиловый спирт, соотношение сырья и экстрагента, равное 1:8.

Для растения рода *Rumex* впервые проведен фитохимический анализ, отработана технология получения БАК методом мацерации и изучена биологическая активность. По количественному содержанию БАВ сумма антрахинонов доминирует в фитопрепаратах LR-2 и LR-1, сумма аминокислот, фенолов и фенолокислот – в фитопрепаратах LR-1 и LP-4, флавоноидов – в фитопрепаратах LM-3 и LR-2, полисахаридов – в фитопрепарате LM-3, дубильных веществ – в фитопрепарате LR-1, катехинов – в фитопрепарате LP-4 и LM-3.

Водно-спиртовые экстракты корней с корневищами, листьев и плодов *Rumex*

*pulcher* L., корней с корневищами и листьев *Rumex thyrsoiflorus* Fingerh. и плодов *Rumex dentatus* L. обладают бактерицидной активностью.

Антиоксидантная активность фитопрепарата LR-1 – 95 %, LR-2 – 93,5 %, LM-3 – 99,01 % и LP-4 – 96,9 % превышает активность стандартных образцов.

Фитопрепараты LR-2 и LM-3 при концентрации 40 мг/мл проявляют незначительное ингибирующее действие в отношении *Microsporium canis*, а фитопрепарат LP-4 – *Aspergillus flavus*.

Фитопрепараты LR-2 и LP-4 не проявляют инсектицидную активность, а фитопрепарат LM-3 обладает незначительной инсектицидной активностью на *Tribolium castaneum*.

## REFERENCES

- Apaeva A.V., Yamansarova E.T., Kukovinets O.S., Zvorygina O.B. (2016). The effect of ultrasonic irradiation on the extraction of flavonoids from the green mass of buckwheat. — *Bulletin of Bashkir University*. — Vol. 21:69–72. (In Rus).
- Ameer K., Shahbaz H.M., Kwon J.H. (2017). Green Extraction Methods for Polyphenols from Plant Matrices and Their Byproducts: A Review // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. — Vol. 16: 295–315. — DOI: 10.1111/1541-4337.12253 (In Eng).
- Atta-ur-Rahman *Studies in Natural Product Chemistry* // Netherlands, Elsevier Sci. Publishers B.V. — 1991. — Vol. 9. — Pp. 383–409 (In Eng).
- Belokurov S.S., Narkevich I.A., Flisyuk E.V., Kaukhova I.E., Aroyan M.V. (2019). Modern methods of extraction of medicinal plant raw materials (review). — *Chemico-pharmaceutical Journal*. — Vol. 56: 45–50. — DOI: 10.30906/0023-1134-2019-53-6-48-53 (In Rus).
- Belokurov S.S., Flisyuk E.V., Narkevich I.A., Luzhanin V.G., Shilov S.V., Novikova K.O. (2019). Comparative analysis of promising extraction methods for obtaining extracts from fenugreek seeds // *Development and registration of medicines*. — Vol. 8: 49–55. — DOI: 10.33380/2305-2066-2019-8-3-49-55 (In Rus).
- Fatkullin R.I. (2012). Prospects for the use of ultrasonic extraction in the technology of morse production. Problems of economics and management in trade and industry. St. Petersburg: Publishing and Printing Center: — 55–60. — DOI:10.1109/EDM.2018.8435055 (In Rus).
- Finogold S.M., Martin W.S. (1982). Antimicrobial susceptibility tests and assays. *Bailey Diagnostic Microbiology*. - 6th edition. — Karachi: — 532–557 (In Eng).
- Gebrie E., Makonnen E., Debella A. et al. (2005). Phytochemical screening and pharmacological evaluations for the antifertility effect of the methanolic root extract of *Rumex steudellii*. *J. Ethnopharmacol.* — Vol. 96. — 139–143 (In Eng).
- Grudzinskaya L.M., Gemedzhieva N.G., Nelina N.V., Karzhaubekova Zh.Zh. (2014). Annotated list of medicinal plants of Kazakhstan. Reference edition. — Almaty: 200 (In Rus)
- Khaled A.Z. (2001). Pharmacological study of sorrel dentate, beautiful and pyramidal: abstract of the Candidate of Pharmaceutical Sciences: 15.00.02. — Kharkov: NFAU. — 19 p (In Rus).
- Magomedova B.M., Mingazhova M.M. (2016). Variability of morphological features of a rare and endemic Oriental species *Atraphaxis daghestanica* (*Polygonaceae*) of the Caucasus. *Botanical Bulletin of the North Caucasus*. — Vol.2. — Pp. 25–32. — DOI:10.36305/0513-1634-2021-138-9-16 (In Rus).
- Paxton J.D. (1991). Assay for antifungal activity // In the book: *Methods in Plant Biochemistry*. London: Academic Press, *Harcourt Brance Jovanovich Publishers*, 1991. — Vol. 6. — Pp. 33–45 (In Eng).
- Tleubayeva M.I., Zhykbayeva R.E., Datkhayev U.M., Abdullabekova R.M., Ishmuratova M.Y., Myrzabayeva N.Ye. (2020). *ANALYSIS OF THE PHARMACEUTICAL MARKET OF PLANT DERIVED DRUGS REPUBLIC OF KAZAKHSTAN*. — Bulletin of the Kazakhstan Medical University. — Vol.1:567–569 (In Rus)
- Umbetova A.K., Slan G.O., Omarova A.T., Burasheva G.Sh., Abidkulova K.T. (2018). THE STUDY OF CHEMICAL COMPOSITION OF ATRAPHAXIS VIRGATA FROM THE ALMATY REGION. — ISSN 2224-5286 (In Eng)
- Vasiliev A.S., Kalinkina G.I., Tikhonov V.N. (2006). Medicinal products of plant origin. — Tomsk: SSMU:122. (In Rus)
- Vilku K., Mawson R., Simons L., Bates D. (2008). Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry — A review // *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. — Vol. 9:161–169. — DOI: 10.1016/j.ifset.2007.04.014. (In Eng).
- Zhang H.F., Yang T.Sh., Li Z.Zh., Wang Y. (2008). Simultaneous extraction of epimedin A, B, C and icariin from Herbal Epimedium by ultrasonic technique // *Ultrasonoch. 2007.09.002* (In Eng).

NEWS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
ISSN 2224–5286  
Volume 2, Number 459 (2024), 62–69  
<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.222>

ӘОЖ 546.431:621.382  
MPFTA 31.15.28

© **G.D. Jetpisbayeva**<sup>1</sup>, **B.K. Massalimova**<sup>2\*</sup>, **V.A. Sadykov**<sup>3</sup>, 2024

<sup>1</sup>Taraz Regional University named after M.Kh. Dulaty, Taraz, Kazakhstan;

<sup>2</sup>North Kazakhstan University named after M. Kozybayev, Petropavlovsk, Kazakhstan;

<sup>3</sup>Institute of Catalysis named after G.K. Boreskov, Novosibirsk, Russian Federation.

E-mail: [bkmasalimova@ku.edu.kz](mailto:bkmasalimova@ku.edu.kz)

## STUDYING COMPLEX OXIDES OF THE PEROVSKITE TYPE BY THE METHOD OF FLASHED ELECTRON MICROSCOPY

**Jetpisbayeva G.D.** — Senior Lecturer at the Department of Chemistry and Chemical Technology of Taraz Regional University named after M.Kh. Dulaty, Taraz, Kazakhstan

E-mail: [gulim\\_86@mail.ru](mailto:gulim_86@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9417-3775>;

**Massalimova B.K.** — Professor at the Department of Chemistry and Chemical Technology, M. Kozybayev North Kazakhstan University

E-mail: [massalimova15@mail.ru](mailto:massalimova15@mail.ru), [bkmasalimova@ku.edu.kz](mailto:bkmasalimova@ku.edu.kz), <https://orcid.org/0000-0003-0135-9712>;

**Sadykov V.A.** — Professor of Institute of Catalysis named after G.K. Boreskov, Novosibirsk, Russian Federation

E-mail: [sadykov@catalysis.ru](mailto:sadykov@catalysis.ru).

**Abstract.** Currently, it is impossible to carry out processes in chemical technology without the use of catalysts - that is, substances that increase the rate of reaction. Catalysts allow processes to be carried out that would not be possible without them, such as Fischer-Tropsch synthesis. The creation and preparation of highly efficient Fischer-Tropsch synthesis catalysts will solve the problem of replacing fossil fuels with very clean alternative fuels and reducing the negative impact on the environment. The article presents the results of a study of the surface structure by the Brunauer-Emmett-Teller method and their morphology using the transmission electron microscope method of cobalt-containing catalysts with a perovskite structure for the Fischer-Tropsch synthesis obtained in the presence of templates by coprecipitation under mild hydrothermal conditions. The influence of templates on the surface structure and dimensional characteristics of metallic cobalt was determined. The research results showed that the surface areas of samples LCO-1 and LCO-2 obtained in the presence of a soft ethylene glycol template were

9.5 and 10 m<sup>2</sup>/g. And the LCO/KIT-6-6 sample, obtained in the presence of a solid template of mesoporous silicon oxide KIT-6, showed a developed surface area of 220 m<sup>2</sup>/g and porosity. The results of the study showed that the LCO/KIT-6 sample has higher porosity and is more ordered than the other two samples. This, in turn, determines the high catalytic activity of the catalyst.

**Keywords:** hard template, soft template, morphology, TEM, catalyst

© Г.Д. Джетписбаева<sup>1</sup>, Б.К. Масалимова<sup>2\*</sup>, В.А. Садыков<sup>3</sup>, 2024

<sup>1</sup>М.Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз, Қазақстан;

<sup>2</sup>М. Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті, Петропавл,  
Қазақстан;

<sup>3</sup>Г.К. Боресков атындағы Катализ институты, Новосибирск, Ресей  
Федерациясы.

E-mail: bkmasalimova@ku.edu.kz

## ТРАНСМИССИЯЛЫҚ ЭЛЕКТРОНДЫ МИКРОСКОПИЯНЫҢ КӨМЕГІМЕН ПЕРОВСКИТ ТӘРІЗДІ КҮРДЕЛІ ОКСИДТЕРДІ ЗЕРТТЕУ

Джетписбаева Г.Д. — М.Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Химия және химиялық технология кафедрасының аға оқытушысы, Тараз, Қазақстан

E-mail: gulim\_86@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-9417-3775>;

Масалимова Б.К. — «Химия және химиялық технология» кафедрасының профессоры, М.Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті; Петропавл, Қазақстан

E-mail: massalimova15@mail.ru, bkmasalimova@ku.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0003-0135-9712>;

Садыков В.А. — Г.К. Боресков атындағы Катализ институтының профессоры, Новосибирск, Ресей Федерациясы

E-mail: sadykov@catalysis.ru.

**Аннотация.** Қазіргі таңда химиялық технологияда процестерді катализаторларды — яғни реакция жылдамдығын арттыратын заттарды қолданбай жүргізу мүмкін емес. Катализаторлар — оларсыз мүмкін емес процестерді жүргізуге мүмкіндік береді, мысалы, Фишер-Тропш синтезін жүргізу. Фишер-Тропш синтезін жүргізуге арналған тиімділігі жоғары катализаторларды құру және дайындау қазбалы мұнай кенінен алынатын отынды өте таза балама отынмен алмастыру мәселесін шешуге және қоршаған ортаға деген кері әсерін азайтуға мүмкіндік беріп отыр. Синтез қайта өңделетін шикізатты (биомасса) өңдеуге мүмкіндік береді, бұл атмосфераға антропогендік парниктік газдар, соның ішінде көміртек диоксидінің шығарындыларын азайтуға мүмкіндік береді. Берілген мақалада Фишер-Тропш синтезі үшін, қатты және жұмсақ темплаттардың қатысында жұмсақ гидротермалды жағдайда бірге тұндыру әдісімен синтезделіп

алынған кобальт құрамды, перовскит құрылымды катализаторлардың беттік құрылымын Брунауер-Эммет-Теллер (БЭТ) әдісімін және морфологиясын трансмиссиялық электронды микроскопияны (ТЭМ) пайдалана отырып зерттеу нәтижелері берілген. Металл кобальттың беттік құрылымы мен өлшемдік сипаттамаларына темплаттардың әсер ету сипаты анықталады. Зерттеулер нәтижелері жұмсақ темплат этиленгликольдің қатысында алынған лантан кобальтатының LCO-1 және LCO-2 үлгілерінің беттік аудандары 9,5 және 10 м<sup>2</sup>/г тең болды. Ал мезопоралы кремний оксидті қатты темплат KIT-6 қатысында алынған LCO/KIT-6 үлгісі дамыған беттік ауданға 220 м<sup>2</sup>/г және кеуектілікке ие болатындығын көрсетті. LCO/KIT-6 үлгісінде қалған екі үлгіге қарағанда кеуектілігі жоғары және реттілікпен орналасқанын зерттеу нәтижелері көрсетті. Зерттеу барысында алынған мәліметтер бойынша катализатордың каталитикалық белсенділігінің жоғары болу себебін айқындайды.

**Түйін сөздер:** қатты темплат, жұмсақ темплат, морфология, ТЭМ, катализатор

© Г.Д. Джетписбаева<sup>1</sup>, Б.К. Масалимова<sup>2\*</sup>, В.А. Садыков<sup>3</sup>, 2024

<sup>1</sup>Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан;

<sup>2</sup>Северо-Казахстанский университет имени М. Козыбаева, Петропавловск, Казахстан;

<sup>3</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Российская Федерация.

E-mail: bkmasalimova@ku.edu.kz

## ИЗУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ПЕРОВСКИТНОГО ТИПА МЕТОДОМ ТРАНСМИССИОННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

**Джетписбаева Г.Д.** — старший преподаватель кафедры химии и химической технологии Таразского регионального университета имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан

E-mail: gulim\_86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9417-3775>

**Масалимова Б.К.** — профессор кафедры «Химия и химическая технология», Северо-Казахстанский университет имени М.Козыбаева; Петропавловск, Казахстан

E-mail: massalimova15@mail.ru, bkmasalimova@ku.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0003-0135-9712>;

**Садыков В.А.** — профессор института катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Российская Федерация

E-mail: sadykov@catalysis.ru.

**Аннотация.** В настоящее время невозможно осуществлять процессы в химической технологии без использования катализаторов, то есть веществ, увеличивающих скорость химических реакций. Катализаторы позволяют осуществлять процессы, которые без них были бы невозможны, например,



это синтез Фишера-Тропша. Создание и подготовка высокоэффективных катализаторов синтеза Фишера-Тропша позволит решить актуальную проблему замены ископаемого топлива очень чистым альтернативным топливом и снизить негативное воздействие на окружающую среду. Синтез позволяет перерабатывать возобновляемое сырьё (биомассу), что способствует уменьшению антропогенных выбросов парниковых газов в атмосферу. В данной статье представлены результаты исследования структуры поверхности и пористости катализаторов методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и их морфологии с использованием метода трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ) кобальтсодержащих катализаторов со структурой перовскита для синтеза Фишера-Тропша, полученных в присутствии твердых и мягких темплатов путем соосаждения в мягких гидротермальных условиях. Определено влияние темплатов на структуру поверхности и размерные характеристики металлического кобальта. Результаты исследований показали, что площади поверхности образцов кобальтата лантана LCO-1 и LCO-2, полученных в присутствии мягкого темплата этиленгликоля, составили 9,5 и 10 м<sup>2</sup>/г. А образец LCO/ KIT-6-6, полученный в присутствии твердого темплата мезопористого оксида кремния KIT-6, показал развитую площадь поверхности 220 м<sup>2</sup>/г и пористость. Результаты исследования показали, что образец LCO / KIT-6 имеет более высокую пористость и более упорядочен, чем два других образца. Это, в свою очередь, определяет высокую каталитическую активность полученного катализатора.

**Ключевые слова:** жесткий темплат, мягкий темплат, морфология, ПЭМ, катализатор

### **Кіріспе**

Химиялық және мұнай өңдеу кешенінің дамуында каталитикалық процестердің маңызы зор. Синтез газын құнды химиялық өнімдерге дейін каталитикалық түрлендіру маңызды өндірістік үрдіс болып табылады (Хасин, 2016; dos Santos және т.б., 2020). Каталитикалық сипаттамалар көбінесе катализатордың ішкі құрылымына және оның морфологиясына байланысты. Дамыған беттік ауданы және дисперстілігі жоғары өнімді алу үшін синтездеу әдісі және промоуторлар мен тасымалдағыштар маңызды болып табылады (Mohammadnasabomran және т.б., 2019; Sulima және т.б., 2018; Markova және т.б., 2020). Каталитикалық жүйелердің белсенділігі үшін морфологиясы, кеуектердің пішіні мен көлемі және меншікті бетінің ауданы сияқты текстуралық қасиеттері өте маңызды. Барлық осы көрсеткіштерді катализаторды дайындау кезінде реттеуге болады. Катализаторлардың қасиеттерін оңтайландыру үшін электронды микроскопияның көмегімен катализаторларды зерттеу үлкен қызығушылық тудырады (Wang және т.б., 2016). Қатты кеуекті материалдар бөлшектерінің өлшемдерін, пішінін және кеңістіктік құрылымын сипаттайтын морфологияны зерттеудің тиімді әдісі электрондық микроскопия болып табылады. Оның көмегімен жоғары

дәрежелі ажыратымдылықпен тұндырылған компоненттің дисперстік күйі туралы тікелей ақпарат алуға болады (Florea және т.б., 2013). Бұл мәселелерді шешу үшін, әдетте, екі негізгі әдіс қолданылады: сканерлеу (SEM) және трансмиссиялық электронды микроскопия (ТЕМ). SEM қолдану гетерогенді катализаторлардың беттік құрылымын зерттеуге мүмкіндік береді, ал ТЕМ әдісі нанометрлік диапазондағы жеке объектілерді тікелей өлшеуді жүзеге асыруға мүмкіндік береді. Сонымен қатар катализатордың беттік ауданының өлшемдері, оның белсенділігін жоғарылататыны белгілі (Ларина және т.б., 2020).

#### Материалдар мен әдісі

Бұл жұмыста қатты және жұмсақ темплатардың қатысында алынған жалпы құрамы  $\text{LaCoO}_3$  катализаторының үлгілерінің морфологиясы және бетінің ауданы зерттелді. Катализатор үлгілері жұмсақ (Li және т.б., 2022) және қатты темплаттардың (Zhang және т.б., 2020) қатысында (Jetpisbayeva және т.б., 2020) әдебиетте сипатталған әдіске сәйкес жұмсақ гидротермалды жағдайда бірге тұндыру әдісімен синтезделіп алынды. Кобальт құрамды катализатор үлгілерін дайындау кобальт нитраты мен лантан нитратын бірге тұндыру, содан кейін кептіру және термиялық өңдеу арқылы жүзеге асырылды. Синтезделіп алынған катализатор үлгілері шартты түрде LCO/KIT-6, LCO-1, LCO-2 деп белгіленіп алынды.

Синтезделіп алынған катализатор үлгілерінің морфологиясы 20 кВ үдеткіш кернеуі бар JSM-6460LV трансмиссиялық электрондық микроскоптың (JEOL, Жапония) көмегімен зерттелді.

Зерттелетін үлгілердің меншікті бетінің ауданы Брунауэр-Эмметт-Теллер (БЭТ) әдісімен азоттың адсорбциялық изотермалары бойынша Micrometrics (АҚШ) ASAP-2400 құрылғысында есептелген.

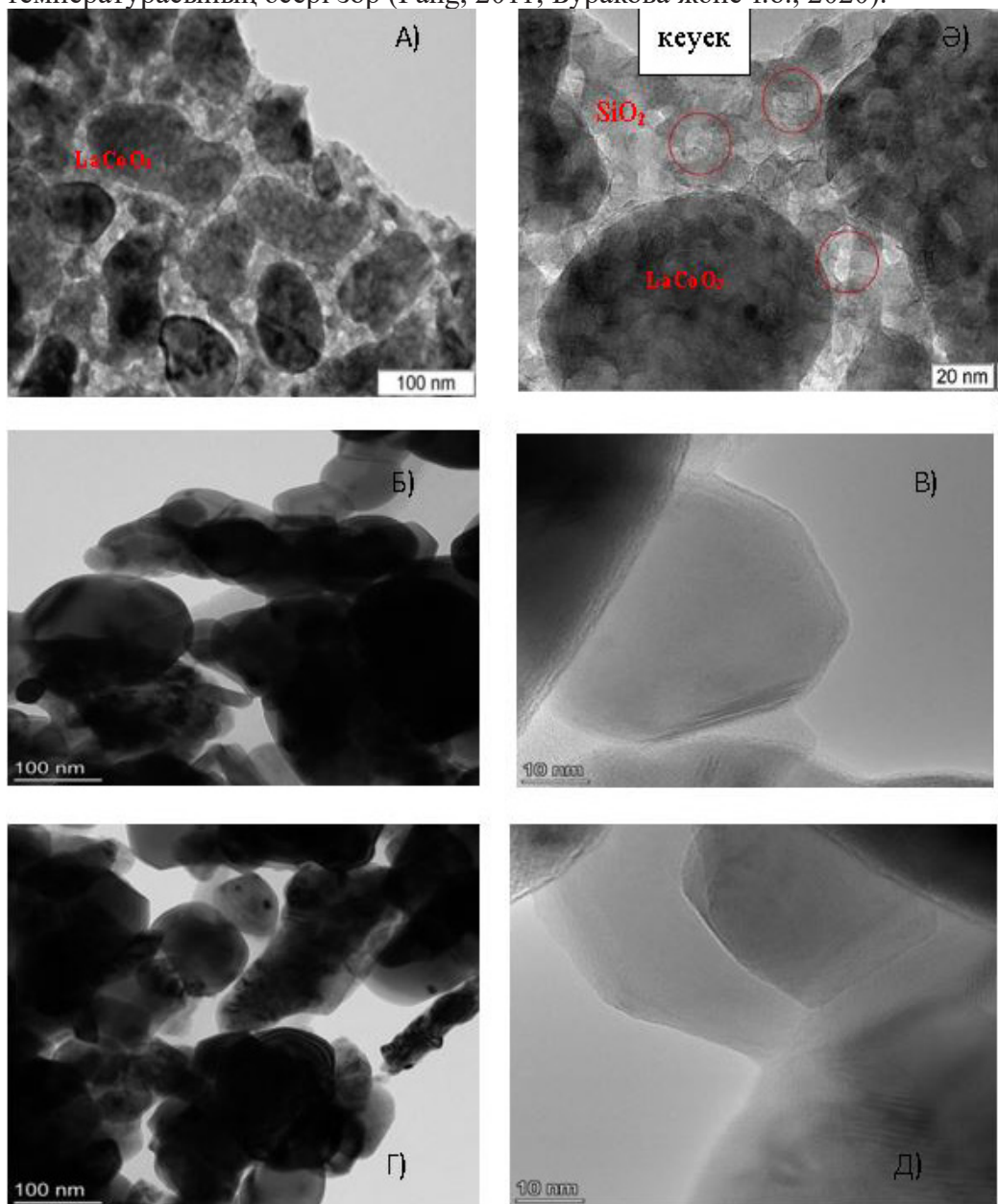
#### Нәтижелерді талдау

Мезокеуекті кремний оксиді KIT-6 меншікті беттік ауданы  $875 \text{ м}^2/\text{г}$  тең екенін көрсетті. Бұл тасымалдағыштың беттік ауданының өте жоғары екендігінің көрінісі. Активті компонентті қатты темплат KIT-6-ға отырғызғанда алынған катализатор үлгісі яғни LCO/ KIT-6 беттік ауданы  $220 \text{ м}^2/\text{г}$  тең болатындығын көруге болады. Қатты темплатты қолдану  $\text{LaCoO}_3$  үлгісінің меншікті бетінің ауданын 9,5-тен  $220 \text{ м}^2/\text{г}$  дейін арттыруға мүмкіндік берді.

Кесте 1. Катализатор үлгілерінің құрылымдық сипаттамалары

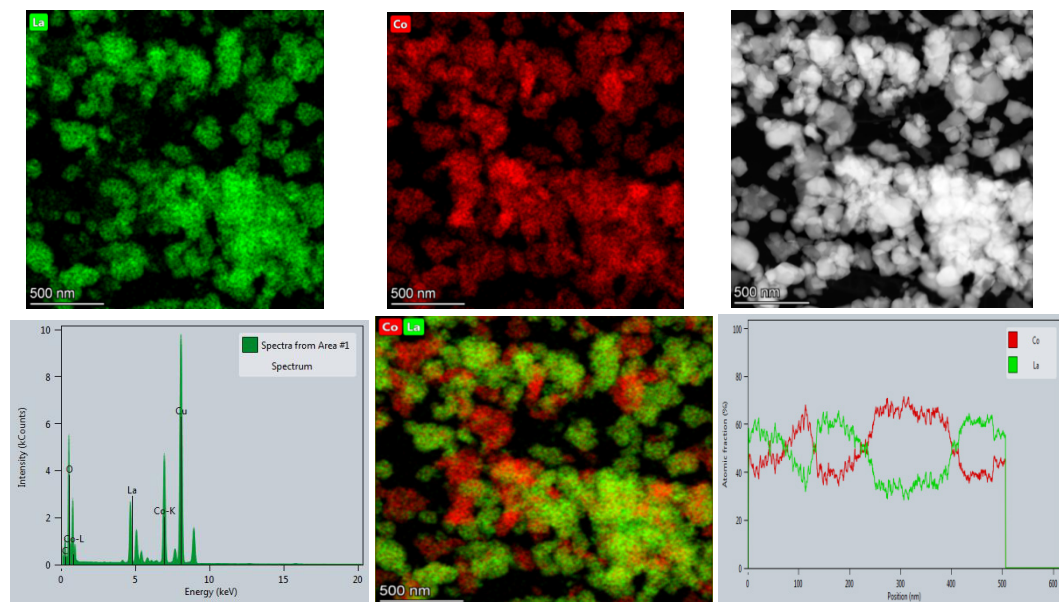
Құрылымдық сипаттамалары Үлгілер	$S_{\text{менш}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Кеуектердің орташа диаметрі, нм	Кеуек көлемі, $\text{см}^3/\text{г}$
LCO-1	9,5	37	0,08
LCO-2	10	23	0,06
KIT-6	875		
LCO/ KIT-6	220	12	0,03

Жұмсақ темплат этиленгликольдың қатысында синтезделіп алынған үлгілердің беттік ауданы да анықталды. БЭТ нәтижелеріне сәйкес LCO-1 және LCO-2 үлгілері төмен беттік ауданға ие болды (кесте 1). Дегенменде бұл жұмыста синтезделіп алынған  $\text{LaCoO}_3$  үлгісінің бетінің ауданы (Ао және т.б., 2016) әдебиетте келтірілген үлгілердің нәтижемен салыстырғанда 3 есеге жоғары болды. Мұның себебі, перовскиттің меншікті беткі ауданына күйдіру температурасының әсері зор (Fang, 2011; Буракова және т.б., 2020).



Сурет 1. Катализатор үлгілерінің А-Ә) LCO/KIT-6, Б-В) LCO-1, Г-Д) LCO-2 морфологиясы.

Сонымен қатар катализатор үлгілерінің морфологиясы ТЕМ арқылы зерттелді және типтік морфологиясы 1-суреттерде көрсетілген. LCO/KIT-6 үлгісінің өлшемдері 100-ден 200 нм-ге дейінгі перовскит бөлшектері KIT-6 үлгісімен қоршалған. Үлгілердің құрылымы кеуекті, оны 1-Ә) суретінен көруге болады. Тағы бір назар аударарлық жағдай - құрылымдағы микрокеуектердің пайда болуы. LCO/KIT-6 үлгісінде қалған екі үлгіге қарағанда кеуектілігі жоғары екендігі көрінеді. Бұл катализатор үлгісінің каталитикалық белсенділігі жоғары болатындығын көрсетеді (Ларина және т.б., 2021; Vasilev және т.б., 2022).



Сурет 2. LCO-2 үлгісінің ЭДС талдауы

ЭДС талдауы арқылы анықталған катализатор үлгісінің элементтік құрамы 2-суретте жинақталған. ЭДС талдау құрамы үлгілердің номиналды құрамымен бірдей дерлік (тәжірибелік қателік шегінде) екенін көрсетеді.

#### Қорытынды

Зерттеулер көрсеткендей, тасымалдағыштың құрамы кобальт катализаторының морфологиясына көп бағытты әсер ететіндігін көрсетті. Кез келген темплатты енгізу катализатор бетіндегі бөлшектердің агрегациялануын болдырмайды, бұл металл кобальттың кристаллиттерінің орташа мөлшерінің төмендеуіне әкеледі. Синтезделіп алынған катализатор үлгілерінің ішінде мезопоралы қатты темплат KIT-6 қатысында алынған LCO/KIT-6 үлгісі дамыған беттік ауданға және кеуектілікке ие болатындығын көрсетті. Бұл өз кезегінде катализатордың каталитикалық белсенділігінің жоғары болатындығын айқындайды.

## REFERENCES

- Ao M., Pham G.H., Sage V., Pareek V. (2016). Structure and activity of strontium substituted  $\text{LaCoO}_3$  perovskite catalysts for syngas conversion. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2016. — 416:96–104. — <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.02.020> (in Eng.).
- Burakova E.A., Besperstova G.S., Neverova M.A., Tkachev A.G., Chapakov N.A., Rukhov A.V. (2020). The influence of heat treatment on the properties of the catalyst for the synthesis of carbon nanotubes. *Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies*. 2020. — 82(83):237–246. — <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2020-1-237-246> (in Eng.).
- Fang Y.Z., Liu Y., Zhang L.H. (2011).  $\text{LaFeO}_3$ -supported nano Co-Cu catalysts for higher alcohol synthesis from syngas. *Applied Catalysis A: General*. 2011. — 397(2):183–191. — <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.02.032> (in Eng.).
- Florea I., Liu Y., Ersen O., Meny C., Pham-Huu C. (2013). Microstructural Analysis and Energy-Filtered TEM Imaging to Investigate the Structure–Activity Relationship in Fischer–Tropsch Catalysts. *ChemCatChem*. 2013. — 5(9):2610–2620. — <https://doi.org/10.1002/cctc.201300103> (in Eng.).
- Jetpisbayeva G.D., Dokuchits E.V., Tafilevich A.N., Minyukova T.P., Massalimova B.K. and Sadykov V.A. (2020).  $\text{LaCoO}_3$  perovskite-type catalysts in syngas conversion. *Open Chemistry*. — 18(1): 482–487. — <https://doi.org/10.1515/chem-2020-0099> (in Eng.).
- Khasin A.A. (2016). Main ways of processing natural gas into fuel components and valuable chemical products. — Tutorial. Novosibirsk. 2016. — ISBN 978-5-4437-0485-2 (in Russ.).
- Larina M.V., Chistyakova N.S., Titorenko D.V., Polyakova M.S., Stovba A.I., Tkalenko A.N. (2020). Morphology of supported cobalt catalysts promoted by oxide additives. — *Engineering Bulletin of the Don*. 2020. — 1(61):7–15. — <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.2c00262> (in Russ.).
- Larina M.V., Chistyakova N.S., Pyatikonova V.V., Polyakova M.S., Sementsova A.V., Shilov M.A. (2021). Formation of the active surface of deposited cobalt catalysts. *Engineering Bulletin of the Don*. 2021. — 12(84):113–121. (in Russ.)
- Li K., Yang J., Gu J. (2022). Hierarchically porous MOFs synthesized by soft-template strategies. *Accounts of Chemical Research*. 2022. — 55(16):2235–2247. — <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120385> (in Eng.).
- Markova M.E., Stepacheva A.A., Sidorov A.I. & Matveeva V.G. (2020). Influence of hydrothermal deposition conditions on the structure of catalysts for biomass processing. — N 766 New catalytic processes for deep processing of hydrocarbon raw materials and biomass. The fourth school of young scientists. — 2020. — 31–33. (in Russ.)
- Mohammadnasabomran S., Tavasoli A. & Zamani Y. (2019). The impact of different alumina supports on cobalt-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis and investigation of kinetic model for the catalyst with optimum performance. *Reac Kinet Mech Cat*. 2019. — 128:217–234. — <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01634-5> (in Eng.).
- Santos R.G, Alencar A.C. (2020). Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2020. — 45(36):18114–18132. — <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.133> (in Eng.).
- Sulima S.I., Bakun V.G., Yakovenko R.E. (2018). The Microstructure of Cobalt Silica Gel Catalyst in the Presence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Additive. *Kinet Catal*. 2018. — 59: 218–228. — <https://doi.org/10.1134/S0023158418020131> (in Eng.).
- Vasilev A.A., Ivantsov M.I., Dzidziguri E.L., Efimov M.N., Muratov D.G., Kulikova M.V., Karpacheva G.P. (2022). Size effect of the carbon-supported bimetallic Fe-Co nanoparticles on the catalytic activity in the Fischer–Tropsch synthesis. *Fuel*. 2022. — 310:122455. — <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122455> (in Eng.).
- Wang Z., Kumar N., Spivey J.J. (2016). Preparation and characterization of lanthanum-promoted cobalt–copper catalysts for the conversion of syngas to higher oxygenates: Formation of cobalt carbide. *Journal of Catalysis*. 2016. — 339:1–8. — <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.03.030> (in Eng.).
- Zhang Z., Cao X., Zhang Z., Yin J., Wang D., Xu Y., Liu L. (2020). Synthesis of dummy-template molecularly imprinted polymer adsorbents for solid phase extraction of aminoglycosides antibiotics from environmental water samples. — *Talanta*. 2020. — 208:120385. (in Eng.)

NEWS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
 SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
 ISSN 2224–5286  
 Volume 2, Number 459 (2024), 70–86  
<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.223>

© **B.I. Dikhanbayev<sup>1</sup>, A.B. Dikhanbayev<sup>2\*</sup>, M.B. Koshumbayev<sup>1</sup>, Zh.T. Bekisheva<sup>1</sup>,**  
**2024**

<sup>1</sup>S. Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan;

<sup>2</sup>University of Energy and Communications, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: arystan.d74@gmail.com

## ENVIRONMENTAL PROBLEMS OF KAZAKHSTAN'S ENERGY COMPLEX AND DECARBONIZATION OF THERMAL COAL POWER WITH THE TRANSITION TO WASTE-FREE TECHNOLOGIES

**Dikhanbayev B.I.** — Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Thermal Power Engineering, Kazakh Agrotechnical Research University named after S. Seifullin. Astana, Kazakhstan

E-mail: otrar\_kz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2666-5484>;

**Dikhanbayev A.B.** — PhD candidate at the Department of Thermal Power Engineering, Almaty University of Energy and Communications. Almaty, Kazakhstan

E-mail: arystan.d74@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6602-4230>;

**Koshumbaev M.B.** — Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Thermal Power Engineering, Kazakh Agrotechnical Research University named after S. Seifullin. Astana, Kazakhstan

E-mail: marat7759@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2434-1905>;

**Bekisheva Zh.T.** — Master of the Department of Thermal Power Engineering, Kazakh Agrotechnical Research University named after S. Seifullin. Astana, Kazakhstan

E-mail: zhanna\_1986\_23@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-3814-1921>.

**Abstract.** The Republic of Kazakhstan ranks eighth in the world regarding coal reserves. Of these, the coals of the Ekibastuz basin, with an ash content of 43–50 %, have a reserve of ~ 12 billion tons. When burning Ekibastuz coal, about 100 million tons of CO<sub>2</sub> are released into the atmosphere annually, accumulating 300 million tons of ash in dumps. The concentration of rare and non-ferrous metals in coal ash is, in %, up to Zn – 4.0; Pb — 0.9; Cd – 0.028, Ga, Ge – 200 g/t, and dusty gold ~ 0.8 g/t. The novelty of the work is 1) combining a boiler with a melting reactor to extract valuable components and obtain building materials from the ash part of coal; 2) the zinc method of carbon splitting according to the formula  $\text{CO} + 2\text{Zn} = 2\text{ZnO} + \text{C}$ , with the return of “C” to the system; 3) the design of the zinc distiller, allowing the sublimation and condensation of zinc in one chamber; 4) method of sublimation of zinc from its oxide in an arc of counter-colliding jets. Calculations show the possibility of achieving carbon neutrality by increasing the power of the BKZ–420 boiler by 2.54 times compared to its nominal value of 125 MW. For a BKZ–420 boiler with a charge capacity of 80 t/h, with CO<sub>2</sub> neutralization up to 15 %, the average payback period will be 7–8 years. By scaling the proposed technology, there will be no need to build nuclear power plants, convert coal boilers to gas, or race for renewable energy sources.

**Keywords:** coal, ash, metal sublimations, stone casting, decarbonization, boiler

© Б.И. Диханбаев<sup>1</sup>, А.Б. Диханбаев<sup>2</sup>, М.Б. Кошумбаев<sup>1</sup>, Ж.Т. Бекишева<sup>1</sup>,  
2024

<sup>1</sup>С. Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті,  
Астана, Қазақстан;

<sup>2</sup>Алматы энергетика және байланыс университеті, Алматы, Қазақстан.  
E-mail: arystan.d74@gmail.com

## ҚАЗАҚСТАН ЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ КЕШЕНІНІҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ПРОБЛЕМАЛАРЫ ЖӘНЕ ҚАЛДЫҚСЫЗ ТЕХНОЛОГИЯЛАРҒА КӨШЕ ОТЫРЫП, ЖЫЛУ КӨМІР ЭНЕРГЕТИКАСЫН ДЕКАРБОНИЗАЦИЯЛАУ

**Диханбаев Б.И.** — техника ғылымдарының докторы, профессор С. Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университетінің «Жылуэнергетика» кафедрасының қауымдастырылған профессоры. Астана, Қазақстан

E-mail: otrar\_kz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2666-5484>;

**Диханбаев А.Б.** — Ph.D. Алматы энергетика және байланыс университетінің «Жылуэнергетика» кафедрасының аға оқытушысы, Алматы, Қазақстан

E-mail: arystan.d74@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0001-6602-4230>;

**Кошумбаев М.Б.** — техника ғылымдарының докторы, профессор С. Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университетінің «Жылуэнергетика» кафедрасының қауымдастырылған профессоры. Астана, Қазақстан

E-mail: marat7759@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2434-1905>;

**Бекишева Ж.Т.** — «Жылуэнергетика» кафедрасының қауымдастырылған магистр С. Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университетінің Астана қ, Қазақстан

E-mail: zhanna\_1986\_23@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-3814-1921>.

**Аннотация.** Қазақстан Республикасы көмір қоры бойынша әлемде сегізінші орында. Оның ішінде күлділігі 43–50 % құрайтын Екібастұз бассейнінің көмірлерінің қоры ~12 млрд. т. Екібастұз көмірін жағу кезінде жыл сайын атмосфераға 100 млн тоннаға жуық CO<sub>2</sub> шығарылады, үйінділерде 300 млн тонна күл жиналады. Көмір күліндегі сирек және түсті металдардың концентрациясы %-ға дейін: Zn – 4,0; Pb – 0,9; Cd – 0,028, Ga, Ge – 200 г/т, сонымен қатар шаңды алтын ~ 0,8 г/т. Жұмыстың жаңалығы: 1) көмірдің күлді бөлігінен бағалы компоненттерді алу және құрылыс материалдарын алу үшін қазанды балқыту реакторымен біріктіру; 2) жүйеге «С» қайтарумен CO + 2Zn = 2ZnO + C формуласы бойынша көміртекті бөлудің мырыш әдісі; 3) мырыш дистилляторының конструкциясы, бір камерада мырыштың сублимациясын және конденсациялануын қамтамасыз етеді; 4) қарсы соқтығысатын ағындар доғасында мырыш оксидінен оның сублимациясын алудың әдісі. Есептеулер БКЗ-420 қазандығының қуатын оның 125 МВт номиналды құнымен салыстырғанда 2,54 есе арттыру арқылы көміртегі бейтараптығына қол жеткізу мүмкіндігін көрсетеді. Өнімділігі 80 т/сағ БКЗ-420 қазандығы үшін 15 %-ға дейін CO<sub>2</sub> бейтараптандырудың орташа өтелу мерзімі 7–8 жылды құрайды. Ұсынылған технологияны қолдану арқылы атом электр-станцияларын салудың, көмір қазандықтарын газға ауыстырудың немесе жаңартылатын энергия көздері үшін жарысудың қажеті болмайды.

**Түйін сөздер:** көмір, күл, металдарды айдау, тас құю, декарбонизация, қазандық

© Б.И. Диханбаев<sup>1</sup>, А.Б. Диханбаев<sup>2</sup>, М.Б. Кошумбаев<sup>1</sup>, Ж.Т. Бекишева<sup>1</sup>,  
2024

<sup>1</sup> Казахский агротехнический исследовательский университет имени С. Сейфуллина, Астана, Казахстан;

<sup>2</sup> Алматинский университет энергетики и связи, Алматы, Казахстан.  
E-mail: arystan.d74@gmail.com

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА КАЗАХСТАНА И ДЕКАРБОНИЗАЦИЯ ТЕПЛОВОЙ УГОЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ С ПЕРЕХОДОМ НА БЕЗОТХОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

**Диханбаев Б.И.** — доктор технических наук, профессор кафедры теплоэнергетики Казахского агротехнического исследовательского университета имени С. Сейфуллина, Астана, Казахстан  
E-mail: otrar\_kz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2666-5484>;

**Диханбаев А.Б.** — доктор PhD кафедры теплоэнергетики Алматинского университета энергетики и связи, Алматы, Казахстан  
E-mail: arystan.d74@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6602-4230>;

**Кошумбаев М.Б.** — доктор технических наук, профессор кафедры теплоэнергетики Казахского агротехнического исследовательского университета имени С. Сейфуллина, Астана, Казахстан  
E-mail: marat7759@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2434-1905>;

**Бекишева Ж.Т.** — магистр кафедры теплоэнергетики Казахского агротехнического исследовательского университета имени С. Сейфуллина; Астана, Казахстан  
E-mail: zhanna\_1986\_23@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-3814-1921>.

**Аннотация.** Республика Казахстан занимает восьмое место в мире по запасам углей. Из них угли Экибастузского бассейна, с зольностью 43–50 %, имеют запас ~ 12 миллиардов тонн. При сжигании Экибастузского угля ежегодно в атмосферу выбрасывается более 100 миллионов тонн CO<sub>2</sub>, с накоплением в отвалах 300 млн тонн золы. Концентрация редких и цветных металлов в золе угля составляет, в %, до: Zn – 4,0; Pb – 0,9; Cd – 0,028, Ga, Ge – 200г/т, а также пылевидное золото ~ 0,8 г/т. Новизной работы являются: 1) комбинирование котла с плавильным реактором, для извлечения ценных компонентов и получения из золы угля строительных материалов; 2) расщепления углерода по формуле  $CO + 2Zn = 2ZnO + C$ , с возвратом «С» в систему; 3) конструкция дистиллятора, позволяющая возгонку и конденсацию цинка в одной камере; 4) метод сублимации цинка из его оксида в дуге встречно-соударяющихся струй. Расчеты показывают возможность достижения углеродной нейтральности путем повышения мощности котла БКЗ-420 в 2,54 раза против его номинального значения – 125МВт. Для котла БКЗ-420 производительностью по шихте 80 т/ч, при нейтрализации CO<sub>2</sub> до 15 %, **усредненное значение срока окупаемости** составит 7-8 лет. При масштабировании предложенной технологии, отпадет необходимость строительства атомных электростанций, перевод угольных котельных на газ или гонка за возобновляемыми источниками энергии.

**Ключевые слова:** уголь, зола, возгоны металлов, каменное литье, декарбонизация, котел



## Введение

Республика Казахстан занимает восьмое место в мире по запасам угля. Из них угли Экибастузского бассейна с зольностью 43–50 % имеют запас ~ 12 миллиард тонн (Бекман, 1989: 135–196), и совместно с другими видами топлива обеспечивает энергобезопасность страны на сотни лет. Дешевизна угля, связанная с открытым способом добычи, привел к росту производства угля до 60 млн тонн в год (Хамзин, 2003: 63–65). При сжигании Экибастузского угля (ЭУ) ежегодно в атмосферу выбрасывается более 100 миллионов  $\text{CO}_2$  и почву до 30 млн тонн золы. В настоящее время в отвалах теплоэлектрических станций накоплено ~300 млн тонн отходов, которые содержат значительное количество ценных компонентов. Согласно Блайда (Блайд, 2008, 39–51), концентрация редких и цветных металлов в золошлаках составляет в %, до: Zn — 4,0; Pb — 0,9; Ga — 0,019; Ge — 0,01; Cd — 0,028, а среднее содержание пылевидного золота – 0,8 г/т.

Литературный обзор показывает, что диоксид углерода может быть выделен из воздуха или дымовых газов с помощью различных технологий (Fanchi, 2016: 350; Birch, 2014: 184–185; Rhodes, 2008: 321–328; Phelps, 2015: 210–220; Sumida, 2011: 724–781; Bryngelsson, 2009: 1403–1410) (абсорбции, адсорбции, очистки аминами, мембранного газоразделения или газогидратов). Существующие технологии имеют высокую стоимость, поэтому на сегодняшний день их применение становится экономически нецелесообразным.

Изменение климата из-за выбросов  $\text{CO}_2$  формирует общественное мнение о «вредности» угольных технологий с уклоном в сторону использования возобновляемых источников энергии. Однако накопленный мировой опыт показал, что в обозримом будущем не приходится говорить о победе возобновляемых источников энергии, таких как ветер, Солнце и вода, над традиционными – нефтью, газом и углем.

В целях декарбонизации казахстанские эксперты предлагают действующие электростанции перевести с угля на природный газ. Если учесть, что 1 кДж природного газа в 4 раза дороже 1 кДж Экибастузского угля, и в стране нет достаточных запасов «голубого» топлива, то данный план нельзя назвать успешным. Если даже газ будет импортирован, то это не приведет к углеродной нейтральности.

Еще одним вариантом снижения выбросов углекислого газа является строительство атомных электростанций. Однако после аварий в Чернобыле и Фукусиме опасения по поводу их безопасности возросли во всем мире.

Имеются и другие варианты решения проблемы. Компания по прямому улавливанию воздуха Climeworks предлагает смешивать захваченный  $\text{CO}_2$  с водой и закачивать его на 500–600 метров под землей, где газ вступит в реакцию с окружающим базальтом и превратится в твердое вещество. Другой способ прямого захвата воздуха (DAC — direct air capture), содержащий 0,04 % углекислого газа, связан с раствором гидроксид калия (KOH), который поглощает  $\text{CO}_2$ . Затем жидкость смешивается с гидроксидом кальция —  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Известь удерживает растворенный  $\text{CO}_2$ , образуя чешуйки известняка ( $\text{CaCO}_3$ ). Известковые хлопья нагреваются для выделения  $\text{CO}_2$ , который улавливается и помещается в хранилище. По оценке компании Climate Engineering стоимость уловленного  $\text{CO}_2$  из воздуха сильно различаются: от

100 до 1000 долларов за тонну. На сегодняшний день глобальные выбросы  $\text{CO}_2$  составляют 36 гигатонн в год, для реализации данного мероприятия потребуется строительство дорогостоящих подземных хранилищ. Более того, даже при дороговизне и успешном внедрении вышесказанных технологий с углекислым газом будет утерян энергетически ценный компонент — углерод, что приведет к его извлечению из земли и применению углеродного топлива в прежнем масштабе. Для Казахстана проблема экологии еще усугубляется растущим накоплением золы в отвалах, ожидаемое количество которых к 2050 году может превысить 1 миллиард тонн. Предлагаемая нами технология позволяет комплексно утилизировать вредные газы и уменьшить количество  $\text{CO}_2$ , а твердые отходы переработать в возгоны цветных и редких металлов и строительные материалы (Диханбаев, 2022: 74–92).

#### Метод исследования и новизна работы

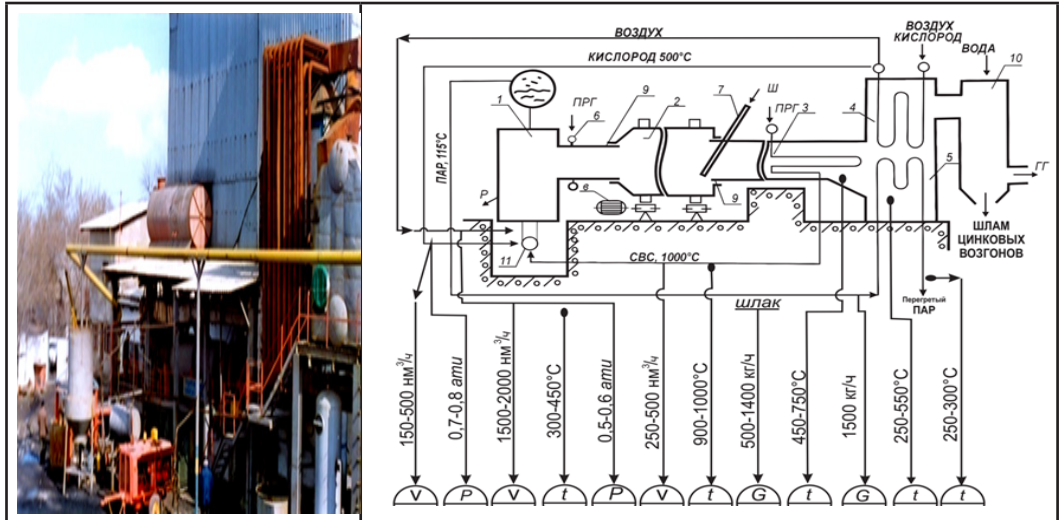
В работе использован метод предельного энерго-ресурсосбережения, который подразумевает разработку экологически безопасной, энергосберегающей, безотходной системы переработки зол и шлаков с низкой концентрацией ценных металлов. Новизна работы заключается в следующем: 1) разделение элементного углерода от углекислого газа согласно реакции  $\text{CO}_2 + 2\text{Zn} = 2\text{ZnO} + \text{C}$ ; восстановление цинка согласно —  $\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn} + \text{CO}$ ; регенеративное использование «Zn» в качестве реагента, а «CO» как топливо в системе. 2) создание плавильного реактора «идеального» смешения, позволяющего коагуляции частиц ценных компонентов ( $\text{GeO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) и растворении их с жидким цинком, с последующим их подъемом из расплава испаряющимся цинком в газовую фазу; получение расплава из зол электростанций и шлаков металлургии, пригодной для камнелитья/шлаковаты/цементного клинкера. Преимуществом системы перед ее аналогами является: 1) очистка окружающей среды от зол электростанций и шлаков металлургии; 2) извлечение из золы, в виде возгонов, ценных компонентов ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ); 3) выработка из золошлака расплава пригодного для производства строительных материалов; 4) разделения углерода от  $\text{CO}_2$  с регенеративным использованием его в системе.

#### Проведение экспериментов

Проведение экспериментов по извлечению германия и цинка из шлаков

Опыты проводились на пилотной установке, использующие новый принцип переработки расплава — «идеальное смешение-идеальное вытеснение» (Dikhanbaev, 2019: 23388–95; Диханбаев, 2020; Окунев, 1966; Dikhanbaev, 2018: 221–231). В экспериментах использовался отвальный шлак химического состава, %: ; ; ; . Принцип работы установки следующий (см. рис 1). Офлюсованный шлак загружается во вращающийся печь 2, нагревается отходящими газами плавильного реактора 1 и вдувается в тот же реактор 1. В реакторе шлак плавится и возгоняются из него цинк и германий в газовую фазу. Расплав, пригодный для производства строительной продукции, выпускается из реактора.

Отходящие газы вращающейся печи нагревают дутьевой воздух и перегревают пар, произведенный в кессонах реактора. Возгоны цинка и германия отделяются в скруббере 10 от уходящих газов.



1 – плавильный реактор, 2 – вращающаяся печь, 3 – теплообменник для подогрева природного газа, 4 – воздухоподогреватель, 5 – пароперегреватель, 6-9 – узлы установки, 10 – скруббер

Рисунок 1 – Общий вид и схема измерений пилотной установки

В таблице 1 приведены фрагменты результатов опытов над цинксодержащим шлаком.

Таблица 1 – Результаты экспериментов по возгонке цинка и германия из шлака в плавильном реакторе

$H_{\text{риф}}$ мм. вод. ст.	$t_p, ^\circ\text{C}$	$M_{\text{в}}$ кг	$P_{\text{риф}}$ кг/ ч	$\frac{I_c}{G_{\text{в}}}$	$\frac{Zn^{\text{н}}}{Zn^{\text{к}}}, \%/ \%$	$\frac{Ge^{\text{н}}}{Ge^{\text{к}}}$ , (г/г)/ (г/г)	$E, \%$	$V_{\text{прг}}$ $\frac{\text{НМ}^3}{\text{ч}}$	$V_{\text{кнсл}}$ $\frac{\text{НМ}^3}{\text{ч}}$	$t_{\text{воз}},$ $^\circ\text{C}$	$Zn$ в возго нах, %
50-100	1300- 1400	75	693	0,56	10,15/3,34	114/26	77	300	80	240	57
50-100	1300- 1400	84	674	0,42	10,15/2,13	120/25	79	317	90	250	60

Здесь:  $H_{\text{риф}}$  – давление газов в реакторе,  $t_p$  – температура в ванне расплава,  $M_{\text{в}}$ ,  $P_{\text{риф}}$  – масса ванны и производительность реактора,  $\frac{I_c}{G_{\text{в}}}$  – отношение импульса газов в соплах продувочной решетки к весу ванны реактора,  $\frac{Zn^{\text{н}}}{Zn^{\text{к}}}$  – отношение начальной и конечной концентрации цинка в шлаке,  $\frac{Ge^{\text{н}}}{Ge^{\text{к}}}$  – отношение начального и конечного содержания германия в

шлаке,  $E$  — степень извлечения цинка и германия из шлака,  $V_{\text{прг}}$  — расход природного газа в реактор инверсии фаз,  $V_{\text{кисл}}$  — расход кислорода на процесс, температура  $t_{\text{воз}}$  — дутьевого воздуха с воздухоподогревателя.

#### Обсуждение результатов экспериментов

Возгонка германия из расплава занимала особое место в экспериментах. Согласно (Koizhanova, 2012: 843–846), при возгонке цинка в вельпечи, при твердофазном восстановлении, галлий и германий остается в клинкере. Последнее обстоятельство, возможно, объясняется высокой температурой кипения (2200 °C) и низким давлением пара при 1300 °C (1 мм.рт. ст.), галлия и (2850 °C, 0,7 мм.рт. ст) германия, по сравнению с цинком (900 °C, 40 мм.рт.ст).

Изучение термодинамических характеристик реакций  $\text{GeO} + \text{CO} = \text{Ge} + \text{CO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Ga} + 3\text{CO}_2$ ,  $\text{Zn} + \text{GeO} = \text{ZnO} + \text{Ge}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{Zn} = 3\text{ZnO} + 2\text{Ga}$  показывает, что значения констант- равновесия для них, при температуре расплава 1300–400 °C, находится в диапазонах (9,868E-007 — 9,135E-012) (Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Version 5.1. October 31, 2012). Эти данные также приводят к мысли о малой вероятности восстановления Ge и Ga в условиях процесса.

Поэтому перед экспериментаторами встает вопрос: по какому механизму стало возможно возгонка GeO при температуре расплава 1300–400 °C. Результаты обсуждения приводят к выводу, что при жидкофазном восстановлении, в режиме, близкому к «идеальному смешению», молекулы GeO могли захватываться парами цинка и выноситься из слоя расплава. Также сделано предположение, что в случае нахождения  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в шлаке, путь его возгонки может протекать по такому же механизму.

Формирование технологической схемы безотходной переработки Экибастузского угля

Разработана схема декарбонизации  $\text{CO}_2$  в газах теплоэлектростанций путем безотходной переработки Экибастузских углей, представленная на рисунках (2–5). Предлагаемая система состоит из следующих четырех основных устройств. В середине рисунка расположен паровой котел, а под ним установлен плавильный реактор, использующий комбинацию режимов «идеальное смешение-идеальное вытеснение» (Dikhanbaev, 2017: 1–16; Dikhanbaev, 2021: 101003). При этом существующие горелки котла могут работать в резервном режиме. Слева от котла расположен электротермический цинковый дистиллятор, справа — электрофильтр.

Принцип работы системы следующий. Смесь измельченного угля, отходов конвертерного шлака и песка в пропорции «зола: шлак: песок — 1:0,3:0,15» на вихревой воздушной струе будет продуваться через четыре горелки цилиндрических камер реактора с двух сторон (см.рис. 2, 5). В цилиндрических камерах будут происходить сжигание угля, химические реакции образования минералогических фаз, а в ванне реактора — образование расплава необходимой консистенции для производства строительных материалов. За пределами реактора расплав будет направлен на следующий технологический этап, для получения шлаковой ваты или каменного литья. Сублиматы цинка, свинца и германия в отходящих газах реактора, после охлаждения в котле, будут направляться в электрофильтр.

За последней ступенью воздухонагревателя котла установлена камера декарбонизации отходящих газов. Последнее не ограничивает тепловой режим работы котла и не меняет конструкцию котла. В струе пара порошок цинка вдувается в камеру, в результате реакций, показанных на схеме, образуются оксид цинка и элементарный углерод. Смесь «ZnO, C» вместе с сублиматами GeO, ZnO, PbO, содержащимися в отходящих газах котла, отделяется от газов в электрофильтре в виде концентрата. Концентрат в струе «CO» вдувается через полые угольные электроды в дистиллятор (см. рис. 2, б). За счет ионизационных потенциалов элементов между электродами температура дуги повышается и происходит восстановление цинка из его оксида элементарным углеродом. Далее пылегазовый поток проходит через коксовую насадку, где цинк конденсируется, выводится из дистиллятора. После охлаждения и измельчения цинк впрыскивается паром в камеру декарбонизации, и процесс повторяется. Еще одним продуктом дистилляции является CO-газ, содержащий пухсеру (цинковую пыль). Пухсера состоит из сублиматов ZnO, PbO и GeO. После очистки от пухсеры в скруббере и сжатия в компрессоре, CO-газ накапливается в газгольдере и используется в качестве топлива в системе. Использование в системе газгольдера исключает необходимость резервного топлива или плазменного реактора для растопки котла после его остановки на ремонт.

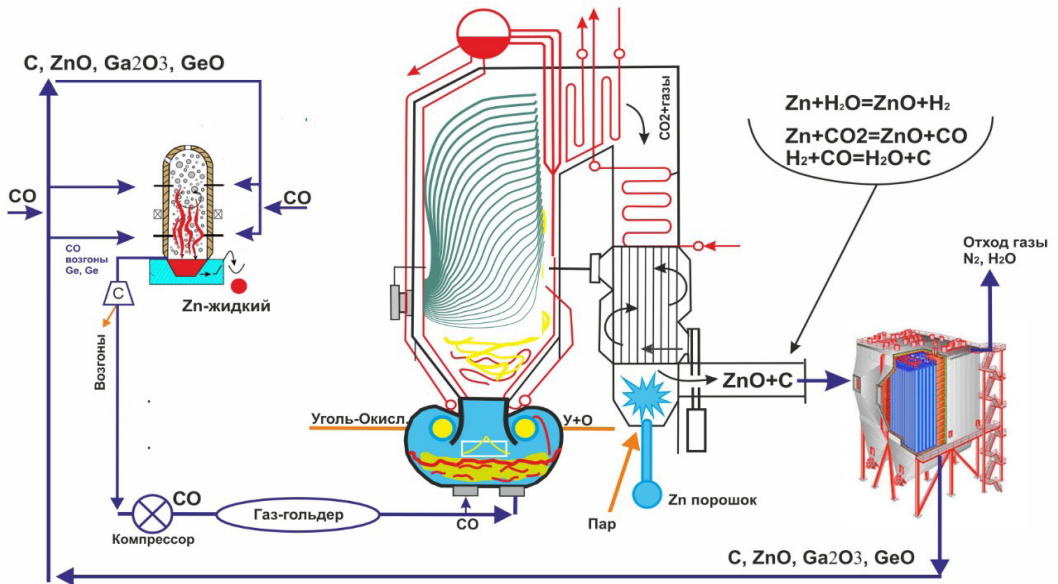


Рисунок 2 — Предлагаемая схема безотходной и экологически чистой переработки Экибастузского угля в котлах тепловых электростанций

На рисунке 3 показана разница в ассортименте продукции при переходе с действующей на предлагаемую систему.

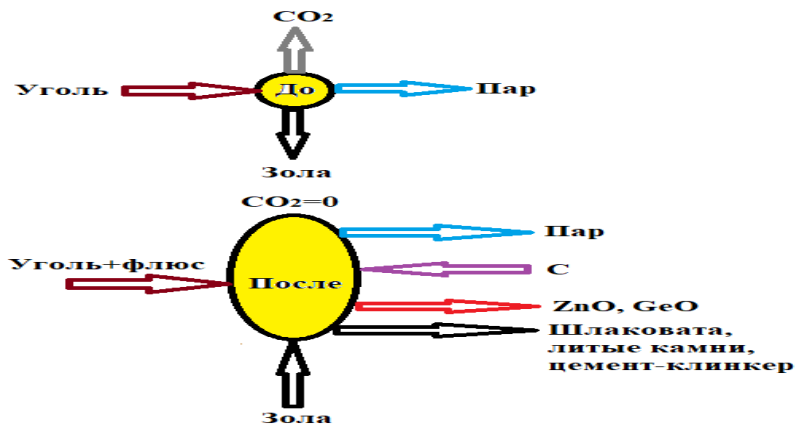


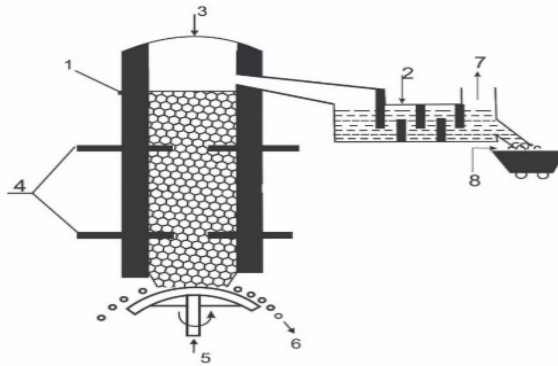
Рисунок 3 — Сравнительные характеристики действующей (до) и предлагаемой (после) систем

В предлагаемой системе, в отличие от действующей, может вырабатываться три дополнительных продукта: 1) возгоны цинка, свинца, германия, 2) расплав пригодный для производства строительных материалов, 3) элементный углерод с его регенеративным использованием в процессе. Экологическим преимуществом системы является нейтрализация  $\text{CO}_2$  и вовлечение в переработку золы с отходов. Учитывая неуклонное увеличение зольности Экибастузского угля в местах ее добычи, возврат углерода в систему позволит уравновесить необходимое соотношение «углерод/зола» в смеси горения.

Оценка удельного расхода электрической энергии на дистиллятор цинка

Ключевым показателем, определяющим рентабельность предлагаемой системы, является расход электроэнергии в дистилляторе цинка. На рисунке 4 представлена принципиальная схема традиционной электротермической установки «дистиллятор-конденсатор». Принцип работы агрегата следующий. В верх печи подается смесь агломерата и кокса (диаметром  $\sim 1020$  мм) и между угольными электродами в печи подается ток силой 10 000–20 000 ампер, напряжением 220–240 вольт, повышая температуру до 1200–1400 °С (Марченко, 2009). Конденсатор представляет собой ванну с жидким цинком, через которую отсасываются газы. Содержащийся в газовом потоке цинк поглощается жидкостной ванной. Для действующей установки, где дистилляция и конденсация происходят раздельно, удельный расход энергии составляет 2,5 кВтч/кг Zn (9000 кДж/кг Zn) (Марченко, 2009). Для декарбонизации 15 %  $\text{CO}_2$  в газах котла БКЗ-420 (22 т/ч  $\text{CO}_2$ ) требуется 65 т/ч однофазового металлического цинка; тогда необходимая энергия для дистиллятора составит  $(2,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{кг Zn}) \cdot 65000 \text{ кг Zn} = 162 \text{ МВт}\cdot\text{ч}$ , против электрической производительности котла — 125 МВт·ч.

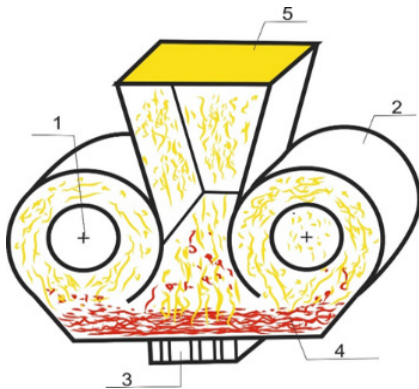
Таким образом, в случае применения традиционного дистиллятора, путем использования агломерата цинка диаметром 10–20 мм, предлагаемая система будет энергоемкой и убыточной.



1 — электротермический дистиллятор. 2 — конденсатор, 3 — агломерат, 4 — электроды, 5 — вращающаяся чаша, 6 — остаток, 7 — газы CO, 8 — жидкий Zn

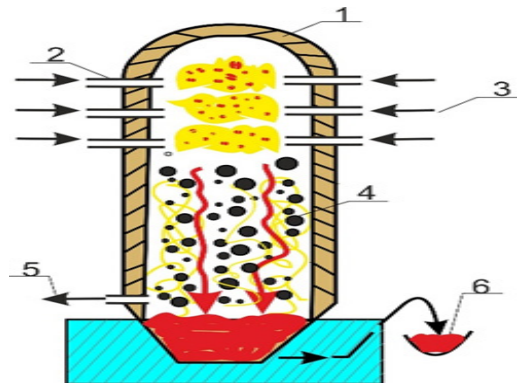
Рисунок 4 – Принципиальная схема установки «дистиллятор-конденсатор»

Для решения проблемы предлагается новая конструкция дистиллятора, где дистилляция и конденсация цинка будет производится в одной камере. В этом случае пылевидный концентрат с электрофильтра диаметром частиц мм вдувается через полые электроды в дистиллятор. (см.рис. 6). Согласно (Сиденко, 1968), затраты энергии на технологическую обработку материала при прочих равных условиях прямо пропорциональны его объему или весу. Исходя из этого положения, можно предположить, что при подаче концентрата через полый электрод в область дуги, удельные энергозатраты могут снизиться в 10—20 раз против приведенного выше значения 2,5 кВт·ч/кг Zn.



1-горелка, 2-цилиндрическая камера, 3-топка, 4-расплав, 5-газы

Рисунок 5-Схема плавильного реактора



1-корпус, 2-полые электроды, 3-CO-газ, 4-коковая насадка, 5- CO-газ, 6-цинк

Рисунок 6-Схема дистиллятора

Проведен укрупненный расчет предлагаемого дистиллятора, результаты

которого приведены в Таблице 1.

Таблица 1- Тепловой баланс дистиллятора  
на 1 кг цинкового концентрата (доля цинка в концентрате 80 %)

№	Приход теплоты	Q, кДж	%	№	Расход теплоты	Q, кДж	%
1	Нагрев цинкового концентрата. $G_{ZnO} * c_p * t =$ $1.0 \text{ кг} * \frac{0.63 \text{ кДж}}{\text{кг} * \text{К}} * 1200^\circ\text{C} =$	756	84,46	1	Восстановление $0,75 \text{ кг}_{Zn} * q_{Zn} =$ $0,75 * \frac{2790 \text{ кДж}}{\text{кг}_{Zn}} =$ (0,05 кг цинка уходит со шлаком)	2092	235,32
2	Нагрев «СО» газа. $0.1 \text{ кг}_{CO} * 1.16 * 1200 =$	139	15,53	2	«СО» газом $0.1 \text{ кг}_{CO} * 1.16 * 300 =$	35	3,94
3	Всего	895 (0.2486 кВт*ч)	100	3	Теплота конденсации цинка $0,75 \text{ кг}_{Zn} * q_{Zn} =$ $0,75 * \frac{2011 \text{ кДж}}{\text{кг}_{Zn}} =$	-1508	-169,6
				4	С жидким цинком. $0,75 \text{ кг}_{Zn} * \frac{0,4 \text{ кДж}}{\text{кг} * \text{К}} * 500^\circ\text{C} =$	150	16,87
				5	Со шлаком $0,2 \text{ кг}_{шл} * \frac{0,6 \text{ кДж}}{\text{кг} * \text{К}} * 500^\circ\text{C} =$	60	6,75
				6	Потери в окружающую среду	60	6,75
					Всего	889	100
Невязка баланса ~0,7 %, удельная энергозатрата ~ 0.25 кВт*ч/кг Zn концентрата							

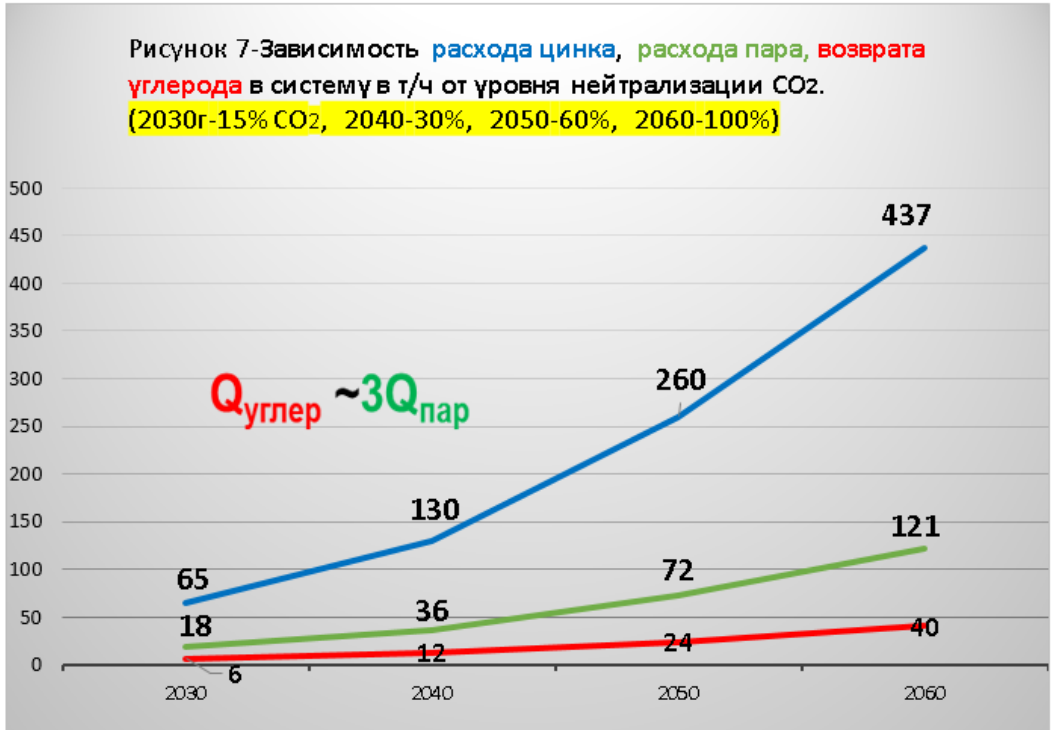
Согласно таблице 1, наименьший расход электроэнергии в предлагаемом дистилляторе может составить ~ 0.25 кВтч/кг Zn концентрата, что согласуется с вышеуказанным предположением.

Оценка возможности полной нейтрализации  $\text{CO}_2$  — газов в предлагаемой системе

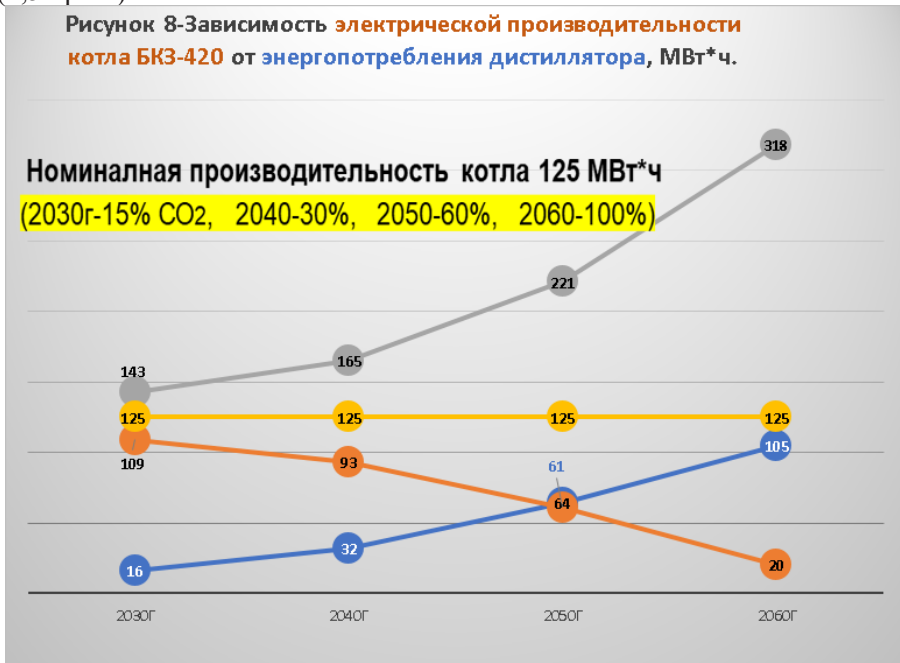
Предварительно приняв удельный расход электроэнергии на дистиллятор, 0,25 кВтч/кг Zn концентрата, просчитаны основные параметры системы.

Рисунок 7 демонстрирует одноразовые расходы цинка на дистиллятор, расходы пара на декарбонизатор и возврат углерода в систему в зависимости от уровня нейтрализации  $\text{CO}_2$  по годам. Общая теплотворная способность возвращенного углерода в три раза превышает теплосодержание пара на декарбонизатор.





Согласно рисунку 8, в диапазоне нейтрализации CO<sub>2</sub> от 15 % до 100 %, возрастает энергопотребление дистиллятора с 16 МВт·ч до 105 МВт·ч, а электрическая мощность котла снизится с 109 МВт до 20 МВт. Для сохранения номинала мощности 125 МВт потребуется увеличение мощности котла на разницу потерь энергии в дистилляторе, например, в интервале 2030–2060 гг., с 143 МВт (1,14 раза) до 318 МВт (2,54 раза).



## Обсуждение результатов расчетов технологической схемы

Центральным элементом, определяющим энергоэкономичность предлагаемой системы, является дистиллятор цинка. Согласно расчету, при применении традиционной установки «дистиллятор-конденсатор», использующей кусковой материал необходимая энергия для дистиллятора составляет 162 МВт·ч, по сравнению с электрической производительностью котла БКЗ–420 125 МВт·ч. Очевидно, при таком варианте дистиллятора предлагаемая система будет убыточной. Для решения проблемы предложена новая конструкция дистиллятора. В этом случае пылевидный концентрат из электрофилтра, в струе «СО», вдувается через полые угольные электроды в дистиллятор (см. рис.2, 6). За счет ионизационных потенциалов элементов между электродами температура дуги повышается и происходит восстановление цинка из его оксида элементарным углеродом. Расчеты показывают (см. табл.1), что наименьший удельный расход электроэнергии в предлагаемом дистилляторе может составить  $w \sim 0.25$  кВтч/кг Zn.

Приняв  $w = 0.25$  кВтч/кг Zn, выполнен укрупненный расчет прогнозных характеристик котла БКЗ-420 для нейтрализации  $\text{CO}_2$  до 2060 года (см. рис. 8). Например, для 15 % нейтрализации  $\text{CO}_2$  в 2030 году, в дистилляторе расходуется 16 МВт·ч электроэнергии, уменьшив номинальную производительность котла с 125 МВт·ч до 109 МВт·ч. Для сохранения номинальной мощности котла необходимо производительность котла повышать до 143 МВт·ч, т.е. в 1,14 раза. Для 100 %-ной нейтрализации  $\text{CO}_2$  в 2060 году этот показатель повысится до 318 МВт·ч, т.е. в 2,54 раза.

Таким образом, путем повышения единичной мощности котла против номинальной, предлагаемая система может обеспечить углеродную нейтральность в 2060 году. При этом отпадет необходимость строительства атомных электростанций, перевод угольных котельных на газ или гонка за возобновляемыми источниками энергии. Другим преимуществом системы является перевод зольной части угля в расплав пригодный для производства строительных материалов и возврат в процесс элементного углерода. В связи с неуклонным снижением углерода в Экибастузском угле возврат углерода в систему позволит уравновесить необходимое соотношение «углерод/зола» в смеси и даже вовлечь в переработку золы с отвалов.

Для изучения возможности плавки смеси золы Экибастузского угля и известняка на расплав, пригодный для производства шлаковаты, был произведен технологический расчет по методике (Вагин, 2008), для состава ЗШО в %:  $\text{SiO}_2 - 60$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 25$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 10$ ;  $\text{CaO} - 5$ ;  $\text{MgO} - 0,8$ . Соотношение: «100 кг зола/100 кг известняк». Полученные значения модуля кислотности расплава – 1,52, модуля вязкости – 1,2 и показателя водостойкости – 4,42 удовлетворяют получению шлаковаты при температуре 1400–1500 °С с вязкостью расплава 7–6 Пуаз, что позволяет легко выпускать его из летки. Расчеты, проведенные для композиции «зола/конверторный шлак/ кремнезем» в соотношении 1/0,3/0,15, показывают схожие результаты. Учитывая, что конверторного шлака в отвалах Карагандинского металлургического комбината накопилось около 20 миллионов тонн, с ежегодным выходом 60 000 тонн, его плавка с золой дала бы возможность производить дешевый строительный материал.

Таким образом, реализация предлагаемой системы путем выработки возгонов редких, цветных металлов, расплава пригодного для производства строительных материалов, углеродного материала, с одновременным сокращением выброса  $\text{CO}_2$  — газов и золоотходов позволит сохранить существующую инфраструктуру угольной промышленности без существенного изменения.

Оценка экономических показателей предлагаемой технологии

С целью определения экономической целесообразности безотходной переработки Экибастузского угля, с декарбонизацией углекислого газа на 15 %, был проведен укрупненный расчет предлагаемой технологии. В качестве основного оборудования был принят энерготехнологический агрегат «плавильный реактор–паровой котел БКЗ-420» производительностью 80 т/ч по Экибастузскому углю (по шихте – 40 т золы, 12 т конверторного шлака и 6 т песка, пропорцией 1:0,3:0,15, соответствующей получению расплава для производства строительной продукции).

Расчетно установленная стоимость удельных капитальных затрат данного проекта —  $73\,600\,000\,000 \text{ тг} / \left( 430 \frac{\text{тг}}{\$} \cdot 125000 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \right) = \$ 1369 / \text{кВт} \cdot \text{ч}$  против справочных данных для топливных котлов электростанций — (1150–1450) \$/кВт · ч .

Содержание цветных и редких металлов в угле может меняться в зависимости от места и времени добычи. Поэтому срок окупаемости системы рассчитан для двух крайних случаев: оптимистичный вариант, когда в угле присутствуют Zn, Pb, Cd, Ge, Ga, и пессимистичный вариант, когда эти компоненты отсутствуют. В таблице 1 приведены результаты расчетов для двух вариантов.

Таблица 1— Экономические параметры предлагаемой технологии

№	Параметр	Оптимистичный вариант	Пессимистичный вариант
1	Продукция в год, тенге	26 632 296 000	18 573 580 800
2	Себестоимость продукции в год, тенге	9 700 927 200	9 700 927 200
3	Капитальные затраты, тенге	73 600 000 000	73 600 000 000
4	Чистая прибыль за год, тенге	13 545 095 040	8 872 653 600
5	Срок окупаемости, лет	5,4	10,36

Таким образом, оценка экономической эффективности безотходной переработки Экибастузского угля с 15 %-ной декарбонизацией газов показывает, что усредненное значение срока окупаемости предлагаемой системы может составить  $\tau_{\text{ср}} = 7,88$  лет.

#### Заключение

Эксперименты, проведенные на плавильном реакторе, использующие комбинацию режимов «идеальное смешение-идеальное вытеснение», показали, что степень извлечения цинка и германия из отвальных шлаков превышает 70 %.

На базе агрегата «плавильный реактор-паровой котел» сформирована

тепловая схема безотходной переработки Экибастузского угля, с извлечением возгонов редких и цветных металлов в газовую фазу и силикатную часть золы в расплав, пригодный для производства строительных материалов.

Предложена новая конструкция дистиллятора, где дистилляция и конденсация цинка производится в одной камере, с использованием метода соударяющихся встречных пылегазовых струй.

Разработана технология декарбонизации газов котла порошковым цинком с выделением технического углерода, с последующим восстановлением и замкнутым использованием цинка в системе.

Расчетным путем установлен наименьший расход электроэнергии в предлагаемом дистилляторе  $\sim 0.25$  кВтч/кг Zn концентрата; на его основе сделан прогноз: для сохранения номинальной мощности котла 125 МВт и 100 %-ной нейтрализации  $\text{CO}_2$  необходимо производительность котла повышать до 318 МВтч, т.е. в 2,54 раза.

Оценка экономической эффективности переработки Экибастузского угля с 15 %-ной декарбонизацией газов показывает, что усредненное значение срока окупаемости предлагаемой системы может составить  $\tau_{\text{ср}} = 7-8$  лет.

В случае реализации предлагаемой технологии сохранится существующая инфраструктура угольных ТЭС, отпадет необходимость строительства атомных электростанций, перевод угольных котельных на газ или гонка за возобновляемыми источниками энергии.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бекман В.М. (1989). Месторождения углей. В кн. «Геология СССР» Т. XX, Центральный Казахстан. Полезные ископаемые. — С. 135–196. — М.: Недра, — 1989.
- Блайда И.А., Слюсаренко Л.И., Абишева З. (2008). “Золошлаковые отходы энергетики – сырье для производства редких металлов и глинозема”. Комплексное использование минерального сырья. — DOI: 10.31643/2018/166445. — № 4. – (2008). — С.39–51. — ISSN: 2616–6445 (Online).
- Birch E.L. (2014). “A Review of “Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability” and “Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change.” Journal of the American Planning Association. — № 80(2). (2014): — 184–185. — <https://doi.org/10.1080/01944363.2014.954464>.
- Bryngelsson M., Westermark M. (2009). “CO2 capture pilot test at a pressurized coal fired CHP plant”. Energy Procedia. — № 1(1), (2009): — 1403–1410. — <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.184>.
- Вагин В.В., Килесо В.В., Скотаренко З.Г. (2008). Продукция черной металлургии. Отраслевой каталог. Каменное литье. — Москва. — 2008. — 6с.
- А.Б. Диханбаев, Б.И. Диханбаев, С.Б. Ыбрай, Ж.Т. Бекишева (2022). News of the national academy of sciences of the republic of kazakhstan series chemistry and technology. — ISSN 2224–5286. — Volume 2. — Number 451. (2022). — 74–92 — <https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.104>. Разработка безотходной технологии переработки золоотвалов электростанций с полной декарбонизацией отходящих газов.
- Диханбаев Б.И., Диханбаев А.Б. (2020). “К проблеме утилизации диоксида углерода отходящих газов котлов электростанций при сжигании высокозольных углей”. Комплексное Использование Минерального Сырья. — № 4 (315). — Алматы. — 2020. — ISSN-L 2616–6445. — ISSN 2224–5243. — <https://doi.org/10.31643/2020/6445.34>.
- Dikhanbaev B., Gomes C., Dikhanbaev A.B. (2019). Energy efficient system for galena concentrate processing. — IEEE Access 2019. — 7: 23388–95. — <http://dx.doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2895591>.
- Dikhanbaev B., Dikhanbaev A.B., Sultan I. & Rusowicz A. (2018). Development of hydrogenenriched water gas production technology by processing Ekibastuz coal with technogenic waste. Archive of Mechanical Engineering. — LXV(2), 2018. — 221–231. — <http://doi.org/10.24425/12302>.
- Dikhanbaev B., Dikhanbaev A., Chandima G. (2017). “Energy-saving method for technogenic waste processing”. Journal PLoS ONE. — № 12(12): — San Francisco, California, USA. — 1–16. — <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0182888>.

org/10.1371/journal.pone.0187790.

Dikhanbaev B., Dikhanbaev A., Chandima G. (2021). “Design and implementation of an energy-saving melting reactor”. *International journal Case Studies in Thermal Engineering*. — London. — Vol. 26. — 101003. — journal homepage: [www.elsevier.com/locate/csite](http://www.elsevier.com/locate/csite). <http://dx.doi.org/10.1016/j.csite.2021.101003>.

Fanchi John R., Fanchi Christopher J. (2016). “Energy in the 21st Century”. *World Scientific Publishing Co Inc.* — 350. — ISBN 978-981-314-480-4.

Koizhanova A.K., Osipovskaya L.L., and Erdenova M.B. (2012). “Study of precious metals extraction recovery from technogenic wastes”. *12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference — SGEM 2012*. — Vol. 1. — June (2012): 843–846.

Марченко Н.В., Вершинина Е.П., Хильдебрандт Е.М. (2009). *Металлургия тяжелых цветных металлов*. — ISBN 978-5-7638-1776-8. — Красноярск. — ИПК СФУ. 2009. — 394 с.

Сиденко П.М. (1968). *Измельчение в химической промышленности*. — Москва. Издательство «Химия» — 1968 г. — 384 с.

Rhodes J.S., Keith D.W. (2008). “Biomass with capture: negative emissions within social and environmental constraints: an editorial comment”. *Climatic Change*. — № 87(3–4). — 321–328. — <https://doi.org/10.1007/s10584-007-9387-4>.

Phelps J.J.C., Blackford J.C., Holt J.T. & Polton J.A. (2015). “Modelling large-scale CO<sub>2</sub> leakages in the North Sea”. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. — № 38. — 210–220. — <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.10.013>.

Sumida K., Rogow D.L., Mason J.A., McDonald T.M., Bloch E.D., Herm Z.R., Long J.R. (2011). “Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks”. *Chemical Reviews*. — № 112(2). 724–781. — <https://doi.org/10.1021/cr2003272>.

Окунев А.И., Костяновский И.А., Донченко П.А. (1966). *Фьюмингование шлаков*. — М: *Металлургия*. — 1966. — 259 с.

Outokumpu HSC Chemistry for Windows. *Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database*. — Version 5.1. — October 31. — 2012.

Хамзин В.С., Байдалинов А.Т. (2003). “О расширении сфер использования минерального сырья”. *Геология и охрана недр*. — Алматы. — № 2. — 2003. — Стр. 63–65.

## REFERENCES

Beckman V.M. (1989). “Mestorojdenie uglei”. In the book. “*Geologia SSSR T.XX, Centralnyi Kazakhstan. Poleznye iskopaemye [Deposits of coal. Geology of the USSR Vol. XX, Central Kazakhstan. Minerals]*”. — М.: Nedra. — 135–196. (In Russ.)

Blyda I.A., Slyusarenko L.I., Abisheva Z. (2008). “Zoloshlakovie othody energetiki – syrie dly proizvodstva redkih metallov i glinozema. Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo Syria. [Ash and slag waste from the power industry - raw material for the production of rare metals and alumina. Complex use of mineral raw materials]”. — № 4. — 39–51. — DOI: 10.31643/2018/166445. (In Russ.)

Birch E.L. (2014). “A Review of “Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability” and “Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change.” *Journal of the American Planning Association*. — № 80(2). — 184–185. — <https://doi.org/10.1080/01944363.2014.954464>.

Bryngelsson M., Westermark M. (2009). “CO<sub>2</sub> capture pilot test at a pressurized coal fired CHP plant”. *Energy Procedia*. — № 1(1). (2009): 1403–1410. — <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.184>.

Dikhanbaev A.B., Dikhanbaev B.I., Sultan I.B., Bekisheva Zh.T. (2022). *NEWS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*. — ISSN 2224-5286. — Volume 2. — Number 451. — 74–92. — <https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.104>. Development of waste-free technology for processing ash dumps of power plants with complete decarbonization of exhaust gases.

Dikhanbaev B., Gomes C., Dikhanbaev A.B. (2019). Energy efficient system for galena concentrate processing. — *IEEE Access* 2019. — 7:23388–95. — <http://dx.doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2895591>.

Dikhanbaev B.I., Dikhanbaev A. (2020). “K probleme utilizacii dioksida ugleroda othodiashih gazov kotlov eletrostancii pri sjiganii visokozolnih uglei. Kompleksnoe ispolzovanie Mineralnogo Siaria. [On the problem of carbon dioxide utilization of waste gases from boilers of power plants when burning high-ash coals. Complex Use of Mineral Raw Materials]”. — Алматы. — № 4 (315). — 33–41. — ISSN-L 2616–6445. — ISSN 2224–5243. — <https://doi.org/10.31643/2020/6445.34> (In Russ.).

Dikhanbaev B., Dikhanbaev A.B., Sultan I. & Rusowicz A. (2018). Development of hydrogenenriched

water gas production technology by processing Ekibastuz coal with technogenic waste. *Archive of Mechanical Engineering*. — LXV(2), 2018. — 221–231. — <http://doi.org/10.24425/12302>.

Dikhanbaev B., Dikhanbaev A., Chandima G. (2017). “Energy-saving method for nogenic waste processing”. *Journal PLoS ONE*, no 12(12): — San Francisco, California, USA. — 1–16. — <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0187790>.

Dikhanbaev B., Dikhanbaev A., Chandima G. (2021). “Design and implementation of an energy-saving melting reactor”. *International journal Case Studies in Thermal Engineering*. — London. — Vol. 26.(2021). — 101003. — journal homepage: [www.elsevier.com/locate/csite](http://www.elsevier.com/locate/csite). — <http://dx.doi.org/10.1016/j.csite.2021.101003>.

Fanchi John R., Fanchi Christopher J. (2016). “Energy in the 21st Century”. *World Scientific Publishing Co Inc.*, (2016): — 350. — ISBN 978-981-314-480-4.

Khamzin V.S., Baidalinov A.T. (2003). “O rasshirenii sfer ispolzovanya mineralnogo syria. Geologia i ohrana nedr. [Expansion of the spheres of use of mineral raw materials. Geology and protection of mineral resources]”. — Almaty. — № 2. (2003): 63–65. (In Russ.)

Koizhanova A.K., Osipovskaya L.L., and Erdenova M.B. (2012). “Study of precious metals extraction recovery from technogenic wastes”. 12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference - SGEM2012. — Vol. 1. — June (2012): 843–846.

Marchenko N.V., E.P. Vershinina, E.M. Hildebrandt (2009). *Metallurgy of heavy non-ferrous metals*. — ISBN 978-5-7638-1776-8. — Krasnoyarsk: — IPK SFU, 2009. — 394 p. (in Russ.).

Vagin V.V., Kileso V.V., Scotarekko Z.G. (2008). *Products of ferrous metallurgy. Industry catalogue. Stone casting*. — Moscow. — 2008. — 6 p. (in Russ.).

Rhodes J.S., Keith D.W. (2008). “Biomass with capture: negative emissions within social and environmental constraints: an editorial comment”. *Climatic Change*. — № 87(3–4). — 321–328. — <https://doi.org/10.1007/s10584-007-9387-4>.

Phelps J.J.C., Blackford J.C., Holt J.T. & Polton J.A. (2015). “Modelling large-scale CO<sub>2</sub> leakages in the North Sea”. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. — № 38. — 210–220. — <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.10.013>.

Okunev A.I., Kostyanovsky I.A., Donchenko P.A. (1966). *Fiumingovanie shlakov. [Slag fuming]*. — M: — Metallurgy. 1966. — 259 p. — <http://doi.org/10.24425/12302> (In Russ.).

Outokumpu HSC Chemistry for Windows. *Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database*. — Version 5.1. — October 31, 2012.

Sumida K., Rogow D.L., Mason J.A., McDonald T.M., Bloch E.D., Herm Z.R., Long J.R. (2011). “Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks”. *Chemical Reviews*. — № 112(2). (2011): — 724–781. — <https://doi.org/10.1021/cr2003272>.

Sidenko P.M. (1968). *Grinding in the chemical industry*. Moscow. Publishing house “Chemistry”. — 1968. — 384 p. (in Russ.).

NEWS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
ISSN 2224–5286  
Volume 2. Number 459 (2024), 87–98  
<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.224>

УДК 541.83

© **E.A. Kambarova\***, **N.A. Bektenov**, **A.K. Baidullayeva**, **M.A. Gavrilenko**,  
**2024**

Taraz Regional University named after M.Kh. Dulaty. Taraz, Kazakhstan.  
E-mail: [ilmira080884@mail.ru](mailto:ilmira080884@mail.ru)

## **DISTRIBUTION OF SORBED SUBSTANCE IN EPOXY RESIN FILMS ON THE SURFACE OF ZEOLITE, 2024**

**Kambarova Elmira Abduvalievna** — Senior lecturer of the Department of chemistry, M.Kh. Dulaty Taraz regional university, Taraz, Kazakhstan

E-mail: [ilmira080884@mail.ru](mailto:ilmira080884@mail.ru); <https://orcid.org/0000-0002-9474-2923>;  
<mailto:ilmira080884@mail.ru>

**Gavrilenko Mikhail Alekseevich** — Doctor of Chemical Sciences, Research Professor of the Department of Chemical Engineering, Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

E-mail: [dce@mail.ru](mailto:dce@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-1111-0016>;

**Baidullayeva Ainash Kairatovna** — Lecturer of Kazakh National Medical university named after S.D. Asfendiyarov School of Pharmacy of the Department of Engineering disciplines and good practices, A.B. Bekturov institute of chemical sciences JSC, Almaty, Kazakhstan

E-mail: [Ainasha.kz@list.ru](mailto:Ainasha.kz@list.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6918-6320>;

**Bektenov Nesiphan Abzhaparovich** — Doctor of Chemical Sciences, Department of Chemistry, Kazakh National Pedagogical University named after Abay, A.B. Bekturov institute of chemical sciences JSC, Almaty, Kazakhstan

E-mail: [bekten\\_1954@mail.ru](mailto:bekten_1954@mail.ru); <https://orcid.org/0000-0003-1427-438X>;  
[mailto:bekten\\_1954@mail.ru](mailto:bekten_1954@mail.ru)

**Abstract.** The orientation of industrial enterprises to the fullest possible use of extracted raw materials and the development of waste-free technologies involve the use of natural sorption materials of a low category, both for the needs of cleaning their own wastewater and for use in other industries. A part of the extracted zeolite mixed with minerals is capable of acting as a high-quality sorbent for the purification of technical, domestic and natural waters, however, its low sorption capacity and the leaching of impurities into the purified water make it urgent to modify its surface in such a way as to simultaneously increase the sorption capacity and block the flow of mineral components from deep layers of the mineral. One of the solutions to this problem is the modification of zeolites with a surface layer of polymer epoxy resin, which makes it possible to obtain new sorption materials for water purification from heavy metals. Epoxy resin polymers are widely used as the

main material in the field of coatings due to their advantages, including adsorption properties. In this work, the sorption characteristics of such sorbents are investigated and the active surface centers associated with the application of epoxy resin with different amounts of polyethylene polyamine hardener are evaluated. It has been established that modified zeolites have a wide range of pore diameters from 20 to 90 Å. It was found that a sample with 10% PEP has the maximum adsorption capacity of ED-20 zeolites modified with epoxy resin. The relationship between the adsorption process and the structural characteristics of zeolite sorbents has been determined. Modification of zeolites with polyethylene polyamine, followed by crosslinking them on the surface of a natural mineral with ED-20 epoxy resin, obtained a durable layer of epoxy resin.

**Keywords:** Shanghai zeolite, modification, sorption, polyethylene polyamine, epoxy resin, sorbent

© Э.А. Камбарова\*, Н.А. Бектенов, А.К. Байдуллаева, М.А. Гавриленко,  
2024

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

E-mail: ilmira080884@mail.ru

## ЦЕОЛИТ БЕТІНДЕГІ ЭПОКСИДІ ШАЙЫРЛЫ ПЛАНДАРДАҒЫ СОРБЦИЯЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ БӨЛҮІ

**Камбарова Эльмира Абдувалиевна** — химия кафедрасының аға оқытушысы, М.Х.Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз, Қазақстан

E-mail: ilmira080884@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9474-2923>;

**Гавриленко Михаил Алексеевич** — химия ғылымдарының докторы, Томск политехникалық университетінің химиялық технология кафедрасының ғылыми профессоры, Томск, Ресей

E-mail: dce@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1111-0016>;

**Байдуллаева Айнаш Кайратовна** — Қазақ ұлттық медицина университетінің фармацевтика факультетінің оқытушысы. С.Д. Асфендияров «А.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ Инженерлік пәндер және озық тәжірибелер кафедрасының, Алматы, Қазақстан

E-mail: Ainasha.kz@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6918-6320>;

**Бектенов Несифан Абжапарович** — химия ғылымдарының докторы, химия факультеті, Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, «А.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

E-mail: bekten\_1954@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1427-438X>.

**Аннотация.** Өнеркәсіптік кәсіпорындардың өндірілген шикізатты барынша толық пайдалануға және қалдықсыз технологияларды дамытуға негізделген бағытталуы, өзіндік ағынды суларды тазарту және де, өнеркәсіптің басқа салаларындағы қажеттіліктер үшінде төмен категориялы табиғи сорбциялық материалдарды пайдалануды көздейді. Алынған цеолиттің минералды заттармен араласқан бөлігі өнеркәсіптік, тұрмыстық



және табиғи суларды тазарту үшін жоғары сапалы сорбент ретінде әрекет ете алады, бірақ оның сорбциялық қабілетінің төмендігі және тазартылған суға қоспалардың шайылуы, бір мезгілде сорбциялық қабілетін арттырып және минералдың терең қабаттарынан минералды құрамдастардың түсуін блоктайтындай етіп оның беттік қабатын модификациялауды маңызды етеді. Бұл мәселені шешу әдістерінің бірі ауыр металдардан суды тазарту үшін жаңа сорбциялық материалдарды алуға мүмкіндік беретін цеолиттерді полимерлік эпоксидті шайырдың беткі қабатымен модификациялау болып табылады. Эпоксидті шайырлар адсорбциялық қасиеттерін қоса алғанда, артықшылықтарына байланысты жабындау саласында саласында негізгі материал ретінде кеңінен қолданылады. Бұл жұмыста осындай сорбенттердің сорбциялық сипаттамалары зерттелді және әртүрлі мөлшердегі полиэтиленді полиаминді қатайтқыштармен эпоксидті шайырды қолданудғы, беттік белсенді орталарды бақылау жүзеге асырылды. Модификацияланған цеолиттердің кеуектерінің диаметрі 20-дан 90 Å дейінгі кең диапазонға ие екендігі анықталды. ЭД-20 эпоксидті шайырымен модификацияланған цеолиттердің арасындағы 10 % ПЭПА сы бар үлгінің максималды адсорбциялық қабілеті бар екені анықталды. Адсорбция процесі мен цеолитті сорбенттердің құрылымдық сипаттамалары арасындағы өзара байланыс анықталды. Цеолиттерді полиэтиленді полиаминмен модификациялау және одан кейін оларды табиғи минералдың бетінде ED-20 эпоксидті шайырмен айқастыру арқылы эпоксидті шайырдың берік қабаты алынды.

**Түйін сөздер:** Шанхай цеолиті, модификация, сорбция, полиэтиленполиамин, эпоксидті шайыр, сорбент

© Э.А. Камбарова\*, Н.А. Бектенов, А.К. Байдуллаева, М.А.Гавриленко,  
2024

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

E-mail: ilmira080884@mail.ru»

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА В ПЛЕНКАХ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТА

**Камбарова Эльмира Абдувалиевна** — старший преподаватель кафедры химии, Таразский региональный университет им. М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан

E-mail: ilmira080884@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9474-2923>;

**Гавриленко Михаил Алексеевич** — доктор химических наук, профессор-исследователь кафедры химической технологии Томского политехнического университета, Томск, Россия

E-mail: dce@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1111-0016>;

**Байдуллаева Айнаш Кайратовна** — преподаватель фармацевтического факультета Казахского национального медицинского университета им. С.Д. Асфендиярова кафедры инженерных дисциплин

и передовых практик АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

E-mail: Ainaasha.kz@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6918-6320>;

**Бектенов Несифан Абжапарович** — доктор химических наук, химический факультет Казахского национального педагогического университета имени Абая, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

E-mail: bekten\_1954@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1427-438X>.

**Аннотация.** Ориентирование промышленных предприятий на максимально полное использование добываемого сырья и развитие безотходных технологий предполагают применение природных сорбционных материалов низкой категории, как для нужд очистки собственных сточных вод, так и для использования в других отраслях. Смешанная с минеральными веществами часть добываемого цеолита способна выступать в качестве качественного сорбента для очистки технических, бытовых и природных вод, однако, его низкая сорбционная емкость и вымывание примесей в очищаемую воду делают актуальным модифицирование его поверхности таким образом, чтобы одновременно повысить сорбционную емкость и заблокировать поступление минеральных компонентов из глубоких слоев минерала. Одним из вариантов решения данной задачи является модифицирование цеолитов поверхностным слоем полимерной эпоксидной смолы, что позволяет получать новые сорбционные материалы для очистки воды от тяжелых металлов. Полимеры эпоксидных смол широко применяются в качестве основного материала в области покрытий благодаря своим преимуществам, включая адсорбционные свойства. В работе исследованы сорбционные характеристики таких сорбентов и проведена оценка активных центров поверхности, связанных с нанесением эпоксидной смолы при различном количестве отвердителя полиэтиленполиамины. Установлено, что модифицированные цеолиты обладают широким диапазоном диаметров пор от 20 до 90 Å. Установлено, что максимальной адсорбционной емкостью из модифицированных эпоксидной смолой ЭД-20 цеолитов обладает образец с 10 % ПЭПА. Определена взаимосвязь между процессом адсорбции и структурными характеристиками цеолитных сорбентов. Модификацией цеолитов полиэтиленполиамином с последующим сшиванием их на поверхности природного минерала эпоксидной смолой ЭД-20 получен прочный слой эпоксидной смолы.

**Ключевые слова:** Шанханайский цеолит, модификация, сорбция, полиэтиленполиамин, эпоксидная смола, сорбент

**Финансирование:** работа выполнена в АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» в рамках программы целевого финансирования научных исследований на 2023–2024 годы, реализуемой Комитетом науки МНВО РК, по программе ИРН BR18574042 «Инновационные методы синтеза и технологии получения функциональных неорганических и органических веществ и материалов из природного и техногенного сырья».

**Конфликт интересов:** конфликт интересов между авторами отсутствует.

## Введение

В настоящее время, в связи с быстрым развитием промышленности, загрязнение воды ионами металлов (токсичных, нетоксичных и радиоактивных) является серьезной и важной проблемой (Hasanpour и др., 2020: 284; Liu и др., 2019: 241). Поэтому актуальной задачей является очистка природных и сточных вод от катионов тяжелых металлов и других загрязнителей, том числе на основе сорбционных материалов природного происхождения (цеолит, глина, торфяной мох, хитозан и др.) (Maharana и др., 2021: 245–272).

Монтмориллонит и вермикулит обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к тяжелым металлам. Изучена адсорбция тяжелых металлов в спилитовых зонах почвы при различных концентрациях и значениях pH. Тяжелые металлы, такие как свинец, кадмий и медь были выбраны для адсорбционных исследований с учетом их вклада. Сорбционное поведение  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  в почвенных зонах спилита исследовали при 25 °C.

Константы адсорбции и коэффициенты корреляции для Cd, Pb и Cu на спилитных почвенных зонах были рассчитаны по уравнению Фрейндлиха (Gürel, 2006: 333–340). Новые антикоррозионные покрытия для предотвращения аварий резервуаров нефтехранилищ получены из эпоксидных композиций. Данные композиции получали из смолы ЭД-20, отвердителя полиэтиленполиамина с добавлением небольшого количества кубового остатка.

Композиции отверждали при комнатной температуре. В качестве связующего была использована эпоксидная смола ЭД-20, в качестве пластификатора – дибутилфталат (ДБФ), отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Результаты исследования влияния содержания синтезированных модификаторов на деформационно-прочностные свойства (предел прочности при изгибе, микротвердость покрытий, адгезионная прочность) композиционных покрытий показывают, что прочностные характеристики возрастают при введении модификаторов в композицию (по сравнению с контрольным образцом - на основе композиции без полимеров) на 25–35 %, а адгезионные свойства на 50–60 %. Оптимальное сочетание свойств достигается, в зависимости от содержания полимеров, до 5,0 массовых частей (Norboeva и др., 2021: 246–250).

На территории Казахстана существуют залежи природных сорбентов, одним из которых является Шанханайский цеолит месторождения, который обладает сорбционными свойствами по отношению к катионам тяжелых металлов (Kazankarova и др., 2019: 241–247), однако недостаточной сорбционной емкостью для промышленной очистки воды. Для улучшения сорбционных характеристик минеральных сорбентов проводят процесс модификации эпоксидной смолой.

Проведена механохимическая модификация природного цеолита эпоксидной смолой. Исследованы зависимости количества привитого полимера от содержания смолы в системе и продолжительности процесса. Модификацию минералов проводили в зависимости от продолжительности процесса, соотношения компонентов. Величина прививки полимеров составила от 3 до 7,5 %. Использование модифицированного природного цеолита показало, что независимо от его содержания происходит извлечение ионов железа на 97,0–97,5 % (Akimbaeva и др.,

2007: 1309–1315).

Модифицирование цеолитов поверхностным слоем сополимеров с эпоксидными группами, полученными при отверждении смеси полиэтиленполиамина и эпоксидной смолы, позволяет получить новые дешевые сорбционные материалы для очистки воды от тяжелых металлов, преимущественно катионов свинца  $Pb^{2+}$ . *Установлены оптимальные условия рН сорбции ионов  $Pb^{2+}$  в статических условиях. При использовании модифицированного природного цеолита в диапазоне рН 7–9 извлечение ионов свинца происходит на 90 % по сравнению с исходным цеолитом* (Kambarova и др., 2021: 7–13).

Механохимическую активацию природных минералов Ангреноского каолина и Койташского волластонита осуществляли (Khalimov и др., 2023: 05039) исследователи. В качестве полимерного связующего был выбран термореактивный олигомер – эпоксидная смола ЭД 20, отверженный полиэтиленполиамином (ПЭПА). В качестве пластификатора выбран традиционно используемый дибутилфталат (ДФФ). Исследована закономерность отверждения эпоксидных композиций различного состава, отверженных на солнце и в тени.

Предложенный новый активационно-гелиотехнологический метод обеспечивает требуемые структурообразование и физико-механические свойства эпоксидным гетерокомпозитным материалам и покрытиям на их основе для применения на поверхностях крупногабаритных технологических машин по переработке хлопка. Механохимически активированные компоненты композиции являются наиболее приемлемым и для структурообразования при производстве композиционных материалов. При этом следует отметить, что эпоксидные гетерокомпозитные покрытия с механоактивированными минеральными частицами имеют повышенные на 25–40 % механические свойства.

Отличная адгезия для многих материалов, хорошие диэлектрические свойства, высокая химическая стойкость с применением, широкий диапазон температурного закалывания различные классы отвердителей способствуют широкому внедрению эпоксидных полимеров как материала для очистки природных и сточных вод.

#### Материалы и методы

Шанханайский цеолит получен из месторождения Республики Казахстан, Алматинская область, Кербулакский район, г. Сары-Озек. Перед модификацией предварительно минерал измельчали до диаметра зерен 0,4 мм. Для повышения извлекающей способности и селективности природного Шанханайского цеолита сорбент модифицировали полиэтиленполиамином и эпоксидной смолой. К 100 г полученного цеолитного порошка добавляли эпоксидную смолу ЭД-20 массой 30 г до полного покрытия поверхности, затем небольшими порциями добавляли 30 г ПЭПА и перемешивали в течение 10 мин. Полученную массу выгружали в фарфоровые чашки и отверждали в сушильном шкафу в течение 10 ч при 120 °С. Затем массу вынимали и охлаждали при комнатной температуре в течение 10 ч. Образцы

полученного модифицированного цеолита обрабатывали 5 % раствором HCl для регенерации хлоридной формы, затем путем отмычки водой доводили до нейтральной pH и обрабатывали 5 % раствором NaOH. Полученный модифицированный цеолит сушили до постоянного веса в муфельной печи при 120 °С.

Для синтеза сорбентов использовали следующие химические реактивы: полиэтиленполиамин (ПЭПА, Россия, ТУ 2413-357-00203447-9920), эпоксидная смола (ЭД-20, Россия, ГОСТ 10587-84). Для проведения экспериментальных работ использовали: бензол (96 %,  $\rho=0,879$  г/см<sup>3</sup>, Вектон, Россия); метилэтилкетон (99,5 %,  $\rho=0,805$  г/см<sup>3</sup>, Вектон, Россия), нитрометан (98 %,  $\rho=1,138$  кг/л, Вектон, Россия), толуол (99,5 %,  $\rho=0,865$  г/см<sup>3</sup>, Вектон, Россия), бутанон-2 (99 %,  $\rho=0,805$  г/см<sup>3</sup>, Вектон, Россия), гептен-1, этиловый (96%,  $\rho=0,8014$  г/мл, Вектон, Россия); 0.1 Н раствор HCl и 5% раствор HCl, 5 % растворов NaOH, хлориды меди, никеля, кобальта, алюминия (Sigma-Aldrich, США). Реактивы соответствовали степени чистоты ч.д.а. и использованы без дополнительной очистки.

Исследования выполнены на газовом хроматографе Chrom-5 (Лабораторные приборы, Чехия) с пламенно-ионизационным детектором со скоростью газа-носителя гелий 30 мл/мин, Т° термостата 150 - 210° С, объем вводимой пробы 0.1–1.0 мкл.

Оценку параметров удельной поверхности проводили с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора TriStar II 3020 (Micrometrics, США). Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ в автоматическом режиме после вакуумирования при 170 °С в течении 2 ч по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота. Для приготовления растворов с необходимыми значениями pH использовали лабораторный pH-метр И-160 (Измерительная техника, Россия). Для перемешивания сорбента с образцами использовали мультитротатор MultiBioRS-24 (фирма Rotan, Латвия).

#### Результаты и их обсуждение

Для исследования поверхностной структуры полученных сорбентов, изучена адсорбция катионов Pb(II), которые могут внедряться в мезо- и микропоры цеолита. Получены изотермы адсорбции катиона Pb(II) на цеолитах, приготовленных с использованием разных количеств ПЭПА (рисунок 1). Как и в случае с шунгитом, изотермы можно отнести к изотермам первого типа по классификации Ленгмюра и Брунауэра. Изгиб на изотерме при  $P/P_s = 0,1$  причисляют к объемному заполнению микропор. Присутствие мезопор в минералах деформирует изотерму при повышенных давлениях, что влечет к гистерезису десорбции. Объемы микропор рассчитывали по начальным участкам изотерм адсорбции катиона Pb(II) на цеолитах, общий объем пор рассчитывался по концентрации катиона Pb(II) (Slinkin et al. 1993: 136–140) в растворе после адсорбции. В соответствии с уравнением адсорбции, экспери-

ментальные результаты в координатах  $\lg a - \lg(as/a)$  (рисунк 2) соответствуют уравнению Дубинина-Радушкевича. Рассчитанные по уравнению Дубинина-Радушкевича (Dalal, 1979: 65–69) структурные характеристики (Таблица 1) и дифференциальное распределение объемов пор по диаметрам (рисунк 3) не противоречит классическим представлениям о модифицировании цеолитов полимерными слоями.

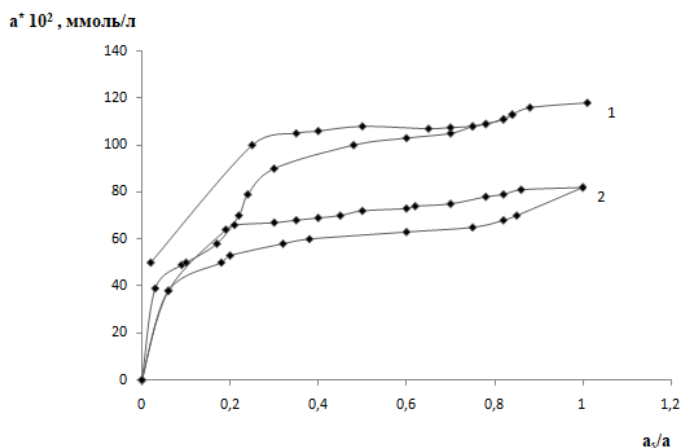


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции-десорбции катиона Pb(II) на цеолитах, приготовленных с разным количеством ПЭПА: 1-10%, 2-30 %

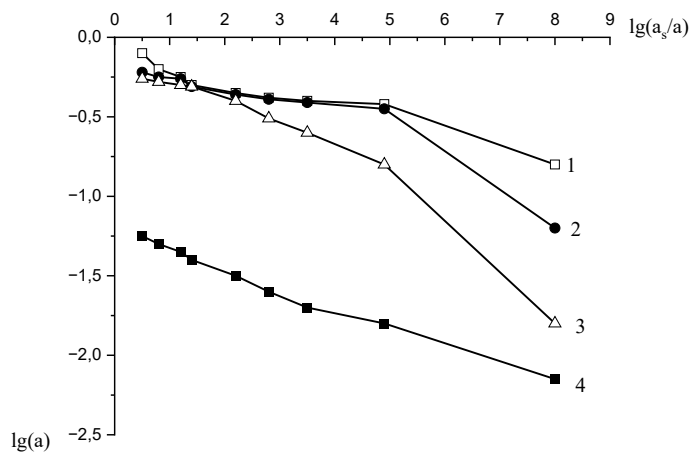


Рисунок 2 – Прямые, построенные в линейных координатах уравнения Дубинина-Радушкевича для цеолитов, приготовленных с разным количеством ПЭПА: 1-0 %, 2-10 %, 3-20 %, 4-30 %

Таблица 1 – Структурные характеристики цеолитных сорбентов

образец параметр	0	10	20	30
$W_s$	0,095	0,085	0,070	0,025
$V_{п.п.}$	0,028	0,021	0,036	0,019
$V_{м.п.}$	0,067	0,064	0,041	0,006
Десорбции	7,25	8,76	4,51	9,23
СЕ	14,3	36,0	22,0	18,0
Дп.п.	26; 47; 70	20; 55; 87	23; 55; 73	38
$S_{уд}$	383	354	261	204

$W_s$  – адсорбционная емкость, см<sup>3</sup>/г;

$V_{п.п.}$  – объем переходных пор, см<sup>3</sup>/г;

$V_{м.п.}$  – объем микропор, см<sup>3</sup>/г

Дп.п. – диаметр переходных пор, Å;

$S_{уд}$  – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г.

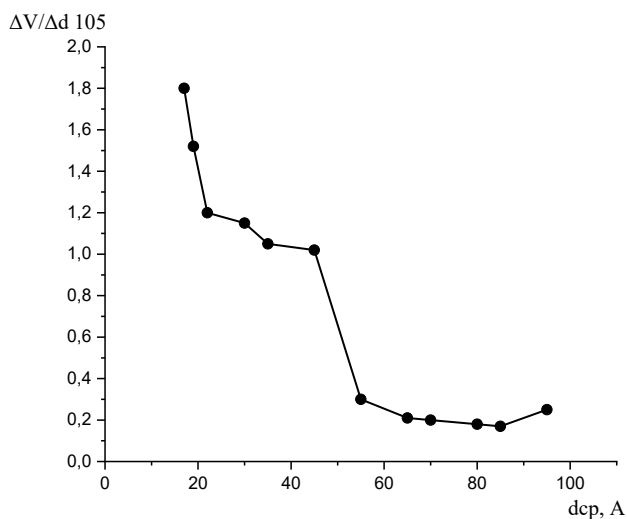


Рисунок 3 – Кривые распределения диаметров пор по размерам на цеолитных сорбентах: 1-0%

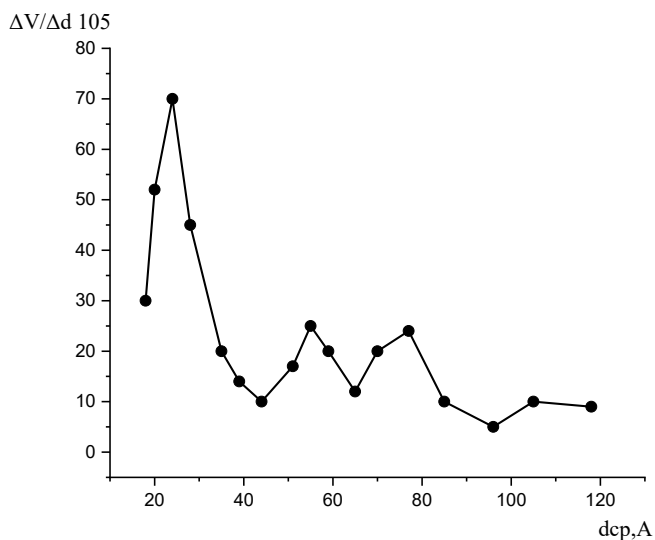


Рисунок 4 – Кривые распределения диаметров пор по размерам на цеолитных сорбентах: 2–10 %

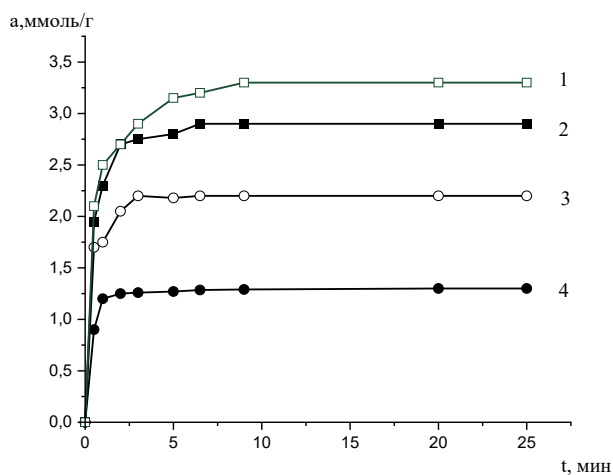


Рисунок 5 – Кинетические изотермы адсорбции на цеолитных сорбентах: 0 %, 2–10 %, 3–20 %, 4–30 %

Все изученные нами образцы обладают широким диапазоном диаметров пор от 20 до 90 Å (рисунки 4,5), при этом большую часть в общий объем пор для всех изучаемых цеолитных сорбентов дает объем микропор, за исключением 10 % ПЭПА, для которого объем переходных пор ( $V_{п.п.}=0,019 \text{ см}^3/\text{г}$ ) превышает объем микропор ( $V_{м.п.}=0,006 \text{ см}^3/\text{г}$ ) почти в три раза. Значение удельных поверхностей, установленные по адсорбции азота (Bektenov и др., 2021: 19–21), свидетельствуют о том, что менее развитую поверхность имеют образцы с возрастанием количества сшивающего реагента.



Для определения сорбционной способности проведено исследование адсорбции катионов металлов, участвующих в сорбционных актах на поверхности сорбентов на примере изотермы адсорбции Pb(II).

Максимальной адсорбционной емкостью из модифицированных ЭС ЭД-20 цеолитов обладает образец с 10 % ПЭПА (рисунки 5). Другие образцы характеризуются меньшим количеством адсорбированного катиона, которое изменяется в порядке увеличения степени модифицирования. При сравнении результатов по адсорбции со структурными характеристиками цеолитных сорбентов (таблица 1) можно проследить определенную взаимосвязь: чем больше объем микропор сорбента, тем большее количество катиона на нем адсорбируется, что подтверждено предельными величинами адсорбции на исследуемых сорбентах (таблица 2).

Таблица 2 – Величины предельной адсорбции на цеолитных сорбентах, вычисленные из кинетических и адсорбционных изотерм

Образец	Предельная величина адсорбции на цеолитах, мкмоль/г	
	адсорбционные кривые изотерм	кинетические кривые изотерм
0 %	3,4	14,3
10 %	3,4	16,1
20 %	1,3	17,9
30 %	2,1	19,2

#### Заключение

Исследована поверхность, термодинамика и изотермы адсорбции модифицированных цеолитов. Получены модифицированные полиэтиленполиамином и эпоксидной смолой сорбенты на основе. Подготовленные образцы обладают широким диапазоном диаметров пор от 20 до 90 Å. Значение удельных поверхностей, установленные по адсорбции азота, свидетельствуют о том, что менее развитую поверхность имеют образцы с возрастанием количества сшивающего реагента.

Максимальной адсорбционной емкостью из модифицированных эпоксидной смолой ЭД-20 цеолитов обладает образец с 10 % ПЭПА. Другие образцы характеризуются меньшим количеством адсорбированного катиона, которое изменяется в порядке увеличения степени модифицирования.

Анализ результатов показал, что чем больше объем микропор сорбента, тем большее количество катиона на нем адсорбируется, что доказано предельными величинами адсорбции на изученных образцах.

## REFERENCES

- Akimbaeva A.M., Ergozhin E.E. (2007). Anion exchangers based on modified shungites, *Russ J Appl Chem.* — 80: 1309–1315. — <https://doi.org/10.1134/S1070427207080095> (in Eng.).
- Bektenov N.A., Kambarova E.A., Murzakasymova N.S. (2021). Creation of new multifunctional ion exchangers and their application, *Chemical Journal of Kazakhstan*. Collection of abstracts from the conference “Fine Organic Synthesis-2021”, dedicated to the 80th Anniversary of Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Doctor of Chemical Sciences, Professor Kaldybai Dzhailovich Praliev. *Sozдание novykh polifunkcionalnykh ionoobmennikov i ih primeneniye, Himicheskij zhurnal Kazahstana. Sbornik tezisov dokladov konferencii «Tonkij organicheskiy sintez-2021», posvyashennyj 80-letnemu Yubileyu akademina NAN RK, doktora himicheskikh nauk, professora Kaldybaya Dzhajlovovicha Pralieva*. — Pp. 19–21 (in Russ.).
- Dalal R.C. (1979). Application of Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm for phosphorus sorption of soil, *Soil Sci.* — 128 ( 2): 65–69. —<https://doi.org/10.1097/00010694-197908000-00001>(in Eng.).
- Hasanpour M., Hatami M. (2020). Application of three dimensional porous aerogels as adsorbent for removal of heavy metal ions from water/wastewater: A review study, *Advances in Colloid and Interface Science.* — 284: 102247 — <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102247> (in Eng.).
- Kazankapova M.K., Nauryzbaev M.K., Efremov S.A. et al. (2019). Preparation of Activated Shungite and Characterization of Its Chemical Composition and Adsorption Properties, *Solid Fuel Chem.* — 53: 241-247. — <https://doi.org/10.3103/S0361521919040086> (in Eng.).
- Kambarova E.A., Gavrilenko M.A., Bektenov N.A. (2021). Zeolites modified with polyethylene polyamine and epoxy resin to extract lead ions from wastewater, *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering.* — 332: 7–13. — <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/1>(in Eng.).
- Khalimov S., Nishonov F., Begmatov D., Wani Mohammad F. (2023). Ziyamukhamedova U. Study of the physico-chemical characteristics of reinforced composite polymer materials, *E3S Web of Conferences.* — 401. — P. 05039. — [10.1051/e3sconf/202340105039](https://doi.org/10.1051/e3sconf/202340105039) (in Eng.).
- Liu Q., Zhou Yi, Lu J., Zhou Y. (2019) Novel cyclodextrin-based adsorbents for removing pollutants from wastewater: a critical review, *Chemosphere.* — 241:125043. — <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125043> (in Eng.).
- Maharana M., Manna M., Sardar M., Sen S. (2021). Heavy Metal Removal by Low-Cost Adsorbents. In: Inamuddin, Ahamed M., Lichtfouse E., Asiri A. (eds) *Green Adsorbents to Remove Metals, Dyes and Boron from Polluted Water.* — Environmental Chemistry for a Sustainable World. 49.: Springer, Cham. — 245–272. — [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-47400-3\\_10](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-47400-3_10) (in Eng.).
- Norboeva M., Ziyaeva M.A., Sattorov Z.M. (2021). *Novye antikorroziionnye pokrytiya dlya predotvrashcheniya avarij v rezervuarah dlya hraneniya nefi // Grazhdanskaya zashchita: sohraneniye zhizni, material'nyh cennostey i okruzhayushchej sredy: sbornik. materialy VI mezhdunar. zaochnoj nauchno-prakticheskoy konf. — Minsk, Belorussiya.* — 246–250. (in Russ.).
- A. Gürel. (2006) Adsorption characteristics of heavy metals in soil zones developed on spilite, *Environmental Geology.* — 51: 333–340. — <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0329-7>
- Slinkin A.A. et al. (1993). Texture, electron-withdrawing, acid-base and catalytic properties of modified zeolites of the ZSM - 5 type. I. Hydrophobicity of the original zeolites and the effect of modifying the external surface with tetraethoxysilane on it, *Kinetics and Catalysis [Tekstura, elektronoakceptornye, kislotno-osnovnye i kataliticheskie svoystva modifitsirovannykh ceolitov tipa ZSM – 5. I. Gidrofobnost ishodnyh ceolitov i vliyanie na nee modifitsirovaniya vneshnej poverhnosti tetraetoksisilanom, Kinetika i kataliz]*. — 34 (1): 136–140. (in Russ.).

NEWS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
ISSN 2224–5286  
Volume 2. Number 459 (2024), 99–113  
<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.225>

UDK 661.152.3

© **M.B. Kambatyrov**<sup>1</sup>, **P.A. Abdurazova**<sup>2\*</sup>, **U.B. Nazarbek**<sup>1</sup>, 2024

<sup>1</sup>M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan;

<sup>2</sup>O. Zhanibekov South Kazakhstan Pedagogical University, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: [abdurazova.perizat@okmpu.kz](mailto:abdurazova.perizat@okmpu.kz)

## UTILIZING COAL MINING WASTE FOR FEED PRODUCTION: EXPLORING THE POTENTIAL OF HUMATES IN POULTRY NUTRITION

**Kambatyrov M.B.** — PhD. M. Auezov South Kazakhstan University. 160012. Shymkent, Kazakhstan

E-mail: [maksat-kambatyrov@mail.ru](mailto:maksat-kambatyrov@mail.ru). <https://orcid.org/0000-0002-5791-8627>;

**Abdurazova P.A.** — PhD, Associate Professor. O. Zhanibekov South Kazakhstan Pedagogical University. Department of Chemistry. 160008. Shymkent, Kazakhstan

E-mail: [abdurazova.perizat@okmpu.kz](mailto:abdurazova.perizat@okmpu.kz). <https://orcid.org/0000-0002-5244-7678>;

**Nazarbek U.B.** — PhD, Associate Professor. M. Auezov South Kazakhstan University. Department of Chemistry and Pharmaceutical Engineering. 160012. Shymkent, Kazakhstan

E-mail: [unazarbek@mail.ru](mailto:unazarbek@mail.ru). <https://orcid.org/0000-0001-8890-8926>.

**Abstract.** This manuscript explores the innovative utilization of coal mining waste, specifically focusing on the potential of humates derived from this byproduct for enhancing livestock nutrition. Coal mining waste, predominantly comprising humic substances, presents an untapped resource rich in minerals and biologically active compounds that can be transformed into valuable feed additives. The study was conducted using advanced analytical techniques to characterize the chemical and physical properties of humates extracted from coal mining waste. Scanning Electron Microscopy (SEM) provided insights into the microstructure, confirming the presence of mineral constituents like quartz, kaolinite, and muscovite which dominate the waste material. This microstructural insight suggests a dense, crystalline matrix beneficial for dietary applications. X-Ray Diffraction (XRD) analysis further substantiated the SEM findings, quantifying the mineral phases and offering a detailed composition profile of the humates. This phase analysis was essential for understanding the mineral content which can influence the nutritional value of the feed additives. Infrared (IR) spectroscopy was employed to determine the functional groups and molecular interactions within the humates. The IR spectra revealed the presence of various organic and inorganic compounds, highlighting the complex nature of the humates that includes beneficial elements such as nitrogen, calcium, and phosphorus. The study's findings underscore the potential of humates as a feed additive, improving feed efficiency and animal health. These substances have been shown to enhance nutrient absorption,

stimulate digestive processes, and provide detoxification benefits, effectively adsorbing harmful substances like heavy metals and pesticides. Moreover, humates form a protective barrier in the gastrointestinal tract, which aids in safeguarding against infections and toxins. Overall, this research demonstrates that coal mining waste can be repurposed into a high-value additive for livestock feed, contributing to sustainable agricultural practices and waste management. The application of such waste not only helps in reducing environmental burden but also adds economic value to the mining and agricultural industries.

**Keywords:** humates, coal mining waste, livestock nutrition, feed additives, sustainable agriculture

**Funding:** *This research was funded by the Ministry of Higher Education and Science of the Republic of Kazakhstan, grant number AP19174296.*

© М.Б. Камбатыров<sup>1</sup>, П.А. Абдуразова<sup>2\*</sup>, У.Б. Назарбек<sup>1</sup>, 2024

<sup>1</sup>М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан;

<sup>2</sup>Ө. Жәнібеков атындағы Оңтүстік Қазақстан педагогикалық университеті, Шымкент, Қазақстан.

E-mail: [abdurazova.perizat@okmpu.kz](mailto:abdurazova.perizat@okmpu.kz)

## КӨМІР ӨНДІРУ ҚАЛДЫҚТАРЫН АЗЫҚ ӨНДІРУ ҮШІН ПАЙДАЛАНУ: ҚҰС ТАҒАМЫНДАҒЫ ГУМАТТАРДЫҢ ӘЛЕУЕТІН ЗЕРТТЕУ

**Камбатыров М.Б.** – PhD. М. Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан

E-mail: [maksat-kambatyrov@mail.ru](mailto:maksat-kambatyrov@mail.ru). <https://orcid.org/0000-0002-5791-8627>;

**Абдуразова П.А.** – PhD, қауымдастырылған профессор, Химия кафедрасы, Ө. Жәнібеков атындағы ОҚПУ, Шымкент, Қазақстан

E-mail: [abdurazova.perizat@okmpu.kz](mailto:abdurazova.perizat@okmpu.kz). <https://orcid.org/0000-0002-5244-7678>;

**Назарбек У.Б.** – PhD, қауымдастырылған профессор, Химия және фармацевтикалық инженерия кафедрасы, М. Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан

E-mail: [unazarbek@mail.ru](mailto:unazarbek@mail.ru). <https://orcid.org/0000-0001-8890-8926>.

**Аннотация.** Бұл мақалада құстардың қоректенуін жақсарту үшін жанама өнімнен алынған гуматтардың әлеуетіне ерекше назар аударып, көмір өндіру қалдықтарын инновациялық пайдалану қарастырылады. Құрамында негізінен гумусты заттар бар көмір өндіру қалдықтары құнды азық қоспаларға айналатын минералдар мен биологиялық белсенді қосылыстарға бай пайдаланылмаған ресурс болып табылады. Зерттеу көмір өндіру қалдықтарынан бөлінетін гуматтардың химиялық және физикалық қасиеттерін сипаттау үшін озық аналитикалық әдістерді қолдану арқылы жүргізілді. Сканерлеуші электронды микроскопия (SEM) микроқұрылымды түсінуге мүмкіндік берді, бұл қалдықтарда басым болатын кварц, каолинит және мусковит сияқты минералды компоненттердің болуын растады. Бұл микроқұрылымды зерттеу тығыз кристалды матрица диеталық тамақтану үшін пайдалы екенін көрсетеді. Рентген сәулелерінің дифракциясы (XRD) минералдық фазаларды сандық бағалау және гуматтардың егжей-тегжейлі композициялық

профилін қамтамасыз ету арқылы SEM нәтижелерін одан әрі растады. Бұл фазалық талдау азық қоспалардың тағамдық құндылығына әсер етуі мүмкін минералды құрамды түсіну үшін қажет болды. Гуматтардағы функционалдық топтар мен молекулалық өзара әрекеттесулерді анықтау үшін инфрақызыл (ИК) спектроскопия қолданылды. Инфрақызыл спектрлер әртүрлі органикалық және бейорганикалық қосылыстардың болуын анықтады, гуматтардың күрделі табиғатын, соның ішінде азот, кальций және фосфор сияқты пайдалы элементтерді көрсетеді. Зерттеу нәтижелері жемшөп тиімділігі мен құстардың денсаулығын жақсарту үшін азық қоспасы ретінде гуматтар әлеуетін көрсетеді. Бұл заттардың қоректік заттардың сіңуін жақсартатыны, ас қорыту процестерін ынталандыратыны және ауыр металдар мен пестицидтер сияқты зиянды заттарды тиімді сіңіру арқылы детоксикацияға ықпал ететіні дәлелденген. Сонымен қатар, гуматтар асқазан-ішек жолында қорғаныс тосқауылын құрайды, бұл денені инфекциялар мен токсиндерден қорғауға көмектеседі. Тұтастай алғанда, бұл зерттеу көмір өндіру қалдықтарын тұрақты ауыл шаруашылығы мен қалдықтарды басқаруға ықпал ететін құнды құс азық қоспасына өндеуге болатынын көрсетеді. Мұндай қалдықтарды пайдалану қоршаған ортаға түсетін ауыртпалықты азайтуға көмектесіп қана қоймай, тау-кен және ауыл шаруашылығы салаларына экономикалық құндылық қосады.

**Түйін сөздер:** гуматтар, көмір өндіру қалдықтары, құс азығы, азық қоспалары, тұрақты ауыл шаруашылығы

© М.Б. Камбатыров<sup>1</sup>, П.А. Абдуразова<sup>2\*</sup>, У.Б. Назарбек<sup>1</sup>, 2024

<sup>1</sup>Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова, Шымкент, Казахстан;

<sup>2</sup>Южно-Казахстанский педагогический университет имени О. Жанибекова, Шымкент, Казахстан.

E-mail: [abdurazova.perizat@okmpu.kz](mailto:abdurazova.perizat@okmpu.kz)

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ УГЛЕДОБЫЧИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КОРМОВ: ИЗУЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ГУМАТОВ В ПИТАНИИ ПТИЦЫ

**Камбатыров М.Б.** – PhD, ЮКУ имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

E-mail: [maksat-kambatyrov@mail.ru](mailto:maksat-kambatyrov@mail.ru). <https://orcid.org/0000-0002-5791-8627>;

**Абдуразова П.А.** – PhD, ассоциированный профессор, кафедра Химии ЮКПУ имени О. Жанибекова, Шымкент, Казахстан

E-mail: [abdurazova.perizat@okmpu.kz](mailto:abdurazova.perizat@okmpu.kz). <https://orcid.org/0000-0002-5244-7678>;

**Назарбек У.Б.** – PhD, ассоциированный профессор, кафедра Химии и фармацевтической инженерии ЮКУ имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

E-mail: [unazarbek@mail.ru](mailto:unazarbek@mail.ru). <https://orcid.org/0000-0001-8890-8926>.

**Аннотация.** В статье рассматривается инновационное использование отходов угледобычи с особым упором на потенциал гуматов, получаемых из этого побочного продукта, для улучшения питания птиц. Отходы угледобычи, содержащие преимущественно гуминовые вещества, представляют собой неиспользованный ресурс, богатый минералами и биологически активными соединениями, которые могут быть преобразованы в ценные кормовые добавки. Исследование было

проведено с использованием передовых аналитических методов для характеристики химических и физических свойств гуматов, выделяемых из отходов угледобычи. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) позволила получить представление о микроструктуре, подтвердив наличие минеральных компонентов, таких как кварц, каолинит и мусковит, которые преобладают в отходах. Это исследование микроструктуры позволяет предположить, что плотная кристаллическая матрица полезна для диетического питания. Рентгеноструктурный анализ (РСА) дополнительно подтвердил результаты СЭМ, количественно определив минеральные фазы и предоставив подробный профиль состава гуматов. Этот фазовый анализ был необходим для понимания содержания минеральных веществ, которые могут влиять на питательную ценность кормовых добавок. Для определения функциональных групп и молекулярных взаимодействий в гуматах была использована инфракрасная (ИК) спектроскопия. Инфракрасные спектры выявили присутствие различных органических и неорганических соединений, что подчеркивает сложную природу гуматов, включающих такие полезные элементы, как азот, кальций и фосфор. Результаты исследования подчеркивают потенциал гуматов в качестве кормовой добавки, улучшающей эффективность кормов и здоровье птиц. Доказано, что эти вещества улучшают усвоение питательных веществ, стимулируют пищеварительные процессы и способствуют детоксикации, эффективно адсорбируя вредные вещества, такие как тяжелые металлы и пестициды. Кроме того, гуматы образуют защитный барьер в желудочно-кишечном тракте, который помогает защитить организм от инфекций и токсинов. В целом, это исследование показывает, что отходы угледобычи могут быть переработаны в ценную добавку для кормления птиц, что способствует устойчивому ведению сельского хозяйства и управлению отходами. Использование таких отходов не только помогает снизить нагрузку на окружающую среду, но и повышает экономическую ценность горнодобывающей и сельскохозяйственной промышленности.

**Ключевые слова:** гуматы, отходы угледобычи, питание птиц, кормовые добавки, устойчивое сельское хозяйство

### **Introduction**

Organic materials in soil are subject to constant change, influenced by numerous factors. Two main reasons for these changes are mineralization and humification. From the perspective of zootechnical and veterinary sciences, particularly interesting are the reactions that lead to the formation of complex compounds with significant potential in feed production. Only a fraction of organic substances undergoes such transformations, which are more complex than the mineralization process. Humification is based on the decomposition and synthesis of organic compounds, as well as the polymerization and condensation of the resulting products. This process is complex and not fully understood, primarily resulting in the formation of humic and fulvic acids (Abd El-Hack, 2015).

Humus comprises insoluble humic substances in water at any pH value, characterized by large molecular sizes. The oxygen content in humus is the lowest, while nitrogen makes up about 5–6 %. The mobility of these substances in soil is limited due to their high molecular weight, which makes the negative charge on their surfaces insufficient for peptization at high pH levels. Humic acids are polymers consisting of cyclic phenolic or nitrogen-containing aromatic cores linked to sugars, peptides, amino acids, and other aliphatic compounds. Their complex, compact, unstable, and amorphous structure contrib-

utes to their chemical and biological degradation resistance (Abdel-Mageed, 2012). Recent studies have revealed that humic acids, previously considered high-molecular-weight polymers, are actually composed of low-molecular-weight compounds, forming a loosely structured aggregate rather than a regular polymeric chain. This discovery highlights the potential of humic acids and humates in chelation, despite the complexity of extracting chelate compounds from them.

This understanding of the structure of humic acids suggests that they do not form consistent, repeating monomeric chains, but rather are assemblies of various molecules interconnected in a somewhat disordered fashion. This revelation opens up new possibilities for using humic substances, particularly in the area of chelation. Chelating agents are compounds that can form multiple bonds with a single metal ion, and the discovery of the irregular and complex structure of humic acids implies that they can form diverse and potentially useful chelating complexes. Despite the challenges associated with their complex nature, the application of humic acids in agriculture, environmental remediation, and even in pharmaceuticals, as natural detoxifying agents or organic fertilizers, presents a promising field for future research and development. The exploration of these applications could lead to more sustainable and efficient uses of natural resources, aligning with environmental protection goals and the promotion of sustainable agricultural practices (Arafat, 2015).

Currently, the use of ecologically clean and safe materials in agriculture is of great relevance. One promising direction is the use of humic substances. These are high-molecular-weight compounds of natural origin that form through the oxidation of carbon or the transformation of dead biomass. Humic substances have a chaotic structure, typically dark brown in color, and are amorphous structures that can dissolve or swell in water. These compounds do not have a uniform chemical formula, but their basic structures are known to consist of aromatic rings and functional groups (such as hydroxyl, carboxyl, carbonyl, alkyl, and methoxyl groups). In addition to aromatic rings, these substances may also contain polypeptide and polysaccharide fragments. Even simpler compounds like fulvic acids possess a complex chemical structure.

Beyond their structural complexity, humic substances play a significant role in enhancing soil fertility and plant growth. Their ability to interact with minerals and nutrients in the soil can improve nutrient availability and uptake by plants. This interaction helps in the formation of stable soil aggregates, which improves soil structure, water retention, and aeration. Additionally, humic substances can act as natural chelators, binding to heavy metals and reducing their bioavailability, thus mitigating soil pollution. Their diverse functionalities make them valuable for sustainable agricultural practices, promoting healthier plant growth and restoring soil health without relying on synthetic chemicals. The exploration of humic substances is thus aligned with efforts to achieve more environmentally friendly and sustainable farming methodologies. Due to the challenges in quantitatively characterizing the structure of humic acid molecules using traditional methods, researchers have developed a classification system based on solubility in bases and acids. Thus, humic substances are divided into three categories: humins, which are insoluble in both acids and bases; humic acids, which are insoluble in acids but soluble in bases; and fulvic acids, which are soluble in both acids and bases. Humic acids are fractions of humic substances that dissolve in alkaline conditions, are partially soluble in water, and remain insoluble in acidic environments. The classification can vary depending on the pH and ionic interactions (Arafat et al., 2015). Due to their amphiphilic nature, humic acids form micelle-like structures in

neutral and acidic environments, known as pseudo-micelles. This property is utilized in water purification systems and to enhance the water solubility of hydrophobic compounds. These pseudo-micelles enhance the efficiency of humic acids in various applications by increasing the interaction surface between humic acids and other molecules or ions in solution. This ability makes humic acids valuable in environmental cleanup, as they can effectively bind and remove contaminants from water. Furthermore, their complexing capabilities are instrumental in agriculture for delivering nutrients efficiently to plant roots, thereby improving plant health and growth. The adaptability of humic acids to different pH levels and their ionic nature allow them to be tailored for specific uses, optimizing their effectiveness in soil amendment and pollution control strategies. This versatility and the eco-friendly nature of humic substances make them an appealing option for sustainable practices in agriculture and environmental management.

Humic acids contain a variety of functional groups, the proportions of which can vary depending on their source, extraction and production methods, as well as the climatic and environmental conditions during their formation. Primarily, the functional groups in humic acids include phenols and carboxylic acids. These characteristics enable humic acids to enhance plant growth and form complex structures with heavy and transitional metals, effectively removing these metals from organisms and forming chelate compounds. Additionally, their antiviral and anti-inflammatory activities have been documented. The presence of phenols, carboxylic acids, and quinones in the structure of humic acids is associated with their antioxidant, fungicidal, and bactericidal properties. The chemical composition of humic substances can change based on geographic origin, age, climate, and biological conditions, which complicates precise identification. Literature sources widely agree on the chemical composition of humic acids derived from various sources. Typically, substances based on humic acids contain about 50 % carbon, 35 % oxygen, and 5 % hydrogen, with the remaining percentage attributed to nitrogen and sulfur (Arafat et al., 2017). The highest carbon content, reaching 60–65 %, is found in materials such as bituminous and brown coal. The ability of humic acids to bind cationic metals and complexes makes them valuable across various sectors. Thus, they facilitate the transfer of micronutrients from soil to plants and from feed additives to the bodies of agricultural animals. Additionally, humic acids help reduce the levels of heavy metals in soils, waters, and living organisms.

The primary source of humic acids is brown coal, which in Kazakhstan is estimated to have reserves of 34 billion tons. Compared to other sources of humic acids, brown coal has a distinct chemical composition that includes various micronutrients suitable for use in the production of animal feed additives. The main methods for extracting humic substances involve alkaline extraction using ammonia solutions or potassium/sodium hydroxides. These processes convert humic substances into water-soluble salts, namely biologically active potassium or sodium humates. This method is practically waste-free, which is why it is widely used in many countries.

In recent years, various feed additives have been widely used to supplement the dietary deficiencies of nutrients in agricultural and domestic animals. These include mineral supplements (macro and microelements), protein and fat supplements, vitamins, biostimulants, complex natural compounds (sapropel, peat, humates), and synthetic products (enzymes, hormones, antibiotics, adaptogens, antioxidants). The exploration of new ways to enhance the productivity of livestock through feed additives has led to



an increase in research on the use of natural feed resources with immunomodulatory properties. Studies have shown that these additives have high ecological safety and possess unique capabilities to improve metabolic processes and increase cellular energy, which beneficially impacts living organisms.

### **Materials and Methods**

To achieve the main objectives of the research, various experimental, physicochemical, and analytical analysis methods were employed: chemical analysis, photocolorimetry, potentiometry, IR spectroscopy, and analysis using an INCAEnergy (Oxford Instruments) X-ray energy dispersive microanalyzer installed on an ISM-6490LV (IED) scanning electron microscope, among others.

Potentiometric titration was carried out at a temperature of  $298 \pm 0.1$  K using an LPM-60 laboratory pH meter equipped with a DL-01 sensor. The measuring system included a glass electrode ESL II-0.4, and a calomel electrode was used as the reference electrode.

The chemical analysis of the raw materials and the products obtained was conducted in accordance with the regulatory requirements of the known MEST standards.

Method for determining total phosphates: 1–2 grams of the sample are weighed with an accuracy of 0.0002 grams using analytical scales, transferred to a 250 ml volumetric flask, and treated with 50 ml of 20 % hydrochloric acid (HCl) solution. The mixture is then gently boiled for 30 minutes. When the volume of the solution has reduced to approximately 50 ml, water is added. After cooling, the solution is diluted to the mark with distilled water, thoroughly mixed, and filtered, discarding the initial filtrate. 1 ml of filtrate is taken with a pipette and transferred to a 100 ml volumetric flask, filled up to 50 ml with water. Then, 25 ml of a prepared solution for phosphates is added and the volume is brought up to the mark with water, followed by thorough mixing. After 10–15 minutes, the optical density compared to a control solution is measured. The control solution is prepared simultaneously with the sample, taking 100 ml of the phosphate solution into a volumetric flask and diluting to the mark with distilled water. The control solution is used for the determination of all forms of  $P_2O_5$  and is prepared once.

Method for determining available phosphates: 1–2 grams of the sample are weighed with an accuracy of 0.0002 grams using analytical scales. The sample is then dispersed in 150 ml of  $0.2 \text{ mol/dm}^3$  Trilon B solution preheated to  $93 \pm 3^\circ\text{C}$  in a beaker, transferred to a 500 ml volumetric flask, sealed, and placed on a shaker for 20–30 minutes. The volume of the solution is adjusted to the mark with water and mixed. The solution is then filtered through «white band» filter paper, discarding the initial filtrate.

Using a pipette, 1 ml of the filtrate is collected and added to a 100 ml volumetric flask. To this solution, 2 ml of 20 % hydrochloric acid and 10–15 ml of water are added, and the mixture is boiled for 10 minutes. After cooling, the solution is diluted to 50 ml with water. Then, 25 ml of a phosphate solution is added, and the volume is brought up to the mark with distilled water and mixed thoroughly. After 20–25 minutes, the optical density is measured relative to a comparison solution.

Method for determining the phosphorus content in feed additives. The method is based on mineralizing the sample through dry or wet ashing to form salts of orthophosphoric acid, and then detecting phosphorus in the form of yellow-colored complex formed with vanadate and molybdate ions in an acidic medium, using a photometric method.

Extraction of humates (according to MEST 9517–76). Approximately 1 gram of

powdered coal production residue is placed in a 250 cm<sup>3</sup> conical flask, over which 100 ml of sodium pyrophosphate solution is poured, and the flask is then placed on a shaker for 60 minutes. The resulting suspension is centrifuged for 15 minutes, collected into a 1-liter flask, and decanted. The dissolved residue is washed twice with 100 ml of sodium hydroxide solution. After each wash, the suspension is centrifuged, and the wash solution is collected in Flask B.

The settled sludge is collected in Flask A, to which 100 ml of sodium hydroxide solution is added, and then heated in a boiling water bath for 2 hours. After cooling to room temperature, the contents of Flask A are centrifuged for 15 minutes, the solution is decanted and collected in Flask B. The insoluble residue is washed twice more with 100 ml of sodium hydroxide solution. After each wash, the suspension is centrifuged, and the wash solution is collected in Flask B.

Modern scanning electron microscope equipment (JSM6490 LV brand) was utilized for microstructural and elemental-weight analysis of raw materials and finished products. Additionally, IR spectral analysis was conducted on a SHIMADZU IR PRESTIGE-21 Fourier-transform infrared spectrometer with a Miracle full internal reflection (ATR) accessory from Pike Technologies.

X-ray phase analysis was carried out on a D8 Advance (Bruker) device to identify inorganic compounds within the studied samples. Data processing from the obtained diffractograms and calculation of interplanar distances were performed using the EVA software. Deciphering the samples' codes and phase identification were conducted using the Search/match program, with the PDF-2 powder diffractometry database.

Drying and grinding of the samples were performed using an MSHL-1 laboratory mill. For the extraction of humates and the production of feed additives, a laboratory reactor with a paddle mixer was used under laboratory conditions. Additionally, a laboratory vacuum filter was employed for the filtration process.

### **Results and Discussion**

Elemental-chemical and microstructural analyses were conducted on samples obtained from this heap. The surfaces of the samples were examined at a 40x magnification in the spectrum. The results of the study are presented in Figures 1–2 below.

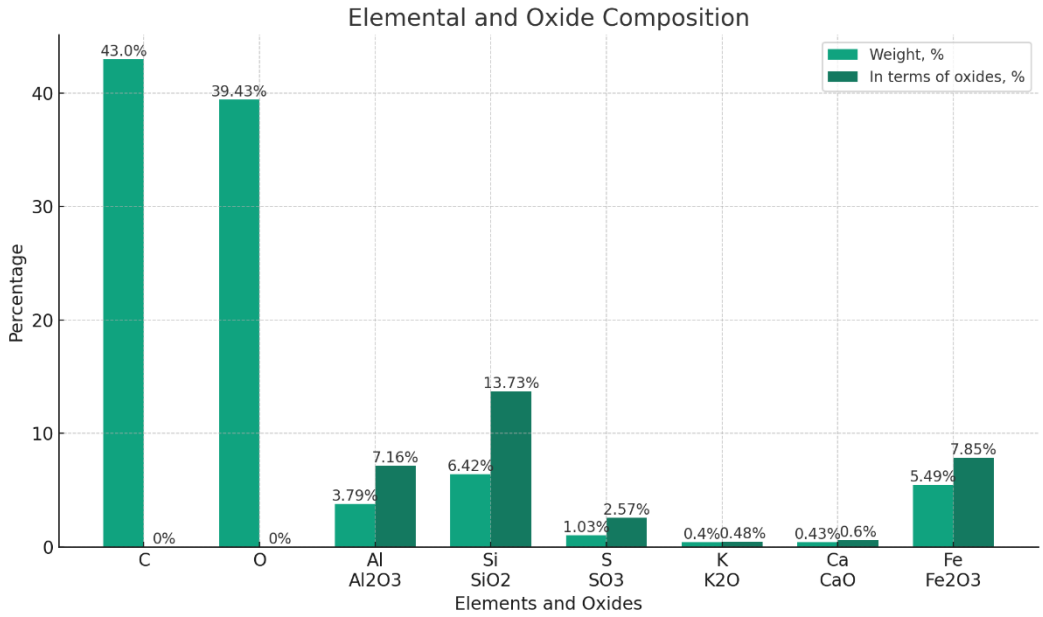


Figure 1. Elemental-weight composition of coal production residue

The table summarizes the elemental and oxide compositions of coal production residue. Carbon (C) and oxygen (O) dominate the residue, comprising 43.00 % and 39.43 % respectively, with no associated oxides listed for these elements. Aluminum (Al) makes up 3.79 % of the residue, which corresponds to 7.16 % when expressed as aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Silicon (Si) is present at 6.42 %, and its oxide form, silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>), accounts for 13.73 %. Sulfur (S) contributes 1.03 %, translating into sulfur trioxide (SO<sub>3</sub>) at 2.57 %. Potassium (K) is at a lower concentration of 0.40 %, with its oxide, potassium oxide (K<sub>2</sub>O), representing 0.48 %. Calcium (Ca) is slightly higher at 0.43 %, which corresponds to calcium oxide (CaO) at 0.60 %. Iron (Fe) is significantly present at 5.49 %, with iron(III) oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) making up 7.85 %. These values indicate the transformation of elemental compositions into their respective oxide forms, highlighting the predominance of heavier elements like silicon and iron in their oxide states within the residue.

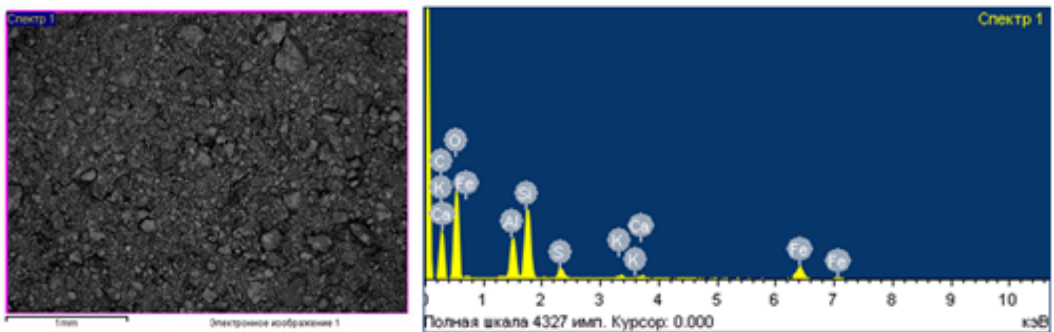


Figure 2. Microstructure and diffraction peaks of elements in coal production residue

According to the data provided above, the main component of the coal production residue is the element carbon, with substances like sulfur, aluminum, and silicon oxides also present. There are also smaller amounts of potassium and calcium compounds. The microstructure of the analyzed sample shows minerals of sulfur, iron, and calcium compounds as distinct clusters, while the presence of small hexagonal crystals indicates the presence of calcium aluminates. The silicon compounds in the sample are characterized by fine, particulate structures.

The Scanning Electron Microscopy (SEM) image analysis of the coal production residue provides a detailed look at the microstructure and elemental composition. The dominant presence of carbon is visible as a fundamental matrix within the residue, forming a substantial portion of the overall structure. This matrix is interspersed with various mineral clusters and inclusions, primarily constituted by sulfur, iron, and calcium compounds.

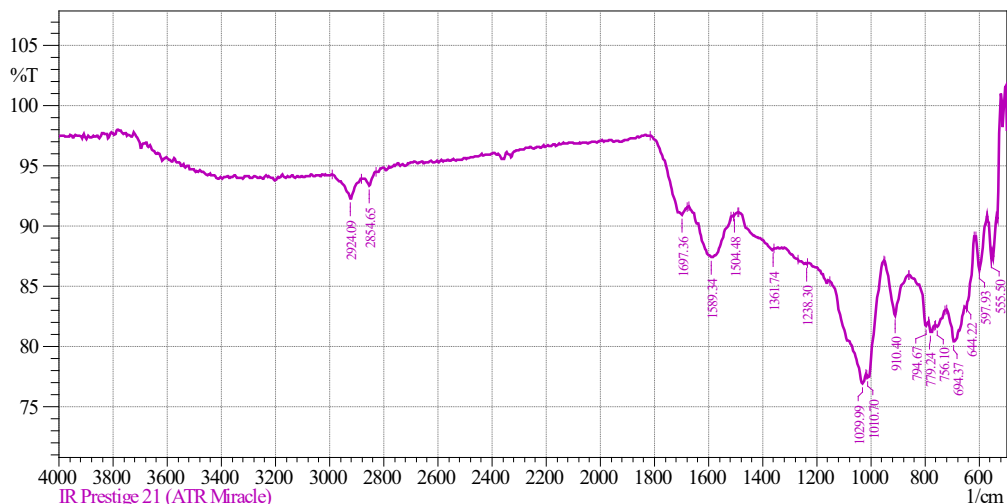
The sulfur compounds likely manifest as scattered aggregates throughout the sample, potentially contributing to the overall texture and porosity of the residue. Iron compounds are typically more dense and might appear as darker, more defined clusters or particles within the SEM image, reflecting their heavier atomic weight and distinct physical properties compared to other elements.

Calcium compounds are particularly interesting as they form small, hexagonal crystal structures, indicative of calcium aluminates. These hexagonal shapes suggest a crystalline phase within the residue, which could influence the mechanical properties such as hardness and structural integrity of the residue.

Moreover, the presence of silicon compounds is noted by their finer, particulate form, likely contributing to the residue's overall surface area and reactive properties (Arif, 2016). These fine silicon compounds could be involved in various interactions with other elements in the residue, potentially affecting its chemical reactivity and usefulness in applications like soil amendment or industrial processes.

Overall, the SEM analysis reveals a complex interplay of carbon with other mineralogical elements, each contributing unique properties that define the physical and chemical characteristics of the coal production residue. This detailed microstructural insight is crucial for understanding the potential applications and environmental impacts of such residues.

The infrared spectral analysis of the coal production residue was conducted using the modern Shimadzu IR Prestige-21 Fourier-transform infrared spectrometer. The results of the study are presented in Figure 3 below.



No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	555,50	87,320	3,204	570,93	540,07	1,610	0,269
2	597,93	86,390	3,257	613,36	574,79	2,111	0,317
3	644,22	83,190	0,746	648,08	617,22	2,034	0,092
4	694,37	80,421	2,647	721,38	655,80	5,771	0,488
5	759,10	81,668	0,230	759,38	725,23	2,942	0,033
6	779,24	81,211	0,717	786,96	763,81	2,056	0,043
7	794,67	81,701	0,746	860,25	786,96	5,389	-0,173
8	910,40	82,571	4,018	948,98	860,25	6,375	0,782
9	1010,70	77,444	0,798	1014,56	952,84	5,143	0,099
10	1029,99	76,948	1,394	1153,43	1018,41	12,500	0,452
11	1238,30	86,867	0,109	1269,16	1234,44	2,106	0,020
12	1361,74	88,043	0,198	1489,05	1357,89	6,502	0,241
13	1504,48	90,824	0,075	1508,33	1492,90	0,630	0,000
14	1589,34	87,409	3,778	1674,21	1516,05	7,906	1,583
15	1697,36	90,939	1,460	1816,94	1678,07	3,745	0,380
16	2854,65	93,339	0,902	2881,65	2827,64	1,472	0,080
17	2924,09	92,271	1,826	2989,66	2881,65	3,198	0,364

Figure 3. The infrared spectral analysis of the coal production residue

The detailed interpretation of the IR-spectra from the analysis of coal production residue reveals a variety of absorbance peaks, each corresponding to different chemical bonds and structures within the sample. The peaks at 555.50  $\text{cm}^{-1}$ , 597.93  $\text{cm}^{-1}$ , and 644.22  $\text{cm}^{-1}$ , with corrected intensities of 3.204, 3.257, and 0.746 respectively, indicate the presence of complex inorganic compounds, possibly involving metal-oxygen bonds, reflecting the mineral components of the residue. The peaks at 694.37  $\text{cm}^{-1}$  and 759.10  $\text{cm}^{-1}$ , with relatively higher corrected intensities of 2.647 and 0.230, could be indicative of bending vibrations in silica or other silicate materials, which aligns with the silicon content observed in the sample. The sequence from 779.24  $\text{cm}^{-1}$  to 1029.99  $\text{cm}^{-1}$  includes several moderate peaks suggesting various functional groups, possibly involving sulfur or phosphorus oxides, as suggested by the presence of sulfur in the elemental analysis (Arpášová, 2016).

Significantly, the peaks at 1238.30  $\text{cm}^{-1}$  and 1361.74  $\text{cm}^{-1}$ , with very low corrected intensities, could represent the presence of organic compounds such as aliphatic amines

or ethers. The sharp peaks at  $1504.48\text{ cm}^{-1}$  and  $1589.34\text{ cm}^{-1}$  with corrected areas of practically nil and 1.583 indicate the presence of aromatic compounds, possibly from residual coal substances. Moreover, the peaks at  $1697.36\text{ cm}^{-1}$ ,  $2854.65\text{ cm}^{-1}$ , and  $2924.09\text{ cm}^{-1}$ , with corrected intensities of 1.460, 0.902, and 1.826, are typically associated with carbonyl groups and the C-H stretching vibrations in aliphatic hydrocarbons, hinting at the presence of fatty acids or other long-chain hydrocarbons (Cetin, 2016).

Overall, the IR spectra suggest a complex mix of inorganic and organic components, highlighting the diverse nature of the chemical makeup of coal production residues, which includes both aromatic and aliphatic organic substances alongside various mineral-derived compounds. This complexity underlines the potential for various industrial and environmental applications or challenges associated with such residues.

The results of the X-ray phase analysis of coal production residue are presented in Figure 4.

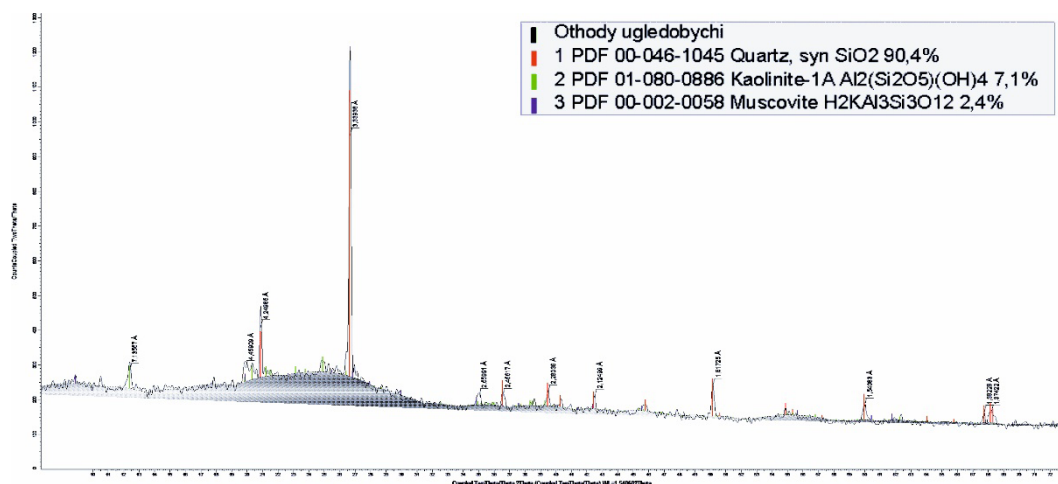


Figure 4. X-ray diffraction peaks of coal production residue

According to the data presented in the image, the structure of coal production residue is characterized by minerals such as quartz, kaolinite, and muscovite. It has been identified that a significant portion of the structure, specifically 90.4 %, is comprised of quartz minerals. Additionally, compounds in the form of kaolinite and muscovite make up 7.1 % and 2.4 % of the structure, respectively.

The X-ray Diffraction (XRD) analysis of the coal production residue clearly identifies the presence of quartz, kaolinite, and muscovite as the principal mineral constituents. The dominance of quartz at 90.4 % of the structure suggests a highly siliceous nature, which is consistent with the SEM analysis that showed a dense, crystalline microstructure typical of quartz. The kaolinite and muscovite, accounting for 7.1 % and 2.4 % respectively, add to the layered silicate structure observed, which could contribute to the overall mechanical properties of the residue such as plasticity and cation exchange capacity. These findings correlate with the IR-spectra, which indicated peaks corresponding to Si-O stretching modes characteristic of silicate minerals (Chang-Hua, 2003). The presence of minor peaks related to organic functionalities, likely from residual coal materials and minor sulfur or phosphate groups, supports a complex composition that includes both inor-

ganic and trace organic elements. The elemental composition analysis further corroborates this, with significant amounts of silicon and aluminum from the quartz and kaolinites, and iron from the muscovite, all contributing to the chemical diversity observed in the SEM and confirmed by the XRD peaks. Overall, the combination of XRD, IR-spectra, SEM, and elemental composition analyses provides a comprehensive understanding of the mineralogical and chemical makeup of the coal production residue, highlighting its potential uses and environmental interactions.

Humates are studied worldwide as valuable organic raw materials for the production of feed additives for livestock. Due to their unique composition and properties, humates can be utilized in animal and poultry feed. They serve as a source of minerals, including chelated microelements, for animals. Numerous studies by both domestic and international researchers have shown that humates can be effectively used in pure form to feed animals and birds. Adding humates to the diet (up to 2 kg per day) has been shown to increase the live weight of pigs by 10–15 %, while also reducing feed costs by the same percentage. Furthermore, humates are excellent enterosorbents, protecting animals and birds from diseases by adsorbing harmful substances in the intestines and reducing mortality rates in pigs and chickens (Disetlhe, 2017). The use of humates improves the morphological and biochemical composition of the blood, enhances the absorption of nutrients in the food, and promotes the growth and development of animals.

Currently, normal diets for animals often fall short in providing adequate amounts of energy, protein, sugars, and other nutrients. This deficiency is particularly notable in minerals and biologically active substances (Dobrzanski, 2009). Using local and non-traditional sources of minerals and biologically active substances can significantly mitigate these deficiencies. One such source could be humates, which do not disrupt the digestive processes in animals' stomachs. Including humates in the diet of calves has been shown to enhance the absorption of organic substances and increase the uptake of nitrogen, calcium, and phosphorus. Studies conducted in Udmurtia have demonstrated that humate components positively affect fetal development in the womb, activate metabolic processes, stimulate the function of hematopoietic organs, protect animals from anemia, and reduce mortality in young animals. In trials, calves receiving humates in their diet showed a 34.2 % higher average daily growth rate compared to those in the control group placed on a usual mineral substrate. A similar effect was observed when feeding young chickens with humates (Edmonds, 2014).

Several authors have determined the optimal feeding schedules and norms for using humates in pig nutrition (Ergin, 2009). In large poultry and pig farms, humates are commonly incorporated into compound feeds in dry form. The primary condition for animals to effectively utilize dietary nutrients is ensuring that the feed is balanced in terms of all standardized organic and mineral substances. The inclusion of humates in feed compositions has been found to stimulate digestive processes in young animals, with nutrient absorption rates improving by an average of 2.5 to 6.51 %. Additionally, incorporating humates into compound feeds and feed additives can enhance metabolic processes in the bodies of animals and birds. Analyzing the literature on the chemical composition of humates, it is noted that the most efficient method of use involves isolating humic acids and their bases, including humates, from lignite coal. Humates derived from lignite allow for their use in small quantities, universally, and regardless of the season, due to the high concentration of nutrients and biologically active substances they contain. Most humic

substances chemically bond with inorganic components (such as clay and oxides). A significant feature of humic substances is their ability to interact with metal ions, oxides, and clay minerals, and to react with organic compounds like alkenes, fatty acids, surfactants, and pesticides.

Due to their colloidal properties and ability to form chelates, humic acids and their salts can significantly alter the toxic effects of various xenobiotics and unwanted substances ingested with food and water. Since no toxic, allergic, mutagenic, or teratogenic effects of humic acids have been found, in 1999, the European Medicines Agency approved humic acids and their salts (humates) as veterinary drugs for treating diarrhea, dyspepsia, and toxicity in farm animals. The content of humic substances in lignite can reach up to 85 %. The terms “humic substances” and “humates” are associated with soil and originate from the term “humus,” which refers to a complex of organic dark-colored compounds that determine soil fertility. For instance, the most fertile soils (humus-rich soils) can contain up to 12 % humic substances. Most natural humic substances are in a water-soluble form which has limited economic value. For practical application, it is necessary to convert humic substances into a water-soluble form, such as humates. Soluble humic acid is available as potassium humate or sodium humate. Potassium humates are preferred as soil additives in agronomy because additional sodium is rarely needed. Sodium humates are better suited for animals as sodium is an essential inorganic electrolyte for animal health and its levels must be consistently maintained (Gomez-Rosales, 2015).

There is limited information on the mechanisms by which humates enhance the efficiency of animal product production when used in animal feeding. However, existing studies suggest that the inclusion of humates is beneficial for livestock. The positive effect of humic acids could be linked to their ability to influence the metabolism of proteins and carbohydrates in microbes, possibly leading to the direct elimination of bacterial cells or viral particles. The detoxifying benefits of humate components encompass a wide range of toxins accumulated through farming activities. When humic acids are added to the diet, they adsorb heavy metals, nitrates, fluoride, organophosphates, carbaryl, and chloride organic insecticides. Humic acids can form a protective layer in the gastrointestinal mucosa against infections and toxins, ensuring effective nutrient utilization in the feed.

### **Conclusions**

The exploration of coal mining waste as a source for humates has revealed its significant potential in enhancing livestock nutrition and promoting sustainable agricultural practices. This study has systematically investigated the chemical and physical properties of humates derived from coal mining byproducts, providing a solid foundation for their application as innovative feed additives. Advanced analytical methods such as SEM, XRD, and IR spectroscopy were utilized to characterize the structural and compositional attributes of humates. SEM analysis confirmed the presence of a dense, crystalline matrix primarily composed of quartz, kaolinite, and muscovite. These minerals, prevalent in coal mining waste, contribute essential nutrients when processed into feed additives. XRD analysis further delineated the mineral phases, offering a precise quantification that supports the nutrient supply potential of humates. IR spectroscopy provided insights into the functional groups, revealing a complex interplay of organic and inorganic compounds within the humates, which are critical for their biological activity and efficacy as feed supplements. The integration of humates into animal diets has demonstrated multiple benefits, such as enhanced nutrient absorption, improved digestive processes, and effective



detoxification of harmful substances. These effects are attributed to the unique properties of humates, which include their ability to form protective barriers in the gastrointestinal tract, adsorb toxins, and interact beneficially with the body's metabolism. Moreover, the use of coal mining waste for producing humates aligns with global efforts towards sustainability by providing a method to repurpose industrial byproducts into valuable agricultural inputs. This not only aids in waste reduction but also enhances the economic viability of industries involved, offering a compelling case for the broader adoption of humates in livestock nutrition.

In conclusion, this research underscores the transformative potential of humates derived from coal mining waste, advocating for their increased use in feed formulations to realize benefits across environmental, agricultural, and economic domains. The continued development and application of such innovative practices are crucial for advancing sustainable livestock management and ecological conservation.

## REFERENCES

- Abd El-Hack M.E., Alagawany M. (2015). Performance, egg quality, blood profile, immune function, and antioxidant enzyme activities in laying hens fed diets with thyme powder. *J. Anim. Feed Sci.* — 24. — Pp. 127–133.
- Abdel-Mageed M. (2012). Effect of using organic acids on performance of Japanese quail fed optimal and sub-optimal energy and protein levels 2. Butyric acid. *Egypt. Poult. Sci. J.* — 32. — Pp. 625–644.
- Arafat R.Y. (2015). Effect of dietary humic acid via drinking water on the performance and egg quality of commercial layers. *American Journal of Biology and Life Sciences.* — 3(2). — Pp. 26–30.
- Arafat R.Y., Khan S.H., Abbas G., Iqbal J. (2015). Effect of dietary humic acid via drinking water on the performance and egg quality of commercial layers. *Am. J. Biol. Life Sci.* — 3. — Pp. 26–30.
- Arafat R.Y., Khan S.H., Baig S. (2017). Evaluation of humic acid as an aflatoxin binder in broiler chickens. *Ann. Anim. — Sci.* 17. — Pp. 241–255.
- Arif M., Alagawany M., Abd El-Hack M.E., Saeed M., Arain M.A., Elnesr S.S. (2019). Humic acid as a feed additive in poultry diets: a review. *Iran J Vet Res.* — 20(3). — Pp. 167–172.
- Arif M., Rehman A., Saeed M., Abd El-Hack M.E., Arain M.A., Haseeb A., Zakria H.M., Abbasi I.H. (2016). Impacts of dietary humic acid supplementation on growth performance, some blood metabolites and carcass traits of broiler chicks. *Indian J. Anim. Sci.* — 86. — Pp. 1073–1078.
- Arpašová H., Kačaniová M., Pistová V., Gálík B., Fik M., Hleba L. (2016). Effect of probiotics and humic acid on egg production and quality parameters of laying hens eggs. *Anim. Sci. Biotechnol.* — 49. — Pp. 1–9.
- Cetin E., Guclu B.K., Cetin N. (2011). Effect of dietary humate and organic acid supplementation on social stress induced by high stocking density in laying hens. *J. Anim. Vet. Adv.* — 10. — Pp. 2402–2407.
- Chang-Hua C., Jun-Jen L., Fung-Jou L., Mei-Ling Y., Yashang L., Tien-Shang H. (2003) The effect of humic acid on the adhesibility of neutrophils. *Thromb. Res.* — 108. — Pp. 67–76.
- Disetlhe A.R.P., Marume U., Mlambo V., Dinev I. (2017). Humic acid and enzymes in canola-based broiler diets: effects on bone development, intestinal histomorphology and immune development. *S. Afr. J. Anim. — Sci.* 47. — Pp. 914–922.
- Dobrzanski Z., Trziska T., Herbut E., Krawczyk J., Tronina P. (2009). Effect of humic preparations on productivity and quality traits of eggs from greenleg partridge hens. *Ann. Anim. — Sci.* 9. — Pp. 165–174.
- Edmonds M.S., Johal S., Moreland S. (2014). Effect of supplemental humic and butyric acid on performance and mortality in broilers raised under various environmental conditions. *J. Appl. Poult. — Res.* 23. — Pp. 260–267.
- Ergin O., Isa C., Nuh O., Guray E. (2009). Effects of dietary humic substances on egg production and egg shell quality of hens after peak laying period. *Afr. J. Biotechnol.* — 8 — Pp. 1155–1159.
- Gomez-Rosales S., Angeles M.D. (2015). Addition of a worm leachate as source of humic substances in the drinking water of broiler chickens. *Asian-Australas. J. Anim. — Sci.* 28. — Pp.215–222.

NEWS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
ISSN 2224-5286  
Volume 2, Number 459 (2024), 114-125  
<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.226>

UDC 54.057; 546.763; 54.061; 54-165.3

© M.M. Mataev<sup>1</sup>, G.S. Patrin<sup>2</sup>, K.Zh. Seitbekova<sup>3</sup>, M.A. Nurbekova<sup>1</sup>,  
M.E. Zhaisanbaeva<sup>1\*</sup>, 2024

<sup>1</sup> Kazakh National Women's Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup> Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;

<sup>3</sup> Kazakh National Pedagogical University named after Abai, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: zhaisanbayeva.moldir@gmail.com

## DEVELOPMENT OF A METHOD FOR PRODUCING AND STUDYING THE STRUCTURE OF SPINEL-PEROVSKITE COMPOSITE MATERIAL

**Mataev M.M.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Kazakh National Women's Pedagogical University, Almaty, 050000, Kazakhstan

E-mail: mataev\_06@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9057-5443>;

**Patrin G.S.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660000, Russia

E-mail: patrin@iph.krasn.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5261-0482>;

**Seitbekova K. Zh.** — PhD, senior lecturer, Kazakh National Pedagogical University named after Abai, Almaty, 050000, Kazakhstan

E-mail: karima-14@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5261-0482>;

**Nurbekova M.A.** — Candidate of Chemical Sciences, senior lecturer, Kazakh National Women's Pedagogical University, Almaty, 050000, Kazakhstan

E-mail: nurbekova.0@qyzpu.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0001-7258-3338> ;

**Zhaisanbaeva M. E.** — doctoral student, Kazakh National Women's Pedagogical University, Almaty, 050000, Kazakhstan

E-mail: zhaisanbayeva.moldir@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5306-8330>.

**Abstract.** This paper describes the synthesis and physicochemical characterization of polycrystalline spinel nanocomposite material multiferroic  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{YMnO}_3$  perovskite, in different ratio. The sol-gel method was used for synthesis. The structure and structure of the synthesized spinel- perovskite structural nanomaterial was determined by X-ray phase analysis (XRA). Calculation and processing results were carried out using the PDXL program. In the samples studied, it was found that polycrystalline two-phase nanomaterial: spinel with cubic space group and perovskite orthorhombic system. According to result scanning electron microscope (SEM) confirmed the elemental composition and average nanosize of the nanomaterial in the samples: 1.  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  equals 103 to 542 nm,  $\text{YMnO}_3$  equals 1.06–7.02  $\mu\text{m}$ ; 2.  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  equals 102 to 525 nm,  $\text{YMnO}_3$  equals 1.02-6.97  $\mu\text{m}$ ; 3.  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  equals 106 to 557 nm,  $\text{YMnO}_3$  equals 1.09-7.08  $\mu\text{m}$ .

**Keywords:** chromite , manganite, composite, sol-gel, spinel, perovskite

© М.М. Матаев<sup>1</sup>, Г.С. Патрин<sup>2</sup>, К.Ж. Сейтбекова<sup>3</sup>, М.А. Нурбекова<sup>1</sup>,  
М.Е. Жайсанбаева<sup>1\*</sup>, 2024

<sup>1</sup>Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан;

<sup>2</sup>Сібір федералды университеті, Красноярск, Ресей;

<sup>3</sup>Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: zhaisanbayeva.moldir@gmail.com

## ШПИНЕЛЬ-ПЕРОВКСИТТИ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДЫ ӨНДІРУ ЖӘНЕ ҚҰРЛЫМЫН ЗЕРТТЕУ ӘДІСІН ӘЗІРЛЕУ

**Матаев М.М.** — химия ғылымдарының докторы, профессор, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

E-mail: mataev\_06@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9057-5443>;

**Патрин Г.С.** — химия ғылымдарының докторы, Сібір федералды университетінің профессоры, Красноярск, Ресей

E-mail: patrin@iph.krasn.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5261-0482>;

**Сейтбекова К.Ж.** — PhD, аға оқытушы, Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

E-mail: karima-14@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5261-0482>;

**Нурбекова М.А.** — химия ғылымдарының кандидаты, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университетінің аға оқытушысы, Алматы, Қазақстан

E-mail: nurbekova.0@qyzpu.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0001-7258-3338>;

**Жайсанбаева М.Е.** – докторант, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан  
E-mail: zhaisanbayeva.moldir@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5306-8330>.

**Аннотация.** Бұл мақалада поликристалды нанокөмбіріткі материал шпинельді мультиферроидты  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  және  $\text{YMnO}_3$  перовскитінің әртүрлі қатынастағы синтезі мен физика-химиялық сипаты сипатталған. Синтездеу үшін золь-гель әдісі қолданылды. Синтезделген шпинель перовскит құрылымдық наноматериалдың құрылымы мен құрылымы рентген фазалық анализ дифракция (РФА) арқылы анықталды. Нәтижелерді есептеу және өңдеу PDXL бағдарламасы арқылы жүзеге асырылды. Зерттелген үлгілерде поликристалды екі фазалы наноматериал бар екені анықталды: типі кубты тобы бар шпинель және орторомбты перовскит жүйесі. Сканерлеуші электронды микроскоптың (SEM) нәтижелері бойынша үлгілердегі наноматериалдың элементтік құрамы мен орташа наноөлшемі расталды: 1.  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  103-тен 542 нм-ге дейін,  $\text{YMnO}_3$  1,06-7,02 мкм-ге тең, 2.  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  – 102-525 нм,  $\text{YMnO}_3$  – 1,02-6,97 мкм, 3.  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  – 106-557 нм,  $\text{YMnO}_3$  – 1,09–7,08 мкм.

**Түйін сөздер:** хромит, манганит, композит, золь-гель, шпинель, перовскит

© М.М. Матаев<sup>1</sup>, Г.С. Патрин<sup>2</sup>, К.Ж. Сейтбекова<sup>3</sup>, М.А. Нурбекова<sup>1</sup>,  
М.Е. Жайсанбаева<sup>1\*</sup>, 2024

<sup>1</sup>Казахский национальный женский педагогический университет,  
Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия;

<sup>3</sup>Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы,  
Казахстан.

E-mail: zhaisanbayeva.moldir@gmail.com

## РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ШПИНЕЛЬНО-ПЕРОВКСИТНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

**Матаев М.М.** — доктор химических наук, профессор, Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

E-mail: mataev\_06@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9057-5443>;

**Патрин Г.С.** — доктор химических наук, профессор, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: patrin@iph.krasn.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5261-0482>;

**Сейтбекова К.Ж.** — PhD, старший преподаватель, Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан

E-mail: karima-14@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5261-0482>;

**Нурбекова М.А.** — кандидат химический наук, старший преподаватель, Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

E-mail: nurbekova.0@qyzpu.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0001-7258-3338>;

**Жайсанбаева М.Е.** — докторант, Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

E-mail: zhaisanbayeva.moldir@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5306-8330>.

**Аннотация.** В статье описывается синтез и физико-химический характер поликристаллического нанокompозитного материала – шпинель мультиферроика  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{YMnO}_3$  перовскита в разных соотношениях. В качестве синтеза использовался метод золь-геля. Строение и структура синтезированного шпинель-перовскита структурного наноматериала определяли методом рентгенофазного анализа (РФА). Расчет и обработка результатов проводились с помощью программы PDXL. У исследуемых образцов установлено, что поликристаллический двухфазный наноматериал: шпинель с кубической пространственной группой и перовскит орторомбический сингонии. По данным результата сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), подтверждены элементный состав и средний наноразмер наноматериала в образцах: 1.  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  равно 103 до 542 нм,  $\text{YMnO}_3$  равно 1.06–7.02 мкм, 2.  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  равно 102 до 525 нм,  $\text{YMnO}_3$  равно 1.02–6.97 мкм, 3.  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  равно 106 до 557 нм,  $\text{YMnO}_3$  равно 1.09–7.08 мкм.

**Ключевые слова:** хромит, манганит, композит, золь-гель, шпинель, перовскит

### Introduction

Manipulation magnetic properties under action electrical fields in magnetoelectric multiferroic materials caused significant research activities aimed on implementation their transformative technological potential (Spaldin, 2019). Most often, researchers study the

magnetoelectric properties of composites consisting of a phase with a spinel structure and a ferroelectric phase with a perovskite structure (O'Neill, 1983).

Compounds belonging to the class of complex oxide materials are being intensively studied. Complex oxides are attractive for use due to their chemical inertness and stability. The creation of materials based on various oxides makes it possible to obtain both purely magnetic and multiferroic compounds (Spaldin, 2010). Heterogeneous media are represented with developed interfaces between mesoscopic structural elements, for example, systems with phase separations, film structures and nanoscale composites (Alguero, 2016). In this area, manganite compounds with the general formula  $A_x B_{1-x} Mn_y Me_{1-y} O_3$  have been studied in most detail, where A is a rare earth element, B is usually an alkaline earth element, and Me is a 3d metal (Patrin, 2020; Patrin, 2021).

Research has shown that (La, Sr)MnO<sub>3</sub> perovskites doped with B-site Al produce 9 times more H<sub>2</sub> and 6 times more CO compared to the modern material, cerium, when reduced at 1623 K and oxidized at 1273 K (McDaniel 2013). While these results are promising, it is worth noting that to achieve high CO and H<sub>2</sub> production from perovskites in general, a large excess of steam and carbon dioxide is required (Muhich, 2018). Thermodynamic analysis based on thermogravimetric experiments has shown that the ABO<sub>3-β</sub> perovskites studied to date (A<sup>¼</sup> La, Sr, Ca and B<sup>¼</sup> Mn, Al) have lower specific mass productivity and efficiency compared to cerium under most operating conditions, including two-stage cycling and isothermal regime (Scheffe, 2013; Muhich, 2018; Takacs, 2016; Yang, 2014; Cooper, 2015; Bork, 2017). The lower efficiency of perovskites is explained by their high heat capacity and, in particular, the low absolute value of the change in the Gibbs energy of oxygen vacancy formation, which is unfavorable for the oxidation reaction, but favorable for the reduction reaction. (Bork, 2019) a predictive study was carried out using thermodynamic calculations multicomponent perovskite La<sub>0.6</sub> Sr<sub>0.4</sub> Mn<sub>1-y</sub> Cr<sub>y</sub> O<sub>3</sub> How new candidate for solar fuel. Chromium is added to the B-site of the ABO<sub>3</sub> perovskite to increase the change in Gibbs energy of oxygen formation and decrease the heat capacity, and to test whether these changes increase the efficiency of the perovskite compared to La<sub>0.6</sub> Sr<sub>0.4</sub> MnO<sub>3</sub>.

Chromite multiferroic oxides MCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Ni, Mn, Co, Zn, Fe, etc.) have not only received widespread attention in potential applications, but have recently come under scrutiny due to their multiferroic nature (Yamasaki, 2006). At high temperatures these samples belong to a spinel structure with cubic spatial group Fdm. Due to their interesting physical properties, chromite spinels have found applications in multiferroic memory devices (Scott, 2007), disk recording (Kleemann, 2017), microwave absorbers (Shah, 2018), and electrical devices (Dong, 2018). They are also offered to use as heat-resistant pigments (Fernández, 2002), gas sensitive materials (Niu, 2004), photocatalysts For H<sub>2</sub> release and decomposition polluting substances (Boumazza, 2009). The work (Hcini, 2021) presents thermal, microstructural, optical, magnetic and magnetocaloric studies of chromite spinel Ni<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub> Cr<sub>2</sub> O<sub>4</sub> prepared by the sol-gel method. (Mataev, 2019) with authors in the work using the sol-gel method, he synthesized chromite-manganite phases, the composition of which was studied by X-ray diffraction, and a single-phase composite nanomaterial was obtained.

### Materials and research methods

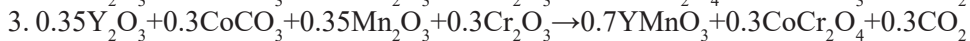
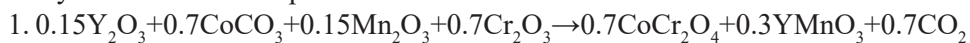
The following reagents were used as starting materials: yttrium (III) oxide, ((Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 99.99% GOST/TU 48-4-524-90, Russia); manganese (III) oxide, ((Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 99.99% GOST/

TU 6-09-3364-78, Russia); chromium (III) oxide ( $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  99 % GOST TU 6-09-4272-84, Russia); cobalt carbonate (II) ( $(\text{CoCO}_3)$  99.99 % GOST 5407-78, Russ.).

Were used following means and methods of measurement: a lund y crucible (diameter 50 mm (5cm)); used Brazil agate mortar (diameter 140 mm (14 cm)). For definitions phase composition were used X-ray phase method – on the device diffractometer (Miniflex 600 RIGAKU (U=30 kV, J=10mA, frequency rotation 1000 pulses per second, constant time  $t=5$ s, angular interval  $2\theta$  from 5 to  $90^\circ$ , Japan)) and scanning electron microscope (TM4000Plus (magnification  $\times 10$ - $\times 100\ 000$ , depth of field: 0.5 mm, accelerating voltage: 5 kV, 10 kV, 15 kV, maximum sample size: 80 mm in diameter, 50 mm in height, minimum displacement step: 65 nm; Microanalysis system for tabletop microscope HITACHI TM 4000 Plus: Silicon drift detector with a working area of  $30\ \text{mm}^2$ , guaranteed energy resolution: 137 eV (Mn,Ka), Japan)).

### **Experimental part**

Three composite nanomaterials were synthesized by the sol-gel method in different ratios. The synthesis reaction is presented below:



The use of citric acid and glycerol as precipitating agents had a positive effect on the formation of homogeneous phase samples. Stoichiometric amounts of oxides were ground in an alundum crucible and mixed in an agate mortar until a homogeneous mixture was obtained. Distilled water, glycerin and citric acid were added to the resulting mixture. The mass was heated in an electric oven until a gel was obtained. The resulting gel was treated in a muffle furnace at a temperature of  $600\ ^\circ\text{C}$  for 20–30 minutes. The composition, after turning into powder, was re-fired with increasing temperature in the range of  $600$ – $1100\ ^\circ\text{C}$ . The firing was divided into six stages, with a total duration of 39 hours. After each stage of synthesis, intermediate grinding and unloading into an X-ray apparatus were carried out. As a result, a two-phase nanocomposite was synthesized: multiferroic spinel  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{YMnO}_3$  perovskite. Calculation and processing data were carried out using the PDXL program.

### **Discussion and results**

The structure of the resulting spinel-perovskite nanomanganite was analyzed and its phase composition was determined by the X-ray phase method. As a result of X-ray phase analysis Powdered polycrystalline samples were rendered into two different phases of cobalt chromite ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ) and yttrium manganite ( $\text{YMnO}_3$ ) composites. The insets in Figures 1–3 show quantitative diagrams of the composites. X-ray diffraction patterns made it possible to establish that in the composites the percentage ratio of phases is: 1 sample cobalt chromite ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ) 71.2 %, yttrium manganite ( $\text{YMnO}_3$ ) 28.8 %; in sample 2 cobalt chromite ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ) 84.2 % and yttrium manganite ( $\text{YMnO}_3$ ) 15.8 %, and in sample 3 yttrium manganite 69.1 % cobalt chromite 30.9 %.

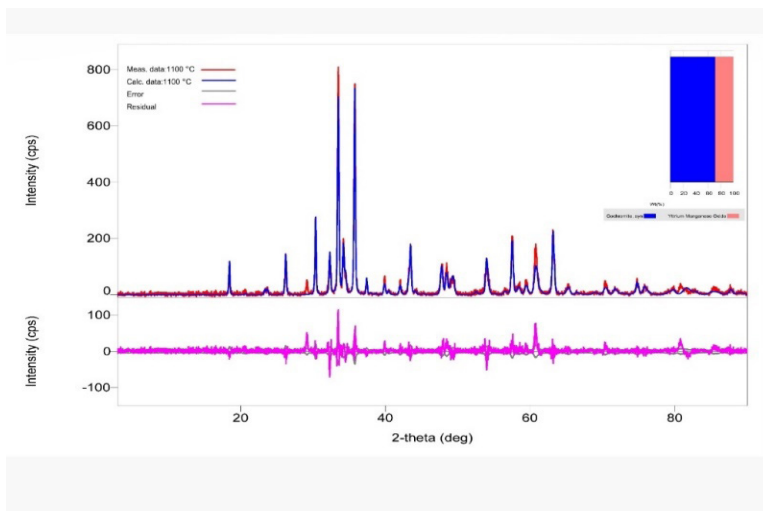


Figure 1. X-ray diffraction pattern of sample 1. Inset: phase diagram ratios:  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  71.2 % and  $\text{YMnO}_3$  28.8 %

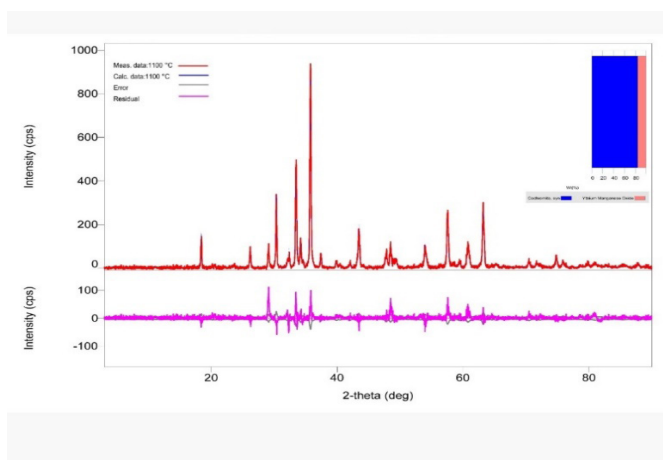


Figure 2. X-ray diffraction pattern of sample 2. Inset: phase diagram ratios:  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  84.2 % and  $\text{YMnO}_3$  15.8 %

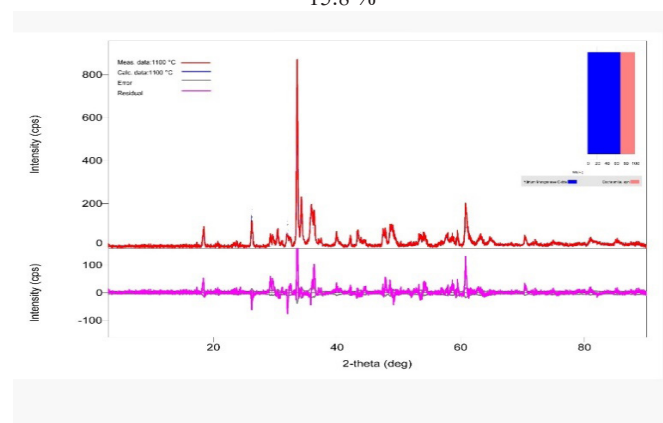


Figure 3. X-ray diffraction pattern of sample 3. Inset: phase diagram ratios:  $\text{YMnO}_3$  69.1 % and  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  30.9 %

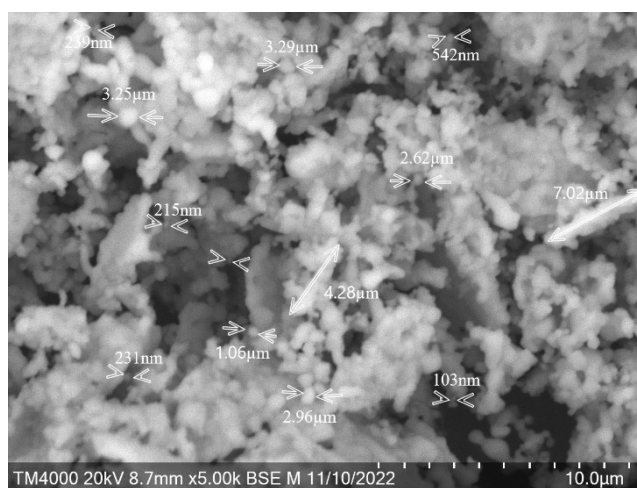
Results of refinement of structural parameters binary phase with cubic and orthorhombic crystal structure of cells are given in table 1.

Table 1. Results of quantitative analysis of the crystal lattice for all studied samples

Sample	Phase formula	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$V_{\text{cell}}, \text{Å}^3$	Space group	Z	Theor. Density (g/cm <sup>3</sup> )
1.	CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.3152	8.3152	8.3152	574.92	<i>Fdm</i>	8	5.244
	YMnO <sub>3</sub>	5.5356	7.5088	5.2399	217.80	<i>Pnma</i>	4	5.852
2.	CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.3080	8.3080	8.3080	573.45	<i>Fdm</i>	8	5.255
	YMnO <sub>3</sub>	5.23614	5.5302	7.5035	217.28	<i>Pnma</i>	4	5.771
3.	CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.325	8.325	8.325	576.9	<i>Fdm</i>	8	5.244
	YMnO <sub>3</sub>	5.609	7.486	5.240	220.02	<i>Pnma</i>	4	5.852

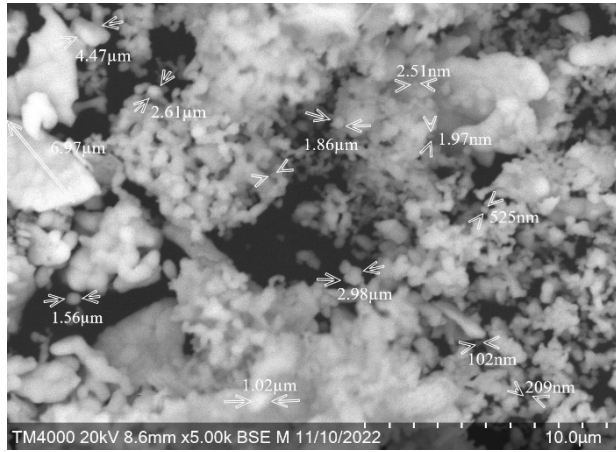
Phase a CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> when the number of formula units  $Z=8$  crystallizes in a cubic lattice with space group *Fdm*. Phase YMnO<sub>3</sub> accordingly, at  $Z=4$  it crystallizes in an orthorhombic lattice with space group *Pnma* (Table 1).

Scanning electron microscopy (SEM): SEM analysis (Fig. 4 a, b, c) showed the presence of conglomerates of particles with a size of 1.06–7.08 microns ( $\mu\text{m}$ ) and 103–554 nm (nm), regardless of the ratio of the starting substances. Such particle sizes in all samples highlight the effectiveness of sol-gel synthesis in obtaining homogeneous microstructures.

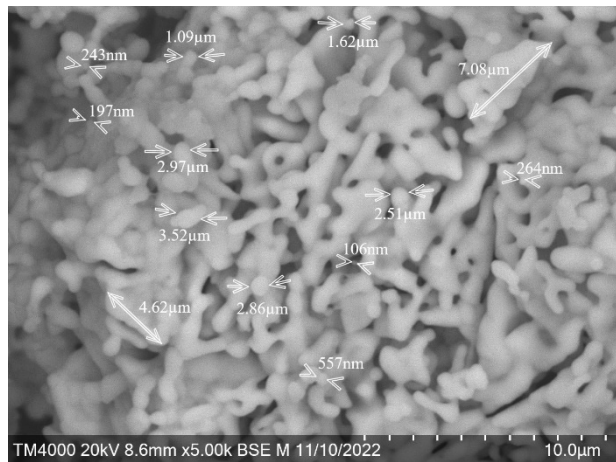


According to the data in Figure 4 a, it was found that the synthesized spinel CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> has a structural crystal size from 103 to 542 nm, and YMnO<sub>3</sub> perovskite has a microstructural phase size of 1.06–7.02  $\mu\text{m}$ .





According to the data in Figure 4 b, it was found that the synthesized spinel  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  has a structural crystal size from 1025 to 525 nm, and  $\text{YMnO}_3$  perovskite has a microstructural phase size of 1.02–6.97 μm.



According to the data in Figure 4 c, it was found that the synthesized spinel  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  has a structural crystal size from 106 to 557 nm, and  $\text{YMnO}_3$  perovskite has a microstructural phase size of 1.09–7.08 μm.

Elemental analysis (EDS) and phase composition: spectral analysis (Fig. 5–7) showed the presence of Y, Cr, Co and Mn, which confirms the formation of the proposed composite materials. The elemental composition exactly matched the results of X-ray diffraction analysis, which confirms the accuracy of the synthesis process. Quantitative data obtained using EDS are consistent with the formula composition.

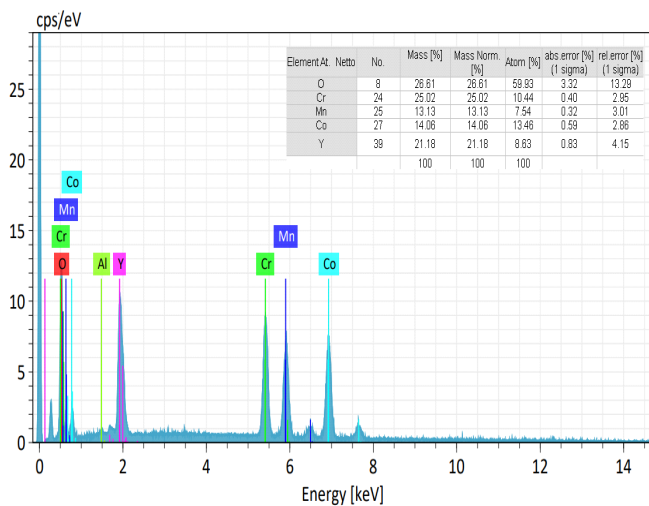


Figure 5. EDS spectral results of sample 1. Inset: EDS spectral analysis results

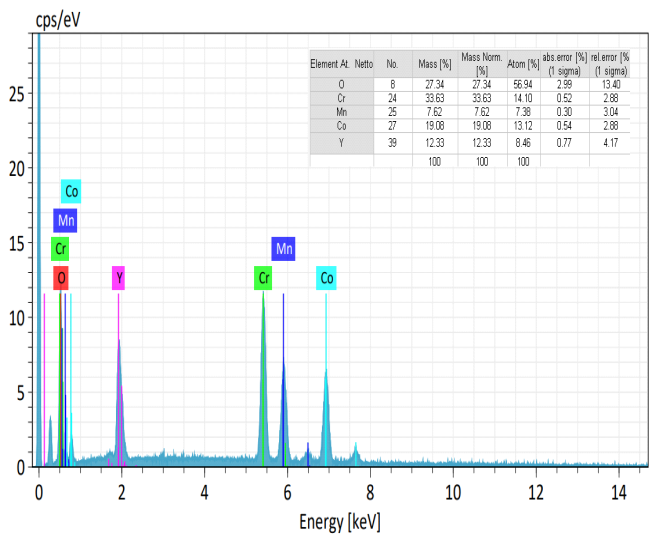


Figure 6. Results of EDS spectra of sample 2. Box: Results spectral EDS

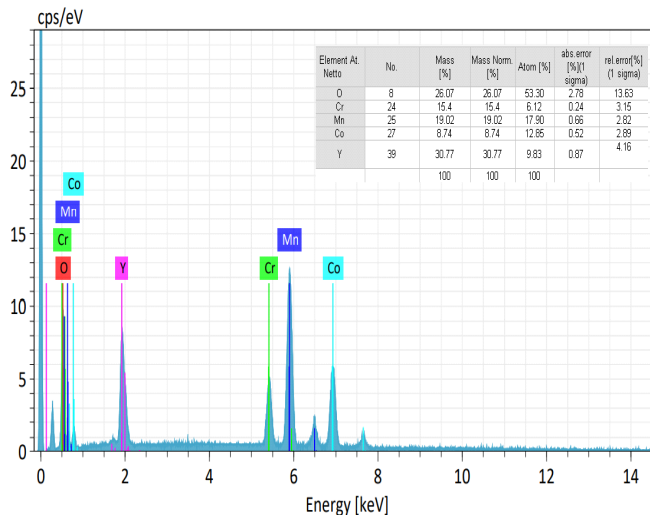


Figure 7. Results of EDS spectra of sample 3. Inset: Results of EDS spectral analyses

The presence of Y, Cr, Co and Mn from the EDS spectra is shown in Figure 2. The EDS composition measurements of the composite samples were presented in the insets of Figures 5–7. The data indicates the amount of each element present in the sample. The results of elemental analysis confirm the results obtained using X-ray phase analysis, respectively, the result of quantitative analysis. Quantitative data corresponds to manganite formula yttrium and chromite cobalt.

### Conclusion

In this research sol-gel method synthesized three compositional material with spinel structure multiferroic  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{YMnO}_3$  perovskite. An analysis of the phase structure and elemental composition of the resulting two-phase nanomaterial was carried out. The results of X-ray diffraction analysis show that in all 3 samples, with the number of formula units of cobalt chromite ( $Z$ ) equal to 8. It was found that the unit cell parameters are 1 sample  $a, b, c = 8.3152 \text{ \AA}$ , in sample 2  $a, b, c = 8.3080 \text{ \AA}$ , in sample 3  $a, b, c = 8.325 \text{ \AA}$ . The unit cell parameter is formed by cubic spatial groups. In perovskite it is shown that in all 3 samples, with the number of formula units of yttrium manganite ( $Z$ ) equal to 4, it was determined unit cell parameters are 1 sample  $a = 5.5356 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.5088 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2399 \text{ \AA}$ ; 2  $a = 5.23614 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.5302 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.5035 \text{ \AA}$ ; in sample 3  $a = 5.609 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.486 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.240 \text{ \AA}$ , that the shape parameters are definitely orthorhombic space group. And the result was also established scanning electron microscope microstructures of a nanocomposite. According to result SEM confirmed the elemental composition and average nanosize of the nanomaterial in the samples: 1.  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  equals 103 to 542 nm,  $\text{YMnO}_3$  equals 1.06-7.02  $\mu\text{m}$ ; 2.  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  equals 102 to 525 nm,  $\text{YMnO}_3$  equals 1.02-6.97  $\mu\text{m}$ ; 3.  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  equal to 106 to 557 nm,  $\text{YMnO}_3$  equal to 1.09-7.08  $\mu\text{m}$ .

## REFERENCES

- Alguero M. (2016). Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics. In Wiley eBooks. — <https://doi.org/10.1002/9781118935743>
- Bork A.H., Povoden-Karadeniz E. & Rupp J.L.M. (2016). Modeling Thermochemical Solar-to-Fuel conversion: CALPHAD for Thermodynamic Assessment Studies of perovskites, exemplified for (LA,SR)MNO<sub>3</sub>. *Advanced Energy Materials*. — 7(1). — 1601086. — <https://doi.org/10.1002/aenm.201601086>
- Bork A.H., Povoden-Karadeniz E., Carrillo A.J. & Rupp J.L.M. (2019). Thermodynamic assessment of the solar-to-fuel performance of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Mn<sub>1-y</sub>CryO<sub>3-δ</sub>-perovskite solid solution series. *Acta Materialia*. — 178. — 163–172. — <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.07.022>
- Boumaza S., Bouarab R., Trari M. & Bouguelia A. (2009). Hydrogen photo-evolution over the spinel CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Energy Conversion and Management*. — 50(1). — 62–68. — <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.08.027>
- Cooper T., Scheffe J.R., Gálvez M.E., Jacot R., Patzke G.R. & Steinfeld A. (2015). Lanthanum Manganite Perovskites with Ca/Sr A-site and Al B-site Doping as Effective Oxygen Exchange Materials for Solar Thermochemical Fuel Production. *Energy Technology*. — 3(11). — 1130–1142. — <https://doi.org/10.1002/ente.201500226>
- Dong S. & Pourhosseini Asl M. (2018). Review of multi-layered magnetoelectric composite materials and devices applications. — *Journal of Physics D*. — 51(24). — 243001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aac29b>
- Fernández A.I. & De Pablo L. (2002). Formation and the colour development in cobalt spinel pigments. *Pigment & Resin Technology*. — 31(6). — 350–356. — <https://doi.org/10.1108/03699420210449043>
- Hcini F., Hcini S., Almoneef M.M., Dhaou M.H., Alshammari M.S., Mallah A., Zemni S., Lefi N. & Bouazizi M.L. (2021). Thermal, microstructural, optical, magnetic and magnetocaloric studies for Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> chromite spinel prepared using sol-gel method. *Journal of Molecular Structure*. — 1243. — 130769. — <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130769>
- Kleemann W. (2017). Multiferroic and magnetoelectric nanocomposites for data processing. *Journal of Physics D*. — 50(22). — 223001. — <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa6c04>
- McDaniel A.H., Miller E.A., Arifin D., Ambrosini A., Coker E.N., O'Hayre R., Chueh W.C. & Tong J. (2013). Sr-and Mn-doped LaAlO<sub>3δ</sub> for solar thermochemical H<sub>2</sub> and CO production. *Energy and Environmental Science*. — 6(8). — 2424–2428. — <https://doi.org/10.1039/C3EE41372A>
- Muhich C.L., Blaser S., Hoes M.C. & Steinfeld A. (2018). Comparing the solar-to-fuel energy conversion efficiency of ceria and perovskite based thermochemical redox cycles for splitting H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. *International Journal Hydrogen Energy*. — 43(41). — 18814–18831. — <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.137>
- Mataev M.M., Patrin G.S., Seitbekova K. Zh., Tursinova Zh.Y., Abdraimova M.R. (2019). SYNTHESIS AND X-RAY DIFFRACTION STUDY OF THE CHROMITE-MANGANITES. *Chemical journal of Kazakhstan*. — 3. — 207–216. — SSN 1813–1107
- Niu, X., Du, W., & Du, W. (2004). Preparation and gas sensing properties of ZnM2O4 (M = Fe, Co, Cr). *Sensors and Actuators B-Chemical*. — 99(2–3). — 405–409. — <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.12.007>
- Patrin G.S., Mataev M.M., Seitbekova K. Zh., Shiyan Y.G., Yarikov S.A., Zharkov S.M. (2020). Magnetic and resonance properties of the Y<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> polycryst. *Physics of the Solid State*. — 62(8). — 1350–1354. — <https://doi.org/10.1134/S1063783420080272>
- Patrin G.S., Mataev M.M., Abdraimova M.R., Tursinova Zh.I., Kezdikbaeva A.T., Shiyan Ya.G., Plekhanov V.G. (2021). Magnetic Properties of the DyMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle composite. *Technical Physics*, 66(4), 635–641. <https://doi.org/10.1134/S1063784221040137>
- O'Neill H.S. & Navrotsky A. (1983). Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution. *American Mineralogist*. — 68. — 181–194.

Takacs M., Hoes M., Caduff M.E., Cooper T., Scheffe J.R. & Steinfeld A. (2016). Oxygen nonstoichiometry, defect equilibria, and thermodynamic characterization of  $\text{LaMnO}_3$  perovskites with Ca/Sr A-site and Al B-site doping. *Acta Materialia*. — 103. — 700–710. —<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.026>

Scheffe J. R., Weibel D. & Steinfeld A. (2013). Lanthanum–Strontium–Manganese perovskites as redox materials for solar thermochemical splitting of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ . *Energy & Fuels*. — 27(8). — 4250–4257. — <https://doi.org/10.1021/EF301923H>

Scott J.F. (2007). Multiferroic memories. *Nature Materials*, 6(4), 256–257. <https://doi.org/10.1038/nmat1868>

Spaldin N.A. & Ramesh R. (2019). Advances in magnetoelectric multiferroics. *Nature Materials*. — 18(3). — 203–212. — doi:10.1038/s41563-018-0275-2

Spaldin N.A. Cheong S. & Ramesh R. (2010). Multiferroics: Past, present, and future. *Physics Today*. — 63(10). — 38–43. — <https://doi.org/10.1063/1.3502547>

Shah Z.H., Riaz S., Atiq S. & Naseem S. (2018). Tunable structural and electrical impedance properties of ordered and disordered iron oxide phases for capacitive applications. *Ceramics International*. — 44(14). — 16352–16364. — <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.043>

Yang C.K., Yamazaki Y., Aydin A. & Haile S.M. (2014). Thermodynamic and kinetic assessments of strontium-doped lanthanum manganite perovskites for two-step thermochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*. — 2(33). — 13612–13623. —<https://doi.org/10.1039/c4ta02694b>

Yamasaki Y., Miyasaka S., Kaneko Y., He J., Arima T. & Tokura Y. (2006). Magnetic Reversal of the Ferroelectric Polarization in a multiferroic spinel oxide. *Physical Review Letters*. — 96(20). — <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.207204>

NEWS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
ISSN 2224–5286  
Volume 2, Number 459 (2024), 126–137  
<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.227>  
547.94:547.99:615.076

© **G. Mukusheva**<sup>1</sup>, **R. Jalmakhanbetova**<sup>2</sup>, **M. Aliyeva**<sup>1\*</sup>, **A. Samorodov**<sup>3</sup>,  
**A. Tazhibay**<sup>1</sup>, 2024

<sup>1</sup>Karaganda University named after Academician E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan;

<sup>2</sup>L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan;

<sup>3</sup>Bashkir State Medical University, Ufa, Bashkortostan, Russia.

E-mail: [madina\\_aliyeva\\_1207@list.ru](mailto:madina_aliyeva_1207@list.ru)

## STUDY OF ANTICOAGULATION AND ANTIAGGREGATIONAL ACTIVITY OF SYNTHESIZED QUININE ALKALOID DERIVATIVES

**G. Mukusheva** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Inorganic and Technical Chemistry, Karaganda University named after Academician E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan  
E-mail: [mukusheva1977@list.ru](mailto:mukusheva1977@list.ru), <https://orcid.org/0000-0001-6706-4816>;

**R. Jalmakhanbetova** — Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan  
E-mail: [rozadichem@mail.ru](mailto:rozadichem@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9937-275X>;

**M. Aliyeva** — PhD student of the Department of Inorganic and Technical Chemistry, Karaganda University named after Academician E.A. Buketova, Karaganda, Kazakhstan  
E-mail: [madina\\_aliyeva\\_1207@list.ru](mailto:madina_aliyeva_1207@list.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4046-311X>;

**A. Samorodov** — Doctor of Medicine, Professor of the Department of Pharmacology, Bashkir State Medical University, Ufa, Bashkortostan, Russia  
E-mail: [avsamorodov@gmail.com](mailto:avsamorodov@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0001-9302-499X>;

**A. Tazhibay** — Lecturer at the Department of Organic Chemistry and Polymers, Karaganda University named after Academician E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan  
E-mail: [aika\\_93\\_16@mail.ru](mailto:aika_93_16@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-8190-3647>.

**Abstract.** The article presents the results of studies of the antiaggregational and anticoagulant activity of compounds synthesized on the basis of the quinine molecule. It is urgent to search for new drugs among alkaloids, including quinine derivatives, and expand the limits of its use. Alkaloids are used as sedatives, stimulants, expectorants, antiarrhythmic, antispasmodic, choleric and antihypertensive drugs. The aim of the work is to determine the antiaggregational and anticoagulant activity of compounds synthesized on the basis of the quinine alkaloid in vitro on human donated blood. The study of the effect of synthesized derivatives on platelet aggregation was carried out by the Born method, the determination of anticoagulation activity was carried out by generally recognized clotting tests on a turbidimetric hemocoagulometer. A comparison and statistical analysis were carried out. The blood of male donors was taken as the object of the study. Experiments were conducted to study their effect on blood clotting and platelet aggregation. The median, 25th and 75th percentiles were used as the

methodology of the work to describe the data, and the Kraskel-Wallis and Wilcoxon criteria were used to verify the statistical significance of differences between groups or study conditions. The results of the study were processed using the Statistica 10.0 statistical package. Verification of the normal distribution of the actual data was carried out using the Shapiro-Wilk test. One-factor analysis of variance and Student's criterion were used to compare the groups. The results are presented in the form of averages and standard deviations. The conducted studies have shown that the synthesized derivatives have anticoagulant and antiaggregational activity. The results of the study are important in the development of new drugs for the prevention and treatment of thromboembolic diseases.

Keywords: alkaloids, quinine, heterocyclic derivatives, antiaggregational effect, anticoagulant activity

This work was financially supported by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (grant AP 19674667, 2023–2025).

© Г. Мукушева<sup>1</sup>, Р. Джалмаханбетова<sup>2</sup>, М. Алиева\*<sup>1</sup>, А. Самородов<sup>3</sup>,  
А. Тәжібай<sup>1</sup>, 2024

<sup>1</sup>Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды Университеті, Қарағанды, Қазақстан;

<sup>2</sup>Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан;

<sup>3</sup>Башқұрт Мемлекеттік Медицина Университеті, Уфа, Башқұртстан, Ресей.

E-mail: madina\_aliyeva\_1207@list.ru

## ХИНИН АЛКАЛОИДЫНЫҢ СИНТЕЗДЕЛГЕН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ АНТИКОАГУЛЯЦИЯЛЫҚ ЖӘНЕ АГРЕГАЦИЯҒА ҚАРСЫ БЕЛСЕНДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

**Мукушева Г.К.** — химия ғылымдарының кандидаты, бейорганикалық және техникалық химия кафедрасының қауымдастырылған профессоры, академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан

E-mail: mukusheva1977@list.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6706-4816>;

**Джалмаханбетова Р.И.** — химия ғылымдарының докторы, химия кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

E-mail: rozadichem@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9937-275X>;

**Алиева М.Р.** — бейорганикалық және техникалық химия кафедрасының докторанты, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан

E-mail: madina\_aliyeva\_1207@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4046-311X>;

**Самородов А.В.** — медицина ғылымдарының докторы, фармакология кафедрасының профессоры, Башқұрт Мемлекеттік Медицина Университеті, Уфа, Башқұртстан, Ресей

E-mail: avsamorodov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-9302-499X>;

**Тәжібай А.М.** — органикалық химия және полимерлер кафедрасының оқытушысы, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан

E-mail: aika\_93\_16@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8190-3647>.

**Аннотация.** Мақалада хинин молекуласы негізінде синтезделген қосылыстардың агрегацияға қарсы және антикоагуляциялық белсенділіктерінің зерттеу нәтижелері келтірілген. Алкалоидтар, оның ішінде хинин туындылары арасында жаңа препараттарды іздеу және оның қолдану шегін кеңейту актуалды болып табылады. Алкалоидтар седативті, ынталандырушы, қақырық түсіретін, аритмияға қарсы, спазмолитикалық, холеретикалық және гипертензияға қарсы препараттар ретінде қолданылады. Жұмыстың мақсаты алкалоид хинин негізінде синтезделген қосылыстардың адамның донорлық қанында *in vitro* жағдайында агрегацияға қарсы және антикоагуляциялық белсенділікті анықтау болып табылады. Синтезделген туындылардың тромбоциттердің агрегациясына әсерін зерттеу *Vorn* әдісімен, антикоагуляциялық белсенділікті анықтау турбидиметриялық гемокоагулометрде жалпыға бірдей танылған клоттинг сынақтарымен жүргізілді. Салыстыру, статистикалық талдау жасалды. Зерттеу нысаны ретінде ер адам донорларының қаны алынды. Олардың қанның ұюына және тромбоциттердің агрегациясына әсерін зерттеу бойынша тәжірибелер жүргізілді. Жұмыс әдістемесі ретінде деректерді сипаттау үшін медиана, 25 және 75 процентильдер пайдаланылды, топтар немесе зерттеу шарттары арасындағы айырмашылықтардың статистикалық маңыздылығын тексеру үшін Краскел-Уоллис және Вилкоксон критерийлері қолданылды. Зерттеу нәтижелері Statistica 10.0 статистикалық пакетін қолдану арқылы өңделді. Нақты деректердің қалыпты таралуын тексеру Шапиро-Уилк сынағы арқылы жүргізілді. Топтарды салыстыру үшін бір факторлы дисперсиялық талдау және Стьюдент критерийі қолданылды. Нәтижелер орташа мәндер және стандартты ауытқулар түрінде ұсынылған. Жүргізілген зерттеулер көрсеткендей, синтезделген туындылар антикоагуляциялық және агрегацияға қарсы белсенділікке ие екендігі анықталды. Зерттеу нәтижелері тромбоэмболиялық аурулардың алдын алу және емдеу үшін жаңа дәрілік препараттарды әзірлеуде маңызды болып табылады.

**Түйін сөздер:** алкалоидтар, хинин, гетероциклды туындылар, агрегацияға қарсы әсер, антикоагуляциялық белсенділік

Бұл жұмысты Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті қаржылай қолдады (грант AP19674667, 2023–2025).



© Г. Мукушева<sup>1</sup>, Р. Джалмаханбетова<sup>2</sup>, М. Алиева<sup>\*1</sup>, А. Самородов<sup>3</sup>,  
А. Тәжібай<sup>1</sup>, 2024

<sup>1</sup>Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда,  
Казахстан;

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана,  
Казахстан;

<sup>3</sup>Башкирский Государственный Медицинский Университет, Уфа,  
Башкортостан, Россия.

E-mail: madina\_aliyeva\_1207@list.ru

## ИЗУЧЕНИЕ АНТИКОАГУЛЯЦИОННОЙ И АНТИАГРЕГАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАЛОИДА ХИНИНА

**Мукушева Г.К.** — кандидат химических наук, ассоциированный профессор кафедры неорганической и технической химии, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

E-mail: mukusheva1977@list.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6706-4816>;

**Джалмаханбетова Р.И.** — доктор химических наук, ассоциированный профессор кафедры химии, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

E-mail: rozadichem@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9937-275X>;

**Алиева М.Р.** — докторант кафедры неорганической и технической химии, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

E-mail: madina\_aliyeva\_1207@list.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4046-311X>;

**Самородов А.В.** — доктор медицинских наук, профессор кафедры фармакологии Башкирского государственного медицинского университета, Уфа, Башкортостан, Россия

E-mail: avsamorodov@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-9302-499X>;

**Тәжібай А.М.** — преподаватель кафедры органической химии и полимеров, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

E-mail: aika\_93\_16@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8190-3647>.

**Аннотация.** В статье представлены результаты исследований антиагрегационной и антикоагулянтной активности соединений, синтезированных на основе молекулы хинина. Актуальным является поиск новых препаратов среди алкалоидов, в том числе производных хинина, и расширение пределов его применения. Алкалоиды используются в качестве седативных, стимулирующих, отхаркивающих, антиаритмических, спазмолитических, желчегонных и антигипертензивных препаратов. Целью работы является определение антиагрегационной и антикоагулянтной активности соединений, синтезированных на основе алкалоида хинина в условиях *in vitro* на донорской крови человека. Исследование влияния синтезированных производных на агрегацию тромбоцитов проводилось методом Борна, определение антикоагуляционной активности проводили общепризнанными клоттинговыми тестами на турбидиметрическом гемокоагулометре. Проведено сравнение, статистический анализ. В качестве объекта исследования была взята кровь доноров-мужчин. Были проведены эксперименты

по изучению их влияния на свертываемость крови и агрегацию тромбоцитов. В качестве методологии работы использовались медиана, 25-й и 75-й процентиля для описания данных, а критерии Краскеля-Уоллиса и Уилкоксона использовались для проверки статистической значимости различий между группами или условиями исследования. Результаты исследования были обработаны с использованием статистического пакета Statistica 10.0. Проверка нормального распределения фактических данных проводилась с помощью теста Шапиро-Уилка. Для сравнения групп использовались однофакторный дисперсионный анализ и критерий Стьюдента. Результаты представлены в виде средних значений и стандартных отклонений. Проведенные исследования показали, что синтезированные производные обладают антикоагулянтной и антиагрегационной активностью. Результаты исследования имеют важное значение при разработке новых лекарственных препаратов для профилактики и лечения тромбоэмболических заболеваний.

Ключевые слова: алкалоиды, хинин, гетероциклические производные, антиагрегационное действие, антикоагулянтная активность

Эта работа была финансово поддержана Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант AP19674667, 2023–2025).

### **Кіріспе**

Табиғи қосылыстарды трансформациялау арқылы биологиялық белсенді заттарды жүзеге асыру органикалық синтез бен медициналық химияны дамытудың негізгі бағытына айналды. Биологиялық белсенділігі расталған қосылыстар ғалымдардың ерекше назарын аударудың маңызды факторларының бірі - табиғи шикізаттың болуы және кең таралуы. Табиғи көздерден алынған дәрілік заттардың 40 % - дан астамы өте маңызды және медицинада қолданылады. Құрамында алкалоидтар бар дәрілік өсімдіктер үлкен қызығушылық тудырады, олардың шикізаты көптеген дәрі-дәрмектерді өндіру немесе дайындау үшін қолданылады. Дәрілік заттар химиясындағы жетекші рөл гетероциклдерге тиесілі, олардың арасында алкалоидты қосылыстар ерекше орын алады.

Дәрілік өсімдік шикізатынан биологиялық белсенді заттарды алудың тиісті нормативтік құжаттармен бекітілген жалпы принциптері бойынша алкалоидтардың туындыларын алу және жеке қосылыстарды бөліп алу әдістері қолданылады. Биологиялық белсенді заттар ретінде алкалоидтар фармакологиялық әсердің кең спектріне ие, бұған соңғы онжылдықтарда жүргізілген көптеген сынақтар мен зерттеулер дәлел бола алады (Badri және т.б., 2019; Shang және т.б., 2018; Liu және т.б., 2023, Faisal және т.б., 2023). Алкалоидтар тек бір ғана емес, сонымен қатар әртүрлі фармакологиялық қасиеттердің жиынтығына ие бола алады. Алкалоидты препараттар седативті, ынталандырушы, қақырық түсіретін, аритмияға қарсы, спазмолитикалық, холеретикалық және гипертензияға қарсы препараттар ретінде қолданылады.

Осы биологиялық белсенді заттардың негізінде микробқа қарсы, вирусқа қарсы және паразиттерге қарсы препараттар өндіріледі және жасалды.

Бүгінгі күні онкологиялық ауруларды емдеу үшін мамандар қолданатын бірқатар терапиялар бар, олардың бірі өсімдік алкалоидтарымен емдеу болып табылады. Сонымен қатар, кейбір алкалоидтар өмірдің әртүрлі формаларына теріс әсер етуі мүмкін. Сондықтан оның қасиетін жақсарту мақсатында химиялық трансформациялаудың маңызы зор болып табылады. Ал хинолинді алкалоидтары айқын фармакологиялық қасиеттерімен алкалоидтардың басқа топтарынан күрт ерекшеленеді.

Көптеген хинолинді алкалоидтары дәрі-дәрмектердің құрамына кіреді. Хинолинді қосылыстар негізіндегі синтездегі бастапқы заттар оңай гетероциклге айналады, мысалы пиридин, пиррол, хинолин, изохинолин және басқалар сияқты. Хин ағашының қабығы алғаш рет XV ғасырда Еуропада безгекті емдеу үшін қолданылған. Оның белсенді ингредиенттері - бұл табиғи өнімдер, олар Хин ағашының алкалоиды хининді қамтиды. XVII ғасырда хинин алғашқы фармацевтикалық жаппай өндіріс құралы болды және әлі күнге дейін безгекті емдеу үшін қолданылады. Дегенмен, синтетикалық хинин баламалары ұзақ уақыт бойы ізделді және бұл дәрі-дәрмектерді табудың алғашқы зерттеу жұмыстарының бірін шабыттандырды. 1920–1945 жылдар аралығында жүргізілген зерттеу жұмыстары памахин мен хлорохиннің ашылуына әкелді. Хлорохин - синтетикалық 4-аминохинолинді безгекке қарсы препарат, ол алғаш рет 1947 жылы клиникалық түрде қолданылған және безгекті емдеудің негізгі құралы ретінде хининді тез ауыстырды. Алайда, бұл препаратқа төзімділіктің алғашқы жағдайлары оны енгізгеннен кейін он жылдан аз уақыт өткен соң тіркелді және көп ұзамай өзекті мәселеге айналды, бұл бүгінгі күнге дейін жалғасып келе жатқан алмастырғыштарды іздеуді ынталандырды. Осы препараттардың ашылуы мен дамуының қысқаша тарихи шолуы хинолинге қарсы безгекке қарсы препараттардың үш класының: 4-аминохинолиндердің, 8-аминохинолиндердің және хинолин-метанолдардың, соның ішінде хинин мен Хин ағашының алкалоидтарының медициналық химиясы егжей - тегжейлі зерттелді (Rawe және т.б., 2020; Yang және т.б., 2020; Fatima және т.б., 2021).

Органикалық синтез саласындағы соңғы жетістіктерді пайдалана отырып, ізденістер анағұрлым жемісті, өйткені бұл процесте жаңа құрылымдар ашылып, биологиялық скринингке арналған заттардың арсеналы айтарлықтай кеңейді. Атап айтқанда, өткен ғасырдың 2-жартысында хинолин циклін құру үшін Риттер реакциясы ұсынылды. Оның негізінде әр түрлі әсер ететін хинолинді қосылыстар алынды: антиконвульсант, спазмолитикалық, анальгетикалық, қабынуға қарсы, антигельминтикалық, инсектицидтік, жүрек-қантамыр жүйесіне әсер ететін заттарды (аритмияға қарсы әсер, қан қысымы, қанның ұюы және т.б.) ерекше атап өткен жөн. Хинолинді туындылар көптеген басылымдармен расталған әртүрлі биологиялық белсенділікке ие

(Martiryan және т.б., 2023; Mittal және т.б., 2023; Akkachairin және т.б., 2020). Басылымдардың едәуір бөлігі микроорганизмдердің төзімді штамдарының үнемі пайда болуына байланысты негізделген жаңа микробқа қарсы агенттердің дамуына арналған (Yang және т.б., 2019).

Қазақстан Республикасында физиологиялық белсенді заттарды алу үшін ыңғайлы және жаңартылатын дәрілік өсімдіктердің үлкен ресурстары бар. Бұл хининді артемизин сияқты безгекке қарсы тиімді және қауіпсіз дәрілермен алмастыруға себеп болды. Безгекке қарсы белсенділікпен қатар хининнің антипиретикалық, бактерияға қарсы қасиеттері бар (Patel және т.б., 2022; Bhambhani және т.б., 2021). Қазіргі уақытта хинин және оның туындылары жоғары потенциалды белсенділікті ескере отырып, әлемде хинин туындылары арасында жаңа препараттарды, соның ішінде С-9 гидроксил тобының этерификация реакциясын іздеуге бағытталған көптеген зерттеулер жүргізілуде. Қазіргі уақытта микробқа қарсы тұрақтылық адам алдында тұрған ең үлкен мәселелердің бірі болып саналады, өйткені бактериялардың көптеген штамдары қол жетімді антибиотиктерге төзімді болды. Осылайша, жаңа тиімді микробқа қарсы агенттерді, әсіресе дәстүрлі дәрілік өсімдіктер мен олардың туындыларын табу шұғыл қажет.

Сонымен қатар, скринингтік зерттеу нәтижесінде хинин эфирлері адамның патогенді бактерияларының штамдарына микробқа қарсы белсенділігі бар екені көрсетілді (Mukusheva және т.б., 2022). Осыған байланысты жаңа медициналық препараттарды алуға бағытталған алкалоидтарды қолдана отырып, синтездеудің ұтымды әдістерін жасау, хинин алкалоидының кейбір синтезделген туындыларының антикоагуляциялық және агрегацияға қарсы белсенділігін зерттеудің маңызы зор.

Жұмыстың мақсаты алкалоид хинин негізінде синтезделген жаңа туындылардың адамның донорлық қанында *in vitro* жағдайында агрегацияға қарсы және антикоагуляциялық белсенділігін анықтау болып табылады.

Материалдар мен зерттеу әдістері

Жұмыста «Технология-Стандарт» (Барнаул қ., Ресей) өндірісінің реактивтері қолданылды. Салыстыру препараттары – 2-ацетилоксибензой қышқылы («Ацетилсалицил қышқылы», Фармасьютикал Ко. Шандонг Ксинхуа фармацевтикалық фабрикасы., ЛТД, Қытай), Пентоксифиллин («Далхимфарм» ААҚ, Ресей), «Натрий гепарині» («Синтез» ААҚ, Ресей) пайдалынды. Жұмыс үшін қолданылатын реагенттер жиынтығы - «Технология-Стандарт» өндірісінің коагуляциялық тест жинақтары (Барнаул қ.), Тех-АПТВ-ЕІ сынағы, Тех-Фибриноген сынағы, Техпластин (R) сынағы, «Технология-Стандарт» (Барнаул қ.) өндірісінің тромбоциттер агрегациясының индукторлары АДФ, Коллаген пайдаланылды.

Зерттеу нәтижелері Statistica 10.0 статистикалық пакетін (Statsoft Inc, АҚШ) қолдану арқылы өңделеді. Нақты деректердің қалыпты таралуын тексеру Шапиро-Уилк критерийі арқылы жүргізілді. Алынған мәліметтердің

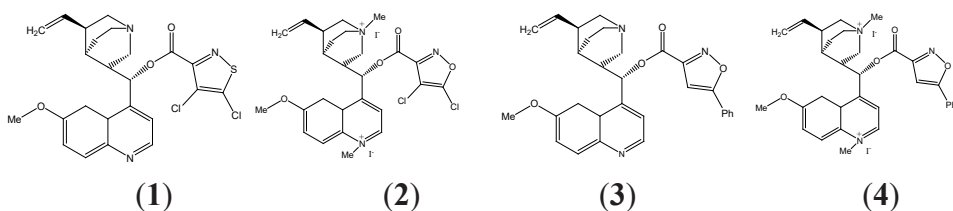
таралу түрі қалыптыдан өзгеше екендігі анықталды, сондықтан одан әрі жұмыс кезінде параметрлік емес әдістер қолданылды. Деректер медиана, 25 және 75 процентиль түрінде ұсынылған. Талдау Краскел-Уоллис немесе Вилкоксон критерийі арқылы жүргізілді. Статистикалық критерийлер үшін р маңыздылығының критикалық деңгейі 0,05-ке тең деп қабылданды.

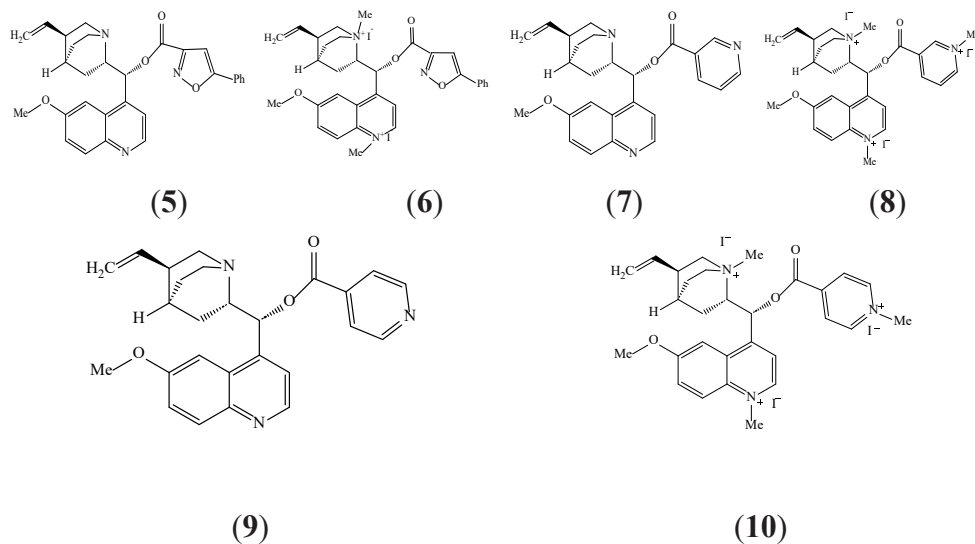
Зерттеуге алынған қосылыстар: 1 - (1R)-6-метоксихинолин-4-ил [(2S,4S,5R)-5-винилхинуклидин-2-ил] метил 4,5-дихлоризо-тиазол-3-карбоксилат (1), 2- (2S,4S,5R)-2-[(R)-(4,5-дихлоризо-тиазол-3-карбонилокси)(6-метокси-1-метилхинолин-1-иум-4-ил) метил]-1-метил-5-винилхинук-лидин-1-иум дийодид (2), 3 - (R)-6-метоксихинолин-4-ил [(1S,2R,4S,5R)-5-винил-хинуклидин-2-ил] метил-5-(п-толил) изоксазол-3-карбоксилат (3), 4- (1S,2R,4S,5R)-2-(R)-(6-метокси-1-метилхинолин-1-иум-4-ил)(5-(п-толил) изоксазол-3-карбонил)оксиметил-1- метил-5-винилхинук-лидин-1-иум дийодид (4), 5 - (R)-6-метоксихинолин-4-ил[(1S,2R,4S,5R)-5-винил-хинуклидин-2-ил] метил 5-фенилизокса-зол-3-карбоксилат (5), 6 - (1S,2R,4S,5R)-2-(R)-(6-метокси-1-метилхинолин-1-иум-4-ил)(5-фенилиз-оксазол-3-карбонил) оксиметил-1-[метил-5-винилхинук-лидин-1-иум дийодид (6), 7 - (R)-6-метоксихинолин-4-ил [(1S,2R, 4S,5R)- 5-винил-хинуклидин-2-ил] метил никотинат (7), 8 - (2S,4S,5R)-2-(R)-(6-метокси-1-метилхинолин-1-иум-4-ил)(1-метил пиридин-1-иум-3-карбонил) оксиметил)-1-метил-5-винилхинук-лидин-1-иум трийодид (8), 9 - (R)-6-метоксихинолин-4-ил[(1S,2R,4S,5R)-5-винил-хинуклидин-2-ил] метил изоникотинат (9), 10 - (2S,4S,5R)-2-(R)-(6-метокси-1-метилхинолин-1-иум-4-ил) (1-метил пиридин-1-иум-4-карбонил) оксиметил)-1-метил-5-винилхинуклидин-1-иум трийодид (10).

#### Нәтижелер және талқылаулар

Хинин негізінде синтезделген туындылардың қасиеттерін зерттеуді жалғастыру мақсатында бізбен бұрынырақ синтезделген хининнің гетероциклды туындыларының (1-10) *in vitro* жағдайында антикоагуляциялық және агрегацияға қарсы белсенділігін зерттеу жұмыстары жүргізілді. Бұл зерттеуге алынған хининнің гетероциклды туындыларының алыну жолдары бұрынырақ жарияланған (Mukusheva және т.б., 2022).

Хинин негізінде синтезделген туындылардың құрылымы 1-сызбада көрсетілген.





1-сызба – Хининнің гетероциклды туындыларының құрылымы

Бұл жұмыста жоғарыда аталған хинин алкалоидының туындыларының антикоагуляциялық және агрегацияға қарсы белсенділігі алғаш рет зерттелді. Фармакологиялық зерттеулер Башқұрт Мемлекеттік медицина университеті фармакология кафедрасында жүргізілді (Mironov, 2012).

In vitro жағдайында тәжірибелер 18–24 жас аралығындағы сау ер адам донорлардың қанында жасалды. Донорлардың жалпы саны 37 адамды құрады. Гемостаз жүйесіне қатысты қосылыстарды зерттеу үшін қан алу вакуумдық қан алу жүйелерін BD Vacutainer пайдалана отырып кубитальды венадан жүргізілді (Becton Dickinson and Company, АҚШ). Веноздық қанның тұрақтандырғышы ретінде 9:1 қатынасында 3,8 % натрий цитратының ерітіндісі қолданылды. Барлық сынақтар тромбоциттермен байытылған және сарқылған плазмаларда жүргізілді. Тромбоциттерге бай плазманың үлгілері цитрат қанын 10 минут ішінде 1000 айн/мин, тромбоциттерсіз плазманы 20 минут ішінде 3000 айн/мин центрифугалау арқылы алынды. Жұмыста ОПН-3.02 центрифугасы қолданылды («Дастан» ТҰК ААҚ, Қырғызстан).

Барлық қосылыстар үшін еріткіш ретінде диметилсульфоксид қолданылды. Зерттеуге ерігеннен кейін бөлме температурасында кем дегенде 2 сағат тұнба түзбейтін заттардың ерітінділері жіберілді. Сұйылтылған заттарды сақтау +2-+8 °С температурада 24 сағаттан көп емес тоңазытқыш жағдайында жүргізілді. Бақылаудан басқа, оның гемостаз жүйесіне әсерінің жоқтығын растау үшін еріткіштің изоволлюмиялық көлемін қосу кезінде зерттелетін көрсеткіштерді тіркеу жүргізілді.

Тромбоциттердің агрегациясына әсерін зерттеу «АТ-02» агрегометрдегі («Медтех» ЖЗҚ, Ресей) Born әдісі бойынша жүргізілді (Born, 1962). Зерттелетін заттар мен препараттардың агрегацияға қарсы белсенділігін анықтау

салыстырулар  $10^{-3}$  моль/л соңғы концентрацияда жүргізілді. Агрегация индукторлары ретінде 20 мкг/мл концентрациядағы аденозиндифосфат (АДФ) және «Технология-Стандарт» (Ресей) өндірісінің 5 мг/мл концентрациясындағы коллаген пайдаланылды. Агрегацияның максималды амплитудасы, агрегация жылдамдығы, максималды амплитудаға жету уақыты және АДФ индукцияланған тромбоциттер агрегациясы кезінде зерттелетін қосылыстардың қатысуымен дезагрегация бағаланды. Тромбоциттердің коллаген-индукцияланған агрегациясында фосфолипазасының активтенуі болатын жасырын кезең бағаланды. Бұл қайталама хабаршылардың пайда болуына әкеледі, нәтижесінде тромбоциттер түйіршіктерінің секрециясы және тромбоксан А2 синтезі дамиды.

Антикоагуляциялық белсенділікті анықтау Solar CGL 2110 («Солар» ЖАҚ, Ресей) турбидиметриялық гемокоагулометрінде жалпыға бірдей танылған клоттингтік сынақтармен жүргізілді. Белсендірілген ішінара тромбопластин уақыты, протромбин уақытының және А. Clauss бойынша фибриноген концентрациясының көрсеткіштері зерттелді. Зерттелетін заттар мен салыстыру препаратының антикоагуляциялық белсенділігін анықтау  $5 \times 10^{-4}$  г/мл концентрациясында жүргізілді. Берілген қосылыстардың гемостаз жүйесіне әсерін зерттеу нәтижелері 1-кестеде келтірілген.

1-кесте - Хинин алкалоидының туындылары мен салыстыру препараттарының *in vitro* жағдайында гемостаз жүйесіне әсерін зерттеу нәтижелері, Ме (0,25–0,75)

№	Қосылыс	Жасырын кезең, бақылауға %	Максималды амплитудасы, бақылауға %	Агрегация жылдамдығы, бақылауға %	МА жету уақыты, бақылау %	БІТУ, бақылауға %
1	1	+10.2 (9.4–12.3)	-10.8 (7.4–12.1)	-11.5 (9.2– 12.6)	+14.8 (13.2–15.4)	+5.2 (4.1–7.4)
2	2	+6.8 (5.7–8.2)	-10.9 (9.2–13.9)	-9.2 (7.8–10.1)	+15.1 (14.6–16.2)	+2.4 (1.7–3.3)
3	3	+10.1 (9.4–12.7)	-8.6 (7.5–11.4)	-14.1 (13.6– 15.2)	-16.4 (15.9–17.6)	+4.3 (2.8–4.6)
4	4	+2.7 (2.1–3.6)	-7.6 (6.1– 10.3)	-11.8 (10.6– 12.8)	+13.7 (13.1–16.4)	+0.7 (0.3–1.7)
5	5	-3.4 (3.1–5.2)	-5.2 (4.7–6.2)	+5.7 (3.2–7.4)	+14.3 (12.3–15.7)	+9.4 (8.2–10.5)
6	6	+5.4 (3.3–6.3)	-4.4 (2.8–5.3)	-3.6 (2.8–4.3)	-10.4 (8.4–13.2)	+5.7 (4.8–6.3)
7	7	-2.5 (2.2–3.7)	-2.8 (2.1–3.6)	-9.6 (8.3–12.8)	+15.4 (14.2–17.1)	+10.2 (8.7–12.1)
8	8	+5.4 (4.2–5.6)	-2.5 (1.9–3.4)	-3.3 (1.7–4.1)	-13.2 (12.7–15.4)	+6.1 (5.4–7.3)
9	9	-3.3 (2.5–4.7)	-13.1 (10.4– 15.4)	-20.4 (19.6– 22.1)	+7.2 (5.9–8.2)	+2.7 (2.3–4.1)
10	10	+5.6 (4.7–6.3)	-15.3 (13.6– 16.2)	-8.3 (7.8–10.7)	+13.6 (12.7–16.1)	+8.5 (7.3–9.3)

11	Ацетилсалицил қышқылы	-2.1 (1.1–2.6)	-13.7 (10.8–16.4)	-10.5 (7.6–12.3)	+10.5 (8.7–13.4)	–
12	Пентоксифиллин	+32.4 (28.7–35.6)	-48.4 (42.7–56.5)	-34.9 (28.7–39.6)	+32.1 (27.6–36.4)	-
13	Натрий гепарині	-	-	-	-	+20.3 (19.7–21.4)

Ескерту: \* $p < 0,05$  - бақылаумен салыстырғанда; #  $p < 0,05$  - ацетилсалицил қышқылымен салыстырғанда; † $p < 0,05$  - пентоксифиллинмен салыстырғанда;  $p < 0,05$  - натрий гепаринімен салыстырғанда.  $n = 6$

Қосылыстар гемостаз жүйесінің плазмалық компонентіне әсер етудің әртүрлі дәрежесін көрсетті, бұл қанның ұюының ішкі жолының – белсендірілген ішінара тромбопластин уақыты (БІТУ) көрсеткішінің өзгеруімен көрінеді. Көрсетілген концентрациядағы қосылыстар фибриноген мен протромбин уақыты (ПУ) концентрациясының көрсеткішіне әсер етпеді. 1 - (1R)-6-метоксихинолин-4-ил [(2S,4S,5R)-5-винилхинуклидин-2-ил] метил 4,5-дихлоризо-тиазол-3-карбоксилат (1), 2-(2S,4S,5R)-2-[(R)-(4,5-дихлоризо-тиазол-3-карбонилокси)(6-метокси-1-метилхинолин-1-иум-4-ил) метил]-1-метил-5-винилхинук-лидин-1-иум диодид (2), 9 – (R)-6-метоксидихинолин-4-ил[(1S,2R,4S,5R)-5-винил-хинуклидин-2-ил] метил изоникотинат (9) және 10 - (2S,4S,5R)-2-(R)-(6-метокси-1-метилхинолин-1-иум-4-ил) (1-метил пиридин-1-иум-4-карбонил) оксиметил)-1-метил-5-винилхинуклидин-1-иум триодид (10) ацетилсалицил қышқылы деңгейінде агрегацияға қарсы қасиеттерін көрсетті.

Осылайша, эксперименттік жұмыстың нәтижесінде агрегацияға қарсы және антикоагуляциялық қасиеттері бар қосылыстар табылды.

#### Қорытынды

Зерттеу нәтижесінде алғаш рет синтезделген қосылыстардың *in vitro* жағдайында адамның донорлық қанында айтарлықтай антиагрегациялық және антикоагуляциялық белсенділігі бар екені анықталды. Сонымен қатар, тромбоциттердің агрегациясына қанның ұюына қарағанда анағұрлым айқын әсер байқалды. Алайда, осы туындылардың нақты әсер ету механизмдерін және олардың ықтимал уыттылығын анықтау үшін қосымша зерттеулер жүргізу қажеттілігін атап өткен жөн. Деректерді талдау нәтижелері зерттеу шарттары арасында статистикалық маңызды айырмашылықтардың болуын көрсетті. Зерттеу барысында белгілі бір факторлар немесе жағдайлар зерттелетін көрсеткіштерге әсер ететіндігі анықталды. Бұл қосымша зерттеулер немесе практикалық қолдану үшін пайдалы ақпарат болуы мүмкін. Бұл зерттелетін параметрлерде айырмашылықтардың болуы туралы гипотезаны қолдайды.

Зерттеу нәтижелері клиникалық тәжірибеде қолдану үшін потенциалды антиагреганттар мен антикоагулянттар ретінде осы қосылыстарды одан әрі зерттеудің болашағы туралы қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Алынған нәтижелер зерттеу жүргізілген сала үшін практикалық маңызға ие. Оларды шешім қабылдау, процестерді оңтайландыру немесе қызмет сапасын жақсарту үшін пайдалануға болады. Алынған нәтижелерге сүйене отырып,



қосымша зерттеулер үшін бірқатар ұсыныстар беруге болады. Бұл белгілі бір факторлардың әсерін тереңірек талдауды, үлгіні кеңейтуді немесе басқа талдау әдістерін қолдануды қамтуы мүмкін.

Сонымен, жүргізілген зерттеу шарттар арасындағы статистикалық маңызды айырмашылықтарды анықтады, бұл оның зерттелетін сала үшін құндылығы мен маңыздылығын растайды. Алынған тұжырымдар негізделген шешімдер қабылдау және зерттеудің осы бағытын одан әрі дамыту үшін пайдаланылуы мүмкін. Қорытындылай келе, бұл мақала алкалоидтардың фармакологиялық қасиеттерін зерттеуге маңызды үлес қосады және осы саладағы қосымша зерттеулерге негіз бола алады.

#### REFERENCES

- Akkachairin B. et al. (2020). Synthesis of neocryptolepines and carbocycle-fused quinolines and evaluation of their anticancer and antiplasmodial activities, *Bioorganic Chemistry*. — 98:103732. — DOI: 10.1016/bs.alkal.2021.08.002 (in Eng.).
- Badri S., Basu V.R. (2019). A Review on Pharmacological Activities of Alkaloids, *World Journal of Current Medical and Pharmaceutical Research*. — 1:230–234. — DOI: 10.37022/WJCMR.2019.01068 (in Eng.).
- Bhambhani S., Kondhare K.R., Giri A.P. (2021). Diversity in chemical structures and biological properties of plant alkaloids, *Molecules*. — 26(11):3374. — DOI: 10.3390/molecules26113374 (in Eng.).
- Born G.V.R. (1962). Aggregation of Blood Platelets by Adenosine Diphosphate and Its Reversal, *Nature*. — 194:927–929. — DOI: 10.1038/194927b0 (in Eng.).
- Faisal Sh., Badshah S.L., Kubra B., Emwas A.-H., Jaremko M. (2023). Alkaloids as potential antivirals. A comprehensive review, *Natural Products and Bioprospecting*. — 13(4). — DOI: 10.1007/s13659-022-00366-9 (in Eng.).
- Fatima G.N., Paliwal S.K., Saraf Sh.K. (2021). Synthesis and Antimicrobial Activity of Some Novel 7-Chloro-4-aminoquinoline Derivatives. — *Russian Journal of General Chemistry*. — 91:285–293. — DOI: 10.1134/S1070363221020171 (in Eng.).
- Liu B.-S., Liu K., Wang J., Shi Y.-M. (2023). Anticancer Potential of Nature-Derived Isoquinoline Alkaloids (A Review), *Russian Journal of General Chemistry*. — 93:1294–1310. — DOI: 10.1134/S1070363223050286 (in Eng.).
- Martiryan A.I., Shahinyan G.A., Aleksanyan I.L. et al. (2023). Synthesis, Photophysical Properties and Antioxidant Activity of Novel Quinoline Derivatives, *J. Fluoresc.* — DOI: 10.1007/s10895-023-03519-2 (in Eng.).
- Mironov A.N. (2012). Guidelines for conducting preclinical studies of medicines. Part one. — Moscow, Grif and K. — ISBN: 978-5 (in Russ.).
- Mittal R.K., Purohit P., Sankaranarayanan M. et al. (2023). In-vitro antiviral activity and in-silico targeted study of quinoline-3-carboxylate derivatives against SARS-Cov-2 isolate, *Mol Divers.* — DOI: 10.1007/s11030-023-10703-w (in Eng.).
- Mukusheva G.K., Zhasymbekova A.R., Seidakhmetova R.B., Nurkenov O.A., Akishina E.A., Petkevich S.K., Dikumar E.A., Potkin V.I. (2022). Quinine Esters with 1,2-Azole, Pyridine and Adamantane Fragments, *Molecules*. — 27:3476. — DOI: 10.3390/molecules27113476 (in Eng.).
- Patel A. et al. (2022). A review on synthetic investigation for quinoline-recent green approaches, *Green Chemistry Letters and Reviews*. — 15(2):337–372. — DOI:10.1080/17518253.2022.2064194 (in Eng.).
- Rawe S.L., McDonnell C. (2020). The cinchona alkaloids and the aminoquinolines, *Antimalarial Agents*. — 65–98. — DOI: 10.1016/B978-0-08-101210-9.00003-2 (in Eng.).
- Shang X.F., Morris-Natschke S.L., Liu Y.Q., Guo X., Xu X.S., Goto M., Li J.C., Yang G.Z., Lee K.H. (2018). Biologically active quinoline and quinazoline alkaloids. — part I, *Med Res Rev.* — 38(3):775–828. — DOI: 10.1002/med.21466 (in Eng.).
- Yang G.Z., Zhu J.K., Yin X.D., Yan Y.F., Wang Y.L., Shang X.F., Liu Y.Q., Zhao Z.M., Peng J.W., Liu H. (2019). Design, Synthesis, and Antifungal Evaluation of Novel Quinoline Derivatives Inspired from Natural Quinine Alkaloids, *J. Agric Food Chem.* — 67(41):11340–11353. — DOI: 10.1021/acs.jafc.9b04224 (in Eng.).
- Yang R., Du W., Yuan H., Qin T., He R., Ma Y., Du H. (2020). Synthesis and biological evaluation of 2-phenyl-4-aminoquinolines as potential antifungal agents, *Molecular Diversity*. — 24:1065–1075. — DOI: 10.1007/s11030-019-10012-1 (in Eng.).

© **A.O. Orazymbetova, S.A. Sakibayeva, G.F. Sagitova\*, A.Zh. Suigenbayeva, 2024**

M. Auezov South Kazakhstan university, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: [guzalita.f1978@mail.ru](mailto:guzalita.f1978@mail.ru)

## INVESTIGATION OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ZEOLITES OF THE CHANGKANAI DEPOSIT

**Orazymbetova Almira** — doctoral student of the department «Technology of inorganic and petrochemical industries» of M. Auezov South Kazakhstan university

E-mail: [almira.oao1976@mail.ru](mailto:almira.oao1976@mail.ru); <https://orcid.org/0009-0001-5325-7673>;

**Sakibayeva Saule** — Candidate of technical sciences, Prof of the chair «Technology of inorganic and petrochemical industries» of M. Auezov South Kazakhstan university

E-mail: [saule.sakibayeva@bk.ru](mailto:saule.sakibayeva@bk.ru); <https://orcid.org/0000-0001-8697-9309>;

**Sagitova Guzaliya** — Candidate of technical sciences, Assoc. Prof of the chair «Technology of inorganic and petrochemical industries» of M. Auezov South Kazakhstan university

E-mail: [guzalita.f1978@mail.ru](mailto:guzalita.f1978@mail.ru); <https://orcid.org/0000-0001-7913-7453>;

**Suigenbayeva Aliya** — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, of M. Auezov South Kazakhstan university

E-mail: [syaljo@mail.ru](mailto:syaljo@mail.ru); <https://orcid.org/0000-0002-9658-5001>.

**Abstract.** The purpose of the presented work is to study the composition, structure, and physico-chemical properties of zeolite to assess the possibility of its use as the basis of a combined promotional system that increases the adhesion of rubber to metal cord. Many of the promotional systems currently in use are imported products and have a high cost. The interest in zeolites as fillers and adhesion promoters is caused by their ability not only to reduce the cost, but also to give qualitatively new useful properties to materials and products, the ability to set or adjust these properties. Studies have shown that the zeolite of the Changkanai deposit is geylandite - clinoptilolite. The X-ray image showed that the dominant phase of the studied natural zeolite mineral is clinoptilolite with diffraction maxima  $d/n=3,97-3,22-2,79\text{Å}$ . Geylandite is also present, in which the intensity of diffraction maxima is less than  $d/n=7,79-6,63-5,31-9,97-3,47-3,00\text{Å}$ . The results of the elemental analysis showed that the zeolite under study contains mainly Si, O and Al, as well as a small amount of metals such as Na, Mg, K, Ca and Fe. The total content of Si and Al is 29,33 %; the molar ratio of Si/Al – 2,96, which is typical for a mineral of the clinoptillolite type, which is consistent with the literature data. The presence of structural groups characteristic of the clinoptilolite phase in the zeolite sample under study was also confirmed by IR spectroscopy. A comprehensive synchronous thermal analysis of samples makes it possible to determine the temperatures of phase transformations in zeolite, the area of dehydration, the amount of water and thermal stability. the average mass loss when heating a sample of natural zeolite to 1000 °C was 11,28 %, and the maximum decrease in the adsorbed water content of ~ 6,6 % was observed in the temperature range from 120 to 350 °C, which is associated with the removal of sorption water.

**Keywords:** natural mineral, zeolite, rubber, modification, adhesion promoters

© А.О. Оразымбетова, С.А. Сакибаева, Г.Ф. Сагитова\*, А.Ж. Суйгенбаева, 2024  
М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан.  
E-mail: guzalita.f1978@mail.ru

## ШАҢҚАНАЙ КЕН ОРНЫНДАҒЫ ЦЕОЛИТТЕРДІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

**Оразымбетова А.О.** — «Бейорганикалық және мұнайхимия өндірістерінің технологиясы» кафедрасының докторанты, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан  
E-mail: almira.oao1976@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-5325-7673>;

**Сакибаева С.А.** — техника ғылымдарының кандидаты, «Бейорганикалық және мұнайхимия өндірістерінің технологиясы» кафедрасының профессоры, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан  
E-mail: saule.sakibayeva@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8697-9309>;

**Сагитова Г.Ф.** — техника ғылымдарының кандидаты, «Бейорганикалық және мұнайхимия өндірістерінің технологиясы» кафедрасының профессоры, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан  
E-mail: guzalita.f1978@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7913-7453>;

**Суйгенбаева А.Ж.** — техника ғылымдарының кандидаты «Химия және фармацевтикалық инженерия» кафедрасының доценті, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан  
E-mail: syaljo@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9658-5001>.

**Аннотация.** Ұсынылған жұмыстың мақсаты - цеолиттің құрамын, құрылымын, физика-химиялық қасиеттерін зерттеу, оны резина металлкордқа адгезиясын арттыратын аралас промоторлық жүйенің негізі ретінде қолдану мүмкіндігін бағалау. Қазіргі уақытта қолданылатын көптеген промоторлық жүйелер импортталған өнімдер болып табылады және олардың құны жоғары. Толықтырғыштар мен адгезиялық промоторлар ретінде цеолиттерге қызығушылық олардың өзіндік құнын төмендетіп қана қоймай, сонымен қатар материалдар мен бұйымдарға сапалы жаңа пайдалы қасиеттерді беру және осы қасиеттерді орнату немесе реттеу мүмкіндігімен туындайды. Зерттеулер көрсеткендей, Шанқанай кен орнының цеолиті гейландит-клиноптилолит болып табылады. Рентгенограмма зерттелетін табиғи цеолит минералының басым фазасы дифракторлық максимумдары бар клиноптилолит екенін көрсетті  $d/n=3,97-3,22-2,79\text{Å}^0$ . Сонымен қатар гейландите бар дифракциялық максимумдардың қарқындылығы төмен  $d/n=7,79-6,63-5,31-9,97-3,47-3,00\text{Å}^0$ . Элементтік талдау нәтижелері зерттелетін цеолиттің құрамында негізінен Si, O және Al, сондай-ақ Na, Mg, K, Ca және Fe сияқты металдардың аз мөлшері бар екенін көрсетті. Si және Al жалпы мөлшері 29,33 % құрайды; Si/Al мольдік қатынасы 2,96 құрайды, бұл минералға әдеби мәліметтерге сәйкес келетін клиноптилолит типті минерал тән. Зерттелетін цеолит үлгісінде клиноптилолит фазасына тән құрылымдық топтардың болуы да ИҚ спектроскопиясы арқылы расталды. Үлгілердің кешенді синхронды-термиялық талдауы цеолиттегі фазалық өзгеру температурасын, дегидратация аймағын, су мөлшерін және жылу тұрақтылығын анықтауға мүмкіндік береді. табиғи цеолит үлгісін 1000 °C дейін қыздыру кезінде орташа массаның жоғалуы 11,28 % құрады, бұл сорбциялық суды жоюға байланысты адсорбцияланған судың максималды төмендеуі ~ 6,6 % 120-дан 350 °C-қа дейінгі температура диапазонында байқалды.

**Түйін сөздер:** табиғи минерал, цеолит, резина, модификация, адгезия промоторлары

© А.О. Оразымбетова, С.А. Сакибаева, Г.Ф. Сагитова\*, А.Ж. Суйгенбаева, 2024  
Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан.  
E-mail: guzalita.fl978@mail.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОВ ЧАНКАНАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Оразымбетова А.О.** — докторант кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств» ЮКУ им.М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

E-mail: almira.oao1976@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-5325-7673>;

**Сакибаева С.А.** — к.т.н., профессор кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств» ЮКУ им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

E-mail: saule.sakibayeva@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8697-9309>;

**Сагитова Г.Ф.** — к.т.н., профессор кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств» ЮКУ им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

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

**Суйгенбаева А.Ж.** — к.т.н., доцент кафедры «Химия и фармацевтическая инженерия», ЮКУ им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

E-mail: syaljo@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9658-5001>.

**Аннотация.** Целью представленной работы является исследование состава, структуры, физико-химических свойств цеолита для оценки возможности его применения в качестве *основы* комбинированной промотирующей системы, повышающей адгезию резины к металлокорду. Многие используемые в настоящее время промотирующие системы являются импортными продуктами и имеют высокую стоимость. Интерес к цеолитам в качестве наполнителей и *промоторов адгезии* вызван их способностью не только удешевлять, но и придавать качественно новые полезные свойства материалам и изделиям, возможностью задавать или корректировать эти свойства. Исследования показали, что цеолит месторождения Чанканай представляет собой гейландит-клиноптилолит. Рентгенограмма показала, что доминирующей фазой исследуемого природного минерала цеолита является

клиноптилолит с дифракторными максимумами  $\frac{d}{n} = 3,97 - 3,22 - 2,79 \text{ \AA}^0$ . Также присутствует гейландит, у которой интенсивность дифракционных максимумов

меньше  $\frac{d}{n} = 7,79 - 6,63 - 5,31 - 9,97 - 3,47 - 3,00 \text{ \AA}^0$ . Результаты элементного анализ показали, что исследуемый цеолит содержит в основном Si, O и Al, а также небольшое количество таких металлов, как Na, Mg, K, Ca и Fe. Общее содержание Si и Al составляет 29,33 %; мольное отношение Si/Al – 2,96, что характерно для минерала клиноптиллолитового типа, что согласуется с литературными данными. Наличие характерных для фазы клиноптиллолита структурных групп в исследуемом образце цеолита также было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии. Комплексный синхронно-термический анализ образцов позволяет определить температуры фазовых превращений в цеолите, область дегидратации, количество воды и термостабильность. Средняя потеря массы при нагревании образца природного цеолита до 1000 °C составила 11,28 %, причем максимальное уменьшение содержания адсорбированной воды ~ 6,6 % наблюдалось в температурном диапазоне от 120 до 350 °C, что связано с удалением сорбционной воды.

**Ключевые слова:** природный минерал, цеолит, резина, модификация, промоторов адгезии

### Кіріспе

Резинаны металға бекіту қиын міндеттердің бірі болып табылады, өйткені бұл жағдайда мүлдем гетерогенді және бір-біріне жақындығы жоқ материалдар

жанасады. Осы саладағы ғылыми әдебиеттерді талдау жаңа адгезия промоторларын мақсатты іздеудің біршама күрделі теориялық жағын көрсетеді (Дик, 2010).

Эластомер-металл жүйесіндегі жоғары және тұрақты беріктігі бар байланыстың қалыптасуы резина-техникалық өндірісінде жаңа рецепттер мен жаңа ингредиенттерді жасау кезінде әрдайым назар аударатын орталық болып қала береді. Өнеркәсіптік тәжірибеде резина қоспаларында адгезия промоторларының екі түрі қолданылады: айнымалы валентті металдардың органикалық тұздары, әдетте кобальт пен никель және барлық мүмкіндігінше модификацияланған органикалық шайырлар (Карманова және т.б., 2020).

Қазіргі уақытта қолданылатын көптеген промоторлық жүйелер импортталған өнімдер болып табылады және олардың құны жоғары. Сондықтан, тиімділігі жағынан қол жетімді шикізатпен өндірілетін және салыстырмалы түрде төмен құны бар белгілі импортталғандардан кем түспейтін жаңа адгезия промоторларын әзірлеу ғылыми зерттеулердің өзекті міндеті болып табылады.

Соңғы жылдары минералды шикізат негізіндегі промоторлық жүйелердің жаңа түрлерін құру бойынша белсенді зерттеулер жүргізілуде. Бейорганикалық адгезия промоторларына тән ерекшелік - олардың металл иондарын баяу шығару қабілеті, бұл эксплуатациялау кезінде резиналарды жезден жасалған металға бекіту тиімділігіне оң әсер етеді. Бұл металл тұздарын жағымсыз әсерлерсіз, әсіресе минералдарға айтарлықтай мөлшерде енгізуге мүмкіндік береді, бұның маңыздылығы негізінен шикізаттың салыстырмалы арзандығынан туындайды (Кротова, 2017; Wуруч, 2018; Bhatia, 2019).

Толықтырғыштар мен адгезия промоторлары ретінде цеолиттерге деген қызығушылық олардың отандық табиғи минерал ретіндегі арзандығына ғана емес, сонымен қатар материалдар мен өнімдерге сапалы жаңа пайдалы қасиеттер беру қабілетіне, осы қасиеттерді орнату немесе түзету мүмкіндігіне байланысты. Кез-келген минералды шикізаттың қасиеттерін модификациялау арқылы реттеуге болады.

Цеолиттердің ерекше қасиеттеріне цеолиттердің микроқұрылымында қуыстар мен арналардың болуы және катиондар мен су молекулаларының қозғалу еркіндігі жатады. Мәселен, мысалы, қыздыру арқылы сусыздандырылған цеолиттер әртүрлі заттардың молекулалық құрылымын адсорбциялау қабілетіне ие болады, олардың өлшемі тор-қуыс диаметрінен аспайды.

Цеолиттерді қышқылдар, сілтілер және тұздар ерітінділерімен өңдеу цеолиттерді модификациялауға және белгілі бір мәселені шешуге қатысты олардың қасиеттерін бағытталған мақсатта өзгертуге мүмкіндік береді (Челищев және т.б., 1987).

Сулы ортада цеолиттер өз катиондарын ерітіндідегі басқаларға оңай ауыстырады. Адсорбция және ион алмасу процестерінде цеолиттер кейбір иондарды немесе молекулаларды басқаларына қарағанда таңдамалы түрде сіңіруге бейім (молекулалық-елек қасиеттері). Сыртқы жағдайлар өзгерген кезде адсорбцияланған молекулалар цеолиттерден жойылып, алмасу катиондары басқаларымен ауыстырылуы мүмкін, нәтижесінде цеолиттер регенерацияланып, циклдік режимде жұмыс істей алады (Колесникова және т.б., 2007; Sels және т.б., 2016).

Кез-келген табиғи шикізатты пайдалану мәселесі олардың спецификалық қасиеттерінде, яғни кейбір компоненттерге тән қасиеттерге әсер етпеуі мүмкін (басқалардың қатысуымен әлсіреген немесе күшейтілген), (Кенжалиев және т.б., 2018).

Жоғарыда аталған цеолиттердің бірегей қасиеттерінің барлығы олардың активтенуі мен модификациясы үшін қажет. Әрине, активтендіру

мен модификациялаудың әмбебап әдістері жоқ. Әр түрлі құрамы бар түрлі кен орындарының цеолиттері үшін жеке оңтайлы шешімдер қажет, оларды тек эксперименттік жұмыстар кешенін жүргізу кезінде табуға болады. Осыған байланысты цеолитті мақсатты қолдану мүмкіндігін бағалау үшін оның құрамын, құрылымын, физика-химиялық және сорбциялық қасиеттерін мұқият зерттеу қажет. Сондай-ақ, модификация арқылы цеолиттің полярлы емес каучуктермен үйлесімділігін жақсарту жолдарын зерттеу қажет.

Болашақта жүргізілетін зерттеулерді негізге ала отырып резина өнеркәсібінде промоторлық жүйелер мен толықтырғыш ретінде қолданылатын Шанқанай кен орны цеолитін модификациялау әдістерін таңдауға болады.

Цеолит құрылымын анықтайтын негізгі белгі – алюмосиликатты каркастың топологиясы. Жарияланған мәліметтерге сәйкес, Шанқанай кен орнының бастапқы цеолитінің негізгі фазасы гейландит-клиноптилолит болып табылады. Гейландит - клиноптилолит  $[KNa_2Ca_2(Si_{29}Al_7)O_{72} \cdot 32H_2O]$  келесі параметрлері бар моноклиникалық торға ие екендігі анықталды:  $a=17,64 \text{ \AA}$ ;  $b=17,88 \text{ \AA}$ ;  $c=7,40 \text{ \AA}$ ;  $\beta=116,30^\circ$  (Василина және т.б., 2017). Гейландит пен клиноптилолиттің айырмашылығы Si/Al қатынасының мәндерінде: гейландитте ол 2,9–3,0, ал клиноптилолитте – 5,0–5,1 (Mambetova және т.б., 2022).

Ұсынылған жұмыстың мақсаты — цеолиттің құрамын, құрылымын, физика-химиялық қасиеттерін зерттеу, оны резинаның металлкордқа адгезиясын арттыратын біріктірілген промоторлық жүйенің негізі ретінде қолдану мүмкіндігін бағалау.

### Зерттеу материалдары мен әдістері

Зерттеу нысаны Шанқанай кен орнының цеолиттік минералды шикізаты. Табиғи цеолит — Шанқанай кен орнының клиноптилолиті өнеркәсіптік маңызы бар алюмосиликатты минералды шикізат, құрамында магний, натрий, темір, алюминий, кремний және оттегі бар, кеуекті құрылымға ие. Ол суды бөліп шығаруға және әртүрлі заттардың молекулаларын газдар мен сұйықтықтардан іріктеп (көлемі бойынша) қайта сіңіруге, сонымен қатар катиондарды алмастыруға қабілетті. Ол жоғары қышқылға төзімділікке, ыстыққа төзімділікке және механикалық беріктікке ие, пайдалану кезінде ол өзінің қасиеттерін іс жүзінде өзгертпейді, оңай қалпына келеді (Василина және т.б., 2017).

Авторлардың (Утепбергенова, 2006; Цицишвили және т.б., 2022; Тельхожаева және т.б., 2018) еңбектерінде жарияланған Шанқанай кен орнының табиғи цеолитінің жалпы сипаттамасы 1- кестеде келтірілген.

Кесте 1. Шанқанай кен орнының табиғи цеолитінің сипаттамасы

Көрсеткіштердің атауы	Өлшем бірлігі	Сипаттамасы
Сыртқы түрі		Қызыл-қоңыр, сұр түсті
Цеолиттің массалық үлесі	%	50–84
Цеолиттің минералдық формасы		клиноптилолит
Моос шкаласы бойынша қаттылығы		4,5
Ілеспе минералдар: кварц және дала шпаты саз минералдары доломит	%	24–30 3,0–6,0 0,5–2,0
Гель түзетін заттардың массалық үлесі	%	0,9–1,8
Органикалық заттардың құрамы	%	жоқ

Химиялық құрамы: SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnO MqO CaO Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O	%	60–74 14–15 0,07–0,7 1,40–5,83 0,067–0,199 0,0–2,12 0,13–6,40 0,61–5,45 0,66–4,03 0,012–0,173 0,0–4,09
Қатынасы SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4,0–5,28
Қышқылға төзімділік	%	80–87
Аммоний ионының сіңіру сыйымдылығы	мг, экв/г	0,75–1,25
Алмасу катиондарының сыйымдылығы:	мг, экв/г	0,55–0,63
CaO		0,024–0,070
MqO		0,035–0,0065
K		0,025–0,072
Na		
Катион алмасудың жалпы сыйымдылығы	мг, экв/г	0,68–0,70
Химиялық төзімділік: <b>NaOH ерітіндісі</b> Құрғақ қалдықтың өсуі Тотығу Кремний қышқылы	мг/л	0 1,1 10,0
<b>HCl ерітіндісі</b> Құрғақ қалдықтың өсуі Тотығу Кремний қышқылы		0,5 0,2 6,0
<b>NaCl ерітіндісі</b> Құрғақ қалдықтың өсуі Тотығу Кремний қышқылы		0 1,2 4,0
Жаппай (көлемдік) тығыздық	г/см <sup>3</sup>	1,17–1,32
Шынайы тығыздық	г/см <sup>3</sup>	2,18–2,50
Айқындалған тығыздық	г/см <sup>3</sup>	1,64–1,82
Механикалық ұсақтау беріктігі	кг/см <sup>2</sup>	150–220
Ұсақтау	%	0,83–1,13
Тозу	%	0,07–0,17
Тербеліске тозу	%	менее 1 %
Суға төзімділік	%	более 99 %
Динамикалық ылғал сыйымдылығы	%	4,2–5,3
Статикалық ылғал сыйымдылығы P/Ps кезінде 0,11 0,47 0,98	%	3,50–7,97 4,90–9,19 7,65–9,97
Судағы жалпы кеуектілігі	%	25–28

1-кесте жалғасы

Шық нүктесі	С	54–64
Зиянды қоспалар	%	
Мышьяк (As)		<0,001
Қорғасын (Pb)		0,0005–0,0008
Кадмий (Cd)		<0,002
Фтор (F)		0,02–0,03
Сынап (Hg)		<0,000005
Радионуклидтердің құрамы		НРБ-76 радиациялық қауіпсіздік нормаларына сәйкес келеді
Химиялық элементтердің құрамы		А.П. Виноградов бойынша қыш-қыл магмалық тау жыныстары үшін орташа мәндер деңгейінде, 1962 ж.

Зерттелетін цеолит сынамаларын дайындау мыналарды қамтиды:

1) цеолиттерді ұнтақтау стандартты ұсатқышта және планетарлық микро диірменде жүргізілді, содан кейін діріл елегіне електен өткізілді. Талдау жүргізу үшін диаметрі  $5,5 \cdot 10^{-5}$ – $1,1 \cdot 10^{-4}$  м болатын фракция қолданылды. Цеолит фазаларын анықтау рентгендік фазалық талдау, энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопия, ИҚ спектроскопиясы және ДТА/ТГ талдаулары арқылы жүзеге асырылды.

#### Нәтижелер және оларды талқылау

Эксперименттік зерттеу үшін цеолит үлгілері стандартты ұсатқышта және планетарлық микро диірменде ұнтақталды, содан кейін діріл елегіне електен өткізілді. Талдау жүргізу үшін диаметрі  $5,5 \cdot 10^{-5}$ – $1,1 \cdot 10^{-4}$  м болатын фракция қолданылды, өйткені бұл фракция модификациямен бірге жүретін операцияларды (жуу, декантация, сүзу) орындауды жеңілдетеді (1-сурет). Кішірек өлшемдегі фракциялар сүзгіні тоқтата тұруға және бітеп тастауға бейім. Сынауға арналған сынамалар кварталдау әдісімен іріктелді.



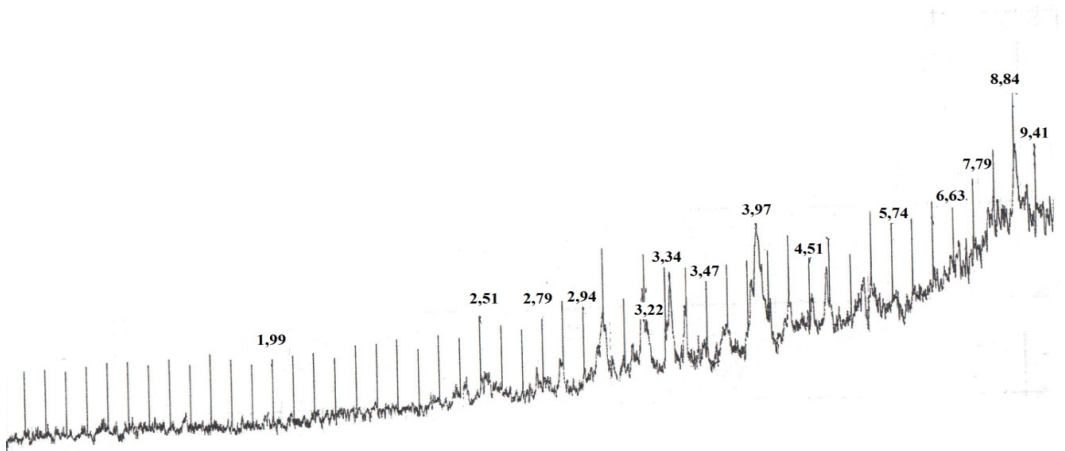
Сурет 1. Шанқанай кен орнының ұсақталған цеолиті

Табиғи цеолиттердің фазалық құрамы рентгендік фазалық талдау әдісімен зерттелді, оның мәні жеке минералдарға тән шыңдарды анықтау (сапалық талдау) және шыңдардың қарқындылығын салыстыру (сандық талдау). Осылайша, алынған рентгенограммаға сәйкес материалдың күйі туралы бастапқы ақпаратты алуға болады. Егер дифракция шыңдары жоғары және тар болса, бұл материалдың жақсы кристалданғанын және тор параметрлері бойынша біркелкі екенін көрсетеді, ал төмен және кең шыңдар біркелкі емес материалды көрсетеді (Кайс және т.б., 2019).

Рентгенограммада 2-сурет зерттелетін табиғи цеолит минералының басым фазасы дифракторлық максимумдары бар клиноптилолит екенін көрсетеді  $d/n = 3,97$ -

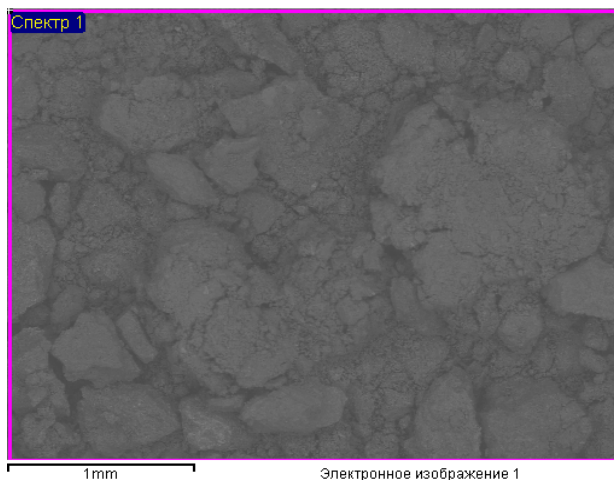


3,22-2,79 $\text{\AA}$ . Сонымен қатар гейландит те бар дифракциялық максимумдардың қарқындылығы төмен  $d/n=7,79-6,63-5,31-9,97-3,47-3,00 \text{\AA}$ . Қалған шыңдар саз минералдарына жатады. Зерттелетін цеолиттің дифрактограммаларында (2-сурет) аморфты фон және шың сызықтарының кеңеюі іс жүзінде жоқ, бұл Шанқанай кен орнының үлгісінің кристаллдылығы мен біркелкілігінің жоғары дәрежесін көрсетеді. Осылайша, Ресей Федерациясының нәтижелері бойынша цеолит Шанқанай кен орындарын асклинопитолит алюмосиликаттарына жатқызуға болады, бұл әдеби деректерге толық сәйкес келеді (Кенжалиев және т.б., 2018, Василина және т.б., 2017; Цицишвили және т.б., 2022)



Сурет 2. Зерттелетін цеолит үлгісінің рентгенограммасы

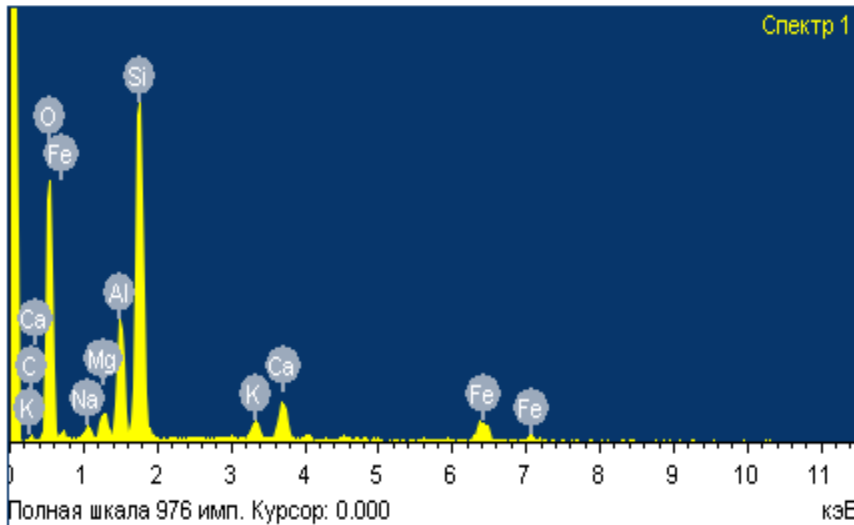
Зерттелетін цеолит үлгісінің элементтік құрамы энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопия әдісімен анықталды. Үлгі бетінің микрографиясы және оның энергия дисперсия спектрі 3 және 4-суреттерде көрсетілген.



Сурет 3. Зерттелетін цеолит үлгі бетінің микрофотографиясы

Цеолиттердің (Коссовска, 1980) көп жағдайда ұсақ дисперсті массамен

ұсынылған микрокристалдар мен агрегаттардан түзілген негізінен күрделі беткі микрорельефі бар екені белгілі. 3-суреттен көріп отырғанымыздай, табиғи цеолиттің морфологиясы әр түрлі формадағы тығыз агломераттармен сипатталады, олардың арасында белгілі бір кеңістік бар (кеуектер). Цеолит негізінен жұқа түйіршікті бетпен ұсынылғанын көруге болады. Дәндер пішіндес емес және салыстырмалы түрде кішкентай  $\sim 0,02$  мкм, кейде  $0,1$  мкм жетеді.



Сурет 4. Зерттелетін цеолит үлгісінің энергия дисперсиялық спектрі

Элементтік құрамды зерттеу (2-кесте) зерттелетін саз үлгісінің бетіндегі негізгі элементтер оттегі, кремний, алюминий және темір екенін көрсетті.

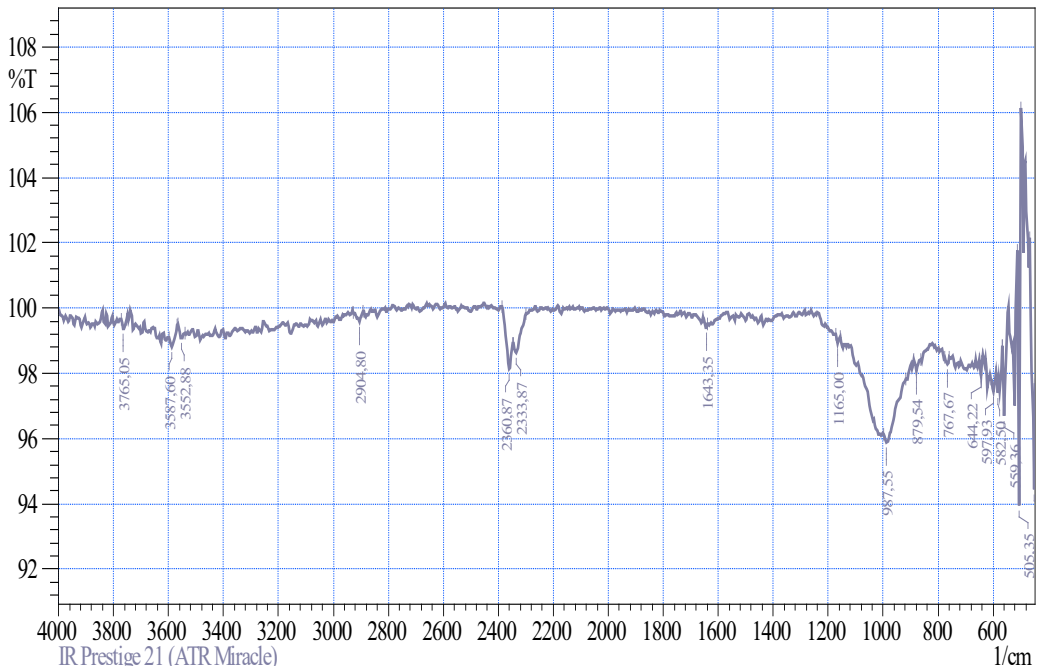
Кесте 2. Зерттелетін цеолит үлгінің элементтік құрамы

Элемент	Салмақтық %	Атомдық%
C	4,89	8,09
O	50,84	63,13
Na	1,56	1,35
Mg	1,95	1,60
Al	7,41	5,46
Si	21,92	15,51
K	1,61	0,82
Ca	3,98	1,97
Fe	5,84	2,08
Итоги	100,00	

2-кестеде келтірілген элементтік талдау нәтижесін талдаудан зерттелетін цеолит үлгісінде негізінен Si, O және Al, сондай-ақ Na, Mg, K, Ca және Fe сияқты металдардың аз мөлшері бар екендігі шығады. Si және Al жалпы мөлшері 29,33 % құрайды; Si/Al моль қатынасы 2,96 құрайды, бұл минералға әдеби дәлелдерге сәйкес келетін клиноптиллолит типті минералға тән. Зерттелетін объектілер үшін Si/Al қатынасының мәндері жеткілікті төмен, бұл сорбенттер бетінің гидрофильділігін

көрсетеді және бейорганикалық иондардың адсорбциясына қолайлы (Сейлханова және т.б., 2022).

Зерттелетін цеолит үлгісінде клиноптилолит фазасына тән құрылымдық топтардың болуы да ИҚ спектроскопиясы арқылы расталды (5-сурет). ИҚ спектроскопиясы цеолиттердің құрылымы мен басқа қасиеттері туралы пайдалы ақпарат береді, сонымен қатар оның өзгеру процесінде қасиеттерінің өзгеруін көрсете алады. Шанқанай кен орнының табиғи цеолиттері үлгілерінің ИҚ-Фурье-спектрлері әдеттегі сіңіру жолақтарының жиынтығымен сипатталады: максимум 3765,05, 3587,87 және 3552,88  $\text{cm}^{-1}$  қарқас бетіндегі гидроксил топтарының О-Н байланыстарының және су молекулаларының О-Н байланыстарының валенттік тербелістеріне сәйкес.. Максимумды 1643,35  $\text{cm}^{-1}$  болатын сіңіру жолағы су молекулаларының ОН топтарының және цеолит құрылымындағы бос гидроксил топтарының деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді. Қарқынды кең 1165–879,54 және 767,67–451,34  $\text{cm}^{-1}$  максимумдары бар сіңіру жолақтары сәйкесінше  $\text{Al}(\text{Si})\text{O}_4$  байланыстарының ассимметриялық және симметриялық валенттік тербелістеріне жатады. 2333,87–2904,8  $\text{cm}^{-1}$  аралығындағы сіңіру жолақтары кальций мен натрий карбонаттарының болуымен түсіндіріледі (Накамото, 2014).



Сурет 5. Зерттелетін цеолит үлгісінің ИҚ спектроскопиясының нәтижелері

Рентгендік фазалық талдау деректері синхронды термиялық анализаторды қолдана отырып, термогравиметриялық орындалған нәтижелерді толықтырады. Үлгілердің кешенді синхронды-термиялық талдауы цеолиттегі фазалық өзгеру температурасын, дегидратация аймағын, су мөлшерін және жылу тұрақтылығын анықтауға мүмкіндік береді. Зерттелетін цеолит үлгісінің термиялық тұрақтылығы термогравиметриялық талдау арқылы зерттелді (6-сурет).

Өздеріңіз білетіндей, цеолиттердің құрамында сорбцияланған және байланысқан су бар. 6-суреттен көріп отырғанымыздай, дегидратацияның температураға тәуелділігі тегіс, бұл клиноптилолит фазасына тән (Коссовская, 1980).



Сурет 6. ДТА/ТГ зерттелетін цеолит үлгісін талдау

Талдау үшін температура аралығын таңдау 100–130 °C аймағындағы бірінші эндозффе́кт цеолиттен сорбциялық судың булану процестеріне жататындығы негізделеді, клиноптилолит мысалындағы дегидратация реакциясының нысаны бар:  $(\text{Na,K})_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot n\text{H}_2\text{O} = (\text{Na,K})_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} + n\text{H}_2\text{O}$

Үлгінің термограммасында (6-сурет) табиғи цеолит үлгісін 1000 °C дейін қыздыру кезінде орташа массаның жоғалуы 11,28 % құрады, адсорбцияланған судың максималды төмендеуі ~ 6,6% 120-дан 350 °C-қа дейінгі температура диапазонында байқалды, бұл сорбциялық суды жоюға байланысты. Бұл жағдайда цеолиттегі барлық судың 90 % дейін жойылады. 500 °C дейін қыздырылған цеолит құрамында орташа есеппен 1 % су бар. Қалған, оның ішінде құрылымдық жағынан кристалды жақтаумен байланысты суды жою 600–750 °C дейін жоғары температурада жүреді, бұл процесс кейде шамамен 500°C температурада әлсіз эндотермиялық әсермен бірге жүреді (Коссовская, 1980). ДТА қисығындағы экзотермиялық әсерлер цеолит каркасының бұзылуын, оның аморфизациясын немесе жаңа фазалардың пайда болуын көрсетеді (Лотов және т.б., 2022). Зерттелген цеолит үлгілерінде экзозффе́ктер 750°C жоғары температурада тіркеледі.

### Қорытынды

Осылайша, жүргізілген эксперименттік деректерді талдау негізінде Шанқанай кен орнының цеолиті клиноптилолит типті минералға жататындығы анықталды. Клиноптилолит - табиғи цеолиттердің ең көп таралған түрі және гейландит типіндегі цеолиттерге жатады.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  молярлық қатынасы 2,96 құрайды. Зерттеу нәтижелері Шанқанай кен орнының цеолитін пайдалануға болатындығын көрсетті. Шанқанай кен орнының цеолитін резина өнеркәсібінде толықтырғыш және промоторлық жүйенің негізі ретінде қолдану үшін жүргізілген зерттеулерді негізге ала отырып алдағы уақытта аталған цеолитті модификациялау әдістерін таңдауға болады.

Цеолиттерді қышқылдар, сілтілер мен тұздардың ерітінділерімен өңдеу цеолиттерді модификациялауға және белгілі бір мәселені шешуге қатысты олардың қасиеттерін мақсатты түрде өзгертуге мүмкіндік береді.

## ӘДЕБИЕТТЕР

- Bhatia S.C. (2019). Rubber Technology: Two Volume Set. Woodhead Publishing India, 2019. — 688 p.
- Василина Г.К., Мойса Р.М., Абильдин Т.С., Есемалиева А.С., Куанышова С.Д. (2017). Влияние структуры природных цеолитов на их кислотные характеристики. — *Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия химии и технологии*. — № 6. — 2017. — С.81–85
- Кайс Х.А., Морозова Н.Н., Муртазин Н.Ф. (2019). Исследование фазово-минерального состава цеолитовых пород методом рентгенофазового анализа// — *Известия КГАСУ*. — № 2 (48). — 2019. — С. 219–228.
- Карманова О.В. и др. (2020). Исследование свойств резино-металлокордных композитов в присутствии новых промоторов адгезии// — *Вестник ВГУИТ*. 2020. — Т. 82. — №. 3. — С. 221–226
- Кенжалиев Б.К., Беркинбаева А.Н., Суркова Т.Ю., Досымбаева З.Д., Чукманов М.Т. (2018). Исследование сорбции урана природным сорбентом. — *Вестник КазНУ*. — 2018. — №6. — С.461–465
- Колесникова Л.Г., Ланкин С.В., Юрков В.В. (2007). Ионный перенос в клиноптилолите: монография. — Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2007. — 113 с.
- Коссовская О.Г. (1980). Природные цеолиты. Изд-во «Наука». — Москва. 1980—230 с. Режим доступа: — [http://ginras.ru/library/pdf/1980\\_zeolites.pdf](http://ginras.ru/library/pdf/1980_zeolites.pdf)
- Кротова О.А. (2017). Модифицированный кремнекислотный наполнитель как промотор адгезии резины к металлокорду / О.А. Кротова [и др.] // *Клеи. Герметики. Технологии*. — 2017. — № 6. — С. 31–36.
- Лотов В.А. и др. (2022). Дифференциально-термический анализ Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе студентов по курсу «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». — Томск: Изд. ТПУ, 2022. — 30 с.
- Mambetova M., Yergaziyeva G.Y., Zhoketayeva A.B. (2022). Physicochemical characteristics and carbon dioxide sorption properties of natural zeolites// *Горение и плазмохимия 21 (2022)*. — С.81–87. — DOI:10.18321/cpc21(2)81-87
- Накамото К. (2014). ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.:Мир, 2014 г. — 505 с.
- Сейлханова Г.А., Рахым А.Б., Кан А.В., Кенесова А.К., Ицхак М. (2022). Применение сорбентов на основе природного цеолита и шамотной глины для извлечения ионов натрия и калия из соленой воды: предварительное исследование *Вестник КазНУ. Серия химическая*. — Т.105. — 2022. — №2. — С. 44–53. —DOI: 10.15328/cb1276
- Тельхожаева М.С., Сейлханова Г.А., Рахым А.Б., Имангалиева А.Н., Акбаева Д.Н. (2018). Сорбция ионов свинца и кадмия из водных растворов модифицированным цеолитом//— *Вестник КазНУ. Серия химическая*. — 2018. — №4(91). — С. 16–22. — <https://doi.org/10.15328/cb980>
- Утепбергенова Л.М. (2006). Использование шахтного водоотлива для хозяйственно –питьевого водоснабжения//Тезисы международной научно-практической конференции. — Витебск, 2006. — 42–43 стр.
- Sels B., Kustov L. (2016). (Eds.) Zeolites and Zeolite-like Materials. Elsevier, 2016. — 460 p.
- Wyrych G. (2018). Handbook of Adhesion Promoters. ChemTec Publishing, 2018. — 233 с.
- Дик Д.С. (2010). Технология резины: Рецептуростроение и испытания. Научные основы и технологии, СПб, 2010. — 620 с
- Цицишвили В., Панайотова М., Миямото М., Долаберидзе Н., Мирдзвели Н., Ниджарадзе М., Амиридзе З., Кларджишвили Н., Хуцишвили Б., Джакпбекова Н., Арутюнян Л. (2022). Характеристика грузинских, казахских и армянских природных геуландит-клиноптилолитов. *Bull. Georgian Natl. Acad. Sci.* — 16 (4). — Pp. 115–122. — <http://science.org.ge/bnas/vol-16-4.html>.
- Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. (1987). Цеолиты – новый тип минерального сырья. —М.: Недра, 1987. — 176 с .

## REFERENCES

- Bhatia S.C. (2019). Rubber Technology: Two Volume Set. Woodhead Publishing India, 2019. — 688 p. (in Eng.).
- Mambetova M., Yergaziyeva G.Y., Zhoketayeva A.B. (2022). Physicochemical characteristics and carbon dioxide sorption properties of natural zeolites// *Gorenje i plasmochimistry 21 (2022)*. — Pp. 81–87. — DOI:10.18321/cpc21(2)81-87 (in Eng.).
- Sels B., Kustov L. (2016). (Eds.) Zeolites and Zeolite-like Materials. Elsevier, 2016. — 460 p. (in Eng.).
- Wyrych G. (2018). Handbook of Adhesion Promoters. ChemTec Publishing, 2018. — 233 p. (in Eng.).
- Vasilina G.K., Moisa R.M., Abildin T.S., Esemalieva A.S., Kuanyshova S.D. (2017). The influence of the structure of natural zeolites on their acidic characteristics. *Proceedings of the National Academy of Sciences*

- of the Republic of Kazakhstan. Chemistry and Technology series. — No. 6. — 2017. — Pp. 81–85 (in Russ.).
- Dick D.S. (2010). Rubber technology: Compounding and testing. Scientific foundations and technologies, St. Petersburg, 2010. — 620 p (in Russ.).
- Kais H.A., Morozova N.N., Murtazin N.F. (2019). Investigation of the phase-mineral composition of zeolite rocks by X-ray phase analysis// — *Izvestia of KGASU*. — No. 2 (48). — 2019. — Pp. 219–228 (in Russ.).
- Karmanova O.V. et al. (2020). Investigation of the properties of rubber-metal-cord composites in the presence of new adhesion promoters// *Bulletin of VSUIT* (2020). — Vol. 82. — No. 3. — Pp. 221–226 (in Russ.).
- Kenzhaliev B.K., Berkinbayeva A.N., Surkova T.Yu., Dosumbaeva Z.D., Sukmanov M.T. (2018). Investigation of uranium sorption by a natural sorbent. — *Bulletin of KazNITU*. 2018. — No.6. — Pp. 461–465 (in Russ.).
- Kolesnikova L.G., Lankin S.V., Yurkov V.V. (2007). Ion transfer in clinoptilolite: monograph. — Blagoveshchensk: Publishing house of BSPU, 2007. — 113 p. (in Russ.).
- Kossovskaya O.G. (1980). Natural zeolites. Nauka Publishing House, Moscow. — Pp. 1980. — 230 p. — Access mode: [http://ginras.ru/library/pdf/1980\\_zeolites.pdf](http://ginras.ru/library/pdf/1980_zeolites.pdf) (in Russ.).
- Krotova O.A. (2017). Modified silicic acid filler as a promoter of rubber adhesion to metal cord / O.A. Krotova [et al.] // *Glues. Sealants. Technologies*. — 2017. — No. 6. — Pp. 31–36 (in Russ.).
- Lotov V.A. et al. (2022). Differential thermal analysis Methodological guidelines for laboratory practice and independent work of students in the course “Physical chemistry of refractory nonmetallic and silicate materials”. — Tomsk: TPU Publishing House, 2022. — 30p. (in Russ.).
- Nakamoto K. (2014). IR spectra and KP spectra of inorganic and coordination compounds. — M.: Mir, 2014. — 505 p. (in Russ.).
- Seilkhanova G.A., Rakhym A.B., Kan A.V., Kenesova A.K., Itzhak M. (2022). The use of sorbents based on natural zeolite and chamotte clay for the extraction of sodium and potassium ions from salt water: a preliminary study *Bulletin of KazNU*. Chemical series. — T.105. — 2022. — №2. — Pp. 44–53. — DOI: 10.15328/cb1276 (in Russ.).
- Telkhozhaeva M.S., Seilkhanova G.A., Rakhym A.B., Imangalieva A.N., Akbayeva D.N. (2018). Sorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions with modified zeolite// — *Bulletin of KazNU*. The series is chemical. — 2018. — №4(91). — Pp. 16–22. — <https://doi.org/10.15328/cb980> (in Russ.).
- Utebergenova L.M. (2006). The use of mine drainage for domestic drinking water supply//Abstracts of the international scientific and practical conference. — Vitebsk, 2006. — Pp. 42–43 (in Russ.).
- Tsitsishvili V., Panayotova M., Miyamoto M., Dolaberidze N., Mirdzveli N., Nijaradze M., Amiridze Z., Klardjishvili N., Khutsishvili B., Dzhakipbekova N., Harutyunyan L. (2022). Characteristics of Georgian, Kazakh and Armenian natural geolandite-clinoptilolites. *Bull. Georgian Natl. Acad. Sci.* — 16 (4). — Pp. 115–122. — <http://science.org.ge/bnas/vol-16-4.html>. (in Russ.).
- Chelishchev N.F., Berenstein B.G., Volodin V.F. (1987). Zeolites – a new type of mineral raw materials. — M.: Nedra, 1987. — 176 p. (in Russ.).

NEWS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
ISSN 2224–5286  
Volume 2. Number 459 (2024), 151–163  
<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.229>

ӨОЖ 661.185

© **Zh. Rakhimberlinova<sup>1</sup>, I. Kulakov<sup>2\*</sup>, G. Yakuda<sup>1</sup>, A. Agysbay<sup>1</sup>,  
A. Alzhanov<sup>1</sup>, 2024**

<sup>1</sup>NAO “Karaganda Technical University named after Abylkas Saginov”, Karaganda,  
Kazakhstan;

<sup>2</sup>Tyumen State University, Tyumen, Russia.

E-mail: [kargtu\\_tss@mail.ru](mailto:kargtu_tss@mail.ru)

## SYNTHESES BASED ON CHLORINATED CARBONS AND CHLOROHUMIC ACIDS

**Zh. Rakhimberlinova** — Candidate of Chemical Sciences, NJSC “Karaganda Technical University named after Abylkas Saginov”, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: [kargtu\\_tss@mail.ru](mailto:kargtu_tss@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-3326-0998>;

**I. Kulakov** — Doctor of Chemical Sciences, Tyumen State University, Tyumen, Russia

E-mail: [ivanku1@mail.ru](mailto:ivanku1@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-5772-2096>;

**G. Yakuda** — Master student, NJSC “Karaganda Technical University named after Abylkas Saginov”, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: [yakuda97@inbox.ru](mailto:yakuda97@inbox.ru), <https://orcid.org/0009-0007-6387-7167>;

**A. Akyldas** — Master student, NJSC “Karaganda Technical University named after Abylkas Saginov”, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: [akyldasagisbay@mail.ru](mailto:akyldasagisbay@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0003-6774-4848>;

**A. Alikhan** — Master student, NJSC “Karaganda Technical University named after Abylkas Saginov”, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: [Ali\\_gan@mail.ru](mailto:Ali_gan@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0005-8847-2989>.

**Abstract.** This article presents the results of experimental studies of the process of electrochemical chlorination of carbons and humic acids. New derivatives of carbons and humic acids have been synthesized by replacing chlorine with functional groups containing O, N, S, and P atoms. It is shown that chemical transformations affect only the peripheral part of the coals, their macromolecular structure remains unchanged. The degree of chlorine substitution varies from 32 to 67 % depending on the reagent, the nature of the solvent, and the amount of solid phase. By varying the conditions of the processes, it is possible to obtain di- and mono-derivatives during the amination reactions. Interaction with diethylphosphite, butylate and sodium sulfite leads to the production of exclusively mono-derivatives. This reaction opens up great synthetic possibilities not only for the production of amino derivatives, but also for the production of derivatives with such heteroatoms as phosphorus, sulfur. The presence of phosphorus in the structure of synthesized compounds can enhance the properties of the starting substance as ion-exchange, complexing, surface-active properties. The obtained humic acid derivatives are promising as

cationic and polyampholytic sorbents for wastewater treatment, polymer resins, solutions of which can be used for lacquer coatings. Sulfochlorinated coals can be offered as synthetic organic tanning agents, concrete additives, drilling fluids. The diethylphosphite ether of chlorinated coal should have increased bioactivity compared to the initial coals and humic acids, which is predicted by the presence of an atom of phosphorus, chlorine and phenolic groups in the compound.

**Keywords:** oxidized coals, humic acids, sorbents, nucleophiles, fungicides, modification, chlorinated coal

© **Ж. Рахимберлинова<sup>1</sup>, И. Кулаков<sup>2\*</sup>, Г. Якуда<sup>1</sup>, А. Ағысбай<sup>1</sup>,  
А. Альжанов<sup>1</sup>, 2024**

<sup>1</sup>»Әбілқас Сағынов атындағы Қарағанды техникалық университеті» КЕАҚ,  
Қарағанда, Қазақстан;

<sup>2</sup>Тюмень мемлекеттік университеті, Тюмень, Ресей.  
E-mail: kargtu\_tss@mail.ru

## ХЛОРЛАНҒАН КӨМІРЛЕР МЕН ХЛОРГУМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫНА НЕГІЗДЕЛГЕН СИНТЕЗДЕР

**Рахимберлинова Ж.** — химия ғылымдарының кандидаты, «Әбілқас Сағынов атындағы Қарағанды техникалық университеті» КеАҚ, Қарағанды, Қазақстан

E-mail: kargtu\_tss@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3326-0998>;

**Кулаков И.** — химия ғылымдарының докторы, Тюмень мемлекеттік университеті, Тюмень, Ресей.

E-mail: ivanku1@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5772-2096>;

**Якуда Г.** — магистрант, «Әбілқас Сағынов атындағы Қарағанды техникалық университеті» КеАҚ, Қарағанды, Қазақстан

E-mail: yakuda97@inbox.ru, <https://orcid.org/0009-0007-6387-7167>;

**Ағысбай А.** — магистрант, «Әбілқас Сағынов атындағы Қарағанды техникалық университеті» КеАҚ, Қарағанды, Қазақстан

E-mail: akyladasagisbay@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-6774-4848>;

**Алжанов А.** — магистрант, «Әбілқас Сағынов атындағы Қарағанды техникалық университеті» КеАҚ, Қарағанды, Қазақстан

E-mail: Ali\_gan@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8847-2989>.

**Аннотация.** Бұл мақалада көмір мен гумин қышқылдарын электрохимиялық хлорлау процесін эксперименттік зерттеулердің нәтижелері берілген. Хлорды құрамында О, N, S және Р атомдары бар функционалды топтармен алмастыру арқылы көмір мен гумин қышқылдарының жаңа туындылары синтезделді. Химиялық өзгерістер көмірдің шеткі бөлігіне ғана әсер ететіні дәлелденді, олардың макромолекулярлық құрылымы өзгеріссіз қалады. Хлорды алмастыру дәрежесі реагентке, еріткіштің табиғатына және қатты фазаның мөлшеріне байланысты 32-ден 67 %-ға дейін өзгереді. Процесс шарттарын өзгерту арқылы аминдену реакциялары кезінде екі және моно туындыларды алуға болады. Диэтилфосфитпен, бутилатпен және натрий сульфитімен әрекеттесу тек монотуындылардың пайда болуына әкеледі. Бұл реакция амин туындыларын алу үшін ғана емес, сонымен қатар фосфор және күкірт сияқты гетероатомы бар туындыларды алу үшін үлкен синтетикалық



мүмкіндіктер ашады. Синтезделген қосылыстардың құрылымында фосфордың болуы бастапқы заттың ион алмасу, комплекс түзу және беттік белсенді зат қасиеттері сияқты қасиеттерін арттыруы мүмкін. Алынған гумин қышқылының туындылары Ағынды суларды тазартуға арналған катионды және полиамфолитті сорбенттер, ерітінділері лакпен жабуға болатын полимерлі шайырлар ретінде перспективалы. Сульфохлорланған көмірді синтетикалық органикалық тотықтырғыштар, бетон қоспалары, бұрғылау ерітінділері ретінде ұсынуға болады. Хлорланған көмірдің диэтилфосфит эфирі қосылыстың құрамында фосфор атомының, хлордың және фенол топтарының болуымен болжанатын бастапқы көмірлер мен гумин қышқылдарымен салыстырғанда биоактивтіліктің жоғарылауына ие болуы керек.

**Түйін сөздер:** тотыққан көмірлер, гумин қышқылдары, сорбенттер, нуклеофилдер, фунгицидтер, модификация, хлорланған көмір

© Ж. Рахимберлинова<sup>1</sup>, И. Кулаков<sup>2\*</sup>, Г. Якуда<sup>1</sup>, А. Ағысбай<sup>1</sup>, А. Альжанов<sup>1</sup>,  
2024

<sup>1</sup> НАО «Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова»,  
Караганда, Казахстан;

<sup>2</sup> Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия.  
E-mail: kargtu\_tss@mail.ru

## СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕЙ И ХЛОРГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

**Рахимберлинова Ж.** — кандидат химических наук, НАО «Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова», Караганда, Казахстан

E-mail: kargtu\_tss@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3326-0998>;

**Кулаков И.** — доктор химических наук, Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

E-mail: ivankul@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5772-2096>;

**Якуда Г.** — магистрант, НАО «Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова», Караганда, Казахстан

E-mail: yakuda97@inbox.ru, <https://orcid.org/0009-0007-6387-7167>;

**Ағысбай А.** — магистрант, НАО «Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова» Караганда, Казахстан

E-mail: akyldasagisbay@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-6774-4848>;

**Альжанов А.** — магистрант, НАО «Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова» Караганда, Казахстан

E-mail: Ali\_gan@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8847-2989>.

**Аннотация.** В статье представлены результаты экспериментальных исследований процесса электрохимического хлорирования углей и гуминовых кислот. Синтезированы новые производные углей и гуминовых кислот путем замены хлора на функциональные группы, содержащие атомы O, N, S, P. Показано, что химические превращения затрагивают только периферийную часть углей, их макромолекулярная структура остается неизменной. Степень замещения хлора меняется от 32 до 67 % в зави-

симости от реагента, природы растворителя, количества твердой фазы. Варируя условия процессов, в ходе реакций аминирования возможно получение ди- и монопроизводных. Установлено, что взаимодействие с диэтилфосфитом, бутилатом и сульфитом натрия ведет к получению исключительно монопроизводных. Данная реакция открывает большие синтетические возможности не только для получения аминопроизводных, но и для получения производных с такими гетероатомами, как фосфор, сера. Наличие фосфора в структуре синтезированных соединений может усилить свойства исходного вещества как ионообменные, комплексообразующие, поверхностно-активные свойства. Полученные производные гуминовой кислоты перспективны как катионные и полиамфолитные сорбенты для очистки сточных вод, полимерные смолы, растворы которых могут быть использованы для лаковых покрытий. Сульфохлорированные угли могут быть предложены в качестве синтетических органических дубителей, добавок к бетону, буровых растворов. Диэтилфосфитовый эфир хлорированного угля должен обладать повышенной биоактивностью по сравнению с исходными углями и гуминовыми кислотами, что прогнозируемо присутствием атома фосфора, хлора и фенольных групп в составе соединения.

**Ключевые слова:** окисленные угли, гуминовые кислоты, сорбенты, нуклеофилы, фунгициды, модификация, хлорированный уголь

### **Кіріспе**

Қатарлы көмірді (1) және гумин қышқылын (2) өзгертудің тиімді және қол жетімді әдістерінің бірі көмірді электрохимиялық хлорлау әдісі болып табылады, бұл хлор және хлорлау процестерін біріктіруге мүмкіндік береді. Көмірдің органикалық массасын хлорлау процесін зерттеу оның химиялық белсенділігін арттырудың перспективалық әдісі болып табылады (Тарасевич, 1994).

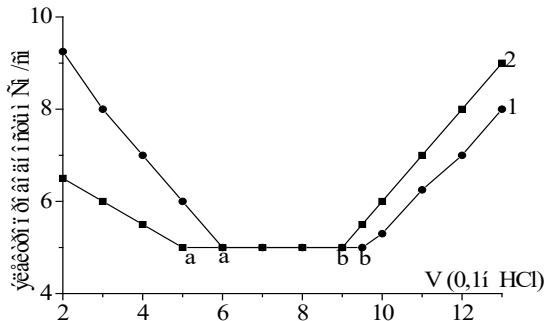
Хлорды енгізу көмірдің химиялық түрлену спектрін кеңейтуге мүмкіндік береді. Алынған хлор туындылары бояғыш заттардың, бактерицидтік препараттардың, пленка түзетін заттардың, өсімдіктердің өсу стимуляторларының, полифункционалды катиониттер мен полиамфолиттердің синтезіндегі бастапқы қосылыстары болуы мүмкін.

Хлорланған көмір мен гумин қышқылдары зат құрылымында карбоксил, фенол топтарының, хлор атомдарының хош иісті сақинасында, алкил бүйірлік топтарында болуымен сипатталады. Хлор туындылары көмірінің құрылымы мен құрамын (3;4) біз кондуктометрия, ИҚ, ЯМР<sup>13</sup>С және ЭПР спектроскопия әдістерімен дәлелдік (Гельфман, 2002).

Хлорланған көмір мен гумин қышқылдарының құрамын анықтауға арналған кондуктометриялық талдау тапсырманы шешу үшін, әдістің ақпараттылығына байланысты таңдалынды. Әдістің мәні 0,1 н натрий гидроксиді ерітіндісін анализденген затпен эквивалентті концентрациядағы тұз қышқылының ерітіндісімен кері титрлеу болып табылады. Бастапқы

заттар мен хлорлау өнімдерінің кондуктометриялық титрлеу қисықтары бойынша қышқыл топтардың қосындысы ( $\Sigma\text{COOH}+\text{OH}$ ), алифатты хлордың мөлшері анықталды. Кондуктометриялық титрлеудің тән қисығы 1-суретте көрсетілген (Лифшиц, 1995).

Бастапқы көмір мен хлорланған көмірдің титрлеу қисықтары (а-в) және (а>-в) сегменттері, олардың мәндері бастапқы көмір мен хлорогледегі қышқыл топтардың ( $\Sigma\text{COOH}+\text{OH}$ ) есебіне енетінін көрсетеді: (а-в) < (а>-в).



1-қатарлы көмір (1), 2-хлорланған қатарлы көмір (3)

1-сурет-Қарапайым көмірді кондуктометриялық титрлеу (1) және хлорланған қатарлы көмір (3)

Қышқыл топтардың саны ( $\Sigma\text{COOH}+\text{OH}$ ) қатардағы көмірде 2,82 мг-экв/г, ал хлорланған қатардағы көмірде-5,74 мг-экв/г. Кондуктометриялық талдау нәтижесіне сүйене отырып, біз хлорланған өнімдегі алифатты хлордың мөлшерін есептедік: титрлеу үшін алынған 0,1 н NaOH көлемінің және оның көлемінің айырмашылығы бойынша кондуктометриялық үлгіге сәйкес титрлеу. Хлорланған көмірдің элементар буынына алифатты түрде қосылған хлордың мөлшері 3,51 мг-экв/г құрайды. Ұқсас зерттеулер гумин қышқылдарымен және олардың хлор туындыларымен жүргізілді.

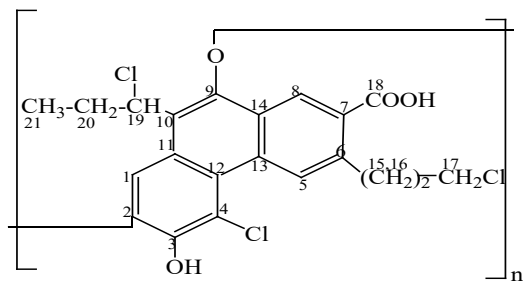
Нәтижелер хлоргумин қышқылдарының (4) құрылымында алифатты түрде қосылған хлордың мөлшері хлорланған көмірден (3) екі есе аз және 2,12 мг-экв/г құрайтынын көрсетті. Қышқыл және карбоксил топтарының саны өзгермейді. Хлорланған өнімдердің функционалдық талдауының нәтижелері 1-кестеде келтірілген (Рощина, 1996).

1-кесте – Хлорланған қосылыстардың функционалдық талдауы (3; 4)

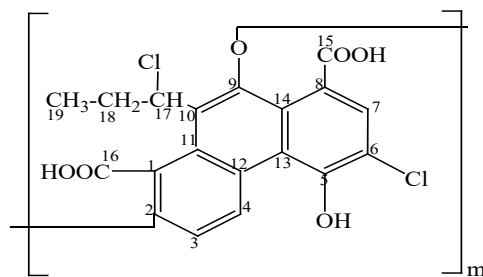
№, шифр байл.	Күл %	$\Sigma\text{COOH}+\text{OH}$ , мг-экв/г	$\Sigma\text{COOH}$ , мг-экв/г	Cl, мг-экв/г	$\eta_{\text{прив}}$ , дл/г	Экв. масса	Негізгілік	М.м. сілтеме
(3) ХҚК	12,72	5,74	1,30	3,51	0,07	292	1,5	439
(4) ХГҚ	6,58	5,71	2,88	2,12	0,05	162	2,5	407

Хлорланған қатарлы көмірмен (3) және хлоргумин қышқылында (4) спектроскопиялық зерттеу нәтижелері заттар құрылымында әртүрлі топтардың болуын көрсетті. Хлорланған қосылыстардың құрылымы (3; 4) элементтік талдау және ИҚ- және ЯМР<sup>13</sup>-спектроскопия көмегімен зерттелген. Қосылыстардың ИҚ-спектрлерінде (3;4) типтік сіңіру жолақтары бар: 797 см<sup>-1</sup> (C–Cl валенттік тербелістері), 3030 см<sup>-1</sup> (C–H валенттік тербелістері), 1500 см<sup>-1</sup> аймағында (C=C бензоидтық валенттік тербелістер).

693 см<sup>-1</sup> C–H-ның деформациялық жазықтықтан тыс тербелістері поли-алмастырылған ареналарға тән. Хлорланған көмірде, бастапқы қатарлы көмірден айырмашылығы, карбоксил топтарына тән валенттік тербелістердің сіңіру жолақтары бар C = O 1708 см<sup>-1</sup> аймағында. ИҚ спектрінде хиноидтық топтың болуына жатқызылған 1300 (γ) см<sup>-1</sup> аймағындағы валенттік тербеліс жолақтары жоғалады. О–H валенттік тербелістер аймағында 3500–3600 см<sup>-1</sup> сіңіру жолақтары байқалады (Тимофеева 1990).



ХҚК (3)



ХГҚ (4)

Элементтік, функционалдық және спектрлік талдаулардың нәтижелері бойынша хлор туындыларының құрылымы белгіленіп, элементар буын формуласы анықталды (2-кесте). Хлорланған заттардың құрамында хлор, карбоксил топтары бар, хош иісті ядро сақталады.

2 кесте – Хлорланған қосылыстардың элементтік талдауы (3; 4)

№, шифр байланыстар	Шығу, %	Табылды, %				Бастауыш сілтеме	Есептелген, %			
		C <sup>r</sup>	H <sup>r</sup>	Cl <sup>r</sup>	O <sup>r</sup>		C <sup>r</sup>	H <sup>r</sup>	Cl <sup>r</sup>	O <sup>r</sup>
(3) ХҚК	87	55,0	4,1	28,1	12,8	[C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> ]	57,4	3,9	24,3	14,4
(4) ХГҚ	69	55,4	2,8	18,5	23,3	[C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> ]	56,0	2,9	17,2	23,9

Алынған хлорланған өнімдер (3; 4) органикалық еріткіштерде ериді: ацетон, алкоголь, метилэтилкетон, диметилформамид. Синтезделген хлорланған көмір мен гумин қышқылдары (3;4) химиялық құрылымдағы жылжымалы хлор атомдарының арқасында әртүрлі нуклеофилдермен алмастыру реакцияларына түсе алатын полифункционалды галогенді көмірсутектерге жатады.

### Материалдар мен зерттеу әдістері

Зерттеу үшін аммиак, алифатты аминдер, диэтилфосфит (ДЭФ), натрий бутилаты (БН), натрий сульфиті (СН), NaOH және калий ацетаты нуклеофилдер ретінде алынды. Алмастыру реакциялары алифатты байланысқан хлор атомдары арқылы жүреді және 1:1-3 моль құрамындағы функционалды көмір туындыларының пайда болуына әкеледі (ХҚК:Nu) (Рахимберлинова және т.б., 2017).

Әр түрлі нуклеофилдермен реакцияны зерттеу хлорланған көмірмен жүргізілді. Бұл реакция амин туындыларын алу үшін ғана емес, сонымен қатар фосфор, күкірт сияқты гетероатомдары бар туындыларды алу үшін үлкен синтетикалық мүмкіндіктер ашады. Синтезделген қосылыстар құрылымында фосфордың болуы ион алмасу, комплекс түзуші, беттік-белсенді қасиеттер ретінде бастапқы заттың қасиеттерін күшейте алады (Гюльмалиев және т.б., 2004).

Аминдеу реакциясы реакция кезінде пайда болған хлорсутекті сіңіру үшін аминнің үш есе артық мөлшерінде ДМФА ерітіндісінде жүргізілді. Хлордың алмастыру дәрежесі аминнің табиғатына және хлорланған көмір ерітіндісінің концентрациясына байланысты, 45-тен 67 % - ға дейін өзгертінді анықталды. Ұқсас жағдайларда гумин қышқылындағы хлордың алмастыру дәрежесі 1,7 есе төмен, бұл құрылымда алифатты хлордың бір атомының болуына байланысты. Амин тізбегінің ұзындығына қарамастан, хлорланған көмірдің диамин туындысын және гумин қышқылының моноамин туындысын алуға болады.

Бұл реакцияда еріткіш ретінде этанол, толуол, декан болады. 3-кестеде келтірілген мәліметтерден этанолда алмастыру реакциясы толуолға қарағанда нашарлайды. Этанолдың мәні 32,3 %, толуолда-52,3 %, шамамен 1,6 есе артады. Ең жақсы нәтижелер Cl ауыстыру дәрежесі 65,7 % болатын декан ортасында алынады.

Реакциялық ортадағы хлорланған көмір концентрациясының

нуклеофильді алмастыру процесіне әсері 5 % және 20 % концентрациясында ХК хлорын алмастыру дәрежесінің тиісінше 52,1 % - дан 63,2 % - ға дейін ұлғаюымен сипатталады.

3 кесте - Хлорланған көмірдің ω нуклеофилдерімен өзара әрекеттесуі (С1-24,26 %, 70–80 °С, 5–7 сағат)

ХКК:Nu, моль/ моль	[ХКК], %, еріткіш	ХКК:Nu, моль/моль	Шығу, %	Ауыстыру дәрежесі С1, %
ДЭФ, 1:1	5, этанол	1:1,0	60	32,3
ДЭФ, 1:3	5, толуол	1:1,6	52	52,1
ДЭФ, 1:3	20, толуол	1:1,9	83	62,3
ДЭФ, 1:3	10, декан	1:2,0	90	65,7
БН, 1:5	30, бутанол	1:1,0	56	33,0
СН, 1:3	10, су	68	-	1:0,5

### Нәтижелер мен талқылаулар

Хлорланған қатарлы көмірді нуклеофильді алмастыру реакцияларын зерттеу нәтижелері 4-кестеде келтірілген. Алмастыру өнімдерінің қалыптасуы элементтік талдау, ИҚ спектрлерінің деректерімен расталған.

4 кесте - Хлорланған көмір мен хлоргумин қышқылдарының нуклеофилдермен әрекеттесуі (5 - 14) (С1 - 24,26%, 70-80°C, 5-7 сағат)

№, шифр қосылыстар	Шығу, %	Табылды, %		Формула үшін сілтемелер	Есептелген, %		Ауыстыру дәрежесі С1
		№	СI		№	СI	
(Ам – ХКК) (5)	68	6,82	8,70	$[C_{21}H_{21}C1N_2O_4]$	6,95	8,80	64,3
(ЭДА- ХКК) (6)	68	11,20	7,15	$[C_{25}H_{31}C1N_4O_4]$	11,41	7,22	66,5
(ЭДА-ХГК) (7)	65	6,40	8,10	$[C_{21}H_{20}C1N_2O_6]$	6,46	8,17	56,0
(ЭЛА- ХКК) (8)	69	5,32	7,12	$[C_{25}H_{30}C1N_2O_6]$	5,71	7,22	64,9
(ДэЛА- ХКК) (9)	63	4,78	6,09	$[C_{29}H_{37}C1N_2O_8]$	4,84	6,12	66,0
(ДЭА- ХКК) (10)	75	5,38	6,74	$[C_{29}H_{37}C1N_2O_4]$	5,46	6,93	66,6
(ГМДА- ХКК) (11)	80	9,25	5,87	$[C_{33}H_{47}C1N_4O_4]$	9,36	5,93	44,9
(ДЭФ- ХКК) (12)	90	9,52*	5,36	$[C_{29}H_{37}Cl_2PO_{10}]$	9,60*	5,50	65,7
(БН- ХКК) (13)	58	-	6,79	$[C_{29}H_{35}Cl_2O_6]$	-	6,86	33,0
(СН- ХКК) (14)	68	12,00**	6,58	$[C_{21}H_{19}Cl_2SO_{10}]$	12,03**	6,65	-

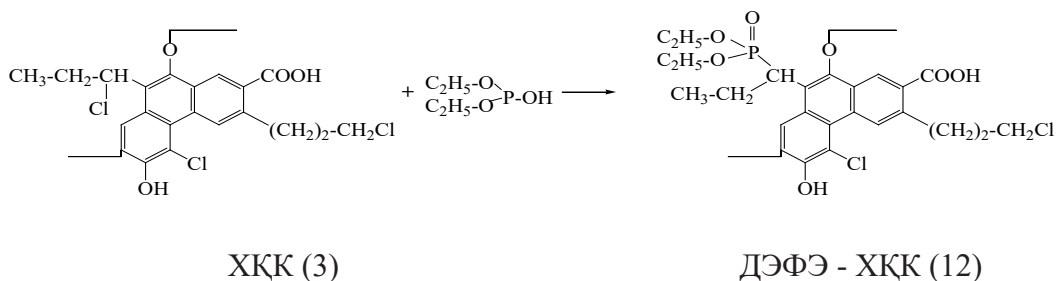
\* - фосфор үшін, \*\* - күкірт

Салыстырмалы түрде оңай хлорланған көмірлер (3) олар жақсы еритін фосфор қышқылы (ДЭФ) эфирлерімен әрекеттеседі.

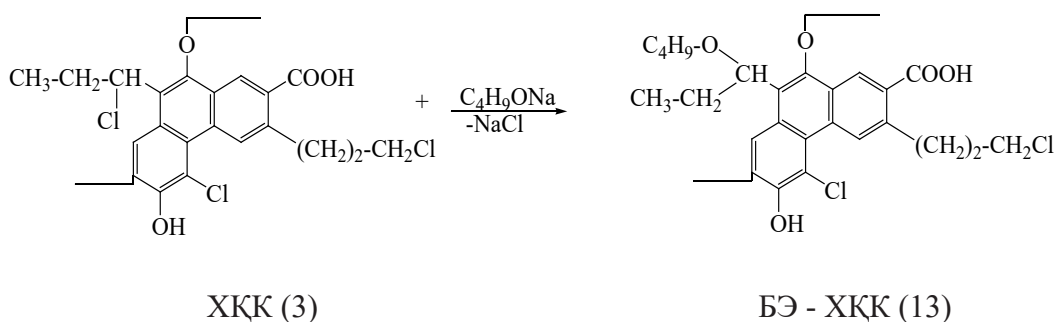
Қоршаған ортаның, реакциялық ортадағы хлорланған көмірдің (3)

концентрациясы, ХҚК:Nu қатынасының хлорды алмастыру дәрежесі және соңғы өнімнің шығуындағы әсері зерттелді.

Бастапқыда ДЭФ-тің хлорланған көмірге қосылуының аралық өнімі пайда болады, онда фосфор қышқылының эфирі хлорфосфон қышқылының эфиріне айналады. Содан кейін бұл өнім тұз қышқылының бөлінуімен (Михаэлис-Арбузов реакциясы) ыдырайды. Бастапқы реагенттердің 1:1 (моль) қатынасында хлорланған көмірдегі (3) алифатты хлордың реактивтілігі әртүрлі екенін ескере отырып, хош иісті ядродан бір  $\sigma$ -байланыспен бөлінген хлор атомы алкил радикалына кіретін екіншісіне қарағанда нуклеофильді алмастыру реакциясына белсенді түрде енетіндіктен, реакция келесідей жүреді:



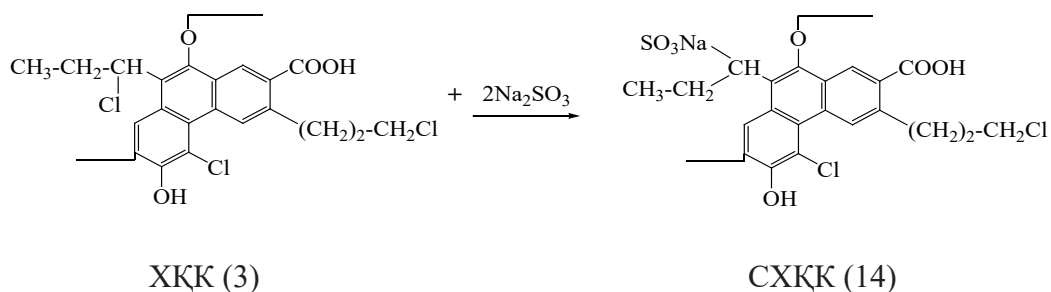
Еріткіштің әсері деканның хлор атомымен кешен құруға қабілетті әлсіз акцептор сияқты әрекет етуімен түсіндіріледі. Бұл хлордың бөліну кезеңін жеңілдетеді және оны алмастыру дәрежесін арттырады. Біз алкогольаттың хлорланған көмірмен (3) (Вильямсона синтезі) өзара әрекеттесуін жүргіздік. Алкоголят ретінде натрий бутилаты, еріткіш – этанол, бастапқы реагенттердің қатынасы 1:1 (моль) пайдаланылды. Реакция алифатты хлордың бір атомын алмастырумен жүреді, бұл 3-кестеде келтірілген мәліметтермен расталады-берілген реакциядағы хлордың алмастыру дәрежесі 33 % құрайды (Рахим-берлинова және т.б., 2020).



Көмірдің сульфо туындылары орташа қышқыл катиониттер болып табылады. Сондықтан бұл жұмыстың мақсаты хлорланған көмірді (3) диэтилфосфитпен, натрий бутилатымен, натрий сульфитімен нуклеофильді алмастыру реакциясын зерттеу және синтезделген заттардың физика-

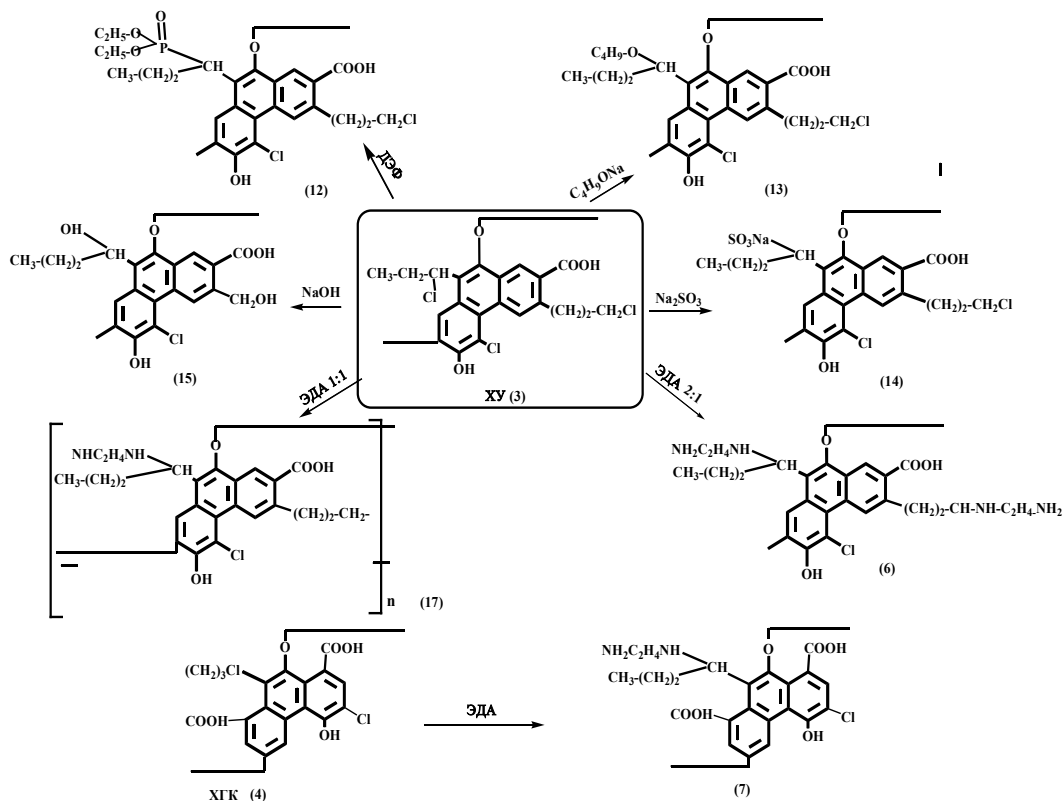
химиялық қасиеттерін зерттеу болды. Негізінен алифатты хлор атомдарының бірі бутанолдағы натрий бутилатымен әрекеттеседі: реакция өнімінде 15 % дейін бутокси тобы бар, сондықтан монобутокси туындысы түзіледі. Хлорды сульфогруппаға алмастыру хлорланған көмірдің натрий гидроксиді қатысуымен  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  әрекеттесуі арқылы жүзеге асырылды. Өнімдегі күкірт мөлшері күтпеген жерден төмен болды – 3 %, бұл 1:0,5 моль/моль ХҚК:СН құрамына сәйкес келеді. Бұл жағдайларда гидролиз реакциясы белсенді жүреді және реакция өнімінде сульфогруппаларға қарағанда гидроксигруппалар көп болады. Зерттелген барлық жағдайларда химиялық байланысқан хлордың 60–70 % - ы нуклеофилдермен өзара әрекеттесуге қатысады (Рахимберлинова және т.б., 2017).

Хлорланған көмірдегі хлордың нуклеофильді алмастыру реакциясы (3) натрий сульфитімен Штреккер реакциясы натрий гидроксидінің қатысуымен суда еритін сульфатталған көмір тұзу үшін жүрді. Өнімдегі күкірт мөлшері күтпеген жерден төмен болды – 3 %, бұл 1:0,5 моль/моль ХҚК:СН құрамына сәйкес келеді. Бұл жағдайларда гидролиз реакциясы белсенді болып көрінеді және реакция өнімінде сульфогруппаларға қарағанда гидроксигруппалар көп болады. Хлорланған көмірдің синтезделген туындысы (ХҚК) құрамында хлор атомдары, сульфит және карбоксил топтары бар.



Синтез  $20^\circ\text{C}$  температурада жұмсақ жағдайда жүзеге асырылды, содан кейін ол біртіндеп  $70^\circ\text{C}$  дейін көтерілді. Өнімнің құрамына бутилокси тобының 15 % дейін кіреді, сондықтан монобутокси туындысы түзіледі. Зерттелген барлық жағдайларда хлоргумин қышқылымен байланысты хлордың 60–70 % нуклеофилдермен өзара әрекеттесуге қатысады. Осы мөлшерден нуклеофильді топтарға реакция жағдайларына және қолданылатын реагенттерге байланысты 30–50 % хлор ауыстырылады, бұл сонымен қатар жанама процестердің негізгі реакциясына параллель жүруімен түсіндіріледі (Рахимберлинова және т.б., 2020).





## Қорытынды

Алынған туындылардың құрылымы (33–42)ИҚ - спектроскопия әдістерімен дәлелденген, құрамы элементтік талдаумен расталған (2.8-кесте). Синтезделген қосылыстардың ИҚ – спектрлерінде (33–42)(2.9 – кесте)  $797 \text{ см}^{-1}$  (C–Cl валенттік тербелістері),  $3030 \text{ см}^{-1}$  (C–H валенттік тербелістері),  $1610 \text{ см}^{-1}$  (C=C бензоидтық валенттік тербелістер) аймағында сіңіру жолақтары болады.

$693 \text{ см}^{-1}$  кезіндегі C–H деформациялық жазықтықтан тыс тербелістер поли алмастырылған ареналарға тән, карбоксил топтары үшін  $1700 \text{ см}^{-1}$  аймағында C=O валенттік тербелістердің сіңіру жолақтары,  $3500\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$  - валенттік тербелістер саласында O–H,  $1200 \text{ см}^{-1}$  аймағында c–N валенттік тербелістер байқалады (алифатты аминдер). Симметриялы  $1030 \text{ см}^{-1}$  және асимметриялық  $1180 \text{ см}^{-1}$  валенттік тербелістер –  $SO_3H$ ,  $1100\text{--}1030 \text{ см}^{-1}$  - C – O (алифатты эфирлер).

Алынған гумин қышқылдарының туындылары ағынды суларды тазартуға арналған катионды және полиамфолитті сорбенттер, ерітінділері лакпен жабуға болатын полимерлі шайырлар, бетон қоспалары, бұрғылау ерітінділері ретінде ұсынылуы мүмкін. Хлорланған көмірдің диэтилфосфит эфирі (ДЭФЭ-ХКК) (12) қосылыстың құрамында фосфор атомының, хлордың және фенолдық топтардың болуымен болжанатын бастапқы көмірлер

мен гумин қышқылдарымен салыстырғанда биоактивтіліктің жоғарылауына ие болуы керек.

### ӘДЕБИЕТТЕР

- Тарасевич Ю.И. (1994). Природные, модифицированные и полусинтетические сорбенты в процессе очистки воды // *Химия и технология воды*. — Т.16. — №6. — Рр. 626–640.
- Гельфман М.И., Тарасова Ю.В., Шевченко Т.В., Мандзий И.Р. (2002). Исследование сорбционных характеристик природного и модифицированного сорбента на основе алюмосиликатного сырья // *Химическая промышленность*. — № 8 — Рр. 50–56.
- Лифшиц В.Г. (1995). Поверхность твердого тела и поверхностные фазы. // *Соровский образовательный журнал*, —№1. — Рр. 99–107.
- Рощина Т.М. (1996). Явления адсорбции и поверхность // *Соровский образовательный журнал*. — №2. — Рр. 89–94.
- Тимофеева С.С., Лыкова О.В., Кухарев Б.Ф. (1990). Применение химически модифицированных сорбентов для извлечения металлов из сточных вод. // *Химия и технология воды*. — № 6. — Рр. 505–508.
- Рахимберлинова Ж.Б., Такибаева А.Т., Мустафина Г.А., Кабиева С.К., Карилхан А.К. (2017). Электрохимическая активация поверхностных обожженных пород и внесение хлорпроизводных гуминовых кислот. — *Известия НАН РК. Серия химии и технологии*. — Т.2. — 422. — Рр. 68–72. — <http://chemistry-technology.kz/index.php/ru/192>.
- Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г., Головин Г.С. (2004). Структура и свойства органического вещества ископаемых топлив // *Химия твердого топлива*. —№ 6. — 10–31.
- Рахимберлинова Ж.Б., Такибаева А.Т., Мустафина Г.А., Кабиева С.К., Дудкина А.А. (2017). Синтез гидроксилированных производных углей. — *Известия НАН РК*. — №2. — (422). — 18–20. — <http://chemistry-technology.kz/index.php/ru/192>.
- Рахимберлинова Ж.Б., Такибаева А.Т., Назарова О.Г., Искаков А.Р., Мусина Г.Н., Кулаков И.В. (2020). Активационный способ очистки технологического газа. *Известия НАН РК*. — Т.3, — 441. — 73–79. — <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.46>.
- Гочжун Цао, Ин Ван (2012). Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение / пер. с англ. с англ. 2-е изд. А.И. Ефимовой, С.И. Каргова. — М.: Научный мир. — 520.

### REFERENCES

- Tarasevich Yu.I. (1994). Natural, modified and semi-synthetic sorbents in the process of water purification // *Chemistry and technology of water*. — Vol.16. — No.6. — Pp. 626–640.
- Gelfman M.I., Tarasova Y.V., Shevchenko T.V., Mandziy I.R. (2002). Investigation of sorption characteristics of natural and modified sorbent based on aluminosilicate raw materials // *Chemical industry*. — No.8. — Pp. 50–56.
- Lifshits V.G. (1995). The surface of a solid and the surface phases. // *Sorovsky Educational Journal*. — No.1. — Pp. 99–107.
- Roshchina T.M. (1996). Adsorption phenomena and the surface // *Sorovsky Educational Journal*. — No.2. — Pp. 89–94.
- Timofeeva S.S., Lykova O.V., Kukharev B.F. (1990). The use of chemically modified sorbents for the extraction of metals from wastewater. // *Chemistry and technology of water*. — № 6. — Pp. 505–508.
- Rakhimberlinova Zh.B., Takibayeva A.T., Mustafina G.A., Kabieva S.K., Karilkhan A.K. (2017). Electrochemical activation of surface burnt rocks and the introduction of chlorinated humic acids. — *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry and Technology Series*. — Vol.2. — 422. — Pp. 68–72. — <http://chemistry-technology.kz/index.php/ru/192>
- Gulmaliev A.M., Gagarin S.G., Golovin G.S. (2004). Structure and properties of organic matter of fossil fuels // *Chemistry of solid fuels*. —№ 6. — 10–31.
- Rakhimberlinova Zh.B., Takibaeva A.T., Mustafina G.A., Kabieva S.K., Dudkina A.A. (2017). Synthesis of hydroxylated carbon derivatives. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*. — №2 (422). — Pp. 18–20. — <http://chemistry-technology.kz/index.php/ru/192>
- Rakhimberlinova Zh.B., Takibaeva A.T., Nazarova O.G., Iskakov A.R., Musina G.N., Kulakov I.V.(2020).

Activation method of process gas purification. *Izvestiya NAS RK.* — Vol.3. — 441. — Pp. 73–79. — <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.46>

Guozhong Cao, Ying Wang (2012). *Nanostructures and nanomaterials. Synthesis, properties and application* / trans. from English. from English. 2nd ed. by A.I. Efimova, S.I. Kargova. — M.: Scientific world. —520.

NEWS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
ISSN 2224–5286  
Volume 2, Number 459 (2024), 164–176  
<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.230>  
IRSTI 53.81.37

©V. Romanov<sup>1</sup>, V. Merkulov<sup>1</sup>, S. Kabiyeva<sup>1\*</sup>, R. Zhaslan<sup>1</sup>, L. Vlasova<sup>2</sup>, 2024

<sup>1</sup>NLC «Karaganda Industrial University», Temirtau, Kazakhstan;

<sup>2</sup>NLC «Karaganda medical university», Karaganda, Kazakhstan.

E-mail: kabieva.s@mail.ru

## INVESTIGATION OF THE PROCESS OF PROCESSING TECHNOGENIC WASTE FROM BLAST FURNACE PRODUCTION IN ORDER TO OBTAIN A CLINKER-FREE BINDER

**Romanov Viktor** — Candidate of Technical Sciences, associate professor of NLC «Karaganda Industrial University». 101400. Temirtau, Kazakhstan

E-mail: v.romanov@tttu.edu.kz. ORCID: 0000-0002-6609-4690;

**Merkulov Vladimir** — Candidate of Chemical Sciences, associate professor of NLC «Karaganda Industrial University». 101400. Temirtau, Kazakhstan

E-mail: v.merkulov@tttu.edu.kz. ORCID: 0000-0001-8959-114X;

**Kabiyeva Saule** — Candidate of Chemical Sciences, associate professor of NLC «Karaganda Industrial University». 101400. Temirtau, Kazakhstan

E-mail: kabieva.s@mail.ru. ORCID: 0000-0002-4868-5278;

**Zhaslan Rymgul** — Doctor of PhD of NLC «Karaganda Industrial University». 101400. Temirtau, Kazakhstan

E-mail: r.zhaslan@tttu.edu.kz. ORCID: 0000-0002-1809-8961;

**Vlasova Lenina** — Candidate of chemical sciences, *associate* professor of NLC «Karaganda State Medical University». 100000. Karaganda, Kazakhstan

E-mail: Vlasova@qmu.kz. ORCID 0000-0003-1530-3859.

**Abstract.** The intensive development of industry at the present stage of human development, the increase in product quality requirements, the intensification of technological processes, the transition to resource-saving production is inextricably linked with the activation of technological processes. Activation involves a decrease in the energy barrier of the reaction caused by a certain effect on the molecules involved in the elementary act of interaction. The methods of activation of molecules are very diverse, but all existing methods, first of all, have such an effect on the electron-nuclear structure of the molecule, as a result of which the molecule is rearranged energetically in the most advantageous way for further transformation. Research in the field of obtaining import-substituting flotation reagents, namely, foaming agents, the study of a complex of chemical and physico-chemical properties, their use for flotation enrichment of copper-containing ores are relevant. The relevance is due to the need for further development of energy- and resource-saving technologies using activation methods to intensify technological processes. Granulated blast furnace slags, blast furnace and steelmaking slag were selected as objects of research. The article discusses waste recycling methods and technologies, as well as analyzes their potential for use in the production of a clinker-free binder. The authors of the article conduct experiments and research to determine the optimal conditions and parameters of the waste recycling process in order to obtain a high-quality product. As a result of research

on activation technology in order to obtain a clinker-free binder, compositions based on blast-furnace granular slags have been developed, which are characterized by strength grades from M50 to M300. The maximum limit limits of the number of activators are not more than 26–32 %. Compositions for road construction have been tested using developed clinker-free binders. The resulting clinker-free binder has the necessary physico-chemical properties for use in the construction industry. Its use makes it possible to reduce the negative impact on the environment and reduce dependence on the use of natural resources. In general, this article represents an important contribution in the field of man-made waste recycling and the development of environmentally sustainable materials for the construction industry. The results of the study can be used in further research and development in this area and are useful for the development of effective waste disposal methods and the creation of environmentally friendly materials for the construction industry.

**Keywords:** slag, activation technology, construction materials, mineral binders, man-made waste

*Acknowledgements.* The article was prepared based on the results of scientific research within the framework of the state order of the Ministry of Science and Higher Education for the implementation of the grant fundamental scientific and technical project IRN: AP19678263 on the topic «Rational use of man-made waste from metallurgical industries».

© **В.В. Романов<sup>1</sup>, В.В. Меркулов<sup>1</sup>, С.К. Кабиева<sup>1\*</sup>, Р.Қ. Жаслан<sup>1</sup>,  
Л.М. Власова<sup>2</sup>, 2024**

<sup>1</sup>«Қарағанды индустриялық университеті» КеАҚ, Теміртау, Қазақстан;

<sup>2</sup>«Қарағанды медицина университеті» КеАҚ, Қарағанды, Қазақстан.

E-mail: kabieva.s@mail.ru

## **КЛИНКЕРСІЗ ТҮТҚЫР ЗАТ АЛУ МАҚСАТЫНДА ДОМНА ӨНДІРІСІНІҢ ТЕХНОГЕНДІК ҚАЛДЫҚТАРЫН ҚАЙТА ӨНДЕУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ**

**Романов Виктор Иванович** — техника ғылымдарының кандидаты, доцент, «Қарағанды индустриялық университеті» КеАҚ, Теміртау, Қазақстан

E-mail: v.romanov@tttu.edu.kz. ORCID: 0000-0002-6609-4690;

**Меркулов Владимир Витальевич** — химия ғылымдарының кандидаты, доцент, «Қарағанды индустриялық университеті» КеАҚ, Теміртау, Қазақстан

E-mail: v.merkulov@tttu.edu.kz. ORCID: 0000-0001-8959-114X;

**Кабиева Сауле Казжановна** — химия ғылымдарының кандидаты, доцент, «Қарағанды индустриялық университеті» КеАҚ, Теміртау, Қазақстан

E-mail: kabieva.s@mail.ru. ORCID: 0000-0002-4868-5278;

**Жаслан Рымгүл Қуатқызы** — PhD докторы, «Қарағанды индустриялық университеті» КеАҚ, Теміртау, Қазақстан

E-mail: r.zhaslan@tttu.edu.kz. ORCID: 0000-0002-1809-8961;

**Власова Ленина Михайловна** — химия ғылымдарының кандидаты, ауымдастырылған профессор, «Қарағанды медицина университеті» КеАҚ, Қарағанды, Қазақстан

E-mail: Vlasova@qmu.kz. ORCID 0000-0003-1530-3859.

**Аннотация.** Адамзат дамуының қазіргі кезеңіндегі өнеркәсіптің қарқынды дамуы, өнім сапасына қойылатын талаптардың артуы, технологиялық

процестердің қарқындылығы, ресурстарды үнемдейтін өндірістерге көшу технологиялық процестердің белсендірілуімен бірдей байланысты емес. Активация өзара әрекеттесудің қарапайым актісіне қатысатын молекулаларға белгілі бір әсер етуден туындаған реакцияның энергетикалық тосқауылының төмендеуін қарастырады. Молекулаларды белсендіру әдістері өте алуан түрлі, бірақ барлық қолданыстағы әдістер, ең алдымен, молекуланың электронды-ядролық құрылымына осындай әсер етеді, нәтижесінде молекула одан әрі түрлендіру үшін энергетикалық тұрғыдан ең тиімді түрде қайта құрылады. Импортты алмастыратын флотореагенттерді, атап айтқанда көбік түзгіштерді алу саласындағы зерттеулер, химиялық және физика-химиялық қасиеттер кешенін зерттеу, оларды құрамында мыс бар кендерді флотациялық байыту үшін пайдалану өзекті болып табылады. Өзектілігі технологиялық процестерді қарқындатудың активтендіру әдістерін қолдана отырып, энергия, ресурс үнемдейтін технологияларды одан әрі дамыту қажеттілігіне байланысты. Зерттеу нысандары ретінде түйіршікті домна қождары, домна пеші және болат балқыту қождары алынды. Мақалада қалдықтарды қайта өңдеу әдістері мен технологиялары, сонымен қатар олардың клинкерсіз тұтқыр өндірісте пайдалану мүмкіндігі қарастырылады. Авторлармен сапалы өнім алу үшін қайта өңдеу процесінің оңтайлы шарттары мен параметрлерін анықтау үшін эксперименттер мен зерттеулер жүргізілді. Активтендіру технологиясын зерттеу нәтижесінде клинкерсіз тұтқыр зат алу мақсатында беріктігі М50-ден М300-ге дейінгі маркалармен сипатталатын домендік түйіршікті қождар негізінде композициялар жасалды. Активаторлар санының 26–32 % - дан аспайтын ең жоғары шекаралық шектері белгіленді. Өзірленген клинкерсіз байланыстырғыштарды қолдана отырып, жол құрылысына арналған құрамдар сыналды. Алынған клинкерсіз тұтқыр материал құрылыс индустриясында пайдалану үшін қажетті физика-химиялық қасиеттерге ие. Оны пайдалану қоршаған ортаға теріс әсерді азайтуға және табиғи ресурстарды пайдалануға тәуелділікті азайтуға мүмкіндік береді. Тұтастай алғанда, бұл мақала техногендік қалдықтарды қайта өңдеу және құрылыс өнеркәсібі үшін экологиялық тұрақты материалдарды әзірлеу саласындағы маңызды үлесті білдіреді. Зерттеу нәтижелерін осы саладағы әрі қарайғы зерттеулер мен әзірлемелерде қолдануға болады және қалдықтарды жоюдың тиімді әдістерін дамытуға және құрылыс индустриясы үшін экологиялық таза материалдар жасауға пайдалы.

**Түйін сөздер:** қож, активтендіру технологиялары, құрылыс материалдары, минералды байланыстырғыштар, техногендік қалдықтар

© В.В. Романов<sup>1</sup>, В.В. Меркулов<sup>1</sup>, С.К. Кабиева<sup>1\*</sup>, Р.Қ. Жаслан<sup>1</sup>,  
Л.М. Власова<sup>2</sup>, 2024

<sup>1</sup>НАО «Карагандинский индустриальный университет», Темиртау,  
Казахстан;

<sup>2</sup>НАО «Медицинский университет караганды», Караганда, Казахстан.  
E-mail: kabieva.s@mail.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ДОМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗКЛИНКЕРНОГО ВЯЖУЩЕГО

**Романов Виктор Иванович** — кандидат технических наук, доцент, НАО «Карагандинский индустриальный университет», Темиртау, Казахстан  
E-mail: v.romanov@tttu.edu.kz. ORCID: 0000-0002-6609-4690

**Меркулов Владимир Витальевич** — кандидат химических наук, доцент, НАО «Карагандинский индустриальный университет», Темиртау, Казахстан  
E-mail: v.merkulov@tttu.edu.kz. ORCID: 0000-0001-8959-114X

**Кабиева Сауле Казжановна** — кандидат химических наук, доцент, НАО «Карагандинский индустриальный университет», Темиртау, Казахстан  
E-mail: kabieva.s@mail.ru. ORCID: 0000-0002-4868-5278

**Жаслан Рымгүл Қуатқызы** — PhD, НАО «Карагандинский индустриальный университет», Темиртау, Казахстан  
E-mail: r.zhaslan@tttu.edu.kz. ORCID: 0000-0002-1809-8961;

**Власова Ленина Михайловна** — кандидат химических наук, ассоциированный профессор, НАО «Медицинский университет Караганды», Караганда, Казахстан  
E-mail: Vlasova@qmu.kz. ORCID 0000-0003-1530-3859.

**Аннотация.** Интенсивное развитие промышленности на современном этапе развития человечества, повышение требований к качеству продукции, интенсификация технологических процессов, переход на ресурсосберегающие производства неразрывно связаны с активацией технологических процессов. Активация предусматривает снижение энергетического барьера реакции, вызванное определенным воздействием на молекулы, участвующие в элементарном акте взаимодействия. Способы активации молекул весьма разнообразны, но все существующие методы, прежде всего, оказывают такое влияние на электронно-ядерную структуру молекулы, в результате которого молекула перестраивается энергетически наиболее выгодным образом для дальнейшего превращения. Исследования в области получения импортозамещающих флотореагентов, а именно пенообразователей, изучение комплекса химических и физико-химических свойств, использование их для флотационного обогащения медьсодержащих руд являются актуальными. Актуальность обусловлена необходимостью дальнейшего развития энерго-, ресурсосберегающих технологий с использованием активационных способов интенсификации технологических процессов. Объектами исследований выбраны гранулированные доменные шлаки, доменный и сталеплавильный шлак. В статье рассматриваются методы и технологии переработки отходов, а также анализируется их потенциал для использования в производстве безклинкерного вяжущего. Авторы статьи проводят эксперименты и исследования, чтобы определить оптимальные условия и параметры процесса переработки отходов с целью получения качественного продукта. В результате исследований активационной

технологии с целью получения безклинкерного вяжущего разработаны составы на основе доменных гранулированных шлаков, которые характеризуются марками по прочности от М50 до М300. Установлены максимальные граничные пределы количества активизаторов не более 26–32 %. Опробированы составы для дорожного строительства с применением разработанных безклинкерных вяжущих. Полученный безклинкерный вяжущий материал обладает необходимыми физико-химическими свойствами для использования в строительной промышленности. Его использование позволяет снизить негативное воздействие на окружающую среду и уменьшить зависимость от использования природных ресурсов. В целом, данная статья представляет важный вклад в области переработки техногенных отходов и разработки экологически устойчивых материалов для строительной промышленности. Результаты исследования могут быть использованы в дальнейших исследованиях и разработках в данной области и полезны для развития эффективных методов утилизации отходов и создания экологически чистых материалов для строительной отрасли.

**Ключевые слова:** шлак, активационные технологии, строительные материалы, минеральные вяжущие, техногенные отходы

### **Introduction**

High quality construction materials production and its energy consumption reduction nowadays are not possible without special intentional processing and forcing natural and man-made raw materials characteristics to meet technology requirements. This is especially important in the presence of quality raw materials deposits reduction and increasing anthropogenic impact on environment while forming man-made deposits of newly appearing waste materials.

Contemporary construction materials production requires deeper and deeper mineral raw materials processing and more complete and efficient use. In order to achieve these goals, developed countries use activation technologies which create prospects for better complex and rational use of mineral resources, stockpiled mineral raw materials recycling and reduction of industrial waste negative impact on the environment.

Activation by grinding is now widely used for solving issues of mineral resources' complex use and reduction of industrial waste negative impact on the environment. In this regard, its use is promising in terms of industrial waste disposal and elimination while obtaining materials with required properties (Soliman, 2020: 10235–10253; Rybak, 2021: 739–741; Marco, 2022: 20–26; Sathya, 2022: 1–27; MatindeI, 2018: 215–222).

This article provides results of studies on rational use of metallurgical slags from JSC Qarmet Temirtau as materials for producing clinker-free binders using activation technologies.

### **Methods**

Granulated blast furnace slags, blast furnace and steelmaking slag were chosen to be study objects.

International standards establish three main standards for slag cements:

- slag portland cement containing portland cement clinker and granulated blast furnace slag;
- sulphate-slag cement mainly consisting of 75 % blast furnace slag with calcium sulphate and maximum 5 % lime, portland cement clinker or portland cement;
- lime-slag binders consisting of 70–90 % blast furnace slag and 10–30 % lime.



Slag portland cements are divided into three groups depending on slag content (Table 1).

Table 1  
Slag portland cement groups depending on slag content

Slag portland cements	Slag portland cement groups depending on slag content, %		
	Group 1 (<35)	Group 2 (35–80)	Group 3 (>85)
Slag content	35	36–80	85

Fine ground granulated slag does not always stiffen after mixing it with water, so special additives - activators - are necessary to reveal its binding hydraulic properties.

Slag suitability for obtaining binder depends primarily on its reactive ability as well as grinding fineness, water content and unwanted components, especially chlorides.

Reactive ability depends on bulk chemical composition, glass content and grinding fineness, although content and glass percentage mutual connection is a complicated issue.

Multiple attempts were made to evaluate slags according to modules calculated based on bulk chemical composition. The module  $(CaO+MgO+Al_2O_3)/SiO_2$  is one of the easiest and most widely used of them. Minimal value of this ratio (for example, ratio equals to 1) is added to national standards in many countries. This module and some others reflect the fact that hydraulic activity is favored by main composition, but none of the suggested modules allows to compare slags in details, except for the slags relatively close in their composition and produced at the same facility.

Authors of studies (Mugahed, 2021: 121–125; Mica, 2023: 1–15; Andres, 2023: 1854–1861) considered different criteria suggested for slag evaluation. One of them (previously used in German standards) was used by Parker and Nurse to calculate activity of slag for use in slag portland cement production in advance:

$$M = CaO + MgO + 1/3 Al_2O_3 / SiO_2 + 2/3 Al_2O_3 > 1.0 \quad (1)$$

Chemical components in this formula are expressed in percentage by weight, and for CaO there is correction for Ca present in form of CS.

Slag activity is defined by its chemical composition including up to 30 elements (primary of those being CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MnO) and their mineralogical composition (Bullard, 2011: 1208–1223; Sato, 2011: 33–43; Richardson, 2010: 223–248). Slags with sufficient hydraulic activity characterized by basicity module Mo and activity module Ma, containing enough glass of helenite-melilite, wollastonite and aluminosilicate compositions are the most applicable in binding materials production. Chemical composition of active slags is given in Table 2.

Table 2  
Chemical composition of active slags

CaO	S	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
over 40 %	no more than 4–5 %	under 2 %	no less than 9 %	no less than 4–10 %

Basic slags (basicity module over 1) show hydraulic activity at high alumina content and manganese oxide not higher than 5 %. Acidic slags (basicity module under 1) show enough activity at basicity module at least 0.65 and activity module at least 0.33 and manganese oxide not higher than 4 %.

To reveal and strengthen slags hydraulic abilities, alkaline-containing solidification activators should be added to them; their working principle is to saturate water solution during slag hydration with  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ions, creating conditions for alkaline and sulphate activation of slag glass. Thus, low-basic calcium hydrosilicates are formed, which are the main product of granulated slag hydration and hydrolysis in presence of alkaline activator. Low-basic calcium hydrosilicates after complete compacting have strength parameters close to those of crystalhydrate new formations obtained after cements hydration and hydrolysis, and even exceed them in terms of deformation parameters as strength of bonds formed through compaction is lower than strength of crystallization contacts through coalescence.

Another important parameter of slags influencing their usability as construction materials is their disintegration property. There are lime, silicate and sulphide disintegration. Slag structure is considered to be resistant to lime disintegration if its calcium oxide is equal or below critical value defined according to the formula:

$$\text{CaO} \leq 0.92 \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.2 \text{MgO}_2 \quad (2)$$

Silicate disintegration occurs due to the fact that during crystallization slag oxides form dicalcium silicate  $2\text{CaOSiO}_2$ . It depends, firstly, on lime amount and, secondly, on initial slag temperature when it is quickly cooled down. Even though there is no straight interconnection between these two factors and disintegration, for practical purposes it is considered that slags with over 45 % lime are prone to disintegration and those with under 45 % lime are resistant. However, positive impact of alumina presence on stability should be considered. At alumina percentage about 18 % slag is resistant to disintegration even if it has over 50 % CaO. Magnesia presence also increases slag resistance. When MgO rises from 5 to 15 %, resistance rises. Structure resistance increase in presence of alumina and magnesia is explained by chemical reactions causing formation of helenite –  $2\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$  and okermanite –  $2\text{CaOMgO}_2\text{SiO}_2$ , which include large amount of calcium oxide. This, in its turn, creates conditions for reduction of dicalcium silicate. It should be noted that these reactions promote increase of slag resistance against lime disintegration as well.

Sulphide disintegration is seen in slags containing significant amount of iron sulphides or manganese sulphides. During sulphides' interaction with water the substance volume increases by up to 38 %, which leads to slag cracking and destruction. At iron or manganese content over 2 % (calculated into FeO or MnO) slag is considered unstable.

To estimate possibilities of using metallurgical slags from JSC Qarmet in clincker-free binder obtaining technology, their chemical and mineralogical composition were studied.

Provided results of converter slag chemical-mineralogical composition defining characterize it as basic ferriferous slag  $\text{Mo}=4,21$ ;  $\text{FeO}>5$  % with minor activity module  $\text{Ma}=0.13$ , high manganese oxide 3.98 % unstable throughout production years – variation coefficient 33.27 % and low content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.39 %, which classifies it as a slag without prominent hydraulic activity; this is also suggested by mineralogical composition, where

active minerals are absent. According to mineralogical composition, converter slag mostly consists of periclase, manganosite. It was studied that the best applicable for binders' production are the slags containing significant amount of glass of helenite-melilite, wollastonite and aluminosilicate compositions.

Chemical composition of converter slag shows its tendency to various disintegrations. Slag estimative ability for lime disintegration for converter slag is expressed in the following values:

$$\begin{aligned} \text{CaO} &= 42.56 \\ 0.92 \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.2 \text{MgO}_2 &= 12.53 \end{aligned} \quad (3)$$

Thus, calcium oxide content largely exceeds total amount of other main components.

Presence of iron oxide 19.33 % and manganese oxide 3.98 % in converter slag significantly exceed appropriate value of 2 % providing slag resistance against sulphide disintegration, and low share of alumina – 1.39 % - at relatively high share of CaO - 42 % - shows its tendency to silicate disintegration as well.

Table 3 shows contents of chemical elements in blast furnace slag providing its resistance against various sorts of disintegration.

Table 3  
Chemical elements in BF slag providing its disintegration resistance

Type of disintegration	Main conditions of disintegration	Chemical elements in slag providing disintegration resistance
Lime	$\text{CaO} \leq 0.92\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.2 \text{MgO}_2$	39.3 % < 49.24 %
Silicate	$\text{CaO} > 45 \%$ ; resistance appears at $\text{Al}_2\text{O}_3$ under 18 % and $\text{MgO} = 5 - 15 \%$	$\text{CaO} = 39.3 \%$ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 13.9 \%$ $\text{MgO} = 9.63 \%$
Sulphide	$\text{FeO} > 2 \%$ $\text{MnO} > 2 \%$	$\text{FeO} = 0.46 \%$ $\text{MnO} = 0.48 \%$

BF slag according to its chemical composition can be considered as acidic magnesian slag  $\text{Mo}=0.97 \%$ ; with  $\text{MgO}=9.63 \%$ , activity module  $\text{Ma}=0.38$ , and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$  within limits corresponding to slags with latent potential hydraulic activity, which is also suggested by its mineralogical composition including minerals prone to hydrolysis and hydration with formation of hydraulically active compounds: helenite-melilite glass, helenite, wollastonite.

Chemical composition of BF slag characterizes it as material not prone to various sorts of disintegration.

**Results and discussion**

This part studies mineral binder's composition based on BF production waste materials. Mineralogical and chemical composition of granulated BF slag insignificantly differs from portland cement clinker, i.e., difference between its component ratio and requirements to clinker composition is minor.

It has now been established that portland cement clinker composition is character-

ized by a specific ratio of CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In the fourth system C-A-S-F content of these components varies within: CaO 60–67 %; SiO<sub>2</sub> 17–25 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3–8 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2–0.6 %. Such raw mixture after clinkering provides obtaining clinker of a certain mineralogical composition with prevalence of high-basicity calcium silicates C3S 40–75 % and C2S 5–25 %, calcium aluminates and aluminoferrites C3A 2–15 % and C4AF 5–20 %. It is generally considered that beyond these limits some technological parameters decrease, for example, solidification speed. This parameter is the main one for civil engineering, where quick cement solidification is necessary for its further loading as well for providing form reuse.

Road construction, unlike general civil engineering, has its own peculiarities in both technological procedures of production and operative conditions, which gives a possibility to change some properties of portland cement products. In particular, such condition as relatively fast portland cement setting (2–4 hours), which reduces material workability, especially at large amounts of construction work of establishing cast-in-situ cement concrete pavements. Fast cement concrete solidification with significant heat emission creates conditions for internal tension appearing. This reduces concrete plate's cracking resistance, so in order to reduce tension, joint sawing in the plate is required. Temperature joints are usually made every 4–6-line meters of the plate, and this, in its turn, reduces surface resistance against dynamic pressure from moving vehicles.

Construction process parameters are mainly set by properties of used mineral binders, including portland cements. Properties and speed of clinker minerals hydration are defined by C3S, C2S, C3A and C4AF contents, meanwhile hydration speeds of these minerals are different. Prevalence of fast-solidified high-basicity silicates C3S, aluminates C3A and aluminoferrites C4AF in portland cement clinker (total 75–85 %) causes fast solidification of ready-mixed portland cement. C2S hydration reaches 50 % only in 180 days, which suggests slow solidification, but as its share in the mixture is low - 5–25 %, C2S have almost no impact on portland cement solidification processes.

Slag binders (cements) which have granulated slag and activators as main components, on the contrary, consist of slowly solidifying low-basicity silicates C2S (75–85 %), which causes their slow solidification, so they are classified as slowly solidifying in regulatory documentation.

This way, roasting free slowly solidifying binders comply with technological and technical requirements of road construction in terms of solidification speed. Road materials based on them obtain high workability due to slow binder setting in 2–3 days in standard conditions, which defines longer presence of thixotropic properties. This allows to process material on 2–3 km sections without quality decrease, which significantly increases road construction efficiency.

According to study results, construction mineral binder compounds based on granulated BF slags were suggested. They are characterized by their strength grades from M50 to M300, reached at 90 days' exposure. Depending on binder production method, maximum limits of used activators amounts were established. This way, at granulated slag mixing with lime or lime-containing waste material maximum number of activators is no more than 26 % or 32 %, respectively.

During mixing ground granulated slag with cement dust, lime, lime-containing waste material and soda-alkaline fusion, maximum number of activators is no more than 28 %, 22 %, 26 % and 12 %, respectively.

In binders obtained by simultaneous grinding of granulated BF slag and activators, maximum amount of the latter is: for cement dust - no more than 22 %, for lime - no more than 20 %, for lime-containing waste material - no more than 24 %. It was defined based on comparing increase of binder strength and amount of used activator. If given activators are used in amounts exceeding these limits, at first there is strength value stabilization, and then it falls.

As a result, mineral binder compounds with Portland cement, corresponding to strength grades from M100 to M350, and ones with cement clinker, corresponding to strength grades from M200 to M300, were suggested for road construction. Activators share in these binders does not exceed 50 %.

Also, clinker-free binder compounds obtained by simultaneous grinding of granulated BF slag and cement clinker at higher share of the latter were developed. Study results are given in Table 4.

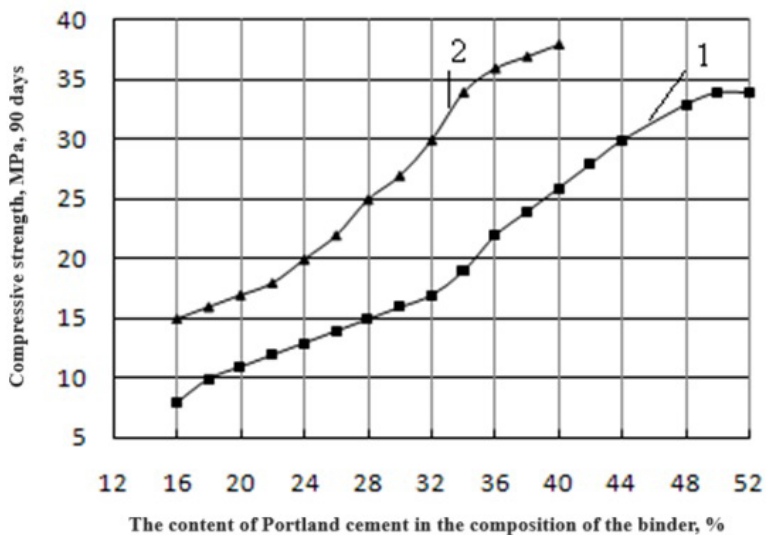
Table 4  
Binder compounds based on granulated BF slag and cement clinker (simultaneous grinding)

Simultaneous grinding of components		Binder activity, MPa, 28 days	Binder grade at 28 days
Granulated BF slag, %	Cement clinker, %		
40–45	55–60	25–27	250
25–35	65–75	30–35	300
20–25	75–80	35–40	350
15–20	80–85	40–41	400

Data in Table 4 suggest that in case of cement clinker share increase, binder activity increases from 25 to 41 MPa and binder grade increases respectively from 250 to 400 at the age of 28 days.

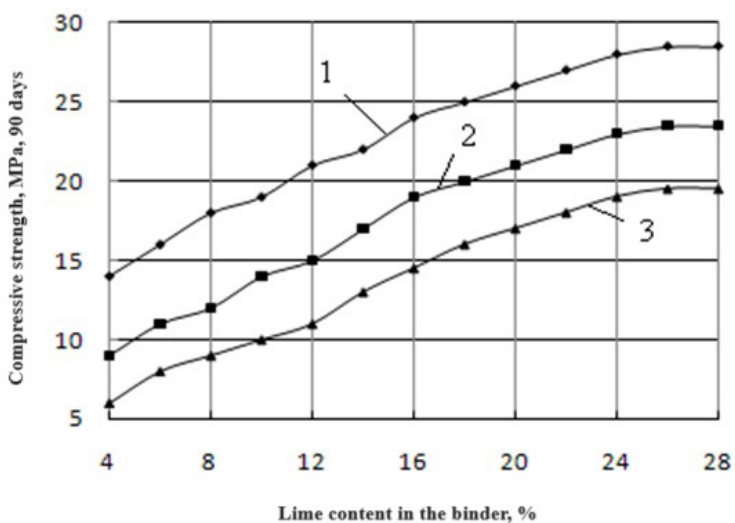
Research of binder making methods was caused by necessity of mineral binders technological parameters improvement with lowest costs. Results of studying binder making method impact (mixing method or simultaneous grinding of components) are given as graphic dependencies in Figures 1–3.

Figure 2 shows dependency of clinker-free binder with portland cement activator depending on granulated slag specific surface area. At the same share of portland cement binders with larger specific surface area 3000 cm<sup>2</sup>/g show higher activity. Binder activity values at portland cement share of 40 % are 38 MPa (1) and 25 MPa (2). This dependency remains while using lime (Figure 1) and cement dust (Figure 2) as activators.



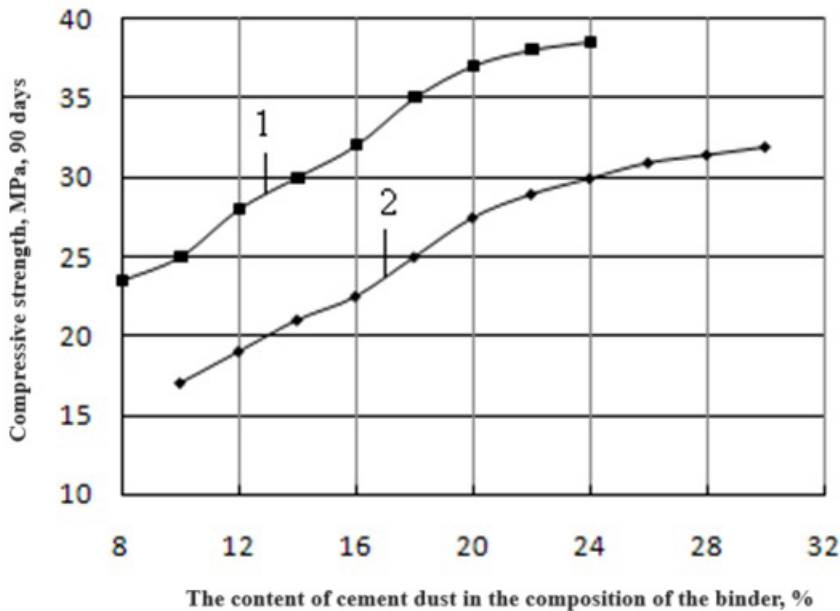
1 – ground BF granulated slag (specific surface area 3000 cm<sup>2</sup>/g) + PC M400 at components mixing; 2 non-ground BF granulated slag + PC M400 at components mixing

Figure 1 - Change of binder activity with portland cement as activator depending on granulated slag specific surface area



1 – ground BF granulated slag (specific surface area 3000 cm<sup>2</sup>/g) + lime at simultaneous grinding; 2– ground BF granulated slag (specific surface area 3000 cm<sup>2</sup>/g) + lime at components mixing; 3 - non-ground BF granulated slag + lime at components mixing.

Figure 2 - Change of binder activity with lime as activator depending on granulated slag specific surface area and binder making method



1 - ground BF granulated slag (specific surface area 3000 cm<sup>2</sup>/g) + cement dust at simultaneous grinding; 2 - ground BF granulated slag (specific surface area 3000 cm<sup>2</sup>/g) + cement dust at components mixing.

Figure 3 - Change of binder activity with cement dust as activator depending on binder making method

Shown data suggest that without strength change, activator share in binder can be reduced by 30 % for the account of granulated slag specific surface area increase by grinding to level of ready-mixed mineral binders and by 40 % for the account of binder components' simultaneous grinding instead of preparing them by mechanical mixing. With the same activators share in the binder, BF slag specific surface area increase and simultaneous components' grinding provide binder activity increase by 30–35 % respectively.

### Conclusion

This way, optimal technology of making binders based on granulated BF slag is simultaneous grinding of components, which allows to minimize use of activator additives, maximize use of slag hydraulic properties and obtain mineral binders for road construction with high strength parameters.

Developed mineral binder compounds based on granulated BF slag are characterized by wide range of strength parameters provided by both used activators and methods of binder making. This allows to use clinker-free binder for establishing all the layers of pavement. Besides, granulated slag can be used as a raw material for making mineral powder used in asphalt mix making for improvement of grain composition and increase of bitumen-concrete physical-mechanical properties.

Use of granulated slag in these areas requires its application as a powder, which makes its grinding a necessity. Granulated slag grinding can be done at any grinding equipment, providing slag powder with specific surface area of at least 3000 cm<sup>2</sup>/g at minimal expenses. The most common are ball mills used at cement plants for cement clinker grinding in cement production.

## REFERENCES

- Andres S.M., Loth I.R., Fabiola C.F. (2023). Composite Cements Using Ground Granulated Blast Furnace Slag, Fly Ash, and Geothermal Silica with Alkali Activation. *Buildings*. — 2023. — (№13). — Pp.1854–1861.
- Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A., Nonat A., Scherer G.W., Schweitzer J.S., Scrivener K.L., Thomas J.J. (2011). Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. — 2011. — №41(12). — Pp. 1208–1223.
- Marco V., Matteo S., Mehdi Ch., Seyed H. (2022). Reducing the emission of climate-altering substances in cementitious materials: A comparison between alkali-activated materials and Portland cement-based composites incorporating recycled tire rubber. *Journal of Cleaner Production*. — 2022. — № 33. — Pp. 20–26.
- Matindel E., Simatel G.S., Ndlovu I.S. (2018). Mining and metallurgical wastes: a review of recycling and re-use practices. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. — 2018. — №118(8). — Pp. 215–222.
- Mica N.G., Rios S., Viana da Fonseca A. (2023). The Use of Steel Slags in Transport Infrastructures: A Critical Review. *Geotechnical Testing Journal*. — 2023. — №47. — Pp. 1–15.
- Mugahed A., Murali G., Fediuk R. (2021). Slag uses in making an ecofriendly and sustainable concrete: A review. *Construction and Building Materials*. — 2021. — № 272(22). — Pp. 121–125.
- Richardson I.G., Black L., Skibsted J., Kirkpatrick R.J. (2010). Characterisation of cement hydrate phases by TEM, NMR and Raman Spectroscopy. «Characterisation of cement hydrate phases by TEM, NMR and Raman Spectroscopy». *Advances in Cement Research*. — 2010. — №4. — Pp. 233–248.
- Rybak J., Cheynesh K., Tyulyaeva Y., Khayrutdinov M. (2021). Creation of Backfill Materials Based on Industrial Waste. *Minerals*. — 2021. — № 11. — Pp. 739–745.
- Sathya K., Nagarajan K. (2022). A comprehensive review on comparison among effluent treatment methods and modern methods of treatment of industrial wastewater effluent from different sources. *Applied Water Science*. — 2022. — №12(4). — Pp.1–27.
- Sato T., Beaudoin J.J. (2011). *Advances in Cement Research*. Effect of nano-CaCO<sub>3</sub> on hydration of cement containing supplementary cementitious materials. — 2011. — № 23(1). — Pp. 33–43.
- Soliman N.K., Moustafa A.F.(2020). Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges. — *Journal of Materials Research and Technology*. — 2020. — № 9(5). — Pp. 10235–10253.



NEWS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
ISSN 2224–5286  
Volume 2. Number 459 (2024), 177–190  
<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.231>

UDC 54.064, 599.745.31

© **A.I. Tasmagambetova**<sup>1,2</sup>, **A.D. Tovassarov**<sup>1,2</sup>, **N.B. Akynbayev**<sup>1,2</sup>, 2024

<sup>1</sup>Foundation Caspian seal research and rehabilitation center, Aktau, Kazakhstan;

<sup>2</sup>Central Asian Institute for Ecological Research, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: [perizat.baimyrza@asianecology.kz](mailto:perizat.baimyrza@asianecology.kz)

## RESEARCH ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF SEAL OIL

**A.I. Tasmagambetova** — Founder of the Central Asian Institute for Ecological Research LLP, ecologist, Almaty, Kazakhstan

E-mail: [aselle@asianecology.kz](mailto:aselle@asianecology.kz), <https://orcid.org/0000-0002-1037-0924>;

**A.D. Tovassarov** — Director General of the Central Asian Institute for Ecological Research LLP, Candidate of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan

E-mail: [adil@asianecology.kz](mailto:adil@asianecology.kz), <https://orcid.org/0000-0003-0760-6673>;

**N.B. Akynbayev** — Technical Director of the Central Asian Institute for Ecological Research LLP, Almaty, Kazakhstan

E-mail: [nurlan@asianecology.kz](mailto:nurlan@asianecology.kz), <https://orcid.org/0000-0001-7178-1930>.

**Abstract.** The study presents the fundamental technique involved in obtaining seal oil. An in-depth investigation into the chemical composition of artisanal seal oil and pharmaceutical fish oil has been conducted. The research involved a robust method of extracting subcutaneous fat from seals to obtain seal oil. Organic compounds were analyzed using a gas chromatograph, while heavy metal content was assessed using an inductively coupled plasma emission spectrometer (ICP-OES) and a mercury analyzer. Lipids were separated using the Bligh-Dyer method with a binary solvent of chloroform and ethanol in a 2:1 ratio to determine markers for oxidative deterioration, fractional composition, and fatty acids. The content of polyunsaturated fatty acids in seal oil varied with the type of seal, gender, fishing season, and extraction regime. A comparative analysis revealed that the lack of heating temperature control during the handcraft extraction of oil results in the loss of beneficial characteristics of numerous compounds. It was also found that uncontrolled processes result in increased concentrations of heavy metals such as cadmium, lead, arsenic, and others.

**Keywords:** Caspian seal, seal oil, fish oil, handicraft industry, chemical analysis, polyunsaturated fatty acids, heavy metals

© **Ә.И. Тасмағамбетова**<sup>1,2</sup>, **А.Д. Товасаров**<sup>1,2</sup>, **Н.Б. Ақынбаев**<sup>1,2</sup>, 2024

<sup>1</sup>Каспий итбалықтарын зерттеу және оналту орталығы, Ақтау, Қазақстан;

<sup>2</sup>Орталық Азия экологиялық зерттеулер институты, Алматы, Қазақстан.

E-mail: perizat.baimyrza@asianecology.kz

## ИТБАЛЫҚ МАЙЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

**Тасмағамбетова А. И.** — эколог, «Орталық Азия экологиялық зерттеулер институты» ЖШС, Алматы, Қазақстан

E-mail: aselle@asianecology.kz, <https://orcid.org/0000-0002-1037-0924>;

**Товасаров А. Д.** — химия ғылымдарының кандидаты, «Орталық Азия экологиялық зерттеулер институты» ЖШС Бас директоры, Алматы, Қазақстан

E-mail: adil@asianecology.kz, <https://orcid.org/0000-0003-0760-6673>;

**Ақынбаев Н.Б.** — «Орталық Азия экологиялық зерттеулер институты» ЖШС техникалық директоры, Алматы, Қазақстан

E-mail: nurlan@asianecology.kz, <https://orcid.org/0000-0001-7178-1930>.

**Аннотация.** Зерттеу барысында тығыздағыш майын алудың негізгі әдістемесі ұсынылған. Қолдан жасалған итбалық майы мен фармацевтикалық балық майының химиялық құрамына терең зерттеу жүргізілді. Зерттеуге итбалық майын алу үшін итбалықтардың тері астындағы майды алудың сенімді әдісі қолданылды. Органикалық қосылыстар газ хроматографының көмегімен талданды, ал ауыр металдардың құрамы индуктивті байланысқан плазмалық оптикалық эмиссия спектрометрі мен сынап анализаторының көмегімен бағаланды. Липидтер тотығу деградациясының, фракциялық құрамының және май қышқылдарының маркерлерін анықтау үшін хлороформ мен этанолдың екілік еріткішімен 2:1 қатынасында Bligh-Dyer әдісімен бөлінді. Итбалық майындағы полиқанықпаған май қышқылдарының мөлшері итбалық түріне, жынысына, балық аулау маусымына және экстракция режиміне байланысты өзгерді. Салыстырмалы талдау көрсеткендей, майды қолмен алу кезінде қыздыру температурасын бақылаудың болмауы көптеген қосылыстардың пайдалы қасиеттерін жоғалтуға әкеледі. Сондай-ақ, бақыланбайтын процестер кадмий, қорғасын, күшән және басқалары сияқты ауыр металдардың концентрациясының жоғарылауына әкелетіні анықталды.

**Түйін сөздер:** Каспий итбалығы, итбалық майы, балық майы, қолөнер өнеркәсібі, химиялық талдау, полиқанықпаған май қышқылдары, ауыр металдар

© А.И. Тасмагамбетова<sup>1,2</sup>, А.Д. Товасаров<sup>1,2</sup>, Н.Б. Акынбаев<sup>1,2</sup>, 2024

<sup>1</sup>Фонд исследования и реабилитации каспийского тюленя, Актау, Казахстан;

<sup>2</sup>Центрально-Азиатский институт экологических исследований, Алматы, Казахстан.

E-mail: perizat.baimyrza@asianecology.kz

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЖИРА ТЮЛЕНЯ

**Тасмагамбетова А.И.** — эколог, ТОО «Центрально-Азиатский институт экологических исследований», Алматы, Казахстан

E-mail: aselle@asianecology.kz, <https://orcid.org/0000-0002-1037-0924>;

**Товасаров А.Д.** — кандидат химических наук, генеральный директор ТОО «Центрально-Азиатский институт экологических исследований», Алматы, Казахстан

E-mail: adil@asianecology.kz, <https://orcid.org/0000-0003-0760-6673>;

**Акынбаев Н.Б.** — технический директор ТОО «Центрально-Азиатский институт экологических исследований», Алматы, Казахстан

E-mail: nurlan@asianecology.kz, <https://orcid.org/0000-0001-7178-1930>.

**Аннотация.** Исследование представляет основную методику получения тюленьего жира. Было проведено глубокое изучение химического состава ручного тюленьего жира и фармацевтического рыбьего жира. В рамках исследования использовался надежный метод извлечения подкожного жира тюленей для получения тюленьего жира. Органические соединения анализировались с использованием газового хроматографа, а содержание тяжелых металлов определялось с помощью индуктивно связанного плазменного оптико-эмиссионного спектрометра (ИСП-ОЭС) и анализатора ртути. Липиды были разделены методом Блай-Дайера с использованием бинарного растворителя хлороформа и этанола в соотношении 2:1 для определения маркеров окислительного распада, фракционного состава и жирных кислот. Содержание полиненасыщенных жирных кислот в тюленьем жире варьировалось в зависимости от типа тюлени, пола, сезона ловли и режима извлечения. Сравнительный анализ показал, что отсутствие контроля температуры нагрева во время ручного извлечения масла приводит к потере полезных характеристик множества соединений. Также было установлено, что неуправляемые процессы приводят к увеличению концентрации тяжелых металлов, таких как кадмий, свинец, мышьяк и другие.

**Ключевые слова:** каспийский тюлень, жир тюленя, рыбий жир, кустарная промышленность, химический анализ, полиненасыщенные жирные кислоты, тяжелые металлы

### Introduction

In recent years, the problem of by-catch in the global illicit fishing industry has been more acute than ever before. In Kazakhstan, special attention is being paid to a drainless water body, such as the Caspian Sea. Today, sturgeon poaching and by-catch of seals, as well as deliberate poaching of seals, are among the most significant threats to the Caspian seal population. Traditionally marine mammals

are considered to be sources for fur, industrial oil, feed meal, and biologically active food additives. Today, on the black market in the cities, such as Atyrau and Aktau, handicraft seal oil is sold all year, presumably from Caspian seal lard in 0.5 liters, 0.25 liters, and 5-liter plastic containers. Typically, there are no specifics regarding the production time or the methods of obtaining the product. There are no labels or manufacturer's addresses to be found. The lack of such critical information raises concerns about the authenticity of sea oil. Furthermore, the use of artisanal products could be hazardous to one's health, as the majority of the oils are obtained at home through melting, pressing, or extraction without regard for sanitary regulations.

Research in the field of the physicochemical composition of fat-containing raw materials of marine mammals and their production technology has been extensively conducted scientific community (Shahidi and et al., 2002; Privezentsev, 2008; Khlebnyy, 2019; Boeva, 2017; Grahl-Nielsen, 2005; Bonilla-Méndez, 2018; Dannenberger, 2020; Watanabe, 2020). Numerous studies have found that the oils of marine animals (fish, marine mammals, and invertebrates) are high in polyunsaturated fatty acids and antioxidants.

In this article, we present a robust method of extracting the subcutaneous fat of a seal. The chemical composition of a handicraft Caspian seal's oil has been thoroughly investigated. We have also considered pharmaceutical fish oils as a comparison.

*Seal Oil Extraction Technique.* Seal oil could be extracted in several ways, such as evaporation, cold pressing, and using organic solvents (Beaudoin, 1999; Mukatova, 2008). Before receiving the product, the oil obtaining material was subjected to special processing (washing, cleaning, grinding, crushing, drying, separation, filtration, etc.). As a raw material, subcutaneous fat obtained from a seal carcass was utilized. The fat was then subjected to separation to remove impurities, water, and protein substances in fat separators. Before separation, the fat was heated to a temperature of 85 °C. The heated fat was mixed with hot freshwater with a temperature of up to 90 °C in the separator. For enhanced cleaning, a 2–3-fold separation could be used. After separation, the fat was cooled to 0 °C and a part of triglycerides was crystallized, which was then separated during filtration. The fat was filtered to produce a homogeneous liquid product, with the solid portion being used for technical purposes.

The oil was then placed in a container with a stirrer and heated to a temperature of 30–40 °C. After continuous stirring, it was irrigated through a spray device with a solution of a mixture of sodium bicarbonate and sodium chloride with a concentration of 2% in a ratio of 1:1, heated to 50–60 °C, respectively, in an amount of 5–10 % by weight of oil (depending on the content of free fatty acids in oil) for 20–45 minutes, gently stirred, after which the mixer was turned off. The mixture was precipitated for 1–2 hours and stirred occasionally. The lower layer was drained after the oil was precipitated, and the oil was washed 2–3 times with

a hot saline solution of up to 2 % concentration at a temperature of 50–60 °C, and then at least three times with fresh hot water at a temperature of 70 °C until the traces of sodium bicarbonate salts disappeared. The oil was precipitated for 20–25 minutes after each washing. The washed oil was heated to 80 °C and then filtered through a fat separator.

In addition, the oil was brightened with bleaching clay. It was combined with clay in a 1:0.1–1:0.5 ratio, thoroughly mixed, then precipitated for 1 hour before centrifugation. The oil was then poured into a clean container. Subsequently, in a ratio of 1:0.2–1:0.5, deodorization with activated carbon is carried out. The oil is mixed, then precipitated before being centrifuged. The oil was placed into a clean container. Alternatively, the process of molecular distillation was utilized for deodorization and purification from organochlorine pesticides, which required the oil to flow over the evaporation surface in a thin layer while being vigorously stirred and heated under vacuum. Molecular distillation was carried out in “trituration film” devices, in which specific trituration devices ensured a high efficiency of mixing the oil on the evaporator. The oil had to be transparent, with an acceptable moisture level of up to 0.3 %. Clean bins were used to collect clear oil, which was then shipped to be encapsulated and packaged in containers. Figure 1 shows a diagram of the technique for extracting seal oil.

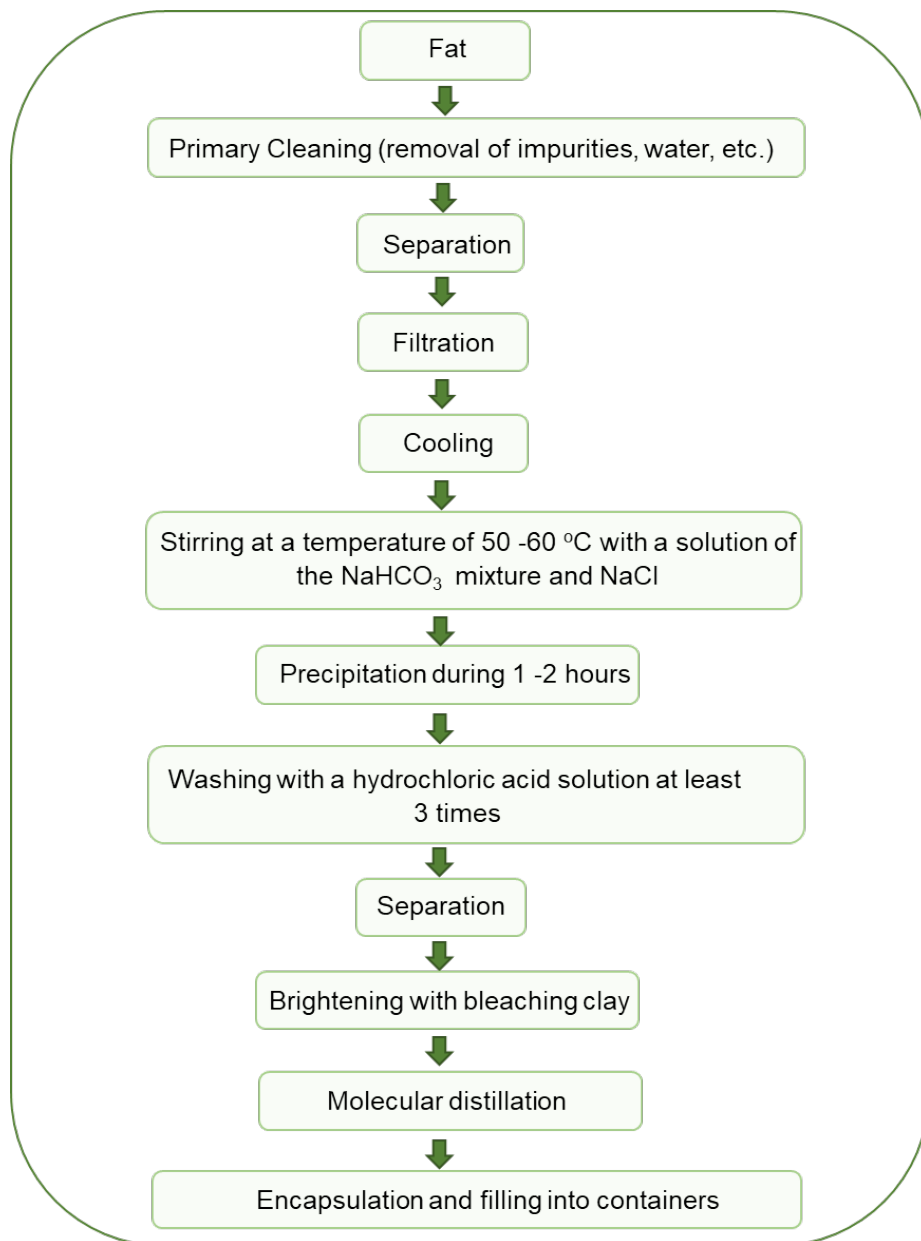


Figure 1. Diagram of the procedure for extracting seal oil

### Materials and methods

Figure 2 shows the three types of oils utilized in the study: fish oil (pharmacy), seal oil-1 (melted), and seal oil-2 (melted). Seal oil was obtained by the artisanal method and purchased in the market of Aktau city.



Figure 2. a) Fish oil in capsules. b) Artisanal seal oil-1 and c) Artisanal seal oil-2

For the analysis a gas chromatograph (7890B, Agilent) with a 5977A MSD, an HP-5MS column was used. The following parameters were utilized: GC, evaporator temperature of 230 °C, split mode - *Splitless*, column flow of 1.2 ml/min, initial oven temperature of 50 °C, a heating rate of 10 °C/min, final oven temperature of 240 the °C, retention time of 3 min.

The content of metals such as Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Sn, V, Zn in oil was determined on an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (8300, Optima). Mercury was determined on a mercury analyzer (MAS-50). GOST 26929 “Mineralization for the determination of the content of toxic elements” was followed when preparing samples for toxic element testing. GOST 30178 “Method for determination of toxic element” was used to determine the concentration of toxic elements, such as lead and cadmium. Arsenic was analyzed according to GOST 26930 on an atomic absorption spectrophotometer (240Z, Agilent). Meanwhile, GOST 7636 was used to create indicators of hydrolytic and oxidative deterioration of lipids from fish and seal fat lipid samples. GOST 26593 was used to recalculate peroxide levels per mmol of active oxygen/kg.

The lipids were separated using the Bligh-Dyer method using a binary solvent chloroform ethanol in a 2:1 ratio to determine oxidative deterioration, fractional, and fatty acid composition markers. The fatty acid composition of lipids was determined on an Agilent chromatograph on a capillary column with an inner diameter of 0.25 mm, a length of 25 m, and a deposited FFAP phase with preliminary lipid methylation.

### Results and discussions

Blubber of seals comprises (%): 75,0–98,0 oil, 3,0–9,0 moisture, protein 1,5–3,0. The chemical composition of the blubber varies depending on the gender, age, condition of the seal flesh, and the hunting season [4]. The majority of the fat in a seal is concentrated in the cover fat, which varies in thickness depending on the fatness of the seal. Following the birth of offspring, there is intensive use of reserve fats, the animal is depleted and the layer of cover fat can be as thin as 3.0 cm in the spring. In autumn, the thickness of cover fat increases to 8.0 cm; the animal’s fatness is highest in November.

The oil from high-quality seal blubber is translucent and has a light-yellow color, a nice taste, and a very weak particular odor that abruptly develops as fat oxidation progresses (Kizevetter, 1976; Petrova, 2009). The study provides physicochemical indications of fat, fractional composition of lipids in seal cover fat, and percent of total fractions. Tables 1–4 show the results of the analysis of seal and fish oil by gas chromatography with mass selective detection (GC MSD). Table 1 lists the chemical components discovered in all samples. Table 2 lists the results for fish oil and seal oil-1, and Table 3 lists the results for fish oil and seal oil-2. Meanwhile, the results of seal oil-1 and seal oil-2 samples are shown in Table 4. It should be noted the highest concentration of organic compounds was found in fish oil (see Table 5).

Table 1. Chemical composition analysis of all samples (fish oil, seal oil-1 and seal oil-2).

№	The title of the substance, (formula)	Formula	Percentage of the total mass (%)		
			Fish oil (pharmacy)	Seal oil-1	Seal oil-2
1	2-Decenal, (E)-	$C_{10}H_{18}O$	0,08	0,86	1,71
2	2,4-Decadienal, (E,E)-	$C_{10}H_{16}O$	1,08	30,74	33,40
3	Adrenalone	$C_9H_{11}NO_3$	0,13	0,30	1,31
4	Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	1,02	1,94	4,59
5	1,8(2H,5H)-Naphthalenedione, hexahydro-8a-methyl-, cis-	$C_{11}H_{16}O_2$	0,28	0,37	2,18
6	dl-Phenylephrine	$C_9H_{13}NO_2$	0,02	0,30	0,28
7	2H-Azepin-2-one, hexahydro-1-methyl-	$C_7H_{13}NO$	0,08	0,27	0,79
8	Methyl 4,7,10,13-hexadecatetraenoate	$C_{17}H_{26}O_2$	0,07	0,31	0,91
9	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	4,13	1,14	6,31
10	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	$C_{20}H_{40}O$	0,48	0,63	3,99

Table 2. Chemical composition analysis of oil fish oil and seal oil-1

№	The title of the substance, (formula)	Formula	Percentage of the total mass (%)		
			Fish oil (pharmacy)	Seal oil-1	Seal oil-2
1	Butylated Hydroxytoluene	$C_{15}H_{24}O$	26,97	16,13	0
2	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	$C_{19}H_{40}$	6,58	31,02	0
3	Methyl 6,9,12,15,18-heneicosapentaenoate	$C_{22}H_{34}O_2$	0,41	1,24	0
4	Kaur-16-ene	$C_{20}H_{32}$	0,64	5,04	0



Table 3. Chemical composition analysis of oil fish oil and seal oil-2

№	The title of the substance, (formula)	Formula	Percentage of the total mass (%)		
			Fish oil (pharmacy)	Seal oil-1	Seal oil-2
1	7-Methylene-9-oxabicyclo[6.1.0]non-2-ene	$C_9H_{12}O$	0,35	0	4,55
2	Methyl 10,12-octadecadiynoate	$C_{19}H_{30}O_2$	0,03	0	0,76
3	1,8(2H,5H)-Naphthalenedione, hexahydro-8a-methyl-, cis-	$C_{11}H_{16}O_2$	0,10	0	1,45
4	Methyl 6,9,12,15-hexadecatetraenoate	$C_{17}H_{26}O_2$	0,02	0	0,75
5	3-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	0,45	0	3,49
6	Octadecanoic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	0,09	0	0,91
7	Hexadecanal	$C_{16}H_{32}O$	0,18	0	2,03
8	Imidazole, 2-amino-5-[(2-carboxy)vinyl]	$C_6H_7N_3O_2$	0,04	0	0,63

Table 4. Chemical composition analysis of seal oil-1 and seal oil-2

№	The title of the substance, (formula)	Formula	Percentage of the total mass (%)		
			Fish oil (pharmacy)	Seal oil-1	Seal oil-2
1	2-Pentadecyn-1-ol	$C_{15}H_{28}O$	0	0,48	2,32
2	2H-Azepin-2-one, hexahydro-1-methyl-	$C_7H_{13}NO$	0	0,42	1,40
3	Octadecane, 6-methyl-	$C_{19}H_{40}$	0	0,27	0,48
4	N-dl-Alanylglycine	$C_5H_{10}N_2O_3$	0	0,20	0,41

Table 5. Chemical composition analysis of fish oil and seal oil-2

№	The title of the substance, (formula)	Formula	Percentage of the total mass (%)		
			Fish oil (pharmacy)	Seal oil-1	Seal oil-2
1	1-(5-Bicyclo[2.2.1]heptyl)ethylamine	$C_9H_{17}N$	0	0	0,31
2	2-(Prop-2-enoyloxy)pentadecane	$C_{18}H_{34}O_2$	0	0	1,01
3	1,2,3-Propanetriol, diacetate	$C_7H_{12}O_5$	0,36	0	0
4	Z,Z-2,5-Pentadecadien-1-ol	$C_{15}H_{28}O$	0	0	2,25
5	Falcarinol	$C_{17}H_{24}O$	0,08	0	0
6	Methylparaben	$C_8H_8O_3$	36,15	0	0

№	The title of the substance, (formula)	Formula	Percentage of the total mass (%)		
			Fish oil (pharmacy)	Seal oil-1	Seal oil-2
7	Dimethoxyamphetamine, 2,5-	$C_{11}H_{17}NO_2$	0,08	0	0
8	Phenol, 3-methyl-5-(1-methylethyl)- methylcarbamate	$C_{12}H_{17}NO_2$	0,00	0,40	0
9	3-tert-Butyl-4-hydroxyanisole	$C_{11}H_{16}O_2$	0,67	0	0
10	dl-Phenylephrine	$C_9H_{13}NO_2$	0	0	0,29
11	1,4-Benzenediol, 2-(1,1-dimethylethyl)-	$C_{10}H_{14}O_2$	0,23	0	0
12	Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	0,12	0	0
13	E,Z-2,13-Octadecadien-1-ol	$C_{18}H_{34}O$	0,39	0	0
14	E,E-1,9,17-Docosatriene	$C_{22}H_{40}$	0,00	0	0,35
15	8-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	0,32	0	0
16	E-14-Hexadecenal	$C_{16}H_{30}O$	1,46	0	0
17	Eicosane, 10-methyl-	$C_{21}H_{44}$	0,19	0	0
18	Tetradecanoic acid, ethyl ester	$C_{16}H_{32}O_2$	0,25	0	0
19	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	$C_{18}H_{36}O$	0,00	1,01	0
20	E,E-1,9,17-Docosatriene	$C_{22}H_{40}$	0,12	0	0
21	9-Nonadecene	$C_{19}H_{38}$	0,29	0	0
22	n-Propyl tetradecanoate	$C_{17}H_{34}O_2$	0,32	0	0
23	Androstane-11,17-dione, 3-[(trimethylsilyloxy)-, 17-[O-(phenylmethyl)oxime], (3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ )-	$C_{29}H_{43}NO_3Si$	0,00	0,43	0
24	Hexadecanoic acid, methyl ester	$C_{17}H_{34}O_2$	0,10	0	0
25	9-Hexadecenoic acid	$C_{16}H_{30}O_2$	0	0	16,13
26	n-Hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	1,21	0	0
27	Ethyl 9-hexadecenoate	$C_{18}H_{34}O_2$	0,27	0	0
28	1,3,6,10-Cyclotetradecatetraene, 3,7,11-trimethyl-14-(1-methylethyl)-, [S-(E,Z,E,E)]-	$C_{20}H_{32}$	0,30	0	0
29	Hexadecanoic acid, ethyl ester, (C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> )	$C_{18}H_{36}O_2$	0,40	0	0
30	Z-(13,14-Epoxy)tetradec-11-en-1-ol acetate	$C_{16}H_{28}O_3$	0,13	0	0
31	i-Propyl hexadecanoate, (C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> )	$C_{19}H_{38}O_2$	1,18	0	0
32	9,10-Secocholesta-5,7,10(19)-triene-3,24,25-triol, (3 $\beta$ ,5Z,7E)-	$C_{27}H_{44}O_3$	0,08	0	0

№	The title of the substance, (formula)	Formula	Percentage of the total mass (%)		
			Fish oil (pharmacy)	Seal oil-1	Seal oil-2
33	9,12,15-Octadecatrienoic acid, 2-[(trimethylsilyl)oxy]-1-[[trimethylsilyl)oxy]methyl]ethyl ester, (Z,Z,Z)-	$C_{27}H_{52}O_4Si_2$	0,09	0	0
34	n-Propyl hexadecanoate	$C_{19}H_{38}O_2$	0,38	0	0
35	Vitamin A palmitate	$C_{36}H_{60}O_2$	0,20	0	0
36	Oleic Acid	$C_{18}H_{34}O_2$	5,33	0	0
37	Ethyl Oleate	$C_{20}H_{38}O_2$	0,48	0	0
38	1-Monolinoleoylglycerol trimethylsilyl ether	$C_{27}H_{54}O_4Si_2$	0	0,55	0
39	i-Propyl 9-octadecenoate	$C_{21}H_{40}O_2$	0,36	0	0
40	Androstane-11,17-dione, 3-[[trimethylsilyl)oxy]-, 17-[O-(phenylmethyl)oxime], (3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ )-	$C_{29}H_{43}NO_3Si$	0	0,96	0
41	Ergosta-5,22-dien-3-ol, acetate, (3 $\beta$ ,22E)-	$C_{30}H_{48}O_2$	0,09	0	0
42	9,12,15-Octadecatrienoic acid, 2-[(trimethylsilyl)oxy]-1-[[trimethylsilyl)oxy]methyl]ethyl ester, (Z,Z,Z)-	$C_{27}H_{52}O_4Si_2$	0,14	0	0

By looking at the data in Table 1, we can see that although composition and quantitative chemical content of oils are different, 2-decenal, (E)-(C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O), 2,4-decadienal, (E, E)-(C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O), adrenalone (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>), pentadecane (C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>), 1,8 (2H, 5H)-naphthalenedione, hexahydro-8 $\alpha$ -methyl-, cis- (C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>), dl-phenylephrine (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>), 2h-azepin-2-one, hexahydro-1-methyl- (C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO), methyl 4,7,10,13-hexadecatetraenoate (C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>), heptadecane (C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>), 3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol (C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O) were found in all samples.

7-methylene-9-oxabicyclo [6.1.0] non-2-ene (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O), methyl 10,12-octadecadiynoate (C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>), 1,8 (2H, 5H) n, hexahydro-8 $\alpha$ -methyl-, cis- (C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>), methyl 6,9,12,15-hexadecatetraenoate (C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>), 3-heptadecene, (Z)-(C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>), octadecanoic acid (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>), hexadecanal (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O), imidazole, 2-amino-5-[(2-carboxy) vinyl] - (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) present in large quantities in fish oil and seal oil-2 (Table 3).

The results of analyzes of samples of fish and seal oil-2 show with except methyl 10,12-octadecadiynoate (C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>), the concentration of other substances in fish oil is 2 or more times higher than in seal oil 2, 7-methylene-9-oxabicyclo [6.1.0] non-2-ene (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O), 1,8 (2H, 5H) -naphthalenedione, hexahydro-8 $\alpha$ -methyl-, cis-(C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>), methyl 6,9,12,15-hexadecatetraenoate (C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>), 3-Heptade-

cene, (Z)-(C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>), octadecanoic acid (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>), hexadecanal (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O), imidazole, 2-amino-5-[(2-carboxy) vinyl] - (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>). The above substances were not found in the seal oil-1.

The following substances were not found in fish oil table 4: 2-pentadecyn-1-ol (C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O), 2H-azepin-2-one, hexahydro-1-methyl-(C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO), octadecane, 6-methyl-(C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>), n-dl-alanylglycine (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

According to Table 5 the following substances were found only in fish oil: 1,2,3-propanetriol, diacetate (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>), falcariol (C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O), methylparaben (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>), dimethoxyamphetamine, 2,5- (C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>), 3-tert-butyl-4-hydroxy-anisole (C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>), 1,4-benzenediol, 2-(1,1-dimethylethyl)-(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>), nonadecane (C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>), E, Z-2,13-octadecadien-1-ol (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O), 8-heptadecene (C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>), e-14-hexadecenal (C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O), eicosane, 10-methyl- (C<sub>21</sub>H<sub>44</sub>), tetradecanoic acid, ethyl ester (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>), E, E-1,9,17-docasatriene (C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>), 9-nonadecene (C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>), n-propyl tetradecanoate (C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>), hexadecanoic acid, methyl ester (C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>), n-hexadecanoic acid (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>), ethyl 9-hexadecenoate (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>), 1,3,6,10-cyclo-tetradecatetraene, 3,7,11-trimethyl-14-(1-methylethyl)-, [S- (E, Z, E, E)]-(C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>), hexadecanoic acid, ethyl ester (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>), Z-(13,14-epoxy) tetradec-11-en-1-ol acetate (C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>), i-propyl hexadecanoate (C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>), 9,10-secocholesta-5,7,10 (19)-triene-3,24,25-triol, (3β, 5Z, 7E)-(C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>), 9,12,15-octadecatrienoic acid, 2-[(trimethylsilyl) oxy]-1-[[trime thylsilyl) oxy] methyl] ethyl ester, (Z, Z, Z)-(C<sub>27</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>), n-propyl hexadecanoate (C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>), vitamin A palmitate (C<sub>36</sub>H<sub>60</sub>O<sub>2</sub>), oleic acid (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>), ethyl Oleate (C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>), i-propyl 9-octadecenoate (C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>), ergosta-5,22-dien-3-ol, acetate, (3β, 22E)-(C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>), 9,12,15-octadecatrienoic acid, 2-[(trimethylsilyl) oxy]-1-[[trime thylsilyl) oxy] methyl] ethyl ester, (Z, Z, Z)-(C<sub>27</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>). In the samples of seal oils those substances were absent.

The following substances were found in the seal oil-1: phenol, 3-methyl-5-(1-methylethyl)-methylcarbamate (C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>), 2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O), 1-monolinoleoylglycerol trimethylsilyl ether (C<sub>27</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>), and rostane-11,17-dione, 3- [(trimethylsilyl) oxy]-, 17-[O-(phenylmethyl) oxime], (3α, 5α)-(C<sub>29</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>3</sub>Si). Those substances were absent in fish oil and seal oil-2.

The following substances were found only in a sample of seal oil-2: 1-(5-bicyclo [2.2.1] heptyl) ethylamine (C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N), 2-(prop-2-enoyloxy) pentadecane (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>), Z, Z-2,5- pentadecadien-1-ol (C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O), dl-phenylephrine (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>), E, E-1,9,17-docasatriene (C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>), 9-hexadecenoic acid (C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>).

The indicators of hydrolytic and oxidative reactions are presented in Table 6. As we see, the lipids of all samples meet the requirements for edible fats from mammals, however, the acid number of samples of seal oil-1 and seal oil-2 is at the MPC level.

Table 6. Indicators of hydrolytic oxidative and long-term lipid spoilage of fish and seal oil samples

Name of the indicator	MPC, no more	Actual Lipid from Cover Fat		
		Fish oil	Seal oil-1	Seal oil-2
Peroxide number, mmol of active oxygen/kg	10	1,3	8,5	9,2
Acid number, mg KOH / g	4	0,8	3,9	4,0

The analysis of the obtained data indicates that in the fish oil sample the peroxide and acid numbers do not exceed the MPC, however, the acid number in the samples of seal oil-1 is 3.9, and in the sample of seal oil-2 is at the MPC level. The results of analyzes for the content of metals are shown in Table 7. It should be noted that the content of metals in the oil samples did not exceed the MPC level.

Table 7. Content of the metals in the oil, mg/kg

Elements	MPC	Fish oil	Seal oil-1	Seal oil-2
Cd	0,2	Not detected	0,10	0,11
Pb	1,0	0,0726	0,15	0,30
Hg	0,3	Not detected	Not detected	Not detected
As	1,0	Not detected	0,50	0,47
Ba		Not detected	Not detected	Not detected
Ca		0,084	0,054	0,077
Co		0,0096	Not detected	Not detected
Cr	0,5	Not detected	Not detected	Not detected
Cu	10	0,029	0,0037	0,0077
Fe	5	0,0033	Not detected	0,00080
Mg		0,0277	0,0631	0,00840
Mn		0,00178	Not detected	Not detected
Mo		Not detected	Not detected	Not detected
Ni		0,193	0,00396	Not detected
Sn		Not detected	Not detected	Not detected
V		Not detected	Not detected	Not detected
Zn	40	0,00131	Not detected	Not detected

When extracting seal oil by handicraft, some factors are not taken into account, such as the initial preparation of the material, such as washing, drying, grinding, and so on. Even if some of the foregoing steps are carried out, the question remains as to under what circumstances all of this occurs? During the extraction by handicraft, the heating temperature is often not controlled, resulting in the loss of many compounds' beneficial characteristics during the process. An uncontrolled process also leads to increased concentrations of heavy metals such as cadmium, lead, and arsenic.

## Conclusion

As can be seen from the results of laboratory studies, handicraft seal oil does not have all the medicinal properties. Therefore, its use for medicinal purposes is not recommended.

## REFERENCES

- Adrien Beaudoin, Geneviève Martin. (1999). Patent EP1123368A1 – Method of extracting lipids from marine and aquatic animal tissues, — 1999. — <https://patents.google.com/patent/EP1123368A1/en>
- Boeva N.P., Petrova M.S., Baskakov Yu.A. (2017). Quality indicators and biological value of marine mammals' oils. – Technology of water resources processing: Proceedings of the All-Russian Research Institute of Fisheries and Oceanography. — Moscow, 2017. — Vol. 168. — Pp. 198–208. — [http://www.vniro.ru/files/trydi\\_vniro/archive/tv\\_2017\\_t\\_168\\_article\\_17.pdf](http://www.vniro.ru/files/trydi_vniro/archive/tv_2017_t_168_article_17.pdf) (in Russ.).
- Bonilla-Méndez J.R., Hoyos-Concha J.L. (2018). Methods of extraction, refining and concentration of fish oil as a source of omega-3 fatty acids. — *Corpoica Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, 2018. — Vol. 19. — No. 3. — Pp. 645–668. — [https://doi.org/10.21930/rcta.vol19\\_num2\\_art:684](https://doi.org/10.21930/rcta.vol19_num2_art:684)
- Dannenberger D., Möller R., Westphal L., Moritz T., Dähne M., Grunow B. (2020). Fatty Acid Composition in Blubber, Liver, and Muscle of Marine Mammals in the Southern Baltic Sea. — *Animals*, 2020 — Vol. 10. — No. 9. — P. 1509. — <https://doi.org/10.3390/ani10091509>
- Grahl-Nielsen O., Halvorsen A., Bodoev N., Averina L., Radnaeva L., Pronin N., Kakela R., Petrov E. (2005). Fatty acid composition of blubber of the Baikal seal *Phoca sibirica* and its marine relative, the ringed seal *P. hispida*. — *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 2005. — Vol. 305. — Pp. 261–274. [ *Google Scholar* ] [ *CrossRef* ].
- Khlebnyy E.S., Kershengolts B.M., Berezkina M.M. (2019). The fatty acid composition of subcutaneous ringed seal fat (*Phoca hispida*) and the prospects for its use. — *Arctic and Subarctic Natural Resources*, 2019. — Vol. 24. — No. 1. — Pp. 103–108. — <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2019-24-1-103-108>
- Kizevetter I.V., Makarova T.I., Zaitsev V.P., Minder L.P., Podsevalov V.N., Lagunov L.L. (1976). Technology of processing water raw materials — M.: Food industry, 1976. — P. 696. (in Russ.).
- M.S. Petrova. (2009). Justification and development of the technology of biologically active food additives “Lecithin in seal fat”. – Dissertation of Cand. Sci. — Moscow, 2009. — P. 183. — <https://www.dissercat.com/content/obosnovanie-i-razrabotka-tekhnologii-biologicheskii-aktivnoi-dobavki-k-pishche-letsitin-v-tyu> (in Russ.).
- Mukatova M.D., Privezentsev A.V. (2008). Patent RU2333940C2 — Method of producing blubber oil of Caspian seal, 2008. — <https://patents.google.com/patent/RU2333940C2/en>
- Privezentsev A.V. (2008). Development of integrated technology for processing the Caspian seal. — Dissertation of Cand. Sci. Astrakhan, — 2008. — p. 274. — <https://www.dissercat.com/content/razrabotka-kompleksnoi-tekhnologii-pererabotki-kaspiiskogo-tyulenyu> (in Russ.).
- Shahidi F., Senanayake J. (2002). Seal blubber oil and its long-chain polyunsaturated fatty acids: processing technologies and applications. — *Fisheries Science*. 68(sup2). — 2002. — Pp. 1418–1421. — DOI: 10.2331/fishsci.68.sup2\_1418
- Watanabe Y.Y., Baranov E.A., Miyazaki N. (2020). Ultrahigh foraging rates of Baikal seals make tiny endemic amphipods profitable in Lake Baikal. — *PNAS* on November 16, 2020. — Vol. 117. — No. 49. — Pp. 31242–31248. — [www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.2014021117](http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.2014021117)

NEWS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
ISSN 2224–5286  
Volume 2. Number 459 (2024), 191–208  
<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.232>

© **R. Shulen**<sup>1</sup>, **D. Makhayeva**<sup>1\*</sup>, **D. Kazybayeva**<sup>1</sup>, **G. Irmukhametova**<sup>1</sup>,  
**G. Mun**<sup>1,2</sup>, 2024

<sup>1</sup>al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup>The National Engineering Academy of the Republic of Kazakhstan, Almaty,  
Kazakhstan.

E-mail: [danelya.1993@gmail.com](mailto:danelya.1993@gmail.com)

## CREATING BIODEGRADABLE DOSAGE FORMS BASED ON PENTAERYTH- RITOL TETRAACRYLATE AND TETRAKIS(3-MERCAPTOPROPIONATE) PENTAERYTHRITOL

**R. Shulen** — Master of Engineering Science, junior researcher, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: [shulen\\_ruslan@mail.ru](mailto:shulen_ruslan@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-6822-3057>;

**D. Makhayeva** — PhD, senior researcher, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: [danelya.1993@gmail.com](mailto:danelya.1993@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-1250-9587>;

**D. Kazybayeva** — PhD, senior researcher, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: [diara\\_92@mail.ru](mailto:diara_92@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-6822-3057>;

**G. Irmukhametova** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: [galiya.irm@gmail.com](mailto:galiya.irm@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0002-1264-7974>;

**G. Mun** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, al-Farabi Kazakh National University, academician of NEA RK, Almaty, Kazakhstan

E-mail: [mungrig@yandex.ru](mailto:mungrig@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4984-7937>.

**Abstract.** Of particular interest to scientists is creating ways to ensure continuous delivery of necessary components for treating specific diseases. Some diseases require a consistent supply of essential elements for treatment. Often, conventional forms of medication, such as tablets or capsules, might not get adequately absorbed by the body and end up being eliminated without much effect. To address this, the use of polymer-based dosage forms that degrade in the body, releasing medicinal substances gradually, extends their impact. Employing polymer carriers offers the advantage of targeting precise areas within the body, enhancing the efficient utilisation of the drug substance. Pentaerythritol tetraacrylate and pentaerythritol tetrakis (3-mercapto propionate) (PETA-PEMP) based gels form through thiol-ene click polymerisation mechanisms. The functional groups present in these gels enable the development of materials that can degrade within diverse biological and physiological settings alongside improved mucoadhesive characteristics. These attributes promise future applications in targeted delivery systems for various medical substances. This study marks the initial creation of cross-linked polymer gels using varying compositions of PETA and PEMP. The major physicochemical properties of gels were determined

through sol-gel analysis, IR and Raman spectroscopy, and optical and scanning electron microscopy. Results revealed that gels containing an excess of PETA initially showcased a porous structure, while higher proportions of PEMP monomers led to developing a denser network structure. The degradation behaviour of these gels in different environments was also investigated. Specifically, gels placed in enzyme solutions exhibited immediate degradation, whereas degradation in hydrogen peroxide solutions underwent a swelling stage before breaking down.

**Keywords:** biodegradable polymers, drug delivery systems, gels, thiol-ene polymerisation, biodegradation

**Acknowledgements.** *The work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan, program-targeted financing out of competitive procedures for 2023–2025. Project No. (BR21882289), entitled «Development and Implementation of Technological Aspects of the Production and Industrial Application of Functional Carbon-silicon Fillers».*

© Р. Шулен<sup>1</sup>, Д. Махаева<sup>1\*</sup>, Д. Казыбаева<sup>1</sup>, Г. Ирмухаметова<sup>1</sup>, Г.А. Мун<sup>1,2</sup>,  
2024

<sup>1</sup> әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

<sup>2</sup> The National Engineering Academy of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: danelya.1993@gmail.com

## ТЕТРААКРИЛАТ ПЕНТАЭРИТРИТОЛ ЖӘНЕ ТЕТРАКИС(3-МЕРКАПТОПРОПИОНАТ) ПЕНТАЭРИТРИТОЛНЕГІЗІНДЕ БИОДЕГРАДАЦИЯЛАНАТЫН ДӘРІЛІК ФОРМАЛАРДЫ АЛУ

**Шулен Р.** — техника ғылымдарының магистрі, кіші ғылыми қызметкер, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

E-mail: shulen\_ruslan@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6822-3057>;

**Махаева Д.Н.** — PhD, аға ғылыми қызметкер, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

E-mail: danelya.1993@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1250-9587>;

**Казыбаева Д.С.** — PhD, аға ғылыми қызметкер, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

E-mail: diara\_92@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6822-3057>;

**Ирмухаметова Г.С.** — х. ғ. к., қауымдастырылған профессор, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

E-mail: galiya.irm@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1264-7974>;

**Мун Г.А.** — х. ғ. д., профессор, Қазақ ұлттық университеті.әл-Фараби, ҚР ҰИА академигі, Алматы, Қазақстан

E-mail: mungrig@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4984-7937>.

**Аннотация.** Белгілі бір ауруларды емдеуге қажетті компоненттерді үздіксіз жеткізуді қамтамасыз ету жолдарын құру зерттеушілерді ерекше қызықтырады. Кейбір аурулар емдеу үшін қажетті элементтердің тұрақты



жеткізілуін талап етеді. Көбінесе таблеткалар немесе капсулалар сияқты дәстүрлі дәрі-дәрмектер денеге дұрыс сіңбейді және көп әсер етпестен жойылады. Ағзада ыдырауы мүмкін, дәрілік заттарды шығаратын полимерлі дәрілік формаларды қолдану олардың ағзаға ұзақ әсер етуіне ықпал етеді. Полимерлі тасымалдаушыларды қолданудың артықшылығы дәрілік субстанцияны тиімді пайдалануды жеңілдететін дененің белгілі бір аймақтарына бағытталған. Пентаэритритол тетраакрилат (ПЭТА) және пентаэритритол тетраакис (3-меркаптопропионат) (ПЭМП) мономерлеріне негізделген гельдердің түзілуі тиолды-басу (тиолен-клик) полимерлеу механизмдеріне негізделген. ПЭТА-ПЭМП негізіндегі гельдерде функционалдық топтардың болуына байланысты әртүрлі биологиялық және физиологиялық ортада ыдырай алатын жақсартылған шырышты жабысқақ қасиеттері бар материалдарды алуға болады. Бұл қасиеттер кейінірек медицинада кеңінен қолданылатын әртүрлі заттардың мақсатты жеткізу жүйелерінде қолданылуы мүмкін. Бұл зерттеуде әртүрлі ПЭТА-ПЭМП негізіндегі композицияларды қолдану арқылы айқаспалы полимерлі гельдер дайындалды. Гельдердің негізгі физика-химиялық қасиеттері золь-гельді талдау, ИҚ және РАМАН спектроскопиясы, сонымен қатар оптикалық және сканерлеуші электронды микроскопия арқылы анықталды. Нәтижелер құрамында артық ПЭТА бар гельдердің кеуекті құрылымы бар екенін көрсетті, ал ПЭМП құрамының жоғарылауы тығыз торлы құрылымның дамуына әкеледі. Бұл гельдердің әртүрлі орталарда ыдырауы да зерттелді. Атап айтқанда, фермент ерітінділеріне салынған гельдер бірден ыдырауды көрсетті, ал сутегі асқын тотығы ерітінділеріндегі ыдырау одан алдын ісіну сатысынан өтті.

**Түйін сөздер:** биологиялық ыдырайтын полимерлер, дәрілік заттарды жеткізу жүйелері, тиол-эн полимерленуі, биодеградация

© Р. Шулен<sup>1</sup>, Д. Махаева<sup>1\*</sup>, Д. Казыбаева<sup>1</sup>, Г. Ирмухаметова<sup>1</sup>, Г.А. Мун<sup>1,2</sup>,  
2024

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>Национальная инженерная академия наук РК, Алматы, Казахстан.  
E-mail: danelya.1993@gmail.com

## ПОЛУЧЕНИЕ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НА ОСНОВЕ ТЕТРААКРИЛАТА ПЕНТАЭРИТРИТОЛА И ТЕТРАКИС(3- МЕРКАПТОПРОПИОНАТА) ПЕНТАЭРИТРИТОЛА

**Шулен Р.** — магистр технических наук, младший научный сотрудник, Казахский национальный университет им.аль-Фараби, Алматы, Казахстан

E-mail: shulen\_ruslan@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6822-3057>;

**Махаева Д.Н.** — PhD, старший научный сотрудник, Казахский национальный университет им.аль-

Фараби, Алматы, Казахстан

E-mail: danelya.1993@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1250-9587>;

**Казыбаева Д.С.** — PhD, старший научный сотрудник, Казахский национальный университет им.аль-Фараби, Алматы, Казахстан

E-mail: diara\_92@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6822-3057>;

**Ирмухаметова Г.С.** — к.х.н., ассоциированный профессор, Казахский национальный университет им.аль-Фараби, Алматы, Казахстан

E-mail galiya.irm@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1264-7974>;

**Мун Г.А.** — д.х.н., профессор, Казахский национальный университет им.аль-Фараби, академик НИА РК, Алматы, Казахстан

E-mail: mungrig@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4984-7937>.

**Аннотация.** Особый интерес исследователей представляет создание способов обеспечения непрерывной доставки необходимых компонентов для лечения конкретных заболеваний. Некоторые заболевания требуют постоянного снабжения необходимыми элементами для лечения. Часто обычные формы лекарств, такие как таблетки или капсулы не усваиваются организмом должным образом и в итоге выводятся без особого эффекта. Применение полимерных лекарственных форм, способных деградировать в организме, высвобождая лекарственные вещества, способствует их пролонгированному действию на организм. Преимуществом использования полимерных носителей является нацеливание на конкретные участки организма, что способствует эффективному использованию лекарственного вещества. Образование гелей на основе мономеров пентаэритритол тетраакрилат (ПЭТА) и пентаэритритол тетраакис (3-меркаптопропионат) (ПЭМП) основано на механизмах тиол-клик полимеризации. Благодаря присутствию функциональных групп в гелях на основе ПЭТА-ПЭМП можно получать материалы с улучшенными мукоадгезивными свойствами, способные разлагаться в различных биологических и физиологических средах. Данные свойства в дальнейшем могут быть использованы в системах направленной доставки различных веществ, имеющих широкое распространение в медицине. В данном исследовании были получены шитые полимерные гели с использованием различных композиций на основе ПЭТА-ПЭМП. Основные физико-химические свойства гелей определяли методами золь-гель анализа, ИК- и РАМАН спектроскопии, а также оптической и сканирующей электронной микроскопиями. Результаты показали, что гели, содержащие избыток ПЭТА, имеют пористую структуру, в то время как увеличение содержания ПЭМП приводит к развитию более плотной сетчатой структуры. Также была исследована деградация этих гелей в различных средах. В частности, гели, помещенные в растворы ферментов, демонстрировали немедленную деградацию, тогда как деградация в растворах перекиси водорода проходила через стадию набухания перед разрушением.

**Ключевые слова:** биodeградируемые полимеры, системы доставки лекарственных веществ, тиол-ен полимеризация, биodeградация

### Introduction

Biodegradable materials are utilised in various industries, including packaging, agriculture, and medicine. These materials are categorised into two types: synthetic and natural biodegradable polymers. Synthetic polymers are made from petroleum-based raw materials, which are non-renewable. In contrast, natural polymers are derived from renewable biological resources. Generally, natural polymers are viewed as having fewer benefits

than synthetic polymers (Mukherjee et al., 2023: 112068).

Biodegradation is how enzymes or other living organisms break down materials. First of all, polymers undergo fragmentation via abiotic processes involving microbial breakdown. Subsequently, microorganisms assimilate these polymer fragments, leading to their mineralisation. The biodegradability of a polymer depends not only on its inherent nature but also on its chemical composition and environmental conditions. Various mechanisms and techniques exist to assess the biodegradation of polymers. Additionally, the mechanical properties of biodegradable materials are influenced by factors such as chemical composition, manufacturing methods, storage conditions, processing, ageing, and usage patterns (Samir et al., 2022: 7).

The authors (Zhang et al., 2021: 116) reviewed biodegradable polymers utilised in biomaterials. For a polymer to be effective as a biomaterial, it must exhibit three essential properties: biocompatibility, bioabsorbability, and mechanical strength. Natural polymers, such as proteins or polysaccharides, which degrade enzymatically, have been prevalent in biomedical applications for thousands of years. In contrast, synthetic biodegradable polymers have been used for about fifty years. These polymers are employed in various applications, including surgical implants for vascular or orthopedic procedures and simple membranes. Biodegradable polyesters are particularly notable for their durability and controlled degradation rates, making them extensively used as porous structures in tissue engineering, especially for constructing scaffolds. Additionally, biodegradable polymers serve as implantable matrices for controlled drug release within the body and as absorbable suture materials (Panchal et al., 2020: 4370).

Natural polymers typically degrade within biological systems through a process involving hydrolysis followed by oxidation. Therefore, when designing synthetic biodegradable materials, a primary focus is on incorporating hydrolysable linkages such as amide, ester, urea, and urethane groups. Enzymes that cleave peptides often target specific sites adjacent to these groups. Hydrophobic surfaces are less conducive to enzymatic reactions, primarily in aqueous environments. Interestingly, the fastest degradation occurs in polymers containing hydrophobic and hydrophilic segments (Kim et al., 2023: 9916).

Other considerations involve the accessibility of polymer chains to enzymes. Synthetic polymers with short repeat units and regular structures tend to pack tightly, making hydrolysable groups less accessible to enzymes. Experiments with partially crystalline materials show that amorphous regions decompose first, with decomposition rates influenced by the size, shape, and number of crystallites present. Although cross-linking reduces crystallinity, it does not improve degradation rates because the cross-links themselves restrict enzyme access. Conversely, polymers with long repeating chain stretches have a less regular structure and are more susceptible to degradation. Therefore, aliphatic chains are more prone to biodegradation than aromatic chains (Chereddy et al., 2016: 223).

The decomposition of polymers, whether *in vitro* or *in vivo*, is affected by numerous factors. These include the preparation method, the presence of low molecular weight compounds such as monomers, oligomers, or catalysts, and the polymer's size, shape, and morphology. Polymer physical and chemical properties influence the degradation process (Hermengildo et al., 2022: 111197). Studies indicate that polymers with lower molecular weight, greater hydrophilicity, and higher amorphousness degrade more rapidly. Similarly, copolymers with higher glycolide content show shorter degradation times.

Copolymers can experience either surface erosion or volumetric erosion, depend-

ing on the conditions, with volumetric erosion typically being the main degradation pathway. The biodegradation process of polymers involves the random cleavage of ester bonds within the polymer backbone, occurring uniformly across the entire material. A proposed three-phase mechanism outlines the degradation stages. Initially, there is a substantial decrease in the polymer's molecular weight without significant mass loss, which leads to the formation of soluble monomer products. These soluble monomers originate from soluble oligomeric fragments, marking the beginning of the degradation process. Ultimately, this sequence culminates in the complete breakdown and degradation of the polymer into simpler, potentially biocompatible components. (Mirjafari, 2018: 2945).

Over the past decade, thiol-ene click polymerisation has been extensively studied (Li et al., 2019: 485; Gregoritz et al., 2015: 439). This reaction offers several advantages: it occurs under mild conditions, yields high product quantities, and produces harmless by-products (Liu et al., 2017: 6182; Ki et al., 2014: 9668). Recently, thiol polymers have gained attention in biomedical applications, particularly as gels, due to their ability to tailor physical properties like biodegradability, drug release kinetics, swelling behaviour, and other crucial characteristics. (Machado et al., 2017: 201).

In thiol-ene click polymerisation, one of the reactants typically contains thiol groups, while the other contains multiple bonds (Štorha et al., 2013: 12275). The main objective of this work is to create biodegradable drug forms using PETA and PEMP through thiol-ene polymerisation and then assess their physicochemical properties and biodegradability. This method enables the rapid and straightforward production of new composite materials with enhanced properties. Due to the functional groups present in PETA-PEMP-based gels, it is possible to develop materials that decompose in various biological and physiological environments with improved mucoadhesive properties. These properties can be utilised in targeted delivery systems for various substances widely used in medicine.

## **Materials and methods**

### *Materials*

Pentaerythritol tetraacrylate, pentaerythritol tetrakis 3-mercaptopropionate (95 %), porcine liver esterase, N, N-Dimethylformamide (DMF) obtained from Sigma Aldrich (USA), acetone, Phosphate buffer (fixanal, pH 6.86), salts for phosphate buffer solution (NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) ReactiveKhimSnab (Russian Federation), hydrogen peroxide (3 % solution) from «DosFarm» (Republic of Kazakhstan). All reagents were of analytical grade and were used without additional purification.

### *Synthesis of PETA-PEMP gels in the presence of DMF solvent*

Gels with varying compositions ([PETA-PEMP] ratios of 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, and 1:3 wt.%) were synthesised in sealed glass vessels. PETA and PEMP monomers were mixed in a DMF solvent with constant magnetic stirring for the first hour. Depending on the composition, a cross-linked structure formed within 1–2 hours. The resulting gels were then washed in DMF for 1 hour, in acetone for 3 hours (with 3 changes of acetone), and in water for 24 hours (with about 10 water changes). The washed polymers were dried in a vacuum oven at room temperature.

### *Physicochemical research methods*

The kinetics and extent of swelling were investigated using the gravimetric method. After measuring the mass of the washed and dried gel, each sample was immersed in a solution, and its mass was recorded using an analytical balance. Measurements were initially taken every 15 minutes and later every 30 minutes until the sample's mass stabilised.

This analysis used distilled water, isotonic solutions, and buffer solutions. The *degree of swelling* ( $\alpha$ ) of the gels was calculated using formula (1).

$$\alpha = \frac{m_x - m_0}{m_0},$$

where  $m_x$  is the mass of the swollen gel at a certain point in time, g;  $m_0$  is the initial mass of the gel, g.

The gels underwent sequential treatments for the sol-gel analysis: they were immersed in a DMF solution for 1 hour, followed by 3 hours in acetone, and then soaked in water for 24 hours. Subsequently, the washed gels were dried in a vacuum oven. The yield of the gel fraction (G %) was determined using formula (2).

$$G\% = \frac{m_{\text{dried}}}{m_{\text{synth}}} * 100 \%, \quad (2)$$

where  $m_{\text{dried}}$  – the mass of washed and dried gel, g;  $m_{\text{synth}}$  – the mass of the synthesised and dried sample, g. The yield of the *sol fraction* (S%) was calculated using the formula (3):

$$S \% = 100 \% - G \%, \quad (3)$$

where G % is the percentage of the gel fraction, %.

The physical and mechanical characteristics of the synthesised samples were analysed as follows:

The mass of the synthesised and washed dried gels was determined using Sartorius BP 121S analytical balances from Germany, which provide accuracy up to 0.0001 g. The samples were dried in a Binder VD 115 vacuum drying oven (Germany).

To confirm the chemical composition, IR spectroscopy was performed using a Vertex 70V Bruker IR Fourier spectrometer (USA), which covers wavelengths from 4000 to 500  $\text{cm}^{-1}$ . Raman spectroscopy was conducted using a Solver Spectrum setup (Russia) on selected samples with a diameter of 0.5 mm.

Scanning electron microscopy (SEM) was employed with a Quanta 200i 3D system (USA) for structural analysis. Samples were freeze-dried before analysis.

Optical analysis of the gels was carried out using a Leica DM 6000M microscope from Sweden.

These methods were utilised to assess the synthesised samples' physical properties and determine mechanical behaviours using a TAXT Texture Analyzer device (UK) in a compression mode.

#### *Study of the degradation ability of synthesised gels based on PETA-PEMP*

The degradation ability of the synthesised 3:1 PETA-PEMP gels was investigated using three different environments: a buffer solution at pH 7.4, an enzyme solution, and hydrogen peroxide solutions. For hydrogen peroxide degradation studies, solutions of varying concentrations (0.1 %, 0.5 %, 1 %, 2 %, and 3 %) were employed. All experiments were conducted in sealed plastic beakers at a constant temperature of 37 ° C in a water bath, with intermittent stirring. The assessment of degradability properties involved multiple parallel experiments. The degree of degradation (DD) was evaluated using the gravimetric method until the sample mass stabilised and then calculated using formula (4).

$$DD = (m_0 - m_x)/m_0, \quad (4)$$

where  $m_x$  is the mass of the gel at a certain point in time, g;  $m_0$  is the initial mass of the gel, g.

## Results and discussion

### *Synthesis of gels based on PETA-PEMP*

In this study, gels based on PETA-PEMP were synthesised using thiol-ene click polymerisation. Different ratios of components in the initial monomer mixture were used: 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, and 1:3 weight per cent, in the presence of a DMF solvent (50 % solvent and 50 % monomers). Figure 1 illustrates the reaction scheme for forming a cross-linked PETA-PEMP structure. The interaction between monomers and the formation of covalent bonds occurs through functional groups, specifically the double bonds in PETA and the thiol groups in PEMP. When PETA is in the monomer mixture, gels with numerous double bonds are produced, whereas an excess of PEMP results in gels rich in thiol groups. The formation of these structures was confirmed through IR and Raman spectroscopy, the details of which are discussed later.

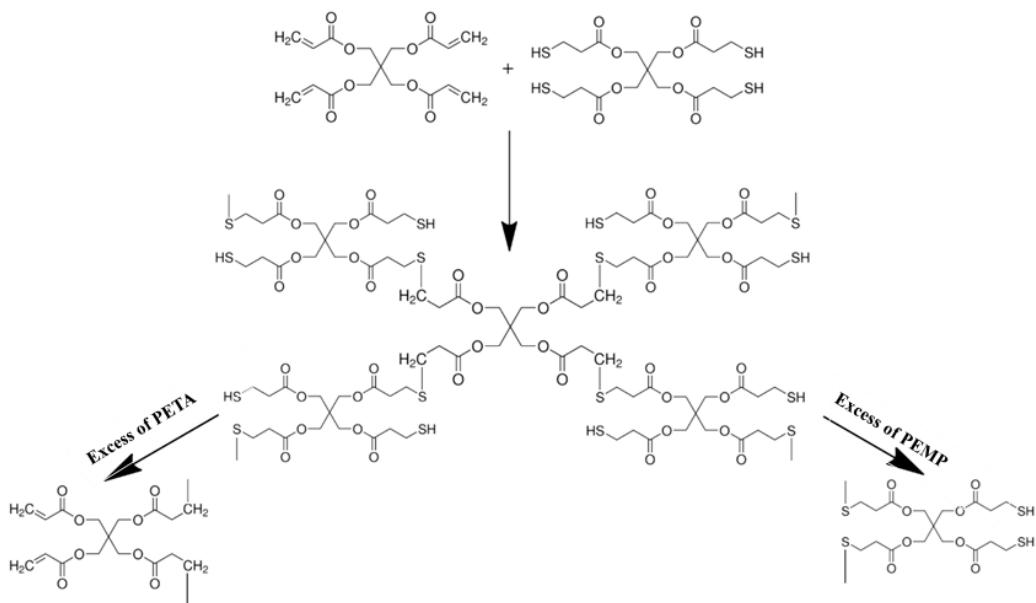


Figure 1 - Synthesis reaction scheme of gels based on PETA-PEMP.

### *Characteristics of gels based on PETA-PEMP*

To investigate the yield of products based on the initial ratios of PETA-PEMP monomers, sol-gel analysis was conducted on the synthesised samples. Figure 2 and Table 1 depict the outcomes of this analysis.

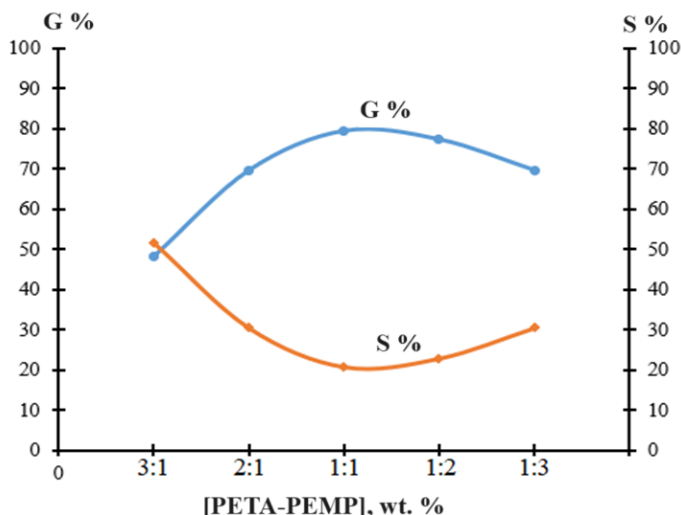


Figure 2 - Dependence of the sol and gel fraction yield of PETA-PEMP gel on the composition of the initial monomer mixture.

According to Table 1, the highest yield of the gel fraction occurs with the 1:1 composition, where the initial PETA and PEMP monomers are present in equal proportions. In contrast, lower yields are observed at ratios of 3:1 and 1:3 because one of the components is present in excess or deficiency. When there is an excess of PETA or PEMP, all available molecules of the other component become fully bound, leaving unreacted monomers that are subsequently washed out during the washing process. Interestingly, the yield of the gel fraction at the PETA-PEMP ratio of 1:3 is higher than that at 3:1. This difference is attributed to the denser structure of gels formed with excess PEMP.

Table 1  
Results of sol-gel analysis of the obtained PETA-PEMP gels

Composition of initial monomer mixture, wt. %	№	[3:1]	[2:1]	[1:1]	[1:2]	[1:3]
Gel fraction, %	1	48,65	68,94	79,30	77,09	69,71
	2	47,32	69,71	79,58	77,04	69,91
	3	48,90	70,23	79,27	77,63	69,25
	Average	48,29	69,63	79,38	77,25	69,62
Sol fraction, %	1	51,35	31,06	20,70	22,91	30,29
	2	52,68	30,29	20,42	22,96	30,09
	3	51,10	29,77	20,73	22,37	30,75
	Average	51,71	30,37	20,62	22,75	30,38

This study examined gels synthesised from PETA-PEMP using various physico-chemical methods. The swelling characteristics of these gels were evaluated in three different solutions: distilled water, isotonic solution, and a buffer solution with pH 6.86. Figure 2 (A, B, C) illustrates graphs depicting the degree of swelling over time. The gels exhibited the highest rate of swelling in the isotonic solution. The data collected determined the equi-

librium degree of swelling in these gels across different compositions (Figure 3). In an isotonic solution, the swelling capacity of the gels remained relatively consistent regardless of the composition. Conversely, in the buffer solution at pH 6.86, gels with equal proportions of PETA and PEMP in the initial monomer mixture showed the lowest degree of swelling, indicating a denser cross-linked network as supported by the gel fraction analysis. As the PEMP content increased, the swelling ability of the gels also increased, potentially influenced by the presence of -SH groups within the network. No distinct trends were observed in the influence of composition on the equilibrium degree of swelling in gels immersed in distilled water.

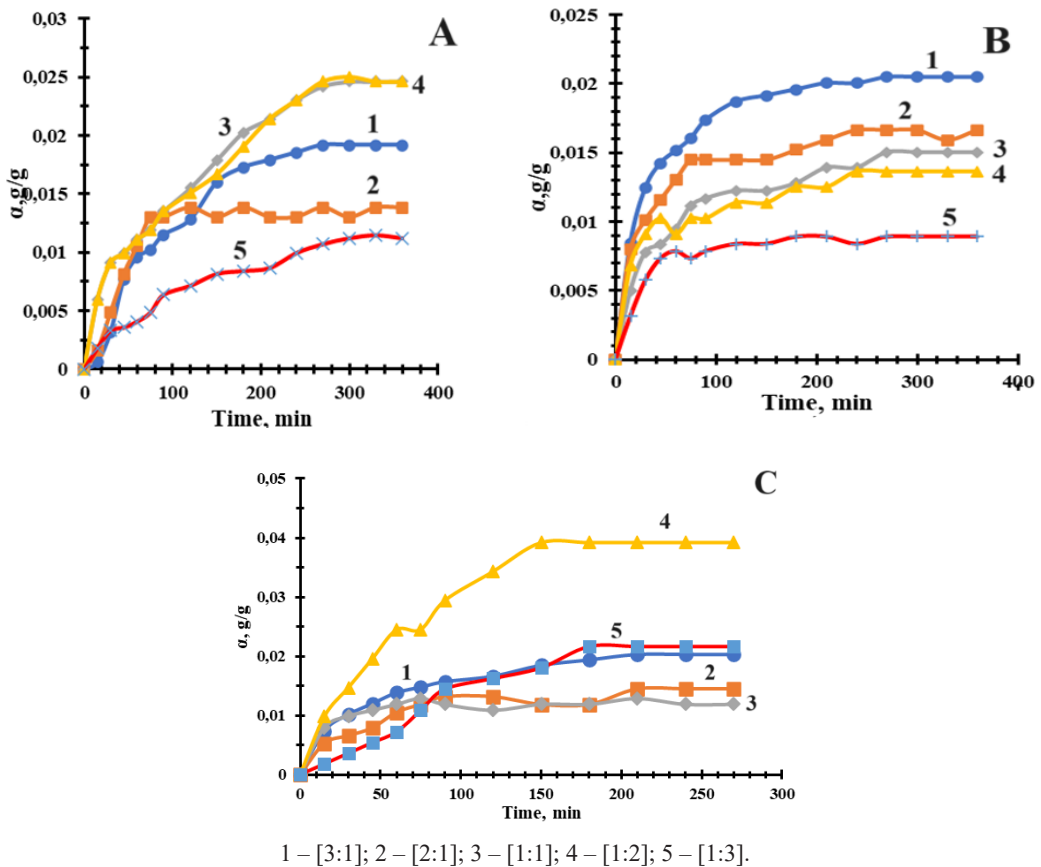


Figure 3 - Dependence of the swelling rate of gels based on PETA-PEMP on the composition in distilled water (A), isotonic (B), and buffer (C) solutions.



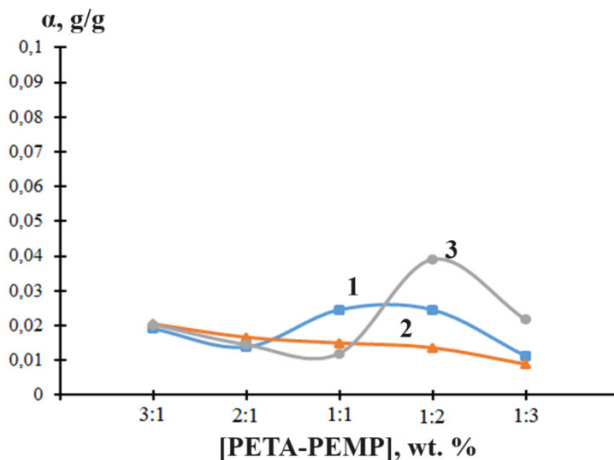


Figure 4 - Dependence of the equilibrium degree of swelling on the composition of gels based on PETA-PEMP in distilled water (1), in isotonic (2) and buffer (3) solutions.

Figure 5 displays the IR spectra of synthesised gels composed of PETA and PEMP in ratios of 3:1, 1:1, and 1:3 wt.%. A prominent peak in the 1745–1725  $\text{cm}^{-1}$  range in all three spectra indicates the presence of C=O functional groups. A broader peak with lower intensity in the 1180–1140  $\text{cm}^{-1}$  region suggests the presence of (-C-O-C-) groups within the gel composition. The absorption band observed in the 690–640  $\text{cm}^{-1}$  region indicates the presence of (-C-S) functional groups in the polymer structure. Additionally, the peak at 1635  $\text{cm}^{-1}$  signifies the presence of (-C=C) groups, while a small peak in the 1475–1450  $\text{cm}^{-1}$  region indicates the presence of (=CH<sub>2</sub>) groups.

It's important to note that detecting -SH groups typically require Raman spectroscopy due to their weak signal in IR spectra. This study employed Raman spectroscopy to provide a more detailed analysis of the polymer structure. The resulting Raman spectra are presented in Figure 6.

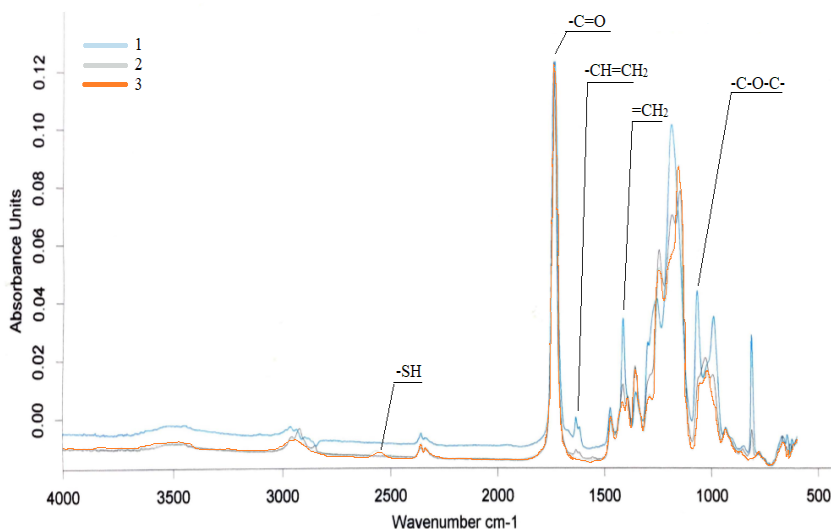


Figure 5 - IR spectra of PETA-PEMP gels of ratios [3:1] (1), [1:1] (2), and [1:3] (3).

Figure 6 illustrates the outcomes of Raman spectroscopy conducted on PETA-PEMP gels. The analysis revealed distinctive bands corresponding to specific chemical bonds within the polymer structure. The bands observed between 700–650  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to vibrations of the C-S bond, indicating its presence in the polymer network. At 2590–2550  $\text{cm}^{-1}$ , a band was identified that confirms the existence of SH groups, crucial for understanding the gel's composition and cross-linking density.

Furthermore, the band observed at 525  $\text{cm}^{-1}$  signifies the presence of S-S bonds, suggesting an excess of PEMP in the gel composition, particularly evident in the 1:3 wt.% ratio. Bands around 1680  $\text{cm}^{-1}$  were associated with vibrations of the  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  bond, confirming the presence of multiple bonds characteristic of gels with an excess of PETA (3:1 wt.%).

These findings from Raman spectroscopy provide detailed insights into the chemical structure and composition variations across different ratios of PETA-PEMP gels synthesised in this study.

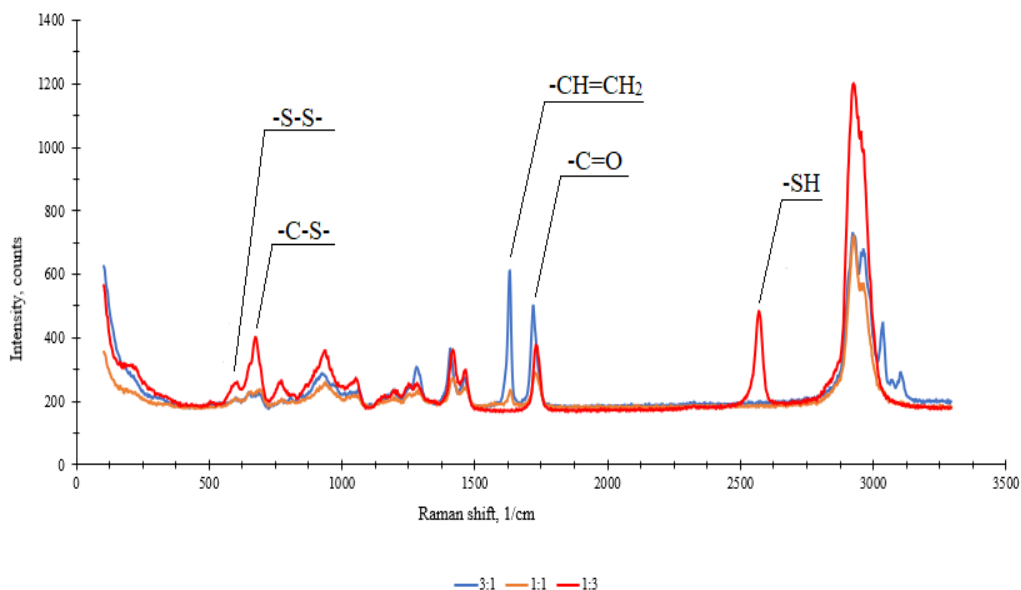


Figure 6 - Raman spectra of gels based on PETA-PEMP of ratios [3:1], [1:1], and [1:3].

Figure 7 (A, B, C) presents optical microscopy images used to study the structure and morphology of gels composed of PETA-PEMP. Samples with a diameter of 3 mm were chosen and pre-dried in a vacuum drying cabinet prior to analysis. The images indicate that gels with excess PETA exhibit a uniform structure. However, as the concentration of PETA increases in the initial monomer mixture, there is an observable emergence of crystalline supramolecular structures within the gels.

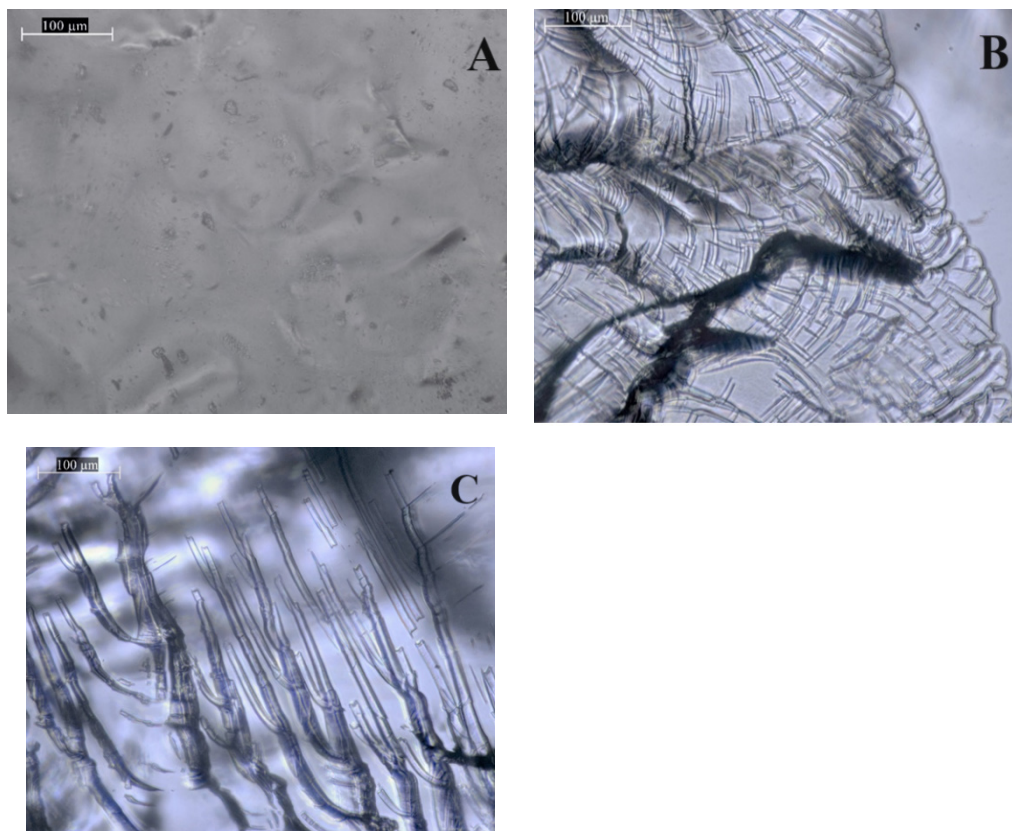


Figure 7 - Microphotographs of gels based on PETA-PEMP of ratios 3:1 (A), 1:1 (B), and 1:3 (C).

SEM was employed to conduct a detailed study of the gels' structure and morphology. The results, displayed in Figure 8 (A, B, C), reveal notable differences based on the composition of PETA-PEMP. Gels with an excess of PETA exhibit a more porous structure, as observed in the images. This porous nature correlates with the gels' swelling properties, where higher concentrations of PETA lead to increased degrees of swelling.

Conversely, as the concentration of PEMP monomers increases, a denser network structure becomes evident in the gels. This densification is reflected in the SEM images, indicating a tighter arrangement of polymer chains and reduced porosity compared to gels with excess PETA.

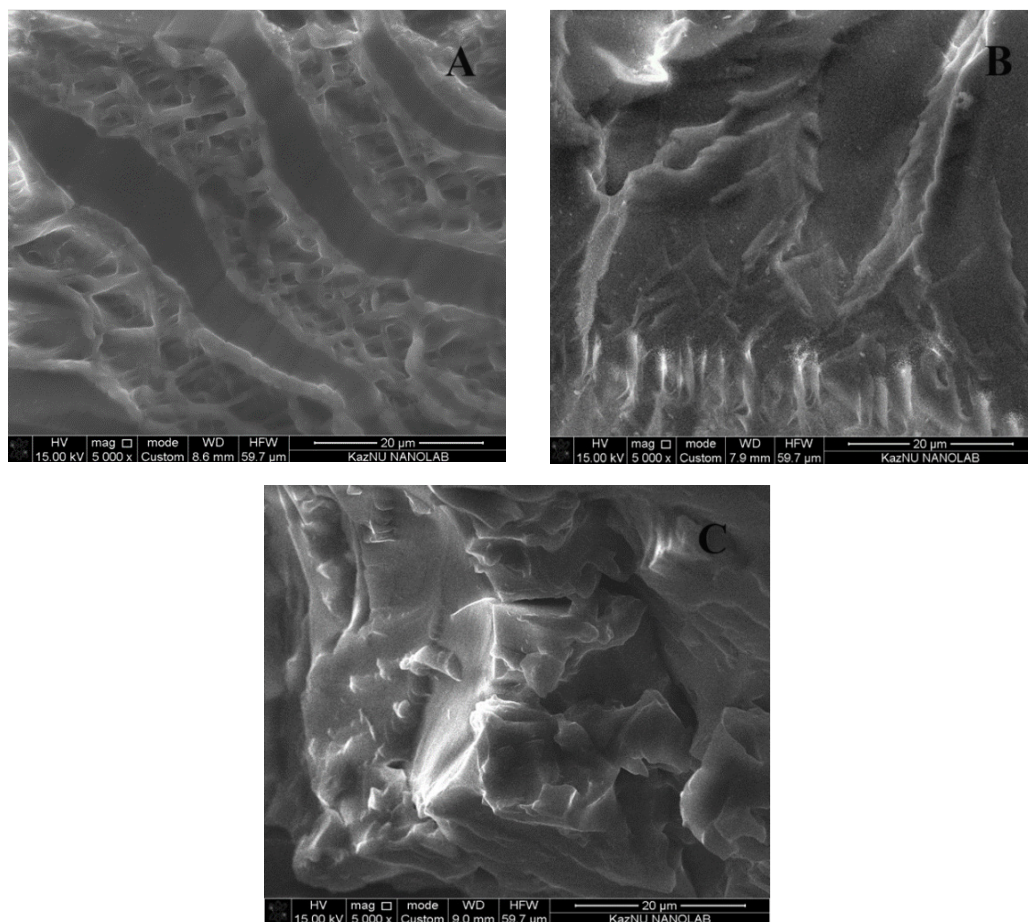


Figure 8 - SEM micrographs of gels based on PETA-PEMP of ratios 3:1 (A), 1:1 (B), and 1:3 (C).

The mechanical strength of the synthesised gels based on PETA-PEMP was evaluated through compression testing. Figure 9 illustrates that these gels exhibit significant strength and elasticity. The results evidently show the impact of varying ratios of initial monomers on the gels' strength. Gels with a higher proportion of PEMP show a slight reduction in elasticity but an increase in overall strength. This effect is likely due to the increased number of cross-links formed, which restricts the flexibility and movement of the polymer chains within the network.

On the other hand, gels with an excess of PETA in the initial mixture demonstrate higher elasticity. This elasticity can be attributed to the presence of a greater number of multiple bonds in their structure, which allows for more flexibility and resilience under compression.

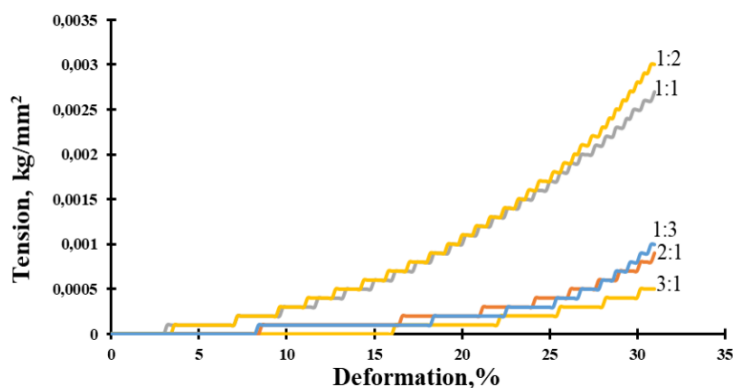


Figure 9 - Graph of stress versus strain for gels based on PETA-PEMP of different ratios.

Based on the mechanical analysis data, each sample's elastic modulus was calculated and presented in Table 2. The elastic modulus was determined by calculating the tangent of the slope of the initial linear portion of the compression curve. Increasing the concentration of PEMP in the gel composition was observed to contribute to an increase in the elastic modulus. This indicates that gels with higher proportions of PEMP exhibit greater stiffness and resistance to deformation under compression.

Table 2

Values of elastic modulus for gels of PETA-PEMP compositions at different ratios of initial monomers

Ratios of initial monomers	Modulus of elasticity, Pa
3:1	7727
2:1	18633
1:1	29518
1:2	34519
1:3	11670

#### *Study of the degradation ability of synthesised gels based on PETA-PEMP*

An essential criterion for using polymers for drug delivery systems in medicine is their ability to biodegrade within the body. Biodegradation ensures that once the active substance in the medication is depleted, the polymer carrier can be naturally broken down and eliminated from the body, preventing any unnecessary accumulation. This process is crucial for sustained drug release and reducing the frequency of medication intake.

In this study, the biodegradation of the synthesised PETA-PEMP gels was investigated using a phosphate buffer solution containing pig liver esterase enzymes. Esterase enzymes catalyse the hydrolysis of ester bonds, which are common in organic compounds found in the human body. The experimental results, depicted in Figure 3.3.1, indicate that the gels began to degrade immediately in the presence

of enzymes.

When analysing the degradation of PETA-PEMP gels in a buffer solution simulating physiological fluid (pH = 7.4), no significant weight loss was observed. However, swelling of the gels was noted, suggesting a response to the environment similar to that of human bodily fluids. This underscores the potential biocompatibility of these gels as drug carriers in medical applications.

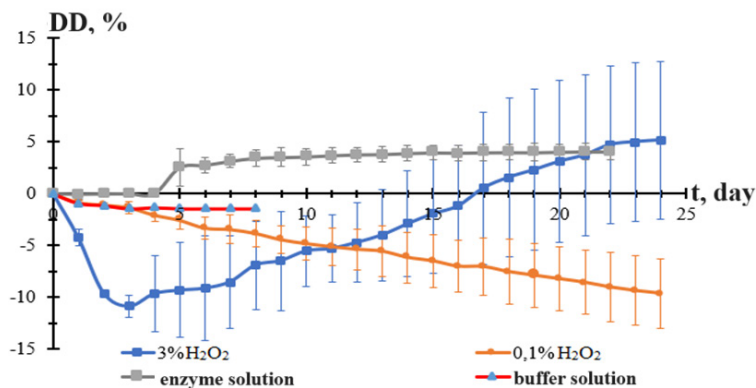


Figure 10 - Dependence of the degree of destruction of PETA-PEMP gels at a ratio of 3:1 wt.% on time in various solutions.

In areas of inflammation and oncological tumour sites, hydrogen peroxide is naturally released in small quantities. This release serves a dual role: it helps prevent infection and signals to attract immune cells, such as leukocytes, to the affected area (Shuler, Kazybayeva, 2021: 29).

This study investigated how gels based on PETA-PEMP degrade in solutions with varying concentrations of hydrogen peroxide. The experiment continued until the mass of the gels stabilised. Based on the results, a graph was generated to illustrate how the degree of degradation of the gels changes over time in these solutions (Figure 10). The graph indicates that higher concentrations of hydrogen peroxide accelerate the degradation process. The degradation primarily involved swelling of the gels before reaching a stable mass.

These findings underscore the potential of PETA-PEMP gels for applications where controlled degradation in response to hydrogen peroxide levels could be advantageous, such as in localised treatments for inflammatory conditions or in targeted drug delivery systems.

### Conclusion

In this research, gels were synthesised using PETA and PEMP monomers in various ratios in the presence of DMF solvent. The synthesised gels underwent comprehensive characterisation using multiple analytical methods. Sol-gel analysis determined the yields of the sol and gel fractions, providing insights into the polymer network formation. The water absorption capacity of the gels was evaluated by assessing their degrees of swelling in different media.

Structural analysis using IR and Raman spectroscopy revealed distinctive vibrations in the spectra of gels with an excess of PEMP, indicating the presence of -SH groups. Morphological studies conducted via optical and scanning electron microscopy highlighted those gels with excess PETA exhibited a more porous structure, whereas those with excess PEMP showed a denser morphology. Mechanical testing using compression mode demonstrated that gels enriched with PETA were more elastic and resilient, whereas those with more PEMP were stronger and harder. The degradation behaviour of the synthesised gels was investigated in buffer solutions with pH=7.4, enzyme solutions, and hydrogen peroxide solutions of varying concentrations. No degradation was observed in buffer solutions, whereas enzymatic degradation with esterase and degradation in hydrogen peroxide solutions showed distinct effects. The concentration and type of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution significantly influenced the rate and extent of degradation of the PETA-PEMP gels.

Overall, these findings contribute to understanding how the composition of PETA and PEMP monomers affects the properties and degradation behaviour of the synthesised gels, which is crucial for their potential applications in controlled drug delivery and biomedical devices.

## REFERENCES

Cheredy K.K., Vandermeulen G. and Pr at V. (2016). PLGA based drug delivery systems: Promising carriers for wound healing activity. *Wound Rep and Reg.* — 24. — 223–236. — <https://doi.org/10.1111/wrr.12404>.

Kim M.S., Chang H. et.al. (2023). A review of biodegradable plastics: Chemistry, Applications, Properties, and Future Research Needs. *Chemical Reviews.* — 123 (16). — 9915–9939. — <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04422>.

Ki C., Lin T., Korc M., Lin C. (2014). Thiol-ene hydrogels as desmoplasia-mimetic matrices for modeling pancreatic cancer cell growth, invasion, and drug resistance. *Biomaterials.* — 35. — 9668–9677. — <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.08.014>.

Kazybayeva D.S., Irmukhametova G.S., Khutoryanskiy V.V. (2022). Thiol-Ene “Click Reactions” as a Promising Approach to Polymer Materials. *Polym. Sci. Ser. B.* — 64. — 1–16. — <https://doi.org/10.1134/S1560090422010055>.

Kazybayeva D.S., Irmukhametova G.S., Khutoryanskiy V.V. (2021). Synthesis of hydrolytically and oxidation-responsive networks using thiol-ene “click” chemistry with pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) and tri/tetra-acrylates. *Polym Adv Technol.* — 32. — 2682–2689. — <https://doi.org/10.1002/pat.5147>.

Hermenegildo B., Meira R.M., Correia D.M., et.al. (2022). Poly(lactic-co-glycolide) based biodegradable electrically and magnetically active microenvironments for tissue regeneration applications. *Eur. Polym. J.* — 171. — 111197. — <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111197>.

Li P., Wang X., Zhao Y. (2019). Click chemistry as a versatile reaction for construction and modification of metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* — 380. — 484–518. — <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.11.006>.

Liu Y., Hou W., Sun H., et al. (2017). Thiol-ene click chemistry: a biocompatible way for orthogonal bioconjugation of colloidal nanoparticles. *Chem Sci.* — 8. — 6182–6187. — <https://doi.org/10.1039/c7sc01447c>.

Mukherjee C., Varghese D., Krishna J., et.al. (2023). Recent advances in biodegradable polymers – Properties, applications and future prospects. *Eur. Polym. J.* — 192. — 112068. — <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112068>.

Mirjafari A. (2018). Ionic liquid syntheses via click chemistry: expeditious routes toward versatile functional materials. *Chem. Commun.* — 54. — 2944–2961. — <https://doi.org/10.1039/C8CC00372F>.

Machado T.O., Sayer C., Araujo P.H.H. (2017). Thiol-ene polymerisation: A promising technique to obtain novel biomaterials. *Eur. Polym. J.* — 86. — 200–215. — <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.02.025>.

Zhang J., Zhan P., Tian H. (2021). Recent updates in the polysaccharides-based Nano-biocarriers for drugs delivery and its application in diseases treatment: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* — 182. — 115–28. —

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.009>.

Panchal S.S., Vasava D.V. (2020). Biodegradable Polymeric Materials: Synthetic Approach. ACS Omega. — 5 (9). — 4370 — 4379. — <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04422>.

Gregoritz M., Brandl F.P. (2015). The Diels–Alder reaction: A powerful tool for the design of drug delivery systems and biomaterials. Eur J Pharm Biopharm. — 97 (B). — 438–453. — <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2015.06.007>.

Samir A., Ashour F.H., Hakim A.A.A. et al. (2022). Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications. npj Mater Degrad. — 6. — 68. — <https://doi.org/10.1038/s41529-022-00277-7>.

Štorha A., Mun E.A., Khutoryanskiy V. V. (2013) Synthesis of thiolated and acrylated nanoparticles using thiol-ene click chemistry: Towards novel mucoadhesive materials for drug delivery. RSC Advances. — 3. — 12275–12279. — <https://doi.org/10.1039/C3RA42093K>.

Shulen R., Kazybayeva D. (2021). Synthesis and characterization of new biodegradable gels based on 2,2'-(ethylenedioxy) diethanethiol and pentaerythritol triacrylate . CUMR. — 320 (1). — 25–31. — <https://doi.org/10.31643/2022/6445.03>.



## МАЗМҰНЫ

<b>Қ. Амантайұлы, С. Азат, Н.Н. Нургалиев, Х. Аббас, Қ. Тоштай</b> МЫРЫШ БАЛҚЫТУ ҚОЖДАРЫНЫҢ ҚҰРАМЫНАН МЫРЫШТЫ АММОНИЙ ХЛОРИДІ АРҚЫЛЫ ШАЙМАЛАП БӨЛІП АЛУ.....	7
<b>Е.Б. Асылбеков, С.А. Тунгатарова, G.G. Xanthoroulou, Т.С. Байжуманова, М. Жумабек</b> МЕТАНОЛДЫ SHS ӘДІСІМЕН СИНТЕЗДЕЛГЕН КАТАЛИЗАТОРЛАРДА СУТЕГІ БАР ЖАНАРМАЙ ҚОСПАСЫНА КОНВЕРСИЯЛАУ.....	21
<b>С.Н. Ахметова, А.С. Ауезханова, А.К. Жармагамбетова, Э.Т. Талгатов, А.И. Джумекеева</b> АЛКАНДАРДЫҢ СҰЙЫҚ ФАЗАЛЫҚ ТОТЫҒУЫНДА ГЕТЕРОГЕНДІ ХИТОЗАНМЕН ТҰРАҚТАНДЫРЫЛҒАН ХРОМ ЖӘНЕ ТЕМІР КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ...34	34
<b>М.Д. Даулетова, А.К. Умбетова, Ю.А. Литвиненко, Г.Ш. Бурашева, Н.С. Елибаева</b> <i>POLYGANACEAE</i> ТҰҚЫМДАС ӨСІМДІК ТҮРІНЕН БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ КЕШЕНДІ АЛУ ЖОЛДАРЫН ҰСЫНУ.....	46
<b>Г.Д. Жетписбаева, Б.К. Масалимова, В.А. Садықов</b> ТРАНСМИССИЯЛЫҚ ЭЛЕКТРОНДЫ МИКРОСКОПИЯНЫҢ КӨМЕГІМЕН ПЕРОВСКИТ ТӘРІЗДІ КҮРДЕЛІ ОКСИДТЕРДІ ЗЕРТТЕУ.....	62
<b>Б.И. Диханбаев, А.Б. Диханбаев, М.Б. Кошумбаев, Ж.Т. Бекишева</b> ҚАЗАҚСТАН ЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ КЕШЕНІНІҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ПРОБЛЕМАЛАРЫ ЖӘНЕ ҚАЛДЫҚСЫЗ ТЕХНОЛОГИЯЛАРҒА КӨШЕ ОТЫРЫП, ЖЫЛУ КӨМІР ЭНЕРГЕТИКАСЫН ДЕКАРБОНИЗАЦИЯЛАУ.....	70
<b>Э.А. Камбарова, Н.А. Бектенов, А.К. Байдуллаева, М.А. Гавриленко</b> ЦЕОЛИТ БЕТІНДЕГІ ЭПОКСИДІ ШАЙЫРЛЫ ПЛАНДАРДАҒЫ СОРБИЦИЯЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ БӨЛҮІ.....	87
<b>М.Б. Камбатыров, П.А. Абдуразова, У.Б. Назарбек</b> КӨМІР ӨНДІРУ ҚАЛДЫҚТАРЫН АЗЫҚ ӨНДІРУ ҮШІН ПАЙДАЛАНУ: ҚҰС ТАҒАМЫНДАҒЫ ГУМАТТАРДЫҢ ӘЛЕУЕТІН ЗЕРТТЕУ.....	99
<b>М.М. Матаев, Г.С. Патрин, К.Ж. Сейтбекова, М.А. Нурбекова, М.Е. Жайсанбаева</b> ШПИНЕЛЬ-ПЕРОВКСИТТИ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДЫ ӨНДІРУ ЖӘНЕ ҚҰРЛЫМЫН ЗЕРТТЕУ ӘДІСІН ӘЗІРЛЕУ.....	114
<b>Г. Мукушева, Р. Джалмаханбетова, М. Алиева, А. Самородов, А. Тәжібай</b> ХИНИН АЛКАЛОИДЫНЫҢ СИНТЕЗДЕЛГЕН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ АНТИКОАГУЛЯЦИЯЛЫҚ ЖӘНЕ АГРЕГАЦИЯҒА ҚАРСИ БЕЛСЕНДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ.....	126
<b>А.О. Оразымбетова, С.А. Сакибаева, Г.Ф. Сагитова, А.Ж. Суйгенбаева</b> ШАНҚАНАЙ КЕН ОРНЫНДАҒЫ ЦЕОЛИТТЕРДІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ.....	138
<b>Ж. Рахимберлинова, И. Кулаков, Г. Якуда, А. Ағысбай, А. Альжанов</b> ХЛОРАНҒАН КӨМІРЛЕР МЕН ХЛОРГУМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫНА НЕГІЗДЕЛГЕН СИНТЕЗДЕР.....	151

**В.В. Романов, В.В. Меркулов, С.К. Кабиева, Р.Қ. Жаслан, Л.М. Власова**  
КЛИНКЕРСІЗ ТҮТҚЫР ЗАТ АЛУ МАҚСАТЫНДА ДОМНА ӨНДІРІСІНІҢ  
ТЕХНОГЕНДІК ҚАЛДЫҚТАРЫН ҚАЙТА ӨНДЕУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ.....164

**Ә.И. Тасмағамбетова, А.Д. Товасаров, Н.Б. Акынбаев**  
ИТБАЛЫҚ МАЙЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ.....177

**Р. Шулен, Д. Махаева, Д. Казыбаева, Г. Ирмухаметова, Г.А. Мун**  
ТЕТРААКРИЛАТ ПЕНТАЭРИТРИТОЛ ЖӘНЕ ТЕТРАКИС(3-  
МЕРКАПТОПРОПИОНАТ) ПЕНТАЭРИТРИТОЛ НЕГІЗІНДЕ  
БИОДЕГРАДАЦИЯЛАНАТЫН ДӘРІЛІК ФОРМАЛАРДЫ АЛУ.....191

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Қ. Амантайұлы, С. Азат, Н. Нурғалиев, Х. Аббас, Қ. Тошта</b> ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА ИЗ ЦИНКОВЫХ ШЛАКОВ ПУТЕМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ХЛОРИДОМ АММОНИЯ.....	7
<b>Е.Б. Асылбеков, С.А. Тунгатарова, G.G. Xanthoroulou, Т.С. Байжуманова, М. Жумабек</b> КОНВЕРСИЯ МЕТАНОЛА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩУЮ ТОПЛИВНУЮ СМЕСЬ НА КАТАЛИЗАТОРАХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ SHS.....	21
<b>С.Н. Ахметова, А.С. Ауезханова, А.К. Жармагамбетова, Э.Т. Талғатов, А.И. Джумекеева</b> ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИТОЗАН-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ХРОМОВЫХ И ЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ АЛКАНОВ.....	34
<b>М.Д. Даулетова, А.К. Умбетова, Ю.А. Литвиненко, Г.Ш. Бурашева, Н.С. Елибаева</b> РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ АКТИВНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА POLYGANACEAE.....	46
<b>Г.Д. Джетписбаева, Б.К. Масалимова, В.А. Садықов</b> ИЗУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ПЕРОВСКИТНОГО ТИПА МЕТОДОМ ТРАНСМИССИОННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ.....	62
<b>Б.И. Диханбаев, А.Б. Диханбаев, М.Б. Кошумбаев, Ж.Т. Бекишева</b> ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА КАЗАХСТАНА И ДЕКАРБОНИЗАЦИЯ ТЕПЛОВОЙ УГОЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ С ПЕРЕХОДОМ НА БЕЗОТХОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ.....	70
<b>Э.А. Камбарова, Н.А. Бектенов, А.К. Байдуллаева, М.А. Гавриленко</b> РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА В ПЛЕНКАХ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТА .....	87
<b>М.Б. Камбатыров, П.А. Абдуразова, У.Б. Назарбек</b> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ УГЛЕДОБЫЧИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КОРМОВ: ИЗУЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ГУМАТОВ В ПИТАНИИ ПТИЦЫ.....	99
<b>М.М. Матаев, Г.С. Патрин, К.Ж. Сейтбекова, М.А. Нурбекова, М.Е. Жайсанбаева</b> РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ШПИНЕЛЬНО-ПЕРОВКСИТНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА....	114
<b>Г. Мукушева, Р. Джалмаханбетова, М. Алиева, А. Самородов, А. Тәжібай</b> ИЗУЧЕНИЕ АНТИКОАГУЛЯЦИОННОЙ И АНТИАГРЕГАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАЛОИДА ХИНИНА.....	126
<b>А.О. Оразымбетова, С.А. Сакибаева, Г.Ф. Сагитова, А.Ж. Суйгенбаева</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОВ ЧАНКАНАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....	138
<b>Ж. Рахимберлинова, И. Кулаков, Г. Якуда, А. Ағысбай, А. Альжанов</b> СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕЙ И ХЛОРГУМИНОВЫХ КИСЛОТ .....	151

---

<b>В.В. Романов, В.В. Меркулов, С.К. Кабиева, Р.Қ. Жаслан, Л.М. Власова</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ДОМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗКЛИНКЕРНОГО ВЯЖУЩЕГО.....	164
<b>А.И. Тасмагамбетова, А.Д. Товасаров, Н.Б. Акынбаев</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЖИРА ТЮЛЕНЯ.....	177
<b>Р. Шулен, Д. Махаева, Д. Казыбаева, Г. Ирмухаметова, Г.А. Мун</b> ПОЛУЧЕНИЕ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НА ОСНОВЕ ТЕТРААКРИЛАТА ПЕНТАЭРИТРИТОЛА И ТЕТРАКИС(3- МЕРКАПТОПРОПИОНАТА) ПЕНТАЭРИТРИТОЛА.....	191

## CONTENTS

<b>K. Amantaiuly, S. Azat, N.N. Nurgaliyev, Q. Abbas, K. Toshtay</b> EXTRACTION OF ZINC FROM ZINC SMELTING SLAG BY LEACHING WITH AMMONIUM CHLORIDE.....	7
<b>Y.B. Assylbekov, S.A. Tungatarova, G.G. Xanthopoulou, T.S. Baizhumanova, M. Zhumabek</b> CONVERSION OF METHANOL INTO HYDROGEN-CONTAINING FUEL MIXTURE ON CATALYSTS SYNTHESIZED BY SHS METHOD.....	21
<b>S.N. Akhmetova, A.S. Auyezkhanova, A.K. Zharmagambetova, E.T. Talgatov, A.I. Jumekeyeva</b> STUDY OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF HETEROGENEOUS CHI- TOSAN-STABILIZED CHROMIUM AND IRON CATALYSTS IN LIQUID-PHASE OXIDATION OF ALKANES.....	34
<b>M.D. Dauletova, A.K. Umbetova, Yu.A. Litvinenko, G.Sh. Burasheva, N.S. Yelibaeva</b> DEVELOPMENT OF A METHOD FOR OBTAINING A BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOSITION BASED ON PLANTS OF THE <i>POLYGANACEAE</i> FAMILY.....	46
<b>G.D. Jetpisbayeva, B.K. Massalimova, V.A. Sadykov</b> STUDYING COMPLEX OXIDES OF THE PEROVSKITE TYPE BY THE METHOD OF FLASHED ELECTRON MICROSCOPY.....	62
<b>B.I. Dikhanbayev, A.B. Dikhanbayev, M.B. Koshumbayev, Zh.T. Bekisheva</b> ENVIRONMENTAL PROBLEMS OF KAZAKHSTAN'S ENERGY COMPLEX AND DECARBONIZATION OF THERMAL COAL POWER WITH THE TRANSITION TO WASTE-FREE TECHNOLOGIES.....	70
<b>E.A. Kambarova, N.A. Bektenov, A.K. Baidullayeva, M.A. Gavrilenko</b> DISTRIBUTION OF SORBED SUBSTANCE IN EPOXY RESIN FILMS ON THE SURFACE OF ZEOLITE, 2024 .....	87
<b>M.B. Kambatyrov, P.A. Abdurazova, U.B. Nazarbek</b> UTILIZING COAL MINING WASTE FOR FEED PRODUCTION: EXPLORING THE POTENTIAL OF HUMATES IN POULTRY NUTRITION.....	99
<b>M.M. Mataev, G.S. Patrin, K.Zh. Seitbekova, M.A. Nurbekova, M.E. Zhaisanbaeva</b> DEVELOPMENT OF A METHOD FOR PRODUCING AND STUDYING THE STRUCTURE OF SPINEL-PEROVSKITE COMPOSITE MATERIAL.....	114
<b>G. Mukusheva, R. Jalmakhanbetova, M. Aliyeva, A. Samorodov, A. Tazhibay</b> STUDY OF ANTICOAGULATION AND ANTIAGGREGATIONAL ACTIVITY OF SYNTHESIZED QUININE ALKALOID DERIVATIVES.....	126
<b>A.O. Orazymbetova, S.A. Sakibayeva, G.F. Sagitova, A.Zh. Suigenbayeva</b> INVESTIGATION OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ZEOLITES OF THE CHANGKANAI DEPOSIT.....	138
<b>Zh. Rakhimberlinova, I. Kulakov, G. Yakuda, A. Agysbay, A. Alzhanov</b> SYNTHESES BASED ON CHLORINATED CARBONS AND CHLOROHUMIC ACIDS.....	151

**V. Romanov, V. Merkulov, S. Kabiyeva, R. Zhaslan, L. Vlasova**  
INVESTIGATION OF THE PROCESS OF PROCESSING TECHNOGENIC WASTE  
FROM BLAST FURNACE PRODUCTION IN ORDER TO OBTAIN A CLIN-  
KER-FREE BINDER.....164

**A.I. Tasmagambetova, A.D. Tovassarov, N.B. Akynbayev**  
RESEARCH ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF SEAL OIL.....177

**R. Shulen, D. Makhayeva, D. Kazybayeva, G. Irmukhametova, G. Mun**  
CREATING BIODEGRADABLE DOSAGE FORMS BASED ON PENTAERYTHRI-  
TOL TETRAACRYLATE AND TETRAKIS(3-MERCAPTOPROPIONATE)  
PENTAERYTHRITOL.....191

## **Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct ([http://publicationethics.org/files/u2/New\\_Code.pdf](http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf)). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайтах:

**[www.nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)  
<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>  
ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)**

Подписано в печать 15.06.2024.  
Формат 60x88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бумага офсетная. Печать – ризограф.  
13,0 п.л. Тираж 300. Заказ 2.