

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 «Халык»

N E W S

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

SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
1 (458)

JANUARY – MARCH 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/arithv>

© 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

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

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 458 (2024), 7–17

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.203>

УДК 547.772

© N.A. Alzhapparova*, M.K. Ibraev, S.Y. Panshina, A.A. Zhortarova,
B.E. Bekturganov, 2024

Karaganda University named after Academician E.A. Buketova,
Karaganda, Kazakhstan.

E-mail: nazym285@mail.ru

NEW STRATEGY FOR THE SYNTHESIS OF 3,5-DIARYLPYRAZOLES BASED ON CHALCONES

Alzhapparova Nazym Abdygazievna — PhD student of the Department of Organic Chemistry and Polymers, Karaganda University named after Academician E.A. Buketova; Karaganda, Kazakhstan

E-mail: nazym285@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0359-2350>;

Ibraev Marat Kirimbaevich — Doctor of Chemical Sciences, Research Professor of the Department of Organic Chemistry and Polymers, Karaganda University named after Academician E.A. Buketov; Karaganda, Kazakhstan

E-mail: mkibr@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-0798-5562>;

Panshina Svetlana Yurievna — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Organic Chemistry and Polymers, Karaganda University named after Academician E.A. Buketov; Karaganda, Kazakhstan

E-mail: janim_svetatusik@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-6824-2645>;

Zhortarova Aigul Amanbekovna — PhD student of the Department of Organic Chemistry and Polymers, Karaganda University named after Academician E.A. Buketova; Karaganda, Kazakhstan

E-mail: aiken@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-9307-2342>;

Bekturganov Baglan Yerpolatovich — Engineer of the Department of Organic Chemistry and Polymers, Karaganda University named after Academician E.A. Buketov; Karaganda, Kazakhstan

E-mail: Bekturganov0202@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0000-6381-814X>.

Abstract. Pyrazole and its derivatives, diazoheterocyclic compounds are popular and widely known for their biologically active properties and are used in a wide variety of areas of human activity; therefore, the synthetic search for new pyrazole derivatives and the development of methods for their synthesis is a current direction in the development of organic chemistry of heterocyclic compounds. *The purpose of the study* was to obtain 3,5-diarylpyrazoles using a new strategy, and in this work, for the first time, a 4-step method was developed and used for the preparation of 3,5-diarylpyrazoles with almost quantitative yields (88–95 %) through the formation of 1,3-diaryl-1,3-diketones – derivatives of 1,3-diaryl-2-propenones (chalcones) through the bromination stage. Thus, at the first stage, 1,3-diaryl-2-propenones are synthesized

by condensation of commercially available acetones and benzaldehyde in an alkaline medium; at the second stage, chalcones are brominated via a double carbon-carbon bond. The third step is the synthesis of 1,3-diaryl-1,3-diketones through the condensation of 2,3-dibromodiphenylpropanones with sodium methoxide, where this step is a newly developed step in the synthesis of 3,5-diarylpyrazoles. Thus, the new reaction of the formation of 1,3-diaryl-1,3-diketones proceeds through two stages in situ, where at the first stage an ether is formed, and then a cyclic one, and under the influence of temperature and hydrochloric acid the latter is transformed into a keto-group. The resulting 1,3-diaryl-1,3-diketones were subsequently introduced into a condensation reaction with aqueous hydrazine hydrate to obtain the corresponding 3,5-diarylpyrazoles in 88 – 95 % yields. The isolated 3,5-diarylpyrazoles are crystalline substances, the structure of which has been proven and characterized by NMR spectroscopy methods. The synthesized 3,5-diaryl derivatives of pyrazoles are of great interest for further study and research in the reactions of the formation of new diazapentalene systems, since the preparation and study of diaryl derivatives of diazapentalene bicyclic systems is not mentioned anywhere.

Keywords: chalcone; 2,3-dibromodiphenylpropanone; 1,3-diaryl-1,3-diketones; pyrazole; 3,5-diarylpyrazoles

© **Н.А. Алжаппарова***, **М.К. Ибраев**, **С.Ю. Паньшина**, **А.А. Жоргарова**,
Б.Е. Бектурганов, 2024

Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды Университеті,
Қарағанды, Қазақстан.
E-mail: nazym285@mail.ru

ХАЛҚОН НЕГІЗІНДЕГІ 3,5-ДИАРИЛПИРАЗОЛДЫ СИНТЕЗДЕУДІҢ ЖАҢА СТРАТЕГИЯСЫ

Алжаппарова Назым Абдыгазиевна — органикалық химия және полимерлер кафедрасының докторанты, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан
E-mail: nazym285@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0359-2350>;

Ибраев Марат Кирымбаевич — химия ғылымдарының докторы, органикалық химия және полимерлер кафедрасының зерттеуші-профессоры, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан
E-mail: mkibr@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-0798-5562>;

Паньшина Светлана Юрьевна — химия ғылымдарының кандидаты, органикалық химия және полимерлер кафедрасының профессор ассистенті, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан
E-mail: janim_svetatusik@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-6824-2645>;

Жоргарова Айгул Аманбековна — органикалық химия және полимерлер кафедрасының докторанты, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан
E-mail: _aiken@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-9307-2342>;

Бектурганов Баглан Ерполатович — органикалық химия және полимерлер кафедрасының инженері, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан
E-mail: Bekturganov0202@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0000-6381-814X>.

Аннотация. Пиразол және оның туындылары – диазогетероциклді қосылыстар, биологиялық белсенді қасиеттерімен кеңінен танымал және адам өмірінің әртүрлі салаларында қолданылады осыған байланысты пиразолдың жаңа туындыларын синтетикалық іздеу және оларды синтездеу әдістерін әзірлеу гетероциклді қосылыстардың органикалық химиясын дамытудағы өзекті бағыты болып табылады. *Зерттеудің мақсаты* жаңа стратегияны пайдалана отырып, 3,5-диарилпиразолдарды алу және бұл жұмыста алғаш рет 1,3-диарил-1,3-дикетон -1,3-диарил – 2-пропенон (халкон) туындыларын бромдау әдісі арқылы түзілуі іс жүзінде сандық өнімділігі бар (88–95 %) 3,5-диарилпиразолдарды алудың 4 сатылы әдісі әзірленді және қолданылды. Сонымен, бірінші кезеңде 1,3-диарил-2-пропенондар сілтілі ортада коммерциялық қол жетімді ацетон мен бензальдегидтің конденсациясы арқылы синтезделеді; екінші кезеңде халкондарды қос көміртек-көміртек байланысы арқылы бромдау жүргізіледі. Үшінші кезең-1,3-диарил-1,3-дикетондарды 2,3-дибром дифенилпропанондарды натрий метилатымен конденсациялау арқылы синтездеу, мұнда бұл қадам 3,5-диарилпиразолдар синтезіндегі жаңа дамыған кезең болып табылады. Сонымен, 1,3-диарил-1,3-дикетондардың пайда болуының жаңа реакциясы *in situ* екі сатысы арқылы жүреді, онда бірінші кезеңде эфир пайда болады, содан кейін циклді қосылыс пайда болады, ал температура мен тұз қышқылының әсерінен соңғысы кето тобына айналады. Алынған 1,3-диарил-1,3-дикетондар одан әрі 88–95 % шығыммен тиісті 3,5-диарилпиразолдар ала отырып, сулы гидразингидратпен конденсация реакциясына енгізілді. Оқшауланған 3,5-диарилпиразолдар-құрылымы дәлелденген және ЯМР спектроскопия әдістерімен сипатталған кристалды заттар. Синтезделген пиразолдардың 3,5-диарил туындылары жаңа диазапентален жүйелерінің түзілу реакцияларын одан әрі зерттеуге және дамытуға үлкен қызығушылық тудырады, себебі диарил туындыларының диазапенталендік бициклді жүйелерін алу және зерттеу туралы еш жерде айтылмайды.

Түйін сөздер: халкон; 2,3-дибром дифенилпропанон; 1,3-диарил-1,3-дикетондар; пиразол; 3,5-диарилпиразолдар

© Н.А. Алжаппарова*, М.К. Ибраев, С.Ю. Паньшина, А.А. Жортарова,
Б.Е. Бектурганов, 2024

Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова,
Караганда, Казахстан.
E-mail: nazym285@mail.ru

НОВАЯ СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА 3,5-ДИАРИЛПИРАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ ХАЛКОНОВ

Алжаппарова Назым Абдыгазиевна — докторант кафедры органической химии и полимеров, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
E-mail: nazym285@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0359-2350>;

Ибраев Марат Кирымбаевич — доктор химических наук, профессор-исследователь кафедры органической химии и полимеров, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

E-mail: mkibr@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-0798-5562>;

Паньшина Светлана Юрьевна — кандидат химических наук, ассистент профессора кафедры органической химии и полимеров, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

E-mail: janim_svetatusik@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-6824-2645>;

Жоргарова Айгул Аманбековна — докторант кафедры органической химии и полимеров, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

E-mail: _aiken@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-9307-2342>;

Бектурганов Баглан Ерполатович — инженер кафедры органической химии и полимеров, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

E-mail: Bekturganov0202@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0000-6381-814X>.

Аннотация. Пиразол и его производные – диазогетероциклические соединения, популярны и широко известны своими биологически активными свойствами и используются в самых различных областях жизнедеятельности человека в связи с чем, синтетический поиск новых производных пиразола и разработка методов их синтеза является актуальным направлением в развитии органической химии гетероциклических соединений. *Цель исследования* получить 3,5-диарилпиразолы с использованием новой стратегии. В данной работе, впервые разработан и использован 4-стадийный метод получения 3,5-диарилпиразолов с практически количественными выходами (88–95%) через образование 1,3-диарил-1,3-дикетонов – производных 1,3-диарил-2-пропенонов (халконов) через стадию бромирования. Так, на первой стадии синтезируются 1,3-диарил-2-пропеноны конденсацией коммерчески доступных ацетонов и бензальдегида в щелочной среде; на второй стадии производится бромирование халконов по двойной углерод-углерод связи. Третья стадия заключается в синтезе 1,3-диарил-1,3-дикетонов посредством конденсации 2,3-дибромдифенилпропанонов с метилатом натрия, где данный шаг является новой разработанной стадией в синтезе 3,5-диарилпиразолов. Так, новая реакция образования 1,3-диарил-1,3-дикетонов протекает через две стадии *in situ*, где на первом этапе образуется простой эфир, а затем циклический, и под действием температуры и соляной кислоты последний трансформируется в кетогруппу. Полученные 1,3-диарил-1,3-дикетоны в дальнейшем введены в реакцию конденсации с водным гидразингидратом с получением соответствующих 3,5-диарилпиразолов с выходами 88–95%. Выделенные 3,5-диарилпиразолы – кристаллические вещества, структура которых доказана и охарактеризована методами ЯМР спектроскопии. Синтезированные 3,5-диарилпроизводные пиразолов представляют большой интерес для дальнейшего изучения и исследования в реакциях образования новых диазапенталеновых систем, так как о получении и изучении диарилпроизводных диазапенталеновых бициклических систем нигде не упоминается.

Ключевые слова: халкон, 2,3-дибромдифенилпропанон, 1,3-диарил-1,3-дикетоны, пиразол, 3,5-диарилпиразол

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Введение

Известно, что пиразол и его производные являются предметом пристального внимания ученых до настоящего времени, связанным с широким потенциалом этих соединений в самых различных областях жизнедеятельности человека, и в частности, широко известны их биологически активные свойства. Так, в медицине функциональные производные пиразола входят в состав лекарственных препаратов, обладающих туберкулостатическим, антимикотическим и антибактериальным свойствами (Stanovnik 2003: 46), в сельском хозяйстве производные пиразола зарекомендовали себя в качестве хороших гербицидов и пестицидов (Efimov et al., 2018: 369; Chaurasia et al., 2022: 80; Al-Aizari et al., 2018: 134; Andreeva et al., 1995: 60). В состав некоторых красителей, применяемых в пищевой промышленности, также входит фрагмент пиразола (Belan et al., 2001: 196). Имеются и сведения об использовании производных пиразола в качестве присадок к моторному топливу (El-Badawi et al., 2011: 37). Во всем мире продолжается поиск и исследование соединений, обладающих определенной биологической активностью, в связи с чем, синтетический поиск новых производных пиразола является актуальным направлением в развитии органической химии.

Один из известных методов синтеза пиразолов это конденсация 1,3-дикарбонильных производных с гидразинами (Wallet et al., 1966: 347; Addison et al., 2018: 351; Li et al., 2014: 347), который основан на бинуклеофильности гидразинов, что позволяет NH_2 -группам поочередно реагировать с каждой $\text{C}=\text{O}$ группой 1,3-дикарбонильных соединений. Обычно 1,3-диарил-1,3-дикетоны синтезируют в две стадии, с использованием ацетофенонов, фенолов и бензоилхлоридов, где первая стадии предусматривает конденсирование фенолбензоатов (Abdel-Megied Ahmed et al., 2007: 889). В данной работе нами впервые разработан и использован 4-х стадийный метод получения 3,5-диарилпиразолов **1** (Схема 1) через образование 1,3-диарил-1,3-дикетонов **2** – производных 1,3-диарил-2-пропенонов (халконов) **4** через стадию бромирования.

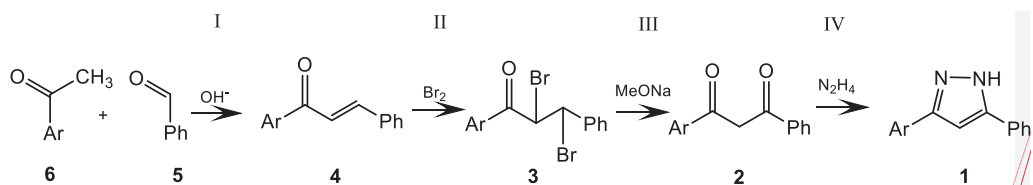


Схема 1

Обсуждение результатов

Так, реакции образования 3,5-диарилпиразолов **1a–e** проводили взаимодействием водного гидразина с заранее синтезированными 1,3-диарил-1,3-дикетонами **2a–e** в среде изопропилового спирта, где выход 3,5-диарилпиразолов **1a–e** практически количественный (88–95 %) (Схема 2).

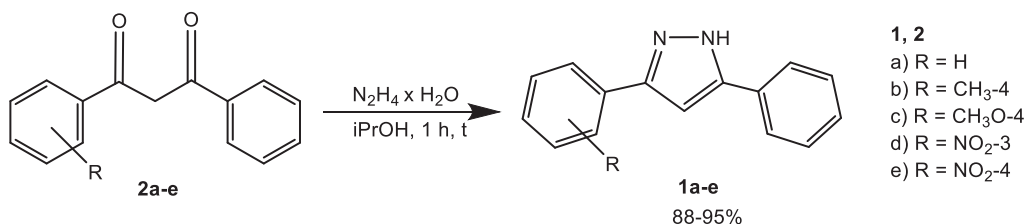


Схема 2

1,3-Диарил-1,3-дикетоны 2а-е синтезировались в 3 стадии, а именно – первая стадия включает образование α,β -ненасыщенных 1,3-диарил-2-пропенонов (халконов) 4а-е в соответствии с классической конденсацией Кляйзена – Шмидта, где в условиях основного катализа ацетофенонов 6а-е генерируется С-нуклеофил вследствие отрыва протона от атома углерода в α -положении метиленовой компоненты 6а-е, с дальнейшей его атакой на атом углерода карбонильной группы бензальдегида 5 (Схема 3).

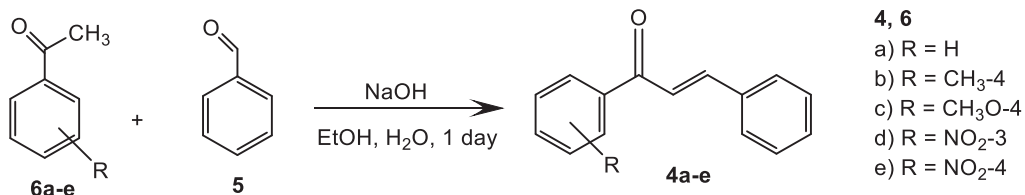


Схема 3

Так, методы синтеза 1,3-диарил-2-пропенонов 4а-е (Схема 3) различаются лишь в длительности проведения реакции, что обусловлено растворимостью исходных ацетофенонов 6а-е, чем ниже растворимость, тем более длительно проводили взаимодействие. Полученные халконы 4а-е, представляет собой кристаллические вещества, имеющие различную окраску – от белого (4с), светло-желтого (4а, б) и до коричневого цвета (4д, е). Наличие окраски данных соединений 4а-е обусловлено присутствием системы сопряженных связей в строении молекул 4а-е (Gaydou et al., 1996: 4097; De Spirt et al., 2013: 711; Patai et al., 1989: 101).

Вторая стадия синтеза 1,3-диарил-1,3-дикетонов 2а-е заключается в бромировании выделенных α, β -ненасыщенных халконов 5а-е с образованием 2,3-дибромпроизводных 3а-е (Схема 4).

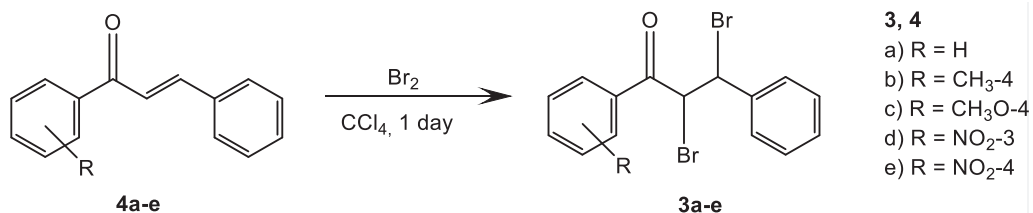


Схема 4

Реакция бромирования α,β -непредельных карбонильных соединения 5а–е (Схема 3) проводилась в условиях неполярного растворителя по классическому механизму электрофильного присоединения галогенов. С учетом того, что халконы 5а–е являются стабильной сопряженной системой и карбонильная С=О группа проявляет электроноакцепторные эффекты, и тем самым уменьшается реакционная способность двойной С=С связи углерод–углерод по отношению к бром, в качестве электрофила (Wallet, 1996: 4097; Calderazzo et al., 1965: 528), и для минимизации протекания побочных процессов, бромирование необходимо проводить в отсутствии света. Образованные 2,3-дибромпроизводные халконов 3а–е белые или светлорозовые мелкодисперсные осадки, плохо растворимые в спирте и хлороформе, не растворимы в воде.

В случае бромирования 4-метоксипроизводного халкона 4с выход 3с уменьшается, в связи с побочной реакцией замещения у эфирной группы, однако при выделении данные побочные продукты остаются в маточных растворах и не мешают получению целевого 3с.

Поскольку 2,3-дибромпроизводные 3а–е являются промежуточными продуктами для синтеза 1,3-диарил-1,3-дикетонов 2а–е, далее вещества 3а–е конденсировались с метилатом натрия (Схема 5). Где реакция представляет собой образование углерод–кислородных связей, которое происходит между промежуточно-образованным сложным метиловым эфиром и вторым атомом брома карбонильного соединения 3а–е в присутствии сильного основания.

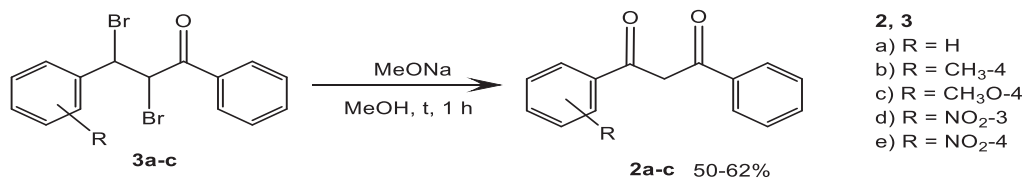


Схема 5

Получение 1,3-диарил-1,3-дикетонов 2а–е конденсацией 2,3-дибромдифенилпропанонов 3а–е с метилатом натрия не является характерной реакцией в синтезе веществ 2а–е, что является определенной новизной в 4-х стадийном синтезе 3,5-диарилпиразолов 1а–е (Схема 2). Так, как основной и наиболее известный метод синтеза 1,3-диарил-1,3-дикетонов происходит с участием ацетофенонов, фенолов и бензоилхлоридов (Wallet, 1996: 4097). Вероятные пути образования 1,3-диарилдикарбонильных соединений 2а–е показаны на Схеме 6.

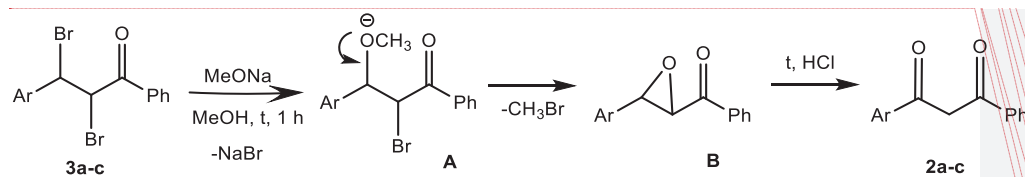


Схема 6

Так, согласно Схеме 6 образование 1,3-диарилкетонов протекает через две стадии *in situ*, где на первом этапе образуется простой эфир А, а затем циклический В. Последний трансформируется в кето-группу под действием температуры и соляной кислоты.

Полученные 1,3-диарил-1,3-дикетоны 2а–е с общим выходом 50–62 % (Схема 5) твердые светло-бежевые кристаллические вещества, хорошо растворимые в органических растворителях в дальнейшем введены в реакцию с водным гидразингидратом где получены соответствующие 3,5-диарилпиразолы 1а–е (Схема 2). Реакция взаимодействия 3,5-диарилпиразолов 1а–е с гидразином происходит поочередным реагированием NH_2 -групп с каждой $\text{C}=\text{O}$ группой 1,3-дикарбонильных соединений с выделением воды.

Материалы и методы

Реактивы, используемые в работе, являются особо чистыми и приобретены в Sigma-Aldrich и Merck. Температуры плавления и кипения определяли в открытых капиллярах на приборе Buchi M560 (Büchi, Швейцария) для визуального определения точек плавления и кипения. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Jeol с рабочей частотой 500 МГц в растворах DMSO-d_6 . В качестве внутренних стандартов для ^1H и ^{13}C спектров ЯМР использовался тетраметилсилан. Контроль реакций вели методом ТСХ на пластинках Silufol в системе элюентов: этиловый спирт – хлороформ (в соотношении 3 : 5).

Методы синтеза

Метод синтеза 1, 3-диарил-2-пропен-1-онов (4а–е)

В погружённую в баню со льдом круглодонную колбу на 250 мл, снабжённую магнитной мешалкой и термометром, помещают раствор 2,2 г NaOH в смеси 19,6 мл воды и 12,5 мл этилового спирта. В щелочной раствор добавляют 5,2 г (0,043 моль) свежеперегнанного ацетофенона **6а**, охлаждают реакционную смесь до 5°C и сразу добавляют 5 г (0,047 моль) бензальдегида **5**. Во время реакции температуру смеси поддерживают строго в интервале $15\text{--}30^\circ\text{C}$ и смесь перемешивают очень энергично. Через 2–3 часа в колбе формируются две жидкие фазы, и после оставления реакционной смеси при комнатной температуре через три часа начинают формироваться светло-желтые кристаллы, при оставлении колбы во льду кристаллы образуются быстрее. Образующиеся кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера. Промывают охлажденным изопропиловым спиртом и высушивают на фильтре. Получен 1,3-дифенил-2-пропен-1-он **4а** с выходом 7,5 г (84 %). Т. пл.: 57°C .

Другие 1,3-диарил-2-пропен-1-оны (4b–е) получены соответствующим образом с выходами 80–90 %, однако длительность реакции образования 4с–е увеличивали до суток, что обусловлено низкой растворимостью ацеофенонов 5с–е.

Метод синтеза 2,3-дибром-1,3-диарилпропан-1-онов (3а–е)

Втрёхгорлую колбу ёмкостью 100 мл, снабжённую мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают раствор 10,4 г бензилиденацетофенона (4а) в 30 мл CCl_4 , охлаждают колбу льдом и при перемешивании медленно прикапывают 8 г (2,6 мл) брома. Реакцию проводят в темном месте. После

окончания прибавления брома смесь продолжают перемешивать в течение 6–8 часов. После длительного перемешивания выпавший белый творожистый осадок дибромид бензилиденацетофенона 3а отфильтровывают, промывают горячим спиртом (2*12 мл), хлороформом (20 мл) и высушивают на воздухе. Выход 3а составляет 15,5 г (85 %). Т. пл.: 156 °С.

Другие 2,3-дибром-1,3-диарилпропан-1-оны (3b–e) получены соответствующим образом с выходами 75–90 %.

Метод синтеза 1,3-диарилпропан-1,3-дионов (2a–e)

1. Приготовление раствора метилата натрия. В круглодонную колбу ёмкостью 100 мл, снабжённую обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 15 мл абсолютного метанола и медленно добавляют небольшие кусочки натрия (1,25 г) при интенсивном перемешивании. При этом колбу охлаждают ледяной водой, затем охлаждение убирают и продолжают перемешивание при комнатной температуре до полного испарения водорода.

2. В трёхгорлую колбу ёмкостью 250 мл, снабжённую магнитной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 10 г дибромид бензальацетофенона (3а) и 50 мл метанола. К образовавшейся белой суспензии через капельную воронку быстро добавляют раствор метилата натрия, предварительно приготовленного из 1,25 г натрия и 15 мл абсолютного метилового спирта. Через примерно 10–15 минут суспензия полностью растворяется и образуется жёлто-зелёный раствор. Раствор кипятят в течение 1 часа, затем охлаждают до 20 °С, добавляют 1 мл конц. HCl до образования слабокислой среды. Далее раствор нагревают до 50 °С в течение 20 минут. После охлаждения раствор переносят в стакан, охлаждают в бане со льдом и при сильном перемешивании добавляют 20 мл холодной воды и оставляют в холодном месте на сутки. Выпадает осадок белого цвета, который отфильтровывают, промывают 50 %-м водным метанолом (10 мл). Сушат осадок на воздухе. Перекристаллизовывают из 20 мл этанола. Выход 1,3-дифенилпропан-1,3-диола 2а составляет 3,6 г (60 %). Т. пл.: 73 °С.

Другие 1,3-диарилпропан-1,3-дионы (2b–e) получены соответствующим образом с выходами (50–62 %)

Метод синтеза 3,5-диарилпиразолов (1a–e)

К раствору 7,57 г (0,034 моль) 1,3-дифенилпропан-1,3-диола (1а) в 15 мл изопропилового спирта по каплям добавляли 2,04 г (0,041 моль) моногидрата гидразина. Реакционную смесь нагревали до кипения, при этой температуре наблюдали уже полное растворение 1,3-дифенилпропан-1,3-диола (2а). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 30 минут. Спустя 10 минут реакции прозрачный раствор начинал мутнеть и наблюдалось образование белого кристаллического осадка 3,5-дифенилпиразола. Смеси дали остыть до комнатной температуры, после чего полученное вещество отфильтровали на стеклянном пористом фильтре и промыли охлаждённым изопропиловым спиртом. Вещество высушили на фильтре, после чего перекристаллизовали из ацетона. Выход 3,5-дифенилпиразола 1а составляет 6,37 г (85 %). Т. пл.: 192 °С.

Другие 3,5-диарилпиразолы (1b–e) получены соответствующим образом с выходами (88–95 %).

Результаты

Конденсированные 3,5-дифенилпиразолы 1a–c, структура которых доказана методами ЯМР спектроскопии, представляют собой бесцветные кристаллические вещества, выделенные с выходами 88–95 %, труднорастворимые в воде и в спиртах, физико-химические свойства полученных пиразолов 1a–c показаны в таблице 1

Таблица 1. Физико-химические свойства полученных 3,5-диарилпиразолов 2a–e

№	Т.пл. °С	Спектр ¹ H ЯМР (DMSO-d ₆) δ, Гц, м.д.	Спектр ¹³ C ЯМР (DMSO-d ₆) δ, м.д.	Выход, %
1a	191–193	11.57 (с, 1H), 7.74 (д, J = 7.2, 4H), 7.33–7.40 (м, 6H), 6.88 (с, 1H)	147.3 (C) 128.9, 127.9, 125.2 133.1 (Ph), 99.8 (CH)	85 %
1b	160–162	11.58 (с, 1H), 7.76 (д, J = 4.2, 2H), 7.62 (д, J = 8.1, 2H), 7.23–7.46 (м, 5H), 6.84 (с, 1H), 2.39 (с, 3H)	147.2 (C) 129.3 (2CH), 125. (2CH), 125.02–133.05 (Ph), 99.2 (CH), 20.8 (CH ₃)	87 %
1c	144–146	11.45 (с, 1H), 7.74 (д, J = 7.1, 1H), 7.60 (д, J = 8.6, 2H), 7.38–7.30 (м, 2H), 7.37–7.31 (м, 2H), 6.91 (д, J = 8.6, 2H), 6.72 (с, 1H), 3.86 (с, 3H)	147.7 (C) 127.2 (2CH), 125.3–129.4 (Ph), 114.6 (2CH), 99.6 (CH), 55.5 (CH ₃)	84 %
1d	196–198	12.60 (с, 1H), 8.64 (с, 1H), 8.27 (д, J = 7.5, 1H), 8.14 (д, J = 7.2 1H), 7.82 (д, J = 6.2, 2H), 7.69 (дд, J = 7.5, 1H), 7.49–7.40 (м, 3H), 7.39 (с, 1H, CH), 6.88 (с, 1H)	149.8 (C), 148.8 (C), 144.4 (C–N), 135.8, 131.8, 130.7, 129.4, 129.1, 125.6, 125.7, 122.4, 119.6 (Ph), 101.2 (CH)	75 %
1e	203–205	12.57 (с, 1H), 8.23 (д, J = 7.8, 2H), 7.89 (д, J = 7.6, 2H), 8.06–7.49 (м, 5H), 6.94 (с, 1H)	150.4 (C),, 144.6 (C–N), 135.6, 132.2, 129.3, 128. (Ph), 127.6 (2CH), 125.0, 123.8 (Ph), 123.5 (2CH), 105.0 (CH)	77 %

Заключение

Таким образом, нами впервые разработан и применен простой 4-х стадийный путь получения 3,5-диарилпиразолов 1a–e, используя на первой стадии коммерчески доступные ацетофеноны 6a–e и бензальдегид 5 с последующей конденсацией и образованием 1,3-диарил-2-пропенонов (халконов) 4a–e в щелочной среде. Полученные α, β-ненасыщенные карбонильные соединения 4a–e далее реагировали с бромом, и 2,3-дибромпроизводные продукты 3a–e подвергались конденсации с метиллатом натрия с образованием 1,3-диарил-1,3-дикетонов 2a–e. Последние являются субстратами в синтезе 3,5-диарилпиразолов 1a–e.

Разработан новый метод синтеза 1,3-диарил-1,3-дикетонов 2a–e посредством конденсации 2,3-дибромдифенилпропанонов 3a–e с метиллатом натрия, где реакция образования 1,3-диарил-1,3-дикетонов протекает через две стадии *in situ*, где на первом этапе образуется простой эфир, а затем циклический, который трансформируется в 1,3-дикарбонильное производное.

Полученные 3,5-диарилпиразолы 1a–e бесцветные кристаллические

вещества, просты в выделении и образуются с практически количественными выходами (88–95 %). Структура соединений 1a–e доказана и охарактеризована с привлечением физико-химических методов ЯМР спектроскопии.

Синтезированные 3,5-диарилпиразолы 1a–e представляют большой интерес для дальнейшего изучения в реакциях образования новых 3,6-дизапенталеновых систем (Solomons 1965: 528), так как о диарилпроизводных 3,6-дизапенталеновых системах в литературе и в открытых источниках информация отсутствует.

REFERENCES

- Abdel-Megied Ahmed E.-S., Abdel-Rahman Adel A.-H., Eman R.K., Mohamed A.M. et al (2007). Synthesis and Antimicrobial Evaluation of Some Chalcones and Their Derived Pyrazoles, Pyrazolines, Isoxazolines, and 5,6-Dihydropyrimidine-2-(1H)-thiones. *Monatshefte für Chemie.* — 138. — 889–897. — DOI: 10.1007/s00706-007-0700-8 (in Eng.).
- Addison A.W., Matthias Z., Mohammad N., Reeves G.T. et al. (2018). New Pyrazole- and Benzimidazole-derived Ligand Systems, *Journal of Heterocyclic Chemistry.* — DOI 10.1002/jhet.3155 (in Eng.).
- Al-Aizari F.A., Ansar, M.H., Karrouchi K., Mabkhot Y., Ramli Y., Taoufik J. (2018). Synthesis and Pharmacological Activities of Pyrazole Derivatives: A Review. *Molecules,* — 23: 134. — DOI: 10.3390/molecules23010134 (in Eng.).
- Andreeva E.I., Zinchenko M. (1995). Biological activity and mechanism of action of systemic fungicides. — 60 p. (in Russ.).
- Belan S. R., Grapov A.F. (2001). *New pesticides: a reference guide.* — 196. (in Russ.).
- Chaurasia H., Kumar P., Mishra R., Naaz F., Singh V., Singh K., Srivastava R. (2022). Docking, Admet prediction, Dft analysis, synthesis, cytotoxicity, antibacterial screening and Qsar analysis of diarylpyrimidine derivatives. *Journal of Molecular Structure,* — 1247. — DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131400 (in Eng.).
- De Spirt S., Maydt D., Muschelknautz C., Stahl W. (2013). Chemical reactivity and biological activity of chalcones and other α , β -unsaturated carbonyl compounds. *Xenobiotica.* — 43:8. — 711–718. — DOI: 10.3109/00498254.2012.754112 (in Eng.).
- El-Badawi M.A., El-Borai M.A., Ibrahim S.A., Rizk H.F. (2011). Synthesis of some novel heterocyclic dyes derived from pyrazole derivatives. *Arabian Journal of Chemistry.* — 4: 1. — 37–44. — DOI 10.1016/j.arabjc.2010.06.012 (in Eng.).
- Efimov V., Lyubyashkin A., Persidskaya D., Povarov V., Suboch G., Tovbis M. (2018). Synthesis and Sulphonylation of 4-Amino-3-Methoxymethyl-5- 4-Chlorophenyl-1H-Pyrazole. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry,* — 3: 369–376. (in Eng.).
- Grandberg I.I., Kost A.N. (1966). Progress in Pyrazole Chemistry, *Advances in Heterocyclic Chemistry.* — 6. — 347–429. — DOI:10.1016/S0065-2725(08)60579-6 (in Eng.).
- Li J.J. (2014). Knorr pyrazole synthesis. In: *Name Reactions.* Springer, Cham. — 347–348. — DOI: 10.1007/9783319039794. (in Eng.).
- Patai S., Rappoport, Z., eds. (1989). — Enones: V. 1. Patai's Chemistry of Functional Groups. — 101. DOI:10.1002/9780470772218
- March J., Michael B. (2007). *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure.* — New York: Wiley-Interscience, — ISBN 978-0-471-72091-1
- Solomons T.W., Calderazzo J., Fowler F.W. (1965). The Diazapentalene System. 1-Benzoyl-2-phenylpyrazolo 1,2-a pyrazole Derivatives. *Chem. Soc.* — 87:3. — 528–531
- Stanovnik B., Svete J. (2003). Product Class 1: Pyrazoles. *ChemInform,* — 34: 46. — DOI: 10.1002/chin.200346258 (in Eng.).
- Wallet J., Gaydou E., (1996). A Practical Synthesis of Dibenzoylmethanes, *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry.* — 26:22. — 4097–4103. — DOI:10.1080/00397919608004646 (in Eng.).

NEWS

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

Volume 1. Number 458 (2024), 18–26

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.204>

УДК 532.529

МФТИ 61.13.15

© **Zh. Zhaksylyk¹, L. Musabekova^{2*}, M.A. Murad³, K. Arystanbayev²,
D. Zhumadullayev¹, 2024**

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

²South Kazakhstan Medical Academy, Shymkent, Kazakhstan;

³Universiti Putra Malaysia, Selangor, Malaysia.

E-mail: mleyla@bk.ru

COMPUTER MODELING BASED ON THE STOCHASTIC LATTICE CONCEPT FOR AGGREGATION PROCESSES IN A TUBULAR REACTOR

Zh. Zhaksylyk — PhD student of Technological Machines and Equipment department, M.Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan

E-mail: Zhomart454@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-3306-9055>;

L.M. Musabekova — Doctor of Technical Sciences, professor of Pharmaceutical manufacturing technology department, South Kazakhstan medical academy, Shymkent, Kazakhstan

E-mail: mleyla@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8712-2446>;

M.A.A. Murad — PhD, professor of Software Engineering and Information Systems department, Universiti Putra Malaysia, Selangor, Malaysia

E-mail: masrah@upm.edu.my, <https://orcid.org/0000-0002-0335-5873>;

K.Y. Arystanbayev — Candidate of Technical Sciences, professor of Pharmaceutical manufacturing technology department, South Kazakhstan medical academy, Shymkent, Kazakhstan

E-mail: 201ukgu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9499-192X>;

D.K. Zhumadullayev — PhD, senior teacher of Technological Machines and Equipment department, M.Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan

E-mail: daulet_ospl@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6552-2817>.

Abstract. The paper presents the outcomes of a numerical experiment aimed at investigating the kinetics of the aggregation process in a dispersed system flowing through a tubular reactor. The model employed in this study is based on the discrete–event simulation paradigm (DES). In previous studies, a lattice model was used for simulating the aggregation process in a batch reactor. The key achievement of this work is the development of a lattice aggregation model that can be applied to flow reactors. The model was constructed using the mathematical tools of random walks on mathematical lattices. The findings of the study demonstrate that this approach effectively addresses the challenge of considering the influence of multiparticle collisions, thereby enabling the description of both diffusion–limited aggregation and the competition between different kinetic mechanisms occurring at various characteristic timescales. Additionally, the

paper presents an algorithm that accounts for the influence of a fresh flow containing a dispersed phase entering the flow reactor, affecting the kinetic parameters of the aggregation process taking place within its working volume.

Keywords: dispersed system, the aggregation process, discrete–event simulation paradigm, diffusion–limited aggregation, stochastic lattice

© Ж. Жаксылык¹, Л.М. Мусабекова^{2*}, М.А. Murad³, К.Е. Арыстанбаев²,
Д.К. Жумадуллаев¹, 2024

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

²Оңтүстік Қазақстан медицина академиясы, Шымкент, Қазақстан;

³Путра Малайзия университеті, Селангор, Малайзия.

E-mail: mleyla@bk.ru

ТҮБЕЛІКТІ РЕАКТОРДАҒЫ АГРЕГАЦИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕРДІҢ СТОХАСТИКАЛЫҚ РЕКТОР КОНЦЕПЦИЯСЫНА НЕГІЗГЕН КОМПЬЮТЕРЛІК МОДЕЛЬДЕУ

Жаксылык Ж. — «Технологиялық машиналар және жабдықтар» кафедрасының докторанты, М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан

E-mail: Zhomart454@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-3306-9055>;

Мусабекова Л.М. — техника ғылымдарының докторы, «Фармацевтикалық өндіріс технология» кафедрасының профессоры, Оңтүстік Қазақстан медицина академиясы, Шымкент, Қазақстан

E-mail: mleyla@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8712-2446>;

М.А. Murad — PhD доктор, «Бағдарламалық камтамасыз ету инженерия және ақпараттық жүйелер» кафедрасының профессоры, Путра Малайзия университеті, Селангор, Малайзия

E-mail: masrah@upm.edu.my, <https://orcid.org/0000-0002-0335-5873>;

Арыстанбаев К.Е. — техника ғылымдарының кандидаты, «Фармацевтикалық өндіріс технология» кафедрасының профессоры, Оңтүстік Қазақстан медицина академиясы, Шымкент, Қазақстан

E-mail: 201lukgu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9499-192X>;

Жумадуллаев Д.К. — PhD доктор, «Технологиялық машиналар мен жабдықтар» кафедрасының аға оқытушысы, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан

E-mail: daulet_ospl@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6552-2817>.

Аннотация. Жұмыста құбырлы реактор арқылы ағып жатқан дисперстік жүйедегі агрегация процесінің кинетикасын зерттеуге арналған сандық тәжірибенің нәтижелері берілген. Бұл зерттеуде қолданылған модель дискретті оқиғаларды модельдеу (ДОМ) парадигмасына негізделген. Алдыңғы зерттеулерде пакеттік реактордағы агрегация процесін модельдеу үшін торлы модель пайдаланылды. Бұл жұмыстың негізгі жетістігі ағынды реакторларға қолдануға болатын агрегаттық тор моделін жасау болып табылады. Жұмыста математикалық аппарат торларындағы кездейсоқ соқтығыстардың математикалық моделі құрастырылған. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, бұл тәсіл көп бөлшектердің соқтығысуларының әсерін есепке алу мәселесін тиімді шешеді, осылайша диффузиялық шектелген агрегацияны да, әртүрлі сипаттамалық уақыт шкалаларында болатын әртүрлі кинетикалық механизмдер арасындағы бәсекені де сипаттауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, қағазда ағын реакторына түсетін дисперсті фазасы бар жаңа

ағынның оның жұмыс көлемінде болатын агрегация процесінің кинетикалық параметрлеріне әсерін ескеретін алгоритм ұсынылған.

Түйін сөздер: дисперсті жүйе, агрегациялық процес, дискретті–оқиғалық модельдеу парадигмасы, диффузиялық–шектеулі агрегация, стохастикалық тор

© **Ж. Жаксылық¹, Л.М. Мусабекова^{2*}, М.А.А. Murad³,
К.Е. Арыстанбаев², Д.К. Жумадуллаев¹, 2024**

¹Южно–азахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан;

²Южно–Казахстанская медицинская академия, Шымкент, Казахстан;

³Университет Путра Малайзия, Селангор, Малайзия.

E-mail: mleyla@bk.ru

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АГРЕГАЦИИ НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ СТОХАСТИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ

Жаксылық Ж. — докторант кафедры «Технологические машины и оборудование», Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

E-mail: Zhomart454@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-3306-9055>;

Мусабекова Л. М. — д.т.н., профессор кафедры «Технология фармацевтического производства», Южно–Казахстанская медицинская академия, Шымкент, Казахстан.

E-mail: mleyla@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8712-2446>;

М.А.А. Murad — доктор PhD, профессор кафедры «Программная инженерия и информационных систем», Университет Путра Малайзия, Селангор, Малайзия

E-mail: masrah@upm.edu.my, <https://orcid.org/0000-0002-0335-5873>;

Арыстанбаев К. Е. — к.т.н., профессор кафедры «Технология фармацевтического производства», Южно – Казахстанская медицинская академия, Шымкент, Казахстан

E-mail: 201ukgu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9499-192X>;

Жумадуллаев Д. К. — доктор PhD, старший преподаватель кафедры «Технологические машины и оборудование», Южно–Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

E-mail: daulet_ospl@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6552-2817>.

Аннотация. В работе представлены результаты численного эксперимента по исследованию кинетики процесса агрегации в дисперсной системе, протекающей через трубчатый реактор. Модель, используемая в этом исследовании, основана на парадигме дискретно–событийного моделирования (ДСМ). В предыдущих исследованиях для моделирования процесса агрегации в реакторе периодического действия использовалась решетчатая модель. Ключевым достижением этой работы является разработка модели агрегационной решетки, которая может быть применена к проточным реакторам. Модель построена с использованием математического аппарата случайных блужданий по математическим решеткам. Результаты исследования показывают, что этот подход эффективно решает проблему учета влияния многочастичных столкновений, тем самым позволяя описать как агрегацию, ограниченную диффузией, так и конкуренцию между различными кинетическими механизмами, происходящими в различных характерных временных масштабах. Кроме того, в работе представлен алгоритм,

учитывающий влияние поступающего в проточный реактор свежего потока, содержащего дисперсную фазу, на кинетические параметры процесса агрегации, протекающего в его рабочем объеме.

Ключевые слова: дисперсная система, процесс агрегации, парадигма дискретно–событийного моделирования, диффузионно–ограниченная агрегация, стохастическая решетка

Введение

Процессы агрегации имеют значительное влияние в различных сферах, таких как нанотехнологии, химическая и фармацевтическая промышленность, металлургия и другие (Chen, 2015). Несмотря на длительный интерес исследователей и множество важных исследований, теоретический анализ многих аспектов в данной области до сих пор остается недостаточно развитым.

Первая сложность состоит в том, что широко применяемая модель учета многочастичных столкновений, впервые предложенная Крапивским в 1991 году, ограничивает эффективность практических расчетов. В большинстве моделей рассматриваются только двойные столкновения, как подробно описано в работе (Wattis, 2006).

Тем не менее, результаты теоретических исследований свидетельствуют о том, что столкновения, вовлекающие более двух частиц, могут оказать существенное воздействие на кинетику агрегации, особенно при высокой концентрации дисперсной фазы и интенсивном случайном дрейфе (Brenner, 2014).

Еще одной проблемой является неравномерное распределение концентрации дисперсных частиц в объеме системы, отмеченное в исследовании (Markus, 2015). Во время процесса агрегации это локальное неоднородное распределение меняется во времени и пространстве, как подробно описано в работе (Chowdhury, 2015), что добавляет дополнительные сложности к теоретическому моделированию.

Схема алгоритма

Алгоритм, используемый в данном исследовании, базируется на предшествующей работе (Brenner, 2017). В дальнейшем приведен краткий обзор этого алгоритма, с учетом его адаптации для применения в контексте проточного реактора.

Для описания процессов диффузии и агрегации в рамках модели DES (дискретно–событийная модель) используется фиксированная пространственная решетка. В каждой ячейке решетки выполняется запись изменения в локальном распределении частиц, обусловленные дрейфом и агрегацией, согласно исследованию (Gambinossi, 2015). Таким образом, различные кинетические процессы, включая диффузию, агрегацию и седиментацию (взаимодействие диффузии и агрегации), а также возможные внешние силовые поля, описываются в едином формате (Brenner, 2017).

В случае агрегации с ограниченной диффузией (АОД) процесс слияния кластеров происходит мгновенно в момент их столкновения. С точки зрения решетчатой модели это явление интерпретируется как объединение кластеров

в одной ячейке. Следовательно, характерное время агрегации в этом случае определяется временем перемещения частиц из одной ячейки в другую – характерным временем диффузии частиц. Такое время можно рассматривать как характерную единицу времени.

В случае смешанной кинетики, объединяющей диффузию и коагуляцию с конечной скоростью (Zhou, 2015), временным шагом выбирается характерное время коагуляции кластеров, попавших в одну ячейку. Это означает, что частицы, попадая в одну и ту же ячейку, могут не успевать объединиться в единый кластер за один временной шаг, и вместо этого продолжают двигаться независимо друг от друга (Brener, 2017). Предполагается, что объединение частиц происходит только при следующем временном шаге, когда они снова находятся в одной ячейке. На этом этапе агрегация считается завершенной. Этот подход позволяет учесть конкуренцию между временными интервалами диффузии и характерным временем агрегации, что обусловлено особенностями данной модели.

Для имитации случайного дрейфа частиц вдоль решетки применена методика, предварительно разработанная в работе (Brener, 2017). Процесс случайного выбора компонент движения частицы в вертикальном и горизонтальном направлениях выполняется перед каждым временным шагом. Этот выбор производится из заранее определенного набора доступных перемещений в новом столбце и новой строке матрицы.

Термин "порядок кластера" описывает количество мономеров, составляющих кластер. В данном контексте важно учесть, что кластеры различных порядков обладают разной подвижностью (Brener, 2017). Существует критическое значение порядка кластера, при котором подвижность существенно снижается, и это значение зависит от специфических физико–химических характеристик конкретной системы (Wang, 2012).

Таким образом, с увеличением порядка кластера математическое ожидание смещения уменьшается (Tammet, 1995). Например, для кластеров порядков 1 и 2 случайный выбор временного смещения в заданном направлении может быть осуществлен из последовательности $(-3; -2; -1; 0; 1; 2; 3)$, в то время как для кластеров порядка выше двух и меньше четырех выбор производится из последовательности $(-3; -2; -2; -1; -1; 0; 1; 1; 2; 2; 3)$ (Brener, 2017). Важно отметить, что подвижность кластеров также зависит от их расстояния до стенок аппаратов.

Основные параметры численного эксперимента были взяты такими же, как и в предыдущей работе (Brener, 2017), за исключением одного существенного изменения. Движение в горизонтальном направлении на каждом временном шаге теперь включало два компонента: постоянное смещение со средней осевой скоростью потока и горизонтальную составляющую случайного дрейфа. Это обстоятельство потребовало некоторых изменений в схеме расчета.

Во–первых, предполагается, что частицы, попадающие в граничные ячейки вблизи стенок, остаются на месте при применении случайного дрейфа, который выходит за границы рассматриваемой решетки.

Во-вторых, в отличие от алгоритма, использованного для моделирования периодического реактора (Brenner, 2017), кластеры, перемещающиеся влево или вправо за пределы трубчатого реактора из-за случайного дрейфа или среднего потока, исключаются из последующих расчетов.

Схема расчета для случая DLA

В процессе расчета создаются четыре матрицы. Первая матрица A^* представляет всю решетку с кластерами различных порядков, сформированными в результате перемещений и агрегации в каждом временном интервале. Вторая матрица U моделирует аналогичную решетку, в которой содержатся кластеры, попадающие в реактор с входящим потоком, имеющим заданную среднюю горизонтальную скорость. Третья матрица A создается для описания конечной ситуации в конце временного интервала расчета и используется как отправная точка для следующего блока. Она формируется как сумма двух предыдущих матриц: $A = A^* + U$. Четвертая матрица S содержит информацию о количестве столкновений частиц в каждой ячейке на каждом временном шаге.

На рисунке 1 представлены описанные процедуры. Заштрихованная область в матрице (первые столбцы W) указывает на участок, который занимает свежий поток в течение одного временного интервала.

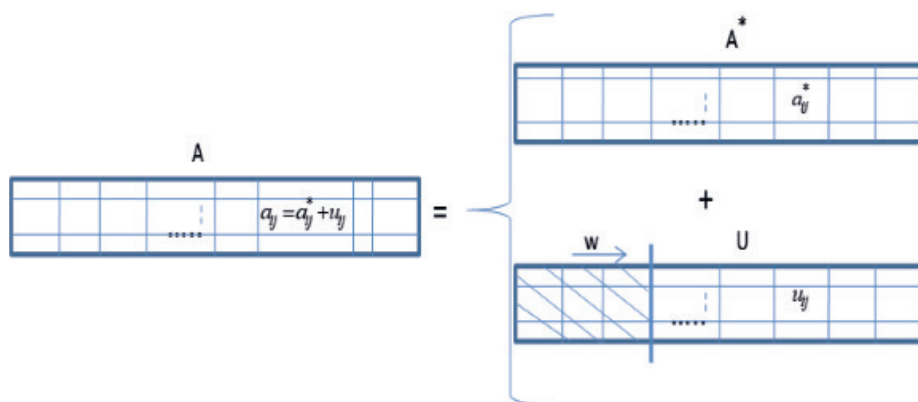


Рис. 1. Схема процедуры расчета
Fig. 1. Scheme of the calculation procedure

В начальный момент в каждую ячейку помещался кластер 1-го порядка. Затем для каждой частицы случайным образом выбиралось смещение, как было описано ранее, и проводилась последующая агрегация частиц согласно указанным выше принципам.

Процесс повторялся на каждом временном шаге с соблюдением тех же принципов. Численные эксперименты проводились на плоских матрицах размерами 4×40 , 8×40 , 5×20 и 4×100 , которые моделировали проточные реакторы длиной 20, 40 и 100 ячеек и шириной 4, 5 и 8 ячеек соответственно.

Схема расчета и основной код для случая смешанной кинетики

В ходе расчетов формируются пять матриц. Первые три матрицы (A^* , U и A)

имеют те же значения, что и описаны в предыдущем разделе. Четвертая матрица (S) также показывает количество столкновений частиц в каждой ячейке на каждом временном шаге.

Кроме того, создается пятая матрица В (Brener, 2017). Этот трехмерный массив В (I, J, M) служит для определения предыдущей ячейки, из которой данный кластер перешел в новую ячейку. В дополнение к двум индексам ячеек (I, J), в которые кластер попадает за заданный интервал времени, третий индекс М указывает на метку ячейки $((I-1) * N + J)$, где кластер находился до начала дрейфа. Это позволяет идентифицировать кластеры с одинаковыми метками, которые, согласно предложенной модели, должны быть агрегированы. Матрицу В можно назвать матрицей агрегирования.

Для наглядности привожу основной код, используемый в численном эксперименте (рисунок 2). Этот разработанный алгоритм обладает высокой производительностью вычислений. Например, время выполнения расчетов для матрицы размером 4x100 при использовании смешанной кинетики на протяжении 100 временных интервалов составляет примерно 5 минут с помощью программы.

```

procedure TForm1.calc3d;
var k,l,u,t,t1,ii,uu,kk:Integer; str:string;
begin
for i:=1 to n2 do//количество колонок
  for j:=1 to n1 do//количество строк
    for k:=1 to n3 do
      ssV3[i,j,k]:=0;
for i:=1 to n2+1 do
  for j:=1 to n1 do
    for k:=1 to n3 do
      for u:=1 to coln1 do
        begin
          c[i,j,k,u]:=0; U0_3d[i,j,k,u]:=0;//начальные данные
        end;
        for i:=1 to n2 do
          for j:=1 to n1 do
            for k:=1 to n3 do
              for u:=1 to coln1 do
                begin
                  if (a[i,j,k,u]>0) then //если ячейка не пуста
                    begin//перемещение частиц:
                      if (i+vg3w[i,j,k,u]<1) or (i+vg3w[i,j,k,u]>n2) then begin kk:=n2+1; ii:=1; uu:=1; end
                      else kk:=i+vg3w[i,j,k,u];
                      if j+vv3[i,j,k,u]<1 then l:=1;
                      if j+vv3[i,j,k,u]>n1 then l:=n1;
                      if (j+vv3[i,j,k,u]=1) and (j+vv3[i,j,k,u]<=n1) then l:=j+vv3[i,j,k,u];

```

Рис. 2. Основной код, используемый для проведения численного эксперимента

Fig. 2. Main code used for occurring the numerical experiment

Результаты моделирования

На Рисунках 3 и 4 представлены численные результаты для матриц. Каждая точка на графиках является усредненным значением из десяти серий вычислений. В процессе моделирования условная единица времени соответствует шагу вычисления. Кластеры порядка более 5 практически не наблюдались, поэтому они не отображены на графиках.

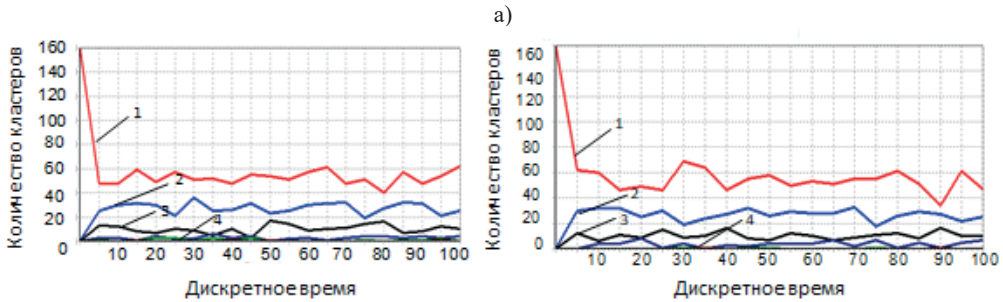


Рис. 3. Изменение количества кластеров разных порядков а. для $w=2$, б. для $w=8$. Таблица 4Х40.

Эксперимент для случая АОД. Порядки кластеров: 1–первый, 2–й, 3–й, 4–й.

Fig. 3. Time history of the numbers of clusters of different orders for a. $w=2$, b. $w=8$. Table 4X40.

Experiment for DLA

case. Cluster orders: 1–first, 2–second, 3–third, 4–fourth

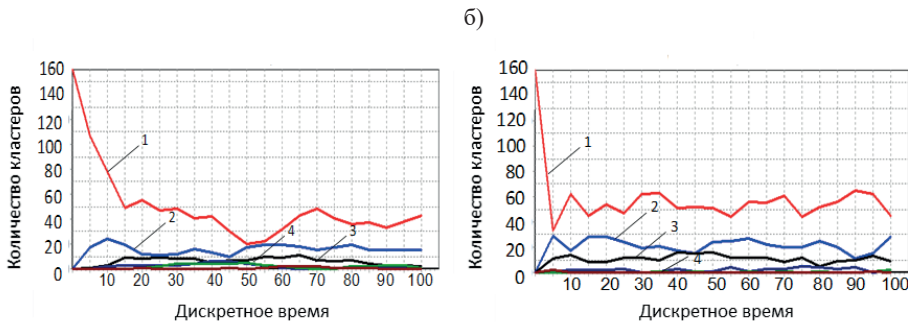


Рис. 4. Изменение количества кластеров разных порядков а. для $w=2$, б. для $w=8$. Таблица 4Х40. Эксперимент для случая смешанной кинетики. Порядки кластеров: 1–первый, 2–й, 3–й, 4–й.

Fig. 4. Time history of the numbers of clusters of different orders for a. $w=2$, b. $w=8$. Table 4X40.

Experiment for mixed kinetics case. Cluster orders: 1–first, 2–second, 3–third, 4–fourth

Заключение

Результаты численных экспериментов демонстрируют, что резкие изменения в распределении кластеров по порядкам наблюдаются в первые несколько временных интервалов после начала процесса, а затем состав фракции остается практически постоянным. Это явление справедливо как для моделирования методом АОД, так и для случая смешанной кинетики. Однако, снижение концентрации кластеров 1–го порядка в начальном периоде более резкое для случая АОД, что легко объяснимо. В то время как в случае смешанной кинетики устанавливается более однородное распределение фракций (практически одинаковые диаметры частиц). Улучшение однородности также наблюдается с увеличением средней скорости потока w .

В случае кинетики смешивания средний порядок кластеров устанавливается на более низком уровне. Таким образом, делаем вывод, что средний поток через реактор является контрольным параметром как для достижения определенной производительности, так и для стабилизации требуемого фракционного состава. Для случая модели периодического реактора (Brener, 2017), численные

эксперименты для проточного реактора показали, что общее количество столкновений с порядком больше двух не может считаться малым по сравнению с числом столкновений второго порядка. Это наблюдается особенно на начальных этапах процесса.

Разумеется, приведенные выше результаты служат иллюстрацией лишь потенциала предложенного математического инструмента, и их дальнейшая проверка и обсуждение обязательны для сравнения с альтернативными методами и экспериментальными данными.

REFERENCES

- Andreassen J.P. (2005). Formation mechanism and morphology in precipitation of vaterite – nano-aggregation or crystal growth? *Journal of Crystal Growth*. — Vol. 274(1). — Pp. 256–264.
- Boer G.B.J de, Hoedemakers G.F.M., Thoenes D. (1989). Coagulation in turbulent flow. Part II. *Chemical Engineering Research and Design*. — Vol. 67. — Pp. 308–315.
- Brener A.M. (2014). Model of many-particle aggregation in dense particle systems. *Chemical Engineering Transactions*. — Vol. 38. — Pp.145–150.
- Brener A.M., Musabekova L.M., Jamankarayeva M.A. (2017). Stochastic Lattice Model of Aggregation in Heterogeneous Disperse Media. *Chemical Engineering Transactions*. — Vol.60. — Pp.70–84.
- Chen H., Lin L., Li H., Li J., Lin J.M. (2015). Aggregation-induced structure transition of protein-stabilized zinc/copper nanoclusters for amplified chemiluminescence. *ACS Nano*. — Vol. 9 (2). — Pp. 2173–2183.
- Chowdhury I., Mansukhani N.D., Guiney L.M., Hersam M.C., Bouchard D. (2015). Aggregation and stability of reduced graphene oxide: complex roles of divalent cations, pH, and natural organic matter. *Environmental Science & Technology*. — Vol.49(18). — Pp.10886–10893.
- Gambinossi F., Mylon S.E., Ferri J.K. (2015). Aggregation kinetics and colloidal stability of functionalized nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*. — Vol. 222. — Pp. 332–349.
- Markus A.A., Parsons J.R., Roex E.W.M., De Voogt P., Laane R.W.P.M. (2015). Modeling aggregation and sedimentation of nanoparticles in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*. — Vol. 506. — Pp. 323–329.
- Tammet H. (1995) Size and mobility of nanometer particles, clusters and ions. *Journal of Aerosol Science*. — Vol. 26 (3). — Pp. 459–475.
- Wang B., Yoon B., König M., Fukamori Y., Esch F., Heiz U., Landman U. (2012). Size-selected monodisperse nanoclusters on supported graphene: Bonding, isomerism, and mobility. *Nano Letters*. — Vol. 12 (11). — Pp. 5907–5912.
- Wattis J.A. (2006) An introduction to mathematical models of coagulation-fragmentation processes: a discrete deterministic mean-field approach. *Physica D: Nonlinear Phenomena*. — Vol. 222 (1). — Pp. 1–20.
- Zhou X.H., Huang B.C., Zhou T., Liu Y.C., Shi H.C. (2015). Aggregation behavior of engineered nanoparticles and their impact on activated sludge in wastewater treatment. *Chemosphere*. — Vol. 119. — Pp. 568–576.

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 458 (2024), 27–39

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.205>

УДК 665.6/.7

МРПТИ 61.51.17

© T.S. Kainenova*, R.O. Orynbassar, G.T. Kosmbayeva,
G.Zh. Zhakupova, 2024

K. Zhubanov Aktobe Regional University, Aktobe, Kazakhstan.

E-mail: kaynenova83@mail.ru

ASSESSMENT OF THE POSSIBILITY OF OBTAINING SORBENTS FROM ASPHALT AND USE AS AN ADHESIVE ADDITIVE TO ROAD BITUMEN

Kainenova Tursyngul — Master, Senior Lecturer of Department «Oil and gas business», K. Zhubanov Aktobe Regional University, Aktobe, Kazakhstan

E-mail: kaynenova83@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8750-5703>;

Orynbassar Raigul — Candidate of Science (Chemical), Senior Lecturer of Department «Chemical and chemical technology», K. Zhubanov Aktobe Regional University, Aktobe, Kazakhstan

E-mail: raihan_06_79@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6298-3018>;

Kosmbayeva Gulzhan — Senior Lecturer of Department «Oil and gas business», K. Zhubanov Aktobe Regional University, Aktobe, Kazakhstan

E-mail: gulzhank_67@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5797-9676>;

Zhakupova Gulmira — Senior Lecturer of Department «Chemical and chemical technology», K. Zhubanov Aktobe Regional University, Aktobe, Kazakhstan

E-mail: gulmira.zhakupova80@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0001-3055-4464>.

Abstract. It is known that oil, which is one of the main natural resources, determines the state's position on the world market. However, the organization of the competent use of petroleum products is an urgent and global problem. It is obvious that with the proper organization of this issue, economic and environmental issues will be resolved positively at the world level. Natural cleaning of natural objects from oil pollution is a long process. In this regard, in domestic and foreign practice, it is necessary to conduct promising research in the direction of reducing the harm caused to the environment by processing oil waste, cleaning contaminated soil. It is known that if such a process is organized at a high technological level, then the most advanced achievements of scientific and technological progress are used. Thus, it makes it possible not only to make harmful waste environmentally safe, but also to extract valuable elements from petroleum products used for the purpose of their reuse. Heavy oils with high density and viscosity are usually characterized by a high content of asphalt, resin and heteroatomic compounds. The problem under consideration was the identification, assessment of the

Basic Laws of the composition and properties of oil ASPH alt with heavy vanadium in order to develop new products that are practically important for the development and improvement of technological approaches in oil production and oil refining. The article discusses the issues of obtaining new products that have changed their properties and composition by the process of rusting heavy oil residues asphaltenes with various oxidants, examination of research results. In addition, the possibilities of reuse as a secondary raw material by evaluating, studying, differentiating the possibilities of using asphalt sulfocathionites and oxidates as a sorbent for road bitumen are studied.

Keywords: viscous oil; sulfocatonites; asphaltenes; oxidation; adhesion; adsorbent

© Т.С. Кайменова*, Р.О. Орынбасар, Г.Т. Космбаева, Г.Ж. Жакупова, 2024

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

E-mail: kaynenova83@mail.ru

АСФАЛЬТЕНДЕРДЕН СОРБЕНТТЕР АЛУ ЖӘНЕ ЖОЛ БИТУМЫНА АДГЕЗИЯЛЫҚ ҚОСПА РЕТІНДЕ ПАЙДАЛАНУ МҮМКІНДІГІН БАҒАЛАУ.

Кайменова Т.С. — Магистр, Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті "Мұнай-газ ісі" кафедрасының аға оқытушысы, Ақтөбе қ., Қазақстан

E-mail: kaynenova83@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8750-5703>;

Орынбасар Р.О. — Химия ғылымдарының кандидаты, Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті "Химия және химиялық технология" кафедрасының аға оқытушысы, Ақтөбе қ., Қазақстан

E-mail: raihan_06_79@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6298-3018>;

Космбаева Г.Т. — Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті "Мұнай-газ ісі" кафедрасының аға оқытушысы, Ақтөбе қ., Қазақстан

E-mail: gulzhank_67@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5797-9676>;

Жакупова Г.Ж. — Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті "Химия және химиялық технология" кафедрасының аға оқытушысы, Ақтөбе қ., Қазақстан

E-mail: gulmira.zhakupova80@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0001-3055-4464>.

Аннотация. Негізгі табиғи ресурстардың бірі болып келетін мұнай мемлекеттің әлемдік нарықтағы жағдайын анықтайтынын белгілі. Дегенмен, мұнай өнімдерін сауатты пайдалануды ұйымдастыру өзекті және жаһандық проблема болып табылады. Осы мәселені дұрыс ұйымдастыру арқылы әлемдік деңгейде экономикалық, экологиялық мәселелер оң шешімін табатыны анық. Табиғи объектілерді мұнайдың ластануынан табиғи түрде тазарту ұзақ процесс болып табылады. Осыған орай отандық және шетелдік тәжірибеде мұнай қалдықтарын қайта өңдеу арқылы олардың қоршаған ортаға тигізетін зиянын азайту, ластанған топырақты тазарту бағытында перспективалық зерттеулер жүргізу болып табылады. Егер мұндай процесс жоғары технологиялық деңгейде ұйымдастырылса, онда ғылыми-техникалық прогрестің ең озық жетістіктері қолданылатыны белгілі. Осылайша, зиянды қалдықтарды экологиялық тұрғыдан қауіпсіз етіп қана қоймай, сонымен қатар оларды қайта пайдалану мақсатында

пайдаланылған мұнай өнімдерінен құнды элементтерді алуға мүмкіндік береді. Тығыздығы мен тұтқырлығы жоғары ауыр майлар әдетте асфальт, шайыр және гетероатомды қосылыстардың жоғары мөлшерімен сипатталады. Қарастырылып отырған мәселе мұнай өндіру мен мұнай өңдеудегі технологиялық тәсілдерді дамыту және жетілдіру үшін іс жүзінде маңызды жаңа өнімдерді әзірлеу мақсатында ауыр ванадийі бар мұнай асфальттарының құрамы мен қасиеттерінің негізгі заңдылықтарын анықтау, бағалау болды. Мақалада мұнайдың ауыр қалдықтары асфальтендерді әртүрлі тотықтырғыштармен тоттықтыру процесі арқылы қасиеті мен құрамын өзгертілген жаңа өнімдер алу, зерттеулер нәтижелерін сараптау мәселелері қарастырылған. Сонымен қатар, асфальтенді сульфокатиониттер мен оксидаттарының сорбент ретінде жол битумына пайдалану мүмкіндіктерін бағалау, зерттеу, саралау арқылы екіншілік шикізат ретінде қайта пайдалану мүмкіндіктері зерттелген.

Түйін сөздер: тұтқыр мұнай; сульфокатиониттер; асфальтендер; тотығу; адгезия; адсорбент

© Т.С. Кайменова*, Р.О. Орынбасар, Г.Т. Космбаева, Г.Ж. Жакупова, 2024

Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова,

Актобе, Казахстан.

E-mail: kaynenova83@mail.ru

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ ИЗ АСФАЛЬТЕНОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ АДГЕЗИОННОЙ ДОБАВКИ К ДОРОЖНОМУ БИТУМУ

Кайменова Т.С. — магистр, старший преподаватель кафедры «Нефтегазовое дело», Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, Актобе, Казахстан

E-mail: kaynenova83@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8750-5703>;

Орынбасар Р.О. — кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры «Химия и химическая технология» Актюбинского регионального университета им. К. Жубанова, Актобе, Казахстан

E-mail: raihan_06_79@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6298-3018>;

Космбаева Г.Т. — старший преподаватель кафедры «Нефтегазовое дело» Актюбинского регионального университета им. К. Жубанова, Актобе, Казахстан

E-mail: gulzhank_67@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5797-9676>;

Жакупова Г.Ж. — старший преподаватель кафедры «Химия и химическая технология» Актюбинского регионального университета им. К. Жубанова, Актобе, Казахстан

E-mail: gulmira.zhakupova80@bk.ru; <https://orcid.org/0009-0001-3055-4464>.

Аннотация. Известно, что нефть, являющаяся одним из основных природных ресурсов, определяет положение государства на мировом рынке. Организация грамотного использования нефтепродуктов является актуальной глобальной проблемой. Очевидно, что при правильном подходе экономические, экологические проблемы на мировом уровне будут решаться положительно. Естественная очистка природных объектов от загрязнения нефтью – длительный процесс. В этой связи, в отечественной и зарубежной практике проводится перспективное

исследование в направлении снижения вреда, наносимого окружающей среде, путем переработки нефтяных отходов и очистки загрязненных почв. Известно, что если такой процесс организован на высоком технологическом уровне, то используются самые передовые достижения научно-технического прогресса. Таким образом, вредные отходы не только делают их экологически безопасными, но и позволяют извлекать ценные элементы из нефтепродуктов с целью их повторного использования. Авторы предприняли попытку выявить и оценить основные закономерности состава и свойств тяжелых ванадийсодержащих нефтяных асфальтов с целью разработки и совершенствования технологических подходов к добыче и переработке нефти и разработке новых продуктов, имеющих практически важное значение. В статье рассмотрены вопросы получения новых продуктов с измененными свойствами и составом, экспертизы результатов исследований в процессе окисления тяжелых нефтяных отходов асфальтенов различными окислителями. Кроме того, изучены возможности повторного использования асфальтена в качестве вторичного сырья путем оценки, изучения, дифференциации возможностей использования сульфокатионитов и оксидатов в качестве сорбента для дорожного битума.

Ключевые слова: вязкая нефть, сульфокатиониты, асфальтены, окисление, адгезия, адсорбент

Кіріспе

Қазіргі уақытта ауыр мұнайлар дәстүрлі емес көмірсутек ресурстарына жатады, оларды тиімді өндіру және өңдеу үшін белгілі технологиялық әдістерді жетілдіру және түбегейлі жаңа тәсілдерді құру қажет. Ауыр мұнайлар тығыздық пен тұтқырлықтың жоғарылауымен және көп жағдайда асфальтендердің, шайырлардың және гетероатомдардың, яғни күкірт, азот және оттегі бар қосылыстар, сондай-ақ ванадий мен никельдің металл кешендерінің көп болуымен сипатталады.

Асфальтендер-жоғары молекулалық салмағы, тығыздығы және хош иісі бар және гетероатомдық компоненттер мен металдардың максималды құрамы бар мұнайдың ең ауыр компоненттері. Жағдай өзгерген кезде асфальтендердің тұнба түзу, қоюлану қабілеті мұнай өндіру, өңдеу және тасымалдау процестерінде шөгінділердің пайда болуына әкеледі (Петрова және т.б., 2012).

Ванадий мөлшері жоғары ауыр мұнайдың дисперсті жүйесінің құрылымының пайда болу кезеңінде мұнай құрамындағы асфальтендер мөлшерінің жоғары болуы оның құрамы мен қасиеттеріне айтарлықтай әсер етіп, мұнайды өндіру, өңдеу, тасымалдау сатыларында маңызды фактор болып табылады (Гольдберг және т.б., 1986; Gilinskaya, 2015). Мұнай асфальтендері жеңіл алкандармен еріту кезінде тұнатын белгілі бір құраммен сипатталады. Сонымен қатар, асфальтендер құрамының әртүрлілігі оның құрамындағы гетероатомдарға: күкірт, азот, оттегі және металл құрамды компоненттерге тәуелді болып келеді. Асфальтендердің негізгі құрылымын құраушы компоненттер поликондинсерленген нафтен-ароматты құрылымды, күкірт, оттегі азот құрамды герероциклді және алициклді құрылысты топтардан тұратын күрделі қосылыс. Асфальтендер үшін негізгі

алкильдік орынбасқыштар болып C_1-C_4 , кей жағдайларда $C_{16}-C_{20}$ ұзын байланысты алкильдік топтары пайдаланылады (Полищук және т.б., 2007).

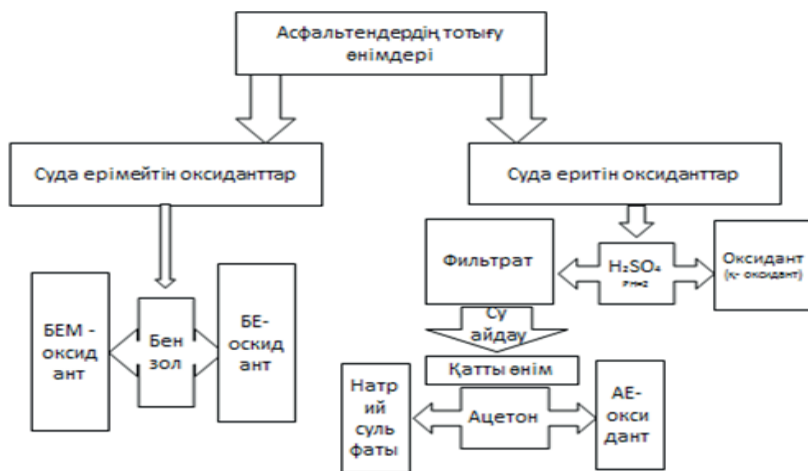
Асфальтендер-жоғары молекулалық салмағы, жоғары тығыздығы және гетероатомдық компоненттер мен металдардың максималды мөлшері бар мұнайдың ең ауыр компоненттері. Ауыр мұнай қалдықтары болып табылатын асфальтендер адсорбенттер мен ион алмастырғыш материалдар сияқты химиялық өнімдердің кең спектрін өндіруде, сорбенттер және жол битумына адгезиялық қоспа ретінде қолданыла алады.

Асфальтендер негізінен асфальттардың тотығу процесінің нәтижесінде алынады. Тотықтырғыш ретінде азот қышқылын, натрий пероксидін немесе гипохлоритті, бихроматты немесе калий перманганатын, озонды, оттегі - ауа қоспасын немесе ауаны қолдануға болады. Мұнай асфальттарының тотығуы- тотығу, деструкция және конденсация реакцияларымен қатар жүреді.

Асфальтендердің жоғары температура мен қысымда ауаның оттегімен тотығу процесінде әртүрлі оттегі туындыларының, соның ішінде алифатты және бензол карбон қышқылдарының (сірке, бензой, фтал және т.б.) қоспасы түзіледі. Сулы-сілтілі ортада асфальтендердің тотығуы құрамында оттегі бар өнімдердің көп мөлшерінің пайда болуына ықпал етеді (Mujica және т.б., 2000; Speight, 2004).

Асфальттарды тотықтыру үшін натрий перкарбонатының артық сулы ерітіндісі (15% мас.) (натрий карбонаты кристаллосольваты және сутегі асқын тотығы $Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$), алынады ол 140 °C-тан жоғары қыздырылған кезде натрий карбонаты мен сутегі асқын тотығына толығымен ыдырайды, бұл процесс тотықтырғыш пен сілтілі ортаны бір уақытта алуға мүмкіндік береді (Prakoso және т.б., 2018; D'Angelo және т.б., 1999).

Тотығу процесі араластырғыш құрылғысы бар, жоғары қысымды жоғары температуралы реакторда (автоклав) жүргізілді. Тотығу процесі 200°C температурада және 4 МПа қысымда 4 сағат бойы тұрақты араластырумен орындалады. Сәйкесінше асфальтендердің тотығу өнімдері схема бойынша бөлінді (1- сурет).



Сурет-1. Асфальтендерің тотығу өнімдері.

Тотығу процесінде барлық төрт тотықтырғыштың бастапқы асфальт массасына жалпы өнімділігі гудрон асфальтендері үшін 116,5 % және асфальт асфальттары үшін 119,9% құрайды. Асфальт пен гудронның тотығу өнімдерінің жалпы массасындағы суда еритін оксидаттардың үлесі 47,4 және 49,4 % құрайды. Бұл ретте екі жағдайда да бензолда ерімейтін оксидаттың үлесі ең жоғары болып табылады- гудрон асфальтендері үшін 42,6 % және асфальт асфальтендері үшін 50%. Тотықтырғыштардың шығуындағы негізгі айырмашылық гудрон асфальтендерінің тотығу өнімдеріндегі бензолда еритін және қышқыл тотықтырғыштардың жоғары үлесі болып табылады. Асфальт пен гудрон оксидаттарының шығу арақатынасының айырмашылығының мүмкін себептерінің бірі олардың құрамындағы ванадий мен никельдің әртүрлі болуы мүмкін, өйткені тотығу процесінің промоторы ретінде ванадилэтиопорфириндерді қолдануға болатыны белгілі, олардың табиғи аналогтары асфальт-шайырлы компоненттерде шоғырланған (Mullins және т.б., 2007).

Сонымен қатар, асфальтен концентраттарын қолданудың ең қарапайым және тиімді бағыты-суды тазарту процестері үшін сульфокатионит алу болып табылады.

Ауыр мұнайдың асфальтендері реактивті S-, N- және O- құрылымдық топтардың құрамының жоғарылауымен сипатталатындығын ескере отырып, олардың сульфациясы мен тотығу өнімдерінің құрамында ион алмасу топтарының жоғары үлесінің пайда болуын күтуге болады. Алайда, ауыр мұнай асфальтендерінің күкірт қышқылымен өзара әрекеттесу өнімдерінің құрамы мен қасиеттерінің ерекшеліктері әлі де зерттелуде.

Әдістер мен материалдар

1-зерттеу. Асфальтен сульфокатиониттері мен асфальт оксидаттарын сорбенттер және жол битумына адгезиялық қоспа ретінде пайдалану мүмкіндігін бағалау.

Орман-химия, кокс-химия, мұнай өңдеу зауыттарының, сондай-ақ мұнай-химия бейіні кәсіпорындарының, газ генератор станцияларының, түсті металлургия байыту фабрикаларының және т.б. өнеркәсіптік сарқынды сулары жиі фенолмен және оның туындыларымен ластанған. Әр түрлі ағынды сулардағы фенолдардың концентрациясы 5 мг/л-ден 30 г/л-ге дейін өзгереді.

Қазіргі уақытта ағынды суларды фенолдан тазарту үшін әртүрлі әдістер қолданылады, мысалы, экстракция және булану, биологиялық және химиялық тазарту әдістері. Кейбір жағдайларда ағынды суларды фенолдан тазартудың сорбциялық әдістері ең тиімді болып келеді. Бұл жағдайда ең көп қолданылатын көміртекті сорбенттердің бірі-белсендірілген көмір болып табылады. Судан фенолды сорбциялау тиімділігін бағалау үшін AS-2 және AS-4 асфальтен сульфокатиониттері, сондай-ақ гудрон асфальтенінің бензолда ерімейтін оксидаттары қолданылады. Эталон ретінде суды фенолдардан тазарту үшін эмбебап адсорбент-белсендірілген көмір-УБФ пайдаланылды (Глебовская және т.б., 1964).

Фенол концентрациясы 5 мг/л және 0,2 г адсорбенті бар 10 мл сулы ерітінді (AS-4 және AS-2, Бензолда ерімейтін оксидаттар, белсендірілген көмір) бөлме

температурасында статикалық жағдайда 1 сағат бойы сақталып, содан кейін сүзгіден өткізіледі. Одан соң адсорбенттермен жанасқанға дейін және одан кейін ерітіндідегі фенолдың (мг/л) концентрациясы анықталады. Эталон ретінде 1 мг/мл концентрациясы бар Мемлекеттік стандартты үлгілер негізінде дайындалған фенолдың градуирлеу ерітіндісі пайдаланылды (Gruznov және т.б., 2018).

2- зерттеу. Асфальтендердің күкірт қышқылымен және олеуммен өзара әрекеттесу өнімдерінің құрамы мен қасиеттерін талдау.

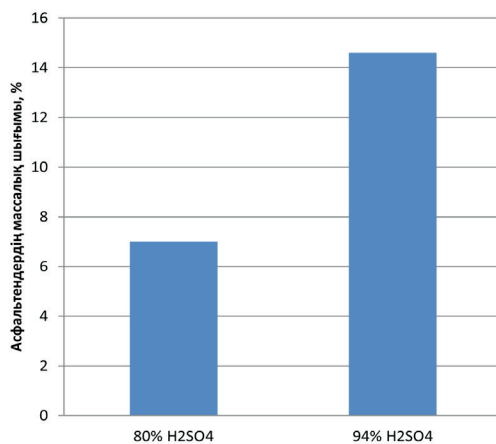
Ауыр мұнайдың асфальтендерін сульфаттау және тотықтыру бойынша эксперименттер нәтижесінде алынған өнімдердің құрамы мен қасиеттерінің ерекшеліктері анықталды. Асфальтендер күкірт қышқылымен немесе олеуммен әрекеттескенде құрамында сульфо, сульфон топтары, карбоксил және фенол-гидроксил алмастырғыштары бар полифункционалды катион алмастырғыштар түзіледі. Сонымен қатар, бүйірлік алкил топтары мен нафтенді алмастырғыштардың деструктивті тотығуы жүреді. Әсер ету уақытының ұлғаюы, қышқылдың артық болуы және жоғары қысым жағдайында процесті жүргізу сульфо, сульфон, фенол-гидроксил, карбоксил және карбонил функционалды топтарының үлесінің өсуіне әкеледі. Концентрацияланған күкірт қышқылымен және олеуммен асфальттармен дәйекті өңдеу өнімі минималды алифаттылықпен максималды хош иістендіргіштікпен және конденсациямен сипатталады.

Осылайша, нафтен-алифаттық құрылымдардың жойылу және конденсация процестері арқылы концентрацияланған күкірт қышқылымен әрекеттесу кезінде асфальтендердің құрылымын "тығыздау" туралы айтуға болады (Acevedo және т.б., 1997).

Ион алмасу сипаттамаларын салыстырмалы талдау нәтижесінде асфальттардың концентрацияланған күкірт қышқылымен және олеуммен өзара әрекеттесу өнімдері белгілі бір жағдайларда синтетикалық күшті қышқыл сульфокатиониттерден кем түспейтіні және әртүрлі өндірістік су тазарту процестерінде жаңа асфальтен сульфокатиониттері ретінде қарастырылуы мүмкін екендігі көрсетілген. Термиялық талдау нәтижелері асфальтенді сульфокатиониттердің дәстүрлі полимерлі сульфокатиониттермен салыстырғанда термодеструкцияның басталу температурасы жоғары екенін көрсетеді (Yakubov, 2015; Yakubov, 2016; Yakubov, 2017).

Зерттеулер үшін асфальтендерді күкірт қышқылымен өңдеу барысында тұрақты 100 °C температурада, қышқылдың мөлшері мен концентрациясы, сондай-ақ процестің уақыты мен қысымы өзгертін жағдайларда үнемі араластыру арқылы жүргізіледі.

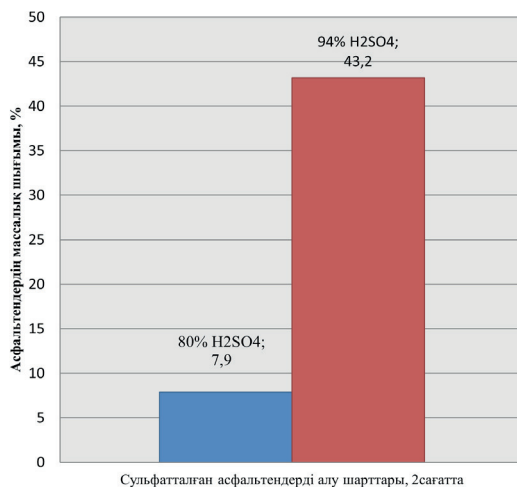
Әр түрлі зерттеулер жағдайында сульфатталған асфальтендердің шығымы бастапқы асфальтендердің массасынан 7–43,2- % ға асып түскені байқалады (2,3-суреттер).



Сульфатталған асфальттендерді алу шарттары, 10 минуттағы

Сурет 2. Сульфатталған асфальттендерді алу шарттары.

Сілтілі ортада натрий перкарбонатының сулы ерітіндісімен асфальттендердің тотығу нәтижелері негізгі өнім негізінен қарапайым эфирлік және гидроксил топтары түрінде оттегі бар бензол ерімейтін оксидаттар болып табылатынын және конденсацияға байланысты басқа өнімдерден ароматтылығының жоғарылауымен ерекшеленетінін көрсетеді. Суда еритін оксидаттардың жалпы өнімділігі шамамен 50% құрайды. Құрамында оттегі бар фрагменттер карбоксил, эфир және сульфоксид топтары түрінде байқалады. Асфальттардағы ванадий, никель және полярлы гетероатомдық құрылымдардың өсуімен суда еритін оксидат құрамындағы төмен молекулалы оттегі компоненттерінің өнімділігі мен тотығуының жоғарылауы байқалады. Асфальт оксидаттарын фенолдан су ортасын тазарту үшін сорбенттер ретінде, сондай-ақ жол битумына адгезиялық қоспа ретінде пайдалану мүмкіндігі негізделген.



Сульфатталған асфальттендерді алу шарттары, 2сағатта

Сурет 3. Сульфатталған асфальттендердің шығымы.

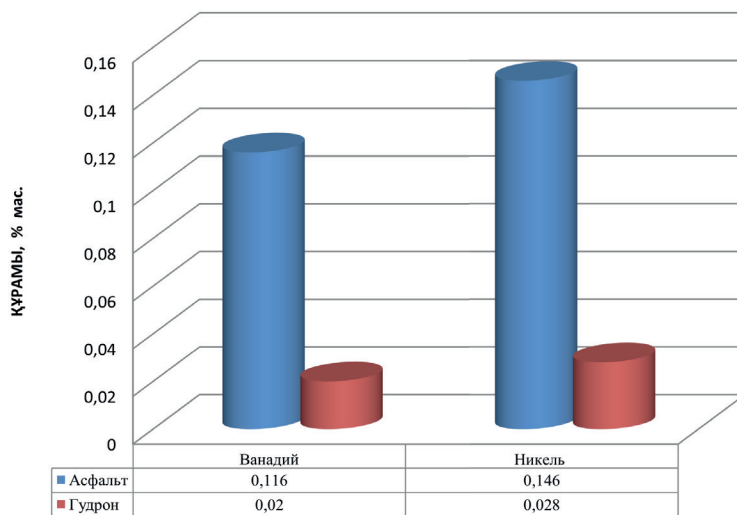
Сульфатталған асфальтендердің шығымы зерттеулер нәтижесі бойынша қышқылдың концентрациясы мен мөлшеріне, уақытқа тәулілігі белгілі болды.

Асфальтендердің тотығу процесі олардың химиялық құрылымын өзгертіп, әртүрлі салада сіңіргіштер ретінде қолданылатын сорбенттердің, битумның адгезиялық, эмульсиялық қоспаларын сапасын жақсартуға әсер етеді.

Жалпы асфальт асфальтендері шайырдан алынатын асфальтендермен салыстырғанда жоғары $K_{жс}$ (жарық сіңіруші коэффициент) коэффициенті мен ванадий және никельдің жоғары мөлшерімен сипатталады. Спектралдық коэффициенттер бойынша асфальтендердің құрылымдық-топтық құрамында айтарлықтай айырмашылықтары болмайды. Тек асфальт асфальтендері үшін тотығу дәрежесі 2 есе көбірек екенін келесі кестеден аңғаруға болады (Groenzin және т.б., 2000; Gilinskaya, 2015).

Кесте 1– Ауыр мұнай асфальтендердің құрамы мен қасиеттерінің сипаттамалары

Асфальтендер	$K_{жс}$	Спектральды коэффициенттер			
		Ал	Ар	Рз	Кн
Асфальт	11830	1,6	0,7	5,5	1,4
Гудрон	9920	1,7	0,7	4,9	1,6



Сурет 4. Асфальтен құрамындағы металдар үлесі.

Нәтижесі

Жүйелі зерттеу нәтижесінде ванадий мөлшері жоғары ауыр мұнайдың әртүрлі кен орындарының мысалында ванадий құрамының өзгеру заңдылықтары, құрылымдық-топтық құрамның сипаттамалары, ауыр мұнайдың асфальттарындағы жарық сіңіру және парамагнетизм анықталды, бұл поликонденсацияланған хош иісті және нафтенді-алифатты құрылымдардың асфальттардағы ванадил кешендерімен өзара байланысын көрсетуге мүмкіндік берді.

Ауыр мұнай асфальттарының хош иістілігін, конденсациясын, жарық сіңіруін

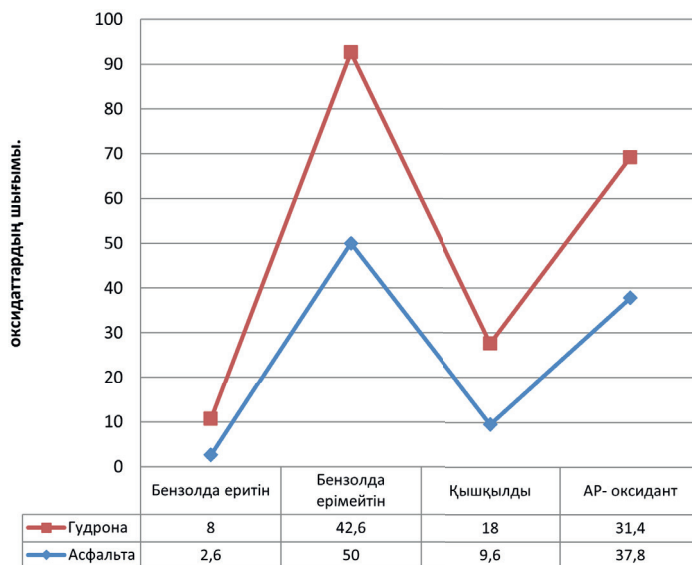
және парамагниттік қасиеттерін салыстырмалы талдау нәтижесінде дәстүрлі мұнай асфальттарымен салыстырғанда олардың негізгі айрықша ерекшеліктері анықталды.

Ауыр мұнайды асфальттардан әртүрлі еріткіштермен және күкірт қышқылымен алу нәтижесінде алынған фракциялардың құрамын, сондай-ақ ауыр мұнайды және мұнай қалдықтарын асфальттау және тотықтыру өнімдерінің құрамын зерттеу нәтижесінде олардың негізінде жоғары тиімді сульфокатиониттерді, сорбенттерді және порфирин концентраттарын алудың жаңа тәсілі негізделген.

Көмірсутекті еріткіштерді пайдалана отырып, ауыр мұнай өндірудің қолданыстағы әдістері мен технологияларын жақсарту, сондай-ақ құрамында ванадий мөлшері жоғары ауыр мұнай асфальттарына негізделген іс жүзінде маңызды жаңа химиялық өнімдерді алу мүмкіндігін көрсететін нәтижелер ұсынылған. Іздену жұмыстарының нәтижелері ауыр аса тұтқыр мұнай кен орындарына қатысты мұнай беруді арттыру және мұнай өндіруді қарқындету процестерінде, сондай-ақ жоғары тиімді сульфокатиониттерді, сорбенттерді және жол битумдарының модификаторларын алу үшін мұнай-газ-химия саласында қолдану үшін перспективалы болып табылады.

Асфальтендерді тотықтыру үшін натрий перкарбонатының артық сулы ерітіндісі (15 % мас.) қолданылды, ол 140 °С-тан жоғары қыздырылған кезде натрий карбонаты мен сутегі асқын тотығына толығымен ыдырайды, бұл процес барысында тотықтырғыш пен сілтілі ортаны алуға мүмкіндік береді.

Тотығу процесінде барлық төрт тотықтырғыштың бастапқы асфальт массасына жалпы өнімділігі гудрон асфальтендері үшін 116,5% және асфальт асфальттары үшін 119,9 %, ал асфальт пен гудронның тотығу өнімдерінің жалпы массасындағы суда еритін оксиданттардың үлесі 47,4 және 49,4 % құрайтыны анықталды (Сурет 5).



Сурет 5. Асфальтенді оксидаттардың шығымы.

Өндірістік ағынды сулардың құрамындағы фенол мөлшері 5-30г/л дейін мөлшерде кездесетін, осындай зиянды заттардан тазарту мақсатында әртүрлі тәсілдер (биологиялық, химиялық, экстракция және буландыру), оның ішінде, қазіргі кезде, гудрон асфальтендерінің бензолда ерімейтін оксидаттары мен асфальтенді сульфокатиониттер (AS-2, AS-4) эффективті сіңіргіштер есебінде қолданылуы зерттеліп, әртүрлі адсорбенттермен зерттеулер нәтижесі 2-ші кесте көрсетілген (фенолдың бастапқы концентрациясы 5 мг/л).

Кесте 2–Фенолды әртүрлі адсорбенттермен сіңіру дәрежесі.

№	Адсорбент	Сіңіруден кейінгі фенол концентрациясы, мг/л	Алу дәрежесі, %
1	AS-4	4,730	5,4
2	AS-2	4,330	13,4
3	УБФ Активтелген көмір	0,082	98,4
4	Гудрон асфальтендерінің БЕ-оксидаты	1,640	67,2

Қорытынды

Асфальтендер негізіндегі адсорбенттердің сіңіргіштік қасиеттерін зерттеу кезіндегі мәліметтерді сараптау нәтижесінде фенолды гудрон асфальтендерінің бензолда еритін оксидаттары жақсы сіңіретіні байқалады. Бұл жерде эталон ретінде алынған активтелген көмір УБФ суда еріген фенолдарды толық сіңіру 100 % орындалса, асфальтендерді 80 % -тік күкірт қышқылымен өңдеу арқылы алынған AS-4 судағы фенолды сіңіру кезінде ең төменгі нәтиже көрсетіп, адсорбент ретінде эффективтілігі аздығын көрсетті.

Сонымен қатар, гудрон асфальтендерінің БЕ-оксидаттарын жол битумдарына қосу арқылы минералды материалдармен ілінісу дәрежесін 10–14 %-ға арттыруға болады.

Асфальтендерді концентрленген күкірт қышқылы мен олеуммен кезекпен өңдеу нәтижесінде алынатын өнімдер максималды ароматты, кондинсерленген болып келеді және де осындай «нығыздалған» асфальтендер қалыс қалмай, аса тотыққан КУ-2–8 немесе Amberlite IR120 тәрізді ситетикалық сульфокатиониттермен қатар әртүрлі су тазарту өндірісінде қолданылуда.

Ванадий мен полярлы гетероатомдық құрылымдардың өсуімен асфальтендердің тотығуында негізінен карбоксил топтары бар төмен молекулалы оттегі компоненттерінің өнімділігі мен тотығуының жоғарылауы байқалады. Асфальтендер натрий перкарбонатының сулы ерітіндісімен 200 °С және 4 МПа қысыммен тотыққан кезде фенолдан суды тазарту үшін және жол битумдарына адгезиялық қоспалар ретінде қолдануға болатын оксидаттар алуға болатындығы негізделген.

Ауыр, аса тұтқыр мұнай кен орындарына қатысты мұнай беруді арттыру және мұнай өндіруді қарқындату маңыздылығы, олардан алынатын сульфокатиониттер, сорбенттер мен жол битумдарының модификаторларын алу үшін, алынған өнімдерді мұнай-газ-химия саласында қолдану үшін перспективалы болып табылады.

ӘДЕБИЕТТЕР

Acevedo S., Escobar G., Ranaudo M.A., Pinate J., Amorin A. (1997). Observations about the structure and dispersion of petroleum asphaltene aggregates obtained from dialysis fractionation and characterization. *Energy & Fuels*. — V. 11. — Pp. 774–778. (in Eng.).

Gilinskaya L.G., Borisova L.S., Kostyreva E.A. (2015). Structural modifications of VO₂⁺ chelates in the organic matter of oils and bitumens from the EPR spectra. *Journal of Structural Chemistry*. — V. 56. — Pp. 436–445. (in Eng.).

Глебовская О.А., Успенский В.А., Радченко Е.А. (1964). Основы генетической классификации битумов. — Л.: Недра.

Гольдберг И.С., Каплан З.Г., Пономарев В.С. (1986). Закономерности накопления ванадия в нефтях и природных битумах. *Советская Геология*.

Groenzin H., Mullins O.C. (2000). Molecular size and structure of asphaltene from various sources. *Energy & Fuels*. — V. 14. — Pp. 677–684. (in Eng.).

Gryaznov P.I., Yakubova S.G., Tazeeva E.G., Milordov D.V., Yakubov M.R. (2018). Thermal stability and sorption properties of asphaltene sulfocathionites // *Petroleum Science and Technology*. — V.36. — N.20. — Pp. 1657–1662. (in Eng.).

D'Angelo J., Bukowski J., Harman Th. (1999). Superpave Asphalt Mixture Design Workshop Workbook, U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration, version 6.2. — DOI: <https://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/pavements/asphalt/mixdsng.pdf> (in Eng.).

Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshall A.G. (2007). *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleumomics*. — Springer: New York, — 274. (in Eng.).

Mujica V., Nieto P., Puerta L., Acevedo S. (2000). Caging of molecules by asphaltene a model for free radical preservation in crude oils. *Energy and Fuels*. — V. 14. — Pp. 632–639. (in Eng.).

Петрова Ю.Э., Суханов, А.А., Якуцени В.П. (2012). Оценка перспектив промышленного освоения металлоносного потенциала нефтей и возможные пути его осуществления. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. — Т. 7. — №4. — Режим доступа: http://www.ngtp.ru/rub/9/56_2012.

Полищук Ю.М., Ященко И.Г. (2007). Тяжелые нефти: закономерности пространственного размещения. *Нефтяное хозяйство*. — №2.

Prakoso A., Punase A., Rogel E., Ovalles C., Hascakir B. (2018). Effect of asphaltene characteristics on its solubility and overall stability. *Energy & Fuels*. — V. 32. — Pp. 6482–6487. (in Eng.).

Speight J. (2004). *Petroleum asphaltene constituents. Part 1. Asphaltene constituents, resins and the structure of petroleum Oil & Gas Science and Technology* (in Eng.).

Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Abilova G.R., Yakubova S.G., Ivanov V.T., Milordov D.V., Mironov N.A. (2015). Effect of synthesis conditions of asphaltene sulfocathionites on their composition and sorption properties. *Indian Journal of Science and Technology*. — V. 8. — I. 36. — P. 90552. (in Eng.).

Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Yakubova S.G., Sinyashin K.O., Milordov D.V. (2017). Composition and sorption properties of asphaltene sulfonates. *Petroleum Science and Technology*. — Vol. 35. — No. 22. — Pp. 2152–2157. (in Eng.).

Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Yakubova S.G., Tazeeva E.G., Mironov N.A., Milordov D.V. (2016). Structural–group composition and properties of heavy oil asphaltene modified with sulfuric acid. *Petroleum Science and Technology*. — V. 34. — I. 22. — Pp. 1805–1811. (in Eng.).

REFERENCES

Acevedo S., Escobar G., Ranaudo M.A., Pinate J., Amorin A. (1997). Observations about the structure and dispersion of petroleum asphaltene aggregates obtained from dialysis fractionation and characterization. *Energy & Fuels*. — V. 11. — Pp. 774–778. (in Eng.).

Gilinskaya L.G., Borisova L.S., Kostyreva E.A. (2015). Structural modifications of VO₂⁺ chelates in the organic matter of oils and bitumens from the EPR spectra. *Journal of Structural Chemistry*. — V. 56. — Pp. 436–445. (in Eng.).

Glebovskaya E.A., Uspensky V.A., Radchenko O.A. (1964). *Fundamentals of genetic classification of bitumen*. — L.: Nedra. Books.

Goldberg I.S., Kaplan IZ.G., Ponomarev V.S. (1986). Regularities of vanadium accumulation in oils and natural bitumen. — *Soviet Geology*. Books.

Groenzin H., Mullins O.C. (2000). Molecular size and structure of asphaltenes from various sources. *Energy & Fuels*. — V. 14. — Pp. 677–684. (in Eng.).

Gryaznov P.I., Yakubova S.G., Tazeeva E.G., Milordov D.V., Yakubov M.R. (2018). Thermal stability and sorption properties of asphaltene sulfocathionites // *Petroleum Science and Technology*. — V.36. — N.20. — Pp. 1657–1662. (in Eng.).

D'Angelo J., Bukowski J., Harman Th. (1999). Superpave Asphalt Mixture Design Workshop Workbook, U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration, — version 6.2. — DOI: <https://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/pavements/asphalt/mixdsgn.pdf> (in Eng.).

Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshall A.G. (2007). *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*. — Springer: New York, — 274. (in Eng.).

Mujica V., Nieto P., Puerta L., Acevedo S. (2000). Caging of molecules by asphaltenes a model for free radical preservation in crude oils. *Energy and Fuels*. — V. 14. — Pp. 632–639. (in Eng.).

Petrova Yu.E., Sukhanov, A.A. Yakutseni V.P., (2012). Assessment of prospects for industrial development of the metal-bearing potential of oil and possible ways of its implementation [Electronic resource]. — *Oil and gas geology. Theory and practice*. — http://www.ngtp.ru/rub/9/56_2012.pdf

Polishchuk Yu.M., Yashchenko I.G. (2007). *Heavy oils: patterns of spatial placement*. — *Oil economy. Books*.

Prakoso A., Punase A., Rogel E., Ovalles C., Hascakir B. (2018). Effect of asphaltene characteristics on its solubility and overall stability. *Energy & Fuels*. — V. 32. — Pp. 6482–6487. (in Eng.).

Speight, J. (2004). *Petroleum asphaltene constituents. Part 1. Asphaltene constituents, resins and the structure of petroleum*. *Oil & Gas Science and Technology*. (in Eng.).

Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Abilova G.R., Yakubova S.G., Ivanov V.T., Milordov D.V., Mironov N.A. (2015). Effect of synthesis conditions of asphaltene sulfocathionites on their composition and sorption properties. *Indian Journal of Science and Technology*. — V. 8. — I. 36. — P. 90552. (in Eng.).

Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Yakubova S.G., Sinyashin K.O., Milordov D.V. (2017). Composition and sorption properties of asphaltene sulfonates. *Petroleum Science and Technology*. — Vol. 35. — No. 22. — Pp. 2152–2157. (in Eng.).

Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Yakubova S.G., Tazeeva E.G., Mironov N.A., Milordov D.V. (2016). Structural–group composition and properties of heavy oil asphaltenes modified with sulfuric acid. *Petroleum Science and Technology*. — V. 34. — I. 22. — Pp. 1805–1811. (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 458 (2024), 40–53

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.206>

УДК 54.378

© **D.Zh. Kalimanova***, **A.A. Aleshova**, **Sh.T. Balabekova**, **A.K. Mendigalieva**, 2024

Atyrau University named after H. Dosmukhamedov, Kazakhstan, Atyrau.

E-mail: dana80_04@mail.ru

FORMATION OF THE BASICS OF ENVIRONMENTAL EDUCATION IN TEACHING CHEMISTRY

Danagul Kalimanova — Atyrau University named after H. Dosmukhamedov, candidate of Biological Sciences, acting associate professor Atyrau, Kazakhstan

E-mail: dana80_04@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6904-3218>;

Aidana Aleshova — Master's student at Atyrau University named after H. Dosmukhamedov. Atyrau, Kazakhstan

E-mail: aleshovaa327@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-5896-3540>;

Sholpan Balabekova — H. Dosmukhamedov Atyrau University, Master, senior lecturer, Atyrau, Kazakhstan

E-mail: Iztileu.n@amu.KZ, <https://orcid.org/0000-0002-8202-0915>;

Ainur Mendigalieva — Master's student of Atyrau University named after H. Dosmukhamedov. Atyrau, Kazakhstan

E-mail: nur_70_@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3121-3135>.

Abstract. Environmental education is one of the most important priorities for the development of the modern school and the education system as a whole. Currently, the environmental education of young people growing up in the conditions of a comprehensive school should be carried out not only through the prism of the main disciplines of the biological cycle, but also through the system of additional environmental education. An important component of environmental education in teaching modern schoolchildren is the development of environmental culture, which can be understood as the ability of each person to use environmental knowledge and skills in practical activities. Environmental education of students should be carried out through various activities, each of which is designed to stimulate the cognitive activity of students. An analysis of the scientific and educational literature, as well as the results of pedagogical research, shows that the formation of students' environmental competence when studying chemistry remains outside the framework of methodological tasks solved in Chemistry Lessons. One of the most important issues today is the development of environmental competence of students in the study of chemistry and the co-formation of environmental education. The need of society for a person with a high ecological culture and the level of insufficient elaboration of this problem in methodological science, the need to develop the readiness

and ability to competently act in problematic environmental conditions, contributing to the formation and development of environmental competence of schoolchildren, and the insufficient development of pedagogical conditions contributed to the course of this research work. This article discusses the most important aspects of the formation of the foundations of environmental education in the study of chemistry, increasing students' interest in chemistry with the inclusion of environmental concepts in each lesson in conducting a daily lesson. The research works are applied in practice in chemistry and tested by pedagogical experiments.

Keywords: chemistry, education, environmental education, teaching methods

© Д.Ж. Калиманова*, А.А. Алешова, Ш.Т. Балабекова,
А.К. Мендигалиева, 2024

Х. Досмұхамедов атындағы Атырау университеті, Қазақстан, Атырау.

E-mail: dana80_04@mail.ru

ХИМИЯ ПӘНІН ОҚЫТУДА ЭКОЛОГИЯЛЫҚ БІЛІМ БЕРУ НЕГІЗДЕРІН ҚАЛЫПТАСТЫРУ

Данагул Калиманова — Х. Досмұхамедов атындағы Атырау университеті, биология ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор м.а. Атырау, Қазақстан

E-mail: dana80_04@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6904-3218>;

Айдана Алешова — Х. Досмұхамедов атындағы Атырау университеті, магистрант. Атырау, Қазақстан

E-mail: aleshovaa@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-5896-3540>;

Шолпан Балабекова — Х. Досмұхамедов атындағы Атырау университеті, магистр, аға оқытушы, Атырау, Қазақстан

E-mail: sholpan.balabekova@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0002-3158-4419>;

Айнұр Мендигалиева — Х. Досмұхамедов атындағы Атырау университеті, магистрант. Атырау, Қазақстан

E-mail: mendigaliyeva81@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-0984-3571>.

Аннотация. Экологиялық білім қазіргі заманғы мектеп пен жалпы білім беру жүйесін дамытудың маңызды басым бағыттарының бірі болып табылады. Қазіргі уақытта жалпы білім беретін мектеп жағдайында өсіп келе жатқан жастарды экологиялық тәрбиелеу биологиялық циклдің негізгі пәндерінің призмасы арқылы ғана емес, сонымен қатар қосымша экологиялық білім беру жүйесі арқылы да жүзеге асырылуы керек. Қазіргі мектеп оқушыларын оқытуда экологиялық білім берудің маңызды құрамдас бөлігі экологиялық мәдениетті дамыту болып табылады, бұл әр адамның практикалық іс-әрекетте экологиялық білім мен дағдыларды пайдалану қабілеті деп түсінуге болады. Оқушылардың экологиялық тәрбиесі әр түрлі іс-шаралар арқылы жүзеге асырылуы керек, олардың әрқайсысы оқушылардың танымдық белсенділігін ынталандыруға арналған. Ғылыми және оқу әдебиеттерін талдау, сондай-ақ, педагогикалық зерттеулердің нәтижелері химияны оқу кезінде оқушылардың экологиялық құзыреттілігін қалыптастыру химия сабақтарында шешілетін әдістемелік тапсырмалар шеңберінен тыс қалып

отырғанын көрсетеді. Химия пәнін оқу кезінде оқушылардың экологиялық құзыреттілігін дамыту және экологиялық білім беруді қоса қалыптастыру қазіргі күнгі маңызды мәселелердің бірі. Қоғамның экологиялық мәдениеті жоғары адамға қажеттілігі және бұл мәселенің әдіснамалық ғылымда жеткіліксіз өңделу деңгейі, мектеп оқушыларының экологиялық құзыреттілігін қалыптастыру мен дамытуға ықпал ететін проблемалық экологиялық жағдайларда сауатты әрекет етуге дайындығы мен қабілетін дамыту қажеттілігі және педагогикалық жағдайлардың жеткіліксіз дамуы осы зерттеу жұмысының жүруіне ықпал етті. Бұл мақалада химия пәнін оқытуда экологиялық білім беру негіздерін қалыптастырудың маңызды аспектілері, күнделікті сабақты өткізуде әр сабаққа экологиялық ұғымдарды қоса отырып, оқушылардың химия пәніне деген қызығушылығын арттыру қарастырылады. Зерттеу жұмыстары тәжірибеде химия пәнінде қолданылып, педагогикалық эксперименттер арқылы тексеріліп берілген.

Түйін сөздер: химия, білім беру, экологиялық білім, оқыту әдістемесі

© Д.Ж. Калиманова*, А.А. Алешова, Ш.Т. Балабекова,
А.К. Мендигалиева, 2024

Атырауский университет им. Х. Досмухамедова, Атырау, Казахстан.

E-mail: dana80_04@mail.ru

ФОРМИРОВАНИЕ ОСНОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ХИМИИ

Калиманова Данагул — кандидат биологических наук, и.о.ассоциированного профессора, Атырауский университет им. Х. Досмухамедова, Атырау, Казахстан

E-mail: dana80_04@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6904-3218>;

Алешова Айдана — магистрант Атырауского университета имени Х. Досмухамедова. Атырау, Казахстан

E-mail: aleshovaa327@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-5896-3540>;

Балабекова Шолпан — магистр, старший преподаватель, Атырауский университет имени Х. Досмухамедова, Атырау, Казахстан

E-mail: sholpan.balabekova@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0002-3158-4419>;

Мендигалиева Айнура — магистрант Атырауского университета имени Х. Досмухамедова. Атырау, Казахстан

E-mail: mendigaliyeva81@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-0984-3571>.

Аннотация. Экологическое образование является одним из важнейших приоритетов развития современной школы и системы образования в целом. В настоящее время экологическое воспитание молодежи, растущей в условиях общеобразовательной школы, должно осуществляться не только через призму основных дисциплин биологического цикла, но и через систему дополнительного экологического образования. Важной составляющей экологического образования в обучении современных школьников является развитие экологической культуры, под которой можно понимать способность каждого человека использовать экологические знания и умения в практической деятельности.

Экологическое воспитание учащихся должно осуществляться посредством различных мероприятий, каждое из которых призвано стимулировать познавательную активность. Анализ научной и учебно-методической литературы, а также результатов педагогических исследований показывает, что формирование экологической компетентности учащихся при изучении химии остается за рамками методических задач, решаемых на уроках химии. Одним из важнейших вопросов на сегодняшний день является развитие экологической компетентности учащихся при изучении химии и совместное формирование экологического образования. Потребность общества в человеке с высокой экологической культурой и уровень недостаточной разработанности данной проблемы в методической науке, необходимость формирования готовности и умения грамотно действовать в проблемных экологических условиях, способствующих формированию и развитию экологической компетентности школьников, а также недостаточная разработанность педагогических условий внес свой вклад в ход этой исследовательской работы. В данной статье рассматриваются важнейшие аспекты формирования основ экологического образования при изучении химии, повышения интереса учащихся к химии с включением экологических концепций на каждом уроке при проведении ежедневного урока. Исследовательские работы применяются на практике по химии и проверяются педагогическими экспериментами.

Ключевые слова: химия, образование, экологическое образование, методика обучения

Introduction

In order to deeply understand environmental problems in all their complexity and ensure their sustainable development, it is very difficult to determine their solutions. This requires a new type of education – education for Sustainable Development. The practical result of such education is manifested in the ability and willingness to make their own decisions and choices at the social level. Based on this, education becomes one of the main tools for ensuring individual, group and Universal Security. The sustainable development of education is one of the urgent problems of the modern educational strategy of society. Environmental education is the most specific and important component of education for Sustainable Development. Changes in modern education in the country force teachers to pay attention to the joint productive work of the teacher and the student, and its goal is to develop practical knowledge, skills, abilities, skills and experience in students. Environmental education for comprehensive development as a modern didactic system is aimed at implementing the requirements of modern state educational standards and contributes to the formation of subject knowledge, universal educational activities based on understanding the laws of Ecology and nature. A possible tool for the development of the cognitive sphere of schoolchildren is environmental education, the basics of which are studied in the lessons of the natural science field (geography, biology, chemistry), since the subject «Ecology» is not included in the school curriculum, but there is a section «chemistry and ecology» (Płotka-Wasyłka, 2021; Dicks, 2018).

Chemistry is a discipline in which environmental aspects can be included in every daily lesson. Environmental education is based on ideas about the relationship between the composition, structure, properties of substances and their biological functions, the dual role in living and inanimate nature, the biological exchange of chemical elements and the consequences of this process for living organisms. Chemistry is of great importance in solving environmental problems at the present stage. When studying the composition, structure and properties of substances, chemistry can answer questions about what happens to them in the atmosphere, soil, aquatic environment, how matter and the products of its transformation affect biological organisms. One speaks of chemistry as the culprit of an unfavorable environmental situation. (Yachina, 2018).

Not only chemical plants, but also blast furnaces, bakeries, thermal power plants, tanneries, automobiles, perfume factories, mining and pharmaceutical enterprises, ordinary cornflowers and any of us are nothing more than a chemical reactor. Everywhere various chemical reactions, useful, useless and harmful substances are formed, liquid, solid and gaseous products are produced. Most environmental disasters are due to pollution of the atmosphere, hydrosphere and lithosphere with compounds obtained as a result of a reaction that often occurs not in a chemical plant. If we agree that we cannot find harmony with nature without the help of chemistry, we will avoid mistakes. After all, he is characterized by a special ability that can only be an "attacker" and a "defender". What function will prevail depends not on chemistry, but on you and US. (Bobizoda, 2022; Bakirova, 2014).

The main role in the development of interest in chemistry is played by students' understanding of the causes of contradictions in the system "Nature-Society". How can we explain the behavior of a substance in the atmosphere, body of water, soil or in the human body, how does it itself and the products of its transformation affect natural systems?

Chemistry and ecology serve as a link between the inanimate and the living. In the course of classes in the laboratory of Applied Ecology, it is possible to clearly and convincingly demonstrate both the negative aspects of human intervention in the natural environment and possible ways to optimize anthropogenic impact on it (Solovjeva, 2015; Perfilova, 2011).

Purpose of the study

In many developed countries, the formation of ecological culture and environmental consciousness is an integral part of the education of the population, which includes environmental literacy, awareness, reliability and activity in the Daily implementation of the norms of rational nature management. In our country, Environmental Education takes place mainly in educational institutions of various levels. The ways to implement the goals of environmental education at school can be different: the ecologization of academic disciplines, the creation of integrated courses, the introduction into the practice of teaching a special discipline that reveals the problems of Ecology and environmental protection from pollution. The main goal of the research work we propose is to form the foundations of environmental education in the course of daily classes in the study of chemistry. The result of this is an increase in students' interest in chemistry, an increase

in the quality of knowledge. Formation of environmental competence in schoolchildren: a positive approach to environmental ecology; creation of a system of continuous environmental education; students of a public position; identification of the relationship between theoretical and scientific and practical activities; formation of the foundations of a healthy lifestyle; formation and development of interdisciplinary ties in the study of environmental problems (chemistry - geography, chemistry – biology, chemistry – economics, chemistry – sociology).

Materials and methods

The research work is based on experiments in chemistry in Grades 9"A" and 9"B" of Abai Secondary school №15 in Atyrau. In the 9th "A" class, environmental education was integrated into the chemistry lesson, and the 9th "B" class was held as a traditional (new format) lesson. 9 "A" class chemistry lessons were taught on the following topics with integrated environmental education:

1. *Lesson topic:* General characteristics of metals

Training goals:

9.1.4.1-be able to explain the properties of metals using knowledge of metallic bonds and metallic crystal lattice

9.1.4.2-to describe the physical and chemical properties characteristic of metals and explain that metal atoms only exhibit reducing properties

Integrated environmental concepts, questions covered: the penetration of heavy metals such as copper, lead and zinc into the tissues of the human body leads to oncological diseases, abnormalities of the heart, blood vessels. Therefore, cleaning the water composition from heavy metal ions is an important and complex task.

1. What are the functions and effects of metal ions in the human body?

2. What are the ways of environmental pollution of ferrous metallurgy enterprises?

3. The concept of heavy metal pollution? (Florentina, 2015; Ismail, 2011).

2. *Topic of the lesson:* Ingots of metals. Demonstration №5 "metals and ingots"

Training goals:

9.1.4.3-knowledge of the concept of casting and its advantages

9.1.4.4-comparison of the composition and properties of cast iron and steel

9.4.2.5-naming metal deposits in Kazakhstan and explaining the processes of their production, impact on the environment

Integrated environmental concepts, questions covered: ferrous metallurgy enterprises have a large share of environmental pollution, which releases 15 % sulfur dioxide, 15–20 % nitrogen oxide, 15 % industrial dust and pollen into the air. At the same time, about 200 million tons of solid waste occupy large areas of fertile land.

3. *Topic of the lesson:* extraction of metals

Training goals:

9.4.2.6-description of the process of metal extraction from ore

Integrated environmental concepts, questions covered: what are the measures to be followed in the process of metal extraction? Analyze the following idea: "chemical, metallurgical and machine-building enterprises of Russia and Kazakhstan dump untreated waste into the Ural River. As a result of this, the fields where the seeds of

very valuable sturgeon are sprayed are poisoned, and the Atyrau region suffers a lot of damage." (Wang, 2018; Torsykbayeva, 2023).

4. *Topic of the lesson:* metals of Group (I) and Group (II) and their compounds.

Training goals:

9.2.1.1-explanation of the general properties of alkali metals based on atomic structure

9.2.1.2- compilation of reaction equations characterizing the basic properties of oxides and hydroxides of alkali metals

9.2.1.3-comparison of the general properties of metals of Group 1 (I) DST and Group 2 (II) and compilation of reaction equations

9.2.1.4-explanation of the basic properties and description of the application of calcium oxide and hydroxide

Integrated environmental concepts, questions covered: pollution of the feeding environment: the transition of calcium to strontium in the human and animal body. The concept of hardness. Why is hard water not used when washing car engines? Environmental impact of hard water? (Karaev, 2023; Kalimukasheva, 2022).

5. *Topic of the lesson:* metals of Group 13 (III). Aluminum and its compounds.

Training goals:

9.2.1.5-explain the properties of aluminum based on atomic structure, name the application area of its important compounds and castings

9.2.1.6-study of the dual properties of aluminum, its oxide and hydroxide

Integrated environmental concepts, questions covered: the effect of aluminum on the human nervous system

6. *Topic of the lesson:* practical work № 4 solving experimental problems on the topic "Metals"

Training goals:

9.2.1.7-planning and conducting experiments related to the interaction of metals of Groups 1 (I), 2 (II), 13 (III) with simple and complex substances;

Integrated environmental concepts, questions covered: solving environmental problems

7. *Topic of the lesson:* Halogens. Chlorine

Training goals:

9.1.4.5- compilation of electronic formulas of halogen molecules and determination of crystal lattice type and Bond type

9.2.1.8-prediction of the laws of change in the properties of halogens in the group

9.2.1.9-description of chemical properties of chlorine: interaction with metals, hydrogen and halides

Integrated environmental concepts, questions covered: what properties can explain the use of chlorine as a bleach in everyday life? What is the role of chlorine in water purification?

8. *Topic of the lesson:* 16 (VI)-group elements. Sulfur. Sulfur compounds

Training goals:

9.2.1.11-16 (VI) - description of the general property of group elements

9.2.1.12-comparison of the physical properties of allotropic changes in sulfur and compilation of reaction equations reflecting the chemical properties of sulfur

9.2.1.13-comparison of the physical and chemical properties of sulfur (IV) and (VI) oxides and explanation of the physiological effects of sulfur dioxide

9.4.2.1-explanation of the cause of acid rain and its impact on the environment

Integrated environmental concepts, questions covered: knowledge and understanding of the physical and chemical properties of sulfur compounds. Understand the physiological properties of sulfur compounds. Understand the cause of acid rain and its impact on the environment. Identification of ways to solve environmental problems in our region (Atyrau region)

9.Topic of the lesson: sulfuric acid and its salts. Practical work No. 5 "Study of the chemical properties of dilute sulfuric acid solution and its salts"

Training goals:

9.2.1.14-study of the physical and chemical properties of sulfuric acid solution and its salts


Integrated environmental concepts, questions to be covered: full familiarization with the concept of "acid rain". Study of the impact of sulfuric acid on the environment. In the Ural River in our region (Atyrau region), tons of fish die every year and their number increases from year to year. Could this story be related to the ANPZ? (Kalimanova, 2019).



Table 1

Short-term plan for Grade 9 "a"

Unit	9.3 A 17 (VII), 16 (VI), 15 (VI), 14 (IV) -group elements and their compounds	
Teacher's name:	Aleshova Aidana Abaikyzy	
Date:		
Class:9 "a"	number of participants	number of non-participants
Lesson topic:	Sulfur compounds	
Purpose of training according to the curriculum	9.2.1.13-comparison of the physical and chemical properties of sulfur (IV) and (VI) oxides and explanation of the physiological effects of sulfur dioxide 9.4.2.1-explanation of the cause of acid rain and its impact on the environment	
Purpose of the lesson:	- comparison of the physical and chemical properties of sulfur (IV) and (VI) oxides and explains the physiological effects of sulfur dioxide. - acid rain explains the cause and impact on the environment.	

The course of the lesson:

Period/time of the lesson	Teacher's actions	Student's actions	Evaluation	Resources
Beginning of the lesson Organization 3minutes	Welcomes students, checks their attendance Represents the topic of the lesson and the purpose of the lesson. Division into groups. Groups students according to the " QR" code method	By selecting and scanning the papers presented in front of them, they unite in 3 groups.	Oral feedback	

<p>Repeating the past 5 minutes</p>	<p>Repetition of the past topic checking homework using the "truth-false" method.</p>	<p>the "true - false" method, answer the questions asked. 1. sulfur is in group VI of the periodic table 2. sulfur is yellow, poorly soluble in water, does not conduct heat and current 3. Sulfur does not occur in nature in a free state, because it is very active 4. Sulfur is an environmentally polluted element 5. used in the production of sulfur rubber</p>	<p>The teacher's opinion. Great job! Good luck! stickers with the inscription</p>	
<p>Middle of the lesson Introduction to a new lesson 10 minutes</p>	<p>In order to reveal the topic of a new lesson, a preliminary text is given. "In 1963, scientists studying the Hubbard Brook Experimental Forest made a shocking discovery. They have been studying rainwater non-stop for years, but according to a recent study, recent rain samples were nearly 100 times more acidic than usual; this could destroy the region's ecosystem in decades. What caused this deadly rain? And what can be done to stop it?" Students are introduced to the topic and purpose of the new lesson, and each group is given a task to set a goal for this lesson</p>	<p>Students analyze and discuss the lesson Determines the topic of the new lesson. Watching the video show, listening and forming an idea. Each group sets a goal for today's lesson: <i>"To know and understand the physical and chemical properties of sulfur compounds"</i> <i>Understanding the physiological properties of sulfur compounds</i> <i>Understanding the cause of acid rain and its impact on the environment"</i> Additional purpose: <i>"Identification of ways to solve environmental problems in our region (Atyrau region)"</i></p>		<p>Слайд Видео https://youtu.be/DnJH8wp-MEQU?si=eat63yoO-J506EANP </p>
<p>15 минут</p>	<p><i>Task for Functional Literacy. Teamwork. Each group is assigned a theme on the same topic Group 1. "Poster" Group 2 "News Service"</i></p>	<p>Group 1. "Poster" Physical and chemical properties of sulfur compounds Group 2 "News Service" What is the threat posed by sulfur compounds to the environment? Why is</p>	<p>The descriptor - physical and chemical properties of sulfur compounds - Reveals the environmental</p>	<p>Poster, cross-section paper, stickers laptop mobile phone</p>


	<i>Group 3 is transferred to the defense of the topic using the "interview" method</i>	the ecological situation in Atyrau region so bad? Group 3 " Interview "(interview with an ecologist) What are the measures to prevent contamination with sulfur compounds? Are there ways to solve the problems of pollution with sulfur compounds in Atyrau region?	problem of Atyrau region - determines the effect of sulfuric acid compounds on the environment - offers solutions to the problem	
Tasks for fixing the lesson 6 minutes	Individual work: Performs, monitors, shows examples, examples of tasks in the task heading 1,2.	Task 1 What is the density of sulfur dioxide compared to air and hydrogen? Task 2. Among the reactions below, find an equation showing both the oxidative and reducing properties of sulfur. Explain the reason: A) $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_3$; b) $5\text{SO}_3 + 2\text{P} = \text{P}_2\text{O}_3 + 5\text{SO}_2$; c) $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; d) $\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4$; e) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	The descriptor - calculates the density of sulfur dioxide compared to air - calculates the density of sulfur dioxide compared to hydrogen Дескриптор:	Textbook for the 9th grade Workbook.
End of the lesson 3 minutes Conclusion Reflection Student assessment, homework assignment	Reflex is created using the "Mentimetr" method Homework & 30 C-1	Students create feedback with the teacher using a QR code I understood the lesson, it was very interesting I liked the lesson, but there were some small mistakes.. I was not interested in the lesson. I didn't complete the tasks.	Self-assessment It is estimated in the range from 1 to 10 points	




Table 2


Short-term plan for Grade 9 "B"

Unit	9.3 A 17 (VII), 16 (VI), 15 (VI), 14 (IV) -group elements and their compounds	
Teacher's name:	Aleshova Aidana Abaikyzy	
Date:		
Class:9 "B"	number of participants	number of non-participants
Lesson topic:	Sulfur compounds	

Purpose of training according to the curriculum	9.2.1.13-comparison of the physical and chemical properties of sulfur (IV) and (VI) oxides and explanation of the physiological effects of sulfur dioxide 9.4.2.1-explanation of the cause of acid rain and its impact on the environment
Purpose of the lesson:	- comparison of the physical and chemical properties of sulfur (IV) and (VI) oxides and explains the physiological effects of sulfur dioxide. - acid rain explains the cause and impact on the environment.

The course of the lesson:

Period/time of the lesson	Teacher's actions	Student's actions	Evaluation	Resources
Beginning of the lesson Organization 3minutes	Welcomes students, checks their attendance Represents the topic of the lesson and the purpose of the lesson. Division into groups. Groups students according to the " QR" code method	By selecting and scanning the papers presented in front of them, they unite in 3 groups.	Oral feedback	
Repeating the past 5 minutes	Repetition of the completed topic - "wordwall.net "- checking homework using the "wheel" method in the program	team up with the group using the" coleso " method and answer the questions given. 1. Where is sulfur in the periodic table? 2. tell the atomic structure of sulfur 3. where sulfur is used 4. What do you know about the distribution of sulfur in nature	The teacher's opinion. Great job!Good luck! stickers with the inscription	
Middle of the lesson Introduction to a new lesson 10 minutes	The topic of the lesson and the goals to be achieved are introduced. The production method and conditions for obtaining sulfur compounds in the laboratory are shown in a video clip	<i>Watch the video. Read the textbook. They get acquainted with the reference words, write down the equations of reactions in their notebooks.</i>		Слайд Видео 
Teamwork 6 min	Performs task 1 in the task header, monitors, shows an example, example.	1. Task Question to students: Where Are sulfur compounds used? (Students express their thoughts. When listening to students ' opinions, it is	The descriptor: Total-4 points Differentiation: the "Dialogue and Support" method of differentiation is manifested here. To help answer	Poster, cross-section paper, stickers

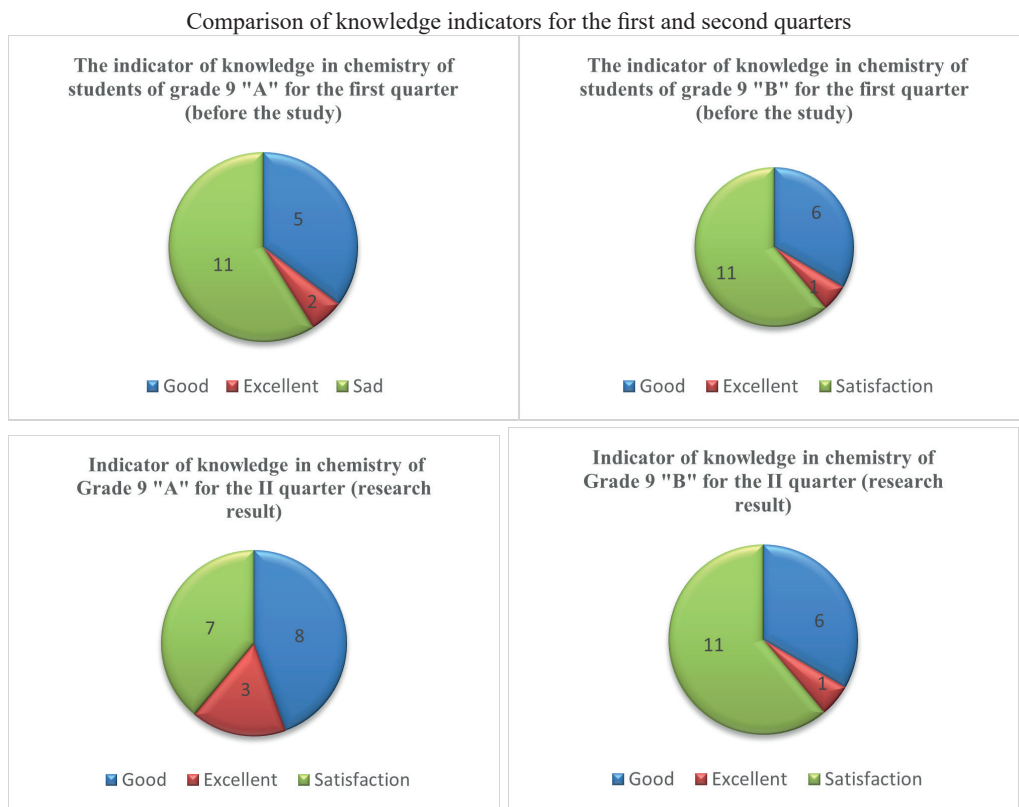
		important to listen and draw conclusions without interrupting).	in the right way, some students are asked open-ended questions, and some students in need of help are asked leading questions.	
Tasks for fixing the lesson 6 minutes	Individual work: Performs, monitors, shows examples, examples of tasks in the task heading 2,3.	2. Task Working with text Sulfur forms three different oxides: S (IV) oxide SO ₂ (sulfur gas or sulfur dioxide), which is a yellow, suffocating pungent-smelling gas. Sulfur (VI) oxide, sulfur anhydride-so, volatile, colorless liquid. Sulfur (VIII) oxide - so. They are well soluble in water, resulting in the formation of sulfuric acid H ₂ SO ₄ and sulfuric acid H ₂ SO ₄ , so it turns out that these are acidic oxides. Task 3 1. What is the oxide formula if m(S): m(O)= 1: 1? Find its density in comparison with air and the mass of 1 liter (KJ). 2. how much air is needed to oxidize sulfur (IV) oxide with a volume of 30 m ³ ?	Descriptor: total-3 points Descriptor: Total-4 points 1 point for each correct answer	Textbook for the 9th grade Workbook.
End of the lesson 3 minutes Conclusion Reflection Student assessment, homework assignment	The reflex is created using a padlet board	Students provide feedback to the teacher via qr code Provides feedback on how the lesson went, if he has misunderstood questions about the lesson, or by giving the teacher a grade	Self-assessment It is estimated in the range from 1 to 10 points	

Results and their discussion

The results of the study are shown in the comparison below. Monitoring of the

educational achievements of students of grades 9 "A" and 9 "B" has been carried out, as a result of which it is possible to see an increase in the quality of education of students of Grade 9 "a", who have integrated environmental education into the educational process, and an increase in students' interest in the subject. The research work was obtained based on the results of the study of the evaluation indicators of the i-th and ii-th quarters. In the 9th grade "A" there are 18 students, where the best-2, the Accent-5, the average-11. in the 9th grade " B " there are 18 students, the best-1, the Accent-6, the average-10. As a result of the study, at the end of the second quarter, the ranks of the best in the 9th "a" grade increased by 1 student, the emphasis-by 3 students. No changes were observed in the 9 "B" Class. These results are shown in the diagram below.

Picture 1



Conclusion

As a result of the selection of material on the main topics of the chemistry course and the integrated study of environmental knowledge in daily classes, students not only improve the quality of knowledge, but also become interested in the subject, reveal the ability to cognitive creativity. This also contributes to the fact that in the future they will freely, without mistakes, choose the desired profession. Questions, demonstration and laboratory experiments on each topic were selected. The topics of reports and messages were presented to the students. A number of allocated nature protection, the need to pay attention to them was noted during the lesson. The results of research activities to

study the environmental comfort of school premises were given by specifying a short-term plan. The skills of action acquired in Chemistry Lessons significantly increase the quality and degree of learning of students. Allows students to gain knowledge in other subjects. The presented material can be used to work in classes and extracurricular hours. The methodological development carried out as a result of scientific research can be introduced into the educational process of general educational institutions.

REFERENCES

- Plotka-Wasyłka J., Mohamed H.M., Kurowska-Susdorf A., Dewani R., Fares M.Y. & Andruch V. (2021). Green analytical chemistry as an integral part of sustainable education development. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, — 31, — 100508.
- Yachina N.P., Khuziakhmetov A.N. & Gabdrakhmanova R.G. (2018). Formation and development of the regional system of continuous environmental education of a teacher. *Ekoloji Dergisi*, — (106).
- Bobizoda G.M., Faizulloeva M.M. & Khamzina Sh. (2022). Teaching Chemistry by Means of Modern Research. — *Bulletin of the Karaganda University. Pedagogy Series*, — 108(4), — 139–145. — <https://doi.org/10.31489/2022ped4/139-145>
- Solovjeva T.P., & Minakova L.Y. (2015). Implementation of ecological education in a higher school. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, — 200, — 453–459.
- Bakirova K.S. & Ainur S. (2014). Methodological Bases Formation of Ecological Culture for Students of Pedagogical High School. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, — 141, — 543–545.
- Perfilova O. & Alizade Y. (2011). The role of ecological competence in manager's professional education. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*. — 15, — 2293–2298.
- Florentina M.I.U. & Barbu M.I.U. (2015). An inter-disciplinary approach in teaching geography, chemistry and environmental education. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, — 180, — 660–665.
- Ismail M.Z. (2011). The infusion of Environmental Education (EE) in chemistry teaching and students' awareness and attitudes towards environment in Malaysia. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, — 15, — 3404–3409.
- Dicks A.P. (2018). Teaching reaction efficiency through the lens of green chemistry: Should students focus on the yield, or the process?. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, —13, — 27–31.
- Wang M.Y., Li X.Y. & He L.N. (2018). Green chemistry education and activity in China. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, — 13, — 123–129.
- Torsykbayeva B., Dossanova B., Nurdauletova T. & Rakhmetova G. (2023). Effective technology of teaching "salts hydrolysis" in chemistry. — *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry and Technology Series*, — (2), — 85–97.
- Karaev J.A., Kobdikova J.U., Torsykbayeva B.B., Imangalieva B. & Rahim N.R. (2023). Criteria-based fair assessment in higher education institutions. — *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry and Technology Series*, — (2), — 111–123. [in Kaz.]
- Imangalieva B., Torsykbayeva B., Iztileu N. (2023). Chemistry research methods and formative assessment. — *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry and Technology Series*, (1), — 129–143. [in Kaz.]
- Kalimukasheva A.D., Kalimanova D.Zh., Imankulova Z.A. (2022). Formative evaluation is an uninterrupted part of the training process on lessons of chemistry. — *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry and Technology Series*, — (5), — 139–145. — <https://doi.org/10.32014/2018.2518-1491.18>. [in Eng.]
- Kalimanova D.Zh., Kalimukasheva A.D., Kubasheva J.A., Nazhetova A.A. (2019). Features of hydrochemical and geochemical indicators of the north-eastern part of the caspian sea (zones, oil and gas fields of the kazakhstan sector. — *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry and Technology Series*, (1), — 27–31. [in Eng.]

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 458 (2024), 54–69

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.207>

MPHTI 31.01.11

© **L.M. Kalimoldina***, **G.S. Sultangazieva**, **S.O. Abilkasova**,
S.S. Egeubaeva, 2024

Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru

STUDY ON THE LEVEL OF CHEMICAL POLLUTION OF WATER RESOURCES IN ALMATY

L.M. Kalimoldina — Candidate of Technical Sciences, senior lecturer of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru. Orcid ID 0000-0003-4397-9629;

G.S. Sultangazieva — master's degree lecturer of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: gul-2012-61@mail.ru Orcid ID 0000-0001-7724-9558;

S.O. Abilkasova — Candidate of Technical Sciences, senior lecturer of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: sandy_ao@mail.ru. Orcid ID 000-0001-8322-4592;

S.S. Egeubaeva — PhD, senior lecturer of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: salamat.egeubaeva@mail.ru. Orcid ID 0000-0002-5107-7468.

Abstract. At present, the pollution of water bodies is an urgent problem. The natural water regime is disturbed by dumping waste into Almaty's water bodies. The share of river water pollution by pipe runoff, domestic waste, industrial waste is also high. The purpose of this work is to determine the level of chemical contamination of Almaty rivers. Therefore, the study of water pollution of the main rivers that provide water supply to the city of Almaty is an urgent issue. The rivers Bolshaya Almatinka and Malaya Almatinka, as well as their tributaries – Yessentai (Vesnovka), Ak-Kain, Remezovka, Zharbulak (Kazachka), Karasu, Kargaly (Kargalinka) flow through the city. The Yesentai River flows into Bolshaya Almatinka, further flows into Kaskelen, the Malaya Almatinka River flows into Kapshagai reservoir. In accordance with the set goal, the objectives of the study were defined. The study object was the rivers Bolshaya Almatinka, Malaya Almatinka and Yesentai. The study revealed different levels of chemical pollution. Monitoring of heavy metals in the sources of domestic and drinking water supply of the city of Almaty was carried out. Water samples from the Bolshaya Almatinka, Malaya Almatinka and Yesentai rivers were taken at the research laboratory for assessment of food quality and safety of the Almaty Technological University.

Organoleptic properties of the composition of selected samples were determined and heavy metals were identified. Heavy metals (Fe, Cu, Zn) from river water samples were determined using spectrophotometer KFK 3.01. As a result of the research, heavy metals in the rivers of Almaty were identified and their dynamics and degree of accumulation in certain periods of time were studied. The rivers of Almaty had significant chemical pollution exceeding MPC when flowing through the territory of the city.

Keywords: water pollution index, water quality index, heavy metals, MPC, average concentration, organoleptic properties

©**Л.М. Калимолдина***, **Г.С. Султангазиева**, **С.О. Абилкасова**,
С.С. Егеубаева, 2024

Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru

АЛМАТЫ ҚАЛАСЫНЫҢ СУ РЕСУРСТАРЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ЗАТТАРМЕН ЛАСТАНУ ДЕҢГЕЙІН ЗЕРТТЕУ

Л.М. Калимолдина — т.ғ.к., «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының сениор-лекторы, Алматы технологиялық университеті, Төле би көш. 100, Алматы, Қазақстан
E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru. Orcid ID 0000-0003-4397-9629;

Г.С. Султангазиева — магистр, «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының лекторы, Алматы технологиялық университеті, Төле би көш. 100, Алматы, Қазақстан
E-mail: gul-2012-61@mail.ru Orcid ID 0000-0001-7724-9558;

С.О. Абилкасова — т.ғ.к., «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының сениор-лекторы, Алматы технологиялық университеті, Төле би көш. 100, Алматы, Қазақстан
E-mail: sandy_ao@mail.ru. Orcid ID 000-0001-8322-4592;

С.С. Егеубаева — PhD докторы, «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының сениор-лекторы, Алматы технологиялық университеті, Төле би көш. 100, Алматы, Қазақстан
E-mail: salamat.egeubaeva@mail.ru. Orcid ID 0000-0002-5107-7468.

Аннотация. Қазіргі уақытта су объектілерінің ластануы өзекті мәселе болып табылады. Судың табиғи режимі қалдықтарды Алматы су объектілеріне төгу жолымен бұзылады. Өзен суларының құбырлар ағынымен, тұрмыстық қалдықтармен, өнеркәсіптік кәсіпорындардың қалдықтарымен ластану үлесі де жоғары. Бұл жұмыстың мақсаты Алматы өзендерінің химиялық заттармен ластану дәрежесін анықтау болып табылады. Сондықтан Алматы қаласын сумен қамтамасыз ететін негізгі өзендер суының ластануын зерттеу өзекті мәселе болып табылады. Қала арқылы Үлкен Алматы және Кіші Алматы өзендері, сондай - ақ олардың салалары-Есентай (Весновка), Ақ-қайын, Ремезовка, Жарбұлақ (Казачка), Қарасу, Қарғалы (Қарғалы) өзендері ағып өтеді. Есентай өзені Үлкен Алматыға, одан әрі Қаскелең өзеніне құяды, Кіші Алматы өзені Қапшағай су қоймасына құяды. Зерттеу нысаны ретінде Үлкен Алматы, Кіші Алматы және Есентай өзендері болды. Зерттеу химиялық заттардың ластануының әртүрлі деңгейлерін анықтады. Қойылған мақсатқа сәйкес зерттеу міндеттері анықталды. Алматы қаласын шаруашылық-ауыз сумен жабдықтау көздерінің ауыр металдары бойынша

мониторинг жүргізілді. Алматы технологиялық университетінің тамақ өнімдерінің сапасы мен қауіпсіздігін бағалау жөніндегі ғылыми-зерттеу зертханасында Үлкен Алматы, Кіші Алматы және Есентай өзендерінің суларының сынамалары алынды. Іріктелген сынамалар құрамының органолептикалық қасиеттері анықталып, ауыр металдар анықталды. Өзен суларының сынамаларынан ауыр металдар (Fe, Cu, Zn) КФК 3.01 спектрофотометр құралының көмегімен анықталды. Зерттеу нәтижесінде Алматы қаласының өзендерінде ауыр металдар анықталды, сондай-ақ олардың белгілі бір уақыт кезеңдеріндегі жинақталуы дәрежесі мен динамикасы зерттелді. Алматы өзендері қала аумағы арқылы ағып жатқан кезде ШРК-дан асатын айтарлықтай химиялық ластануға ие болды.

Түйін сөздер: судың ластану индексі, су сапасының көрсеткіші, ауыр металдар, ШМК, орташа концентрация, органолептикалық қасиеттер

© Л.М. Калимолдина*, Г.С. Султангазиева, С.О. Абилкасова,
С.С. Егеубаева, 2024

Алматынский технологический университет, Алматы, Казахстан.

E-mail: gul-2012-61@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ ГОРОДА АЛМАТЫ

Л.М. Калимолдина — кандидат технических наук, сениор-лектор кафедры химии, химической технологии и экологии, Алматынский технологический университет, Алматы, Казахстан
E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru. Orcid ID 0000-0003-4397-9629;

Г.С. Султангазиева — магистр, лектор кафедры химии, химической технологии и экологии, Алматынский технологический университет, Алматы, Казахстан
E-mail: gul-2012-61@mail.ru. Orcid ID 0000-0002-2718-2102;

С.О. Абилкасова — кандидат технических наук, сениор-лектор кафедры химии, химической технологии и экологии, Алматынский технологический университет, Алматы, Казахстан
E-mail: sandy_ao@mail.ru. Orcid ID 000-0001-8322-4592;

С.С. Егеубаева — доктор PhD, сениор-лектор кафедры химии, химической технологии и экологии, Алматынский технологический университет, Алматы, Казахстан
E-mail: salamat.egeubaeva@mail.ru. Orcid ID 0000-0002-5909-4182.

Аннотация. В настоящее время загрязнение водных объектов является актуальной проблемой. Естественный режим воды нарушается путем сброса отходов на алматынские водные объекты. Высока также доля загрязнения речных вод стоком труб, бытовыми отходами, отходами промышленных предприятий. Целью данной работы является определение уровня загрязненности химическими веществами рек Алматы. Поэтому изучение загрязнения воды основных рек, обеспечивающих водоснабжение города Алматы, является актуальным вопросом. Через город протекают реки Большая Алматинка и Малая Алматинка, а также их притоки - Есентай (Весновка), Ак-Кайин, Ремезовка, Жарбулак (Казачка), Карасу, Каргалы (Каргалинка). Река Есентай впадает в Большую Алматинку, далее впадает в Каскелен, река Малая Алматинка впадает в Капшагайское

водохранилище. В соответствии с поставленной целью определены задачи исследования. В качестве объекта исследования были реки Большая Алматинка, Малая Алматинка и Есентай. Исследование выявило различные уровни загрязнения химическими веществами. Проведен мониторинг по тяжелым металлам источников хозяйственно-питьевого водоснабжения города Алматы. В научно-исследовательской лаборатории по оценке качества и безопасности пищевых продуктов Алматинского технологического университета были отобраны пробы вод рек Большой Алматинки, Малой Алматинки и Есентай. Определены органолептические свойства состава отобранных проб и выявлены тяжелые металлы. Тяжелые металлы из проб речных вод определяли с помощью прибора спектрофотометра КФК 3.01. В результате исследований выявлены тяжелые металлы в реках г. Алматы, а также изучена их динамика и степень накопления в определенные периоды времени. Реки Алматы при протекании по территории города имело значительное химическое загрязнение превышающий ПДК.

Ключевые слова: индекс загрязнения воды, тяжелые металлы, ПДК, средняя концентрация, органолептические свойства

Введение

На современном этапе урбанизации, который приобретает глобальный характер, особое место и значение в нормальной функциональной деятельности человека, живых организмов и живых существ занимает вода. К сожалению, большая часть особо объемных запасов воды в гидросфере (объем гидросферы в 2,2 раза больше литосферы) являются источниками воды, непригодными для потребления человеком (Enrique et al., 2006). Эта ситуация, которая сегодня ставит проблему пресной воды перед человечеством как глобальную проблему, по прогнозам, в ближайшие десятилетия большая часть населения мира может столкнуться с проблемой пресной воды. Качественные изменения климата, воды в реках, озерах сегодня создают проблемы мирового масштаба (Kumar et al., 2019). Южная столица с населением более 2 миллионов человек, промышленный центр, является одним из самых красивых городов. Эти воды используются в промышленности и учреждениях, домах и квартирах и содержат различные элементы, химикаты, металлы, нефтепродукты, моющие средства. В настоящее время агломерация города Алматы входит в число наиболее экологически неблагополучных районов Республики Казахстан, где все природные среды в высокой степени загрязнены токсичными химическими веществами почвы, воды, растительности, атмосферы (Альжанова и др., 2003). В восстановлении экологического состояния города особое внимание уделяется малым рекам города Алматы, так как они являются истинным природным фильтром, а также, используется в качестве основного источника воды в зонах водоснабжения, гидроэнергетики, рекреации. Воды из рек города Алматы отличаются высоким уровнем загрязнения, особенно тяжелыми металлами. В городе Алматы расположены 22 речных и 4 искусственно-руслых водохранилища. В зоне охраны вод рек Алматы расположено 1252 объекта. Установлено, что в них расположены 1090 жилых домов, 27 кафе, 20 магазинов, 5

ветрозащитных станций, 45 гаражей, 26 предприятий и организаций. Загрязнение воздуха негативно сказывается на здоровье горожан, коре почвы, флоре и фауне, поверхностных и подземных водах. Поэтому уровень бактериологического загрязнения рек Алматы достиг высокого уровня (Zamora-Ledezma et al., 2021).

Общая протяженность каналов рек составляет 220,8 км, общая площадь водоемов-1116 га. Крупнейшие реки Алматы: Большая Алматинская река, Малая Алматинская река, далее река Есентай. Источники водоснабжения города поверхностные источники — это большое и малоалматинское озера, подземные источники - Алматинское, Талгарское, Малоалматинское месторождения. Установлено, что в реке Малая Алматинка медь в 2,5 раза выше, фенол в 2 раза выше. Содержание свинца составляет около 1,1 ПДК, а содержание остальных тяжелых металлов ниже ПДК. В реке Есентай предельно допустимая концентрация (ПДК) меди – увеличена в 3 раза. Река Малая Алматинка проходит по северной стороне хребта Заилийского Алатау, относится к бассейну озера Балхаш, площадь водосбора которого составляет 118 км², в впадении в реку Каскелен достигает 710 км² (Bolisetty et al., 2019).

По последним данным, уровень загрязнения водоохранной зоны рек Алматы тяжелыми металлами достиг высокого уровня. Например, на реках Большая Алматинка и Есентай допустимые предельно высокие концентрации меди достигнуты в 3 раза, на реке Малая Алматинка – в 2,5 раза, фенол – в 2 раза. Динамика присутствия и уровень накопления тяжелых металлов (Cd, Pb, Cu, Zn) в упомянутых реках в период с 2021 по 2022 год были изучены, и было обнаружено, что они присутствуют во всех трех. Например: медь увеличилась с 11 до 12 ПДК за все годы. Отмечено загрязнение свинцом на реке Малая Алматинка (1,1км), Большая Алматинка (1,9 км). Содержание остальных тяжелых металлов было ниже ПДК (Shakhawat Chowdhury, 2016).

Пути попадания в гидросферу тяжелых металлов из загрязненной человеком водной среды различны (Sall et al., 2020). К тяжелым металлам относят элементы, обладающие металлическими свойствами и относительной атомной массой выше 50. Другой критерий — плотность, равная или превышающая удельный вес железа (7,8 г/см³). Самыми опасными являются следующие элементы: хром (51,9); никель (58,7); кобальт (58,9); медь (63,5); цинк (65,4); мышьяк (74,9); кадмий (112,4); ртуть (200,6); свинец (207,2).

Химический состав воды также влияет на живой организм. Установлено, что природные воды могут содержать различные микроэлементы (йод, бром, фтор, селен, стронций, молибден, кобальт и др.). Обладают высокой биологической активностью, они определяют нормальное течение многих физиологических и метаболических процессов в организме человека, участвуют в минеральном обмене и как катализаторы различных биохимических реакций влияют на общий обмен веществ. Микроэлементы поступают в организм человека из внешней среды, их количество в организме напрямую зависит от наличия в почве, воде, растениях и т.д. Недостаток или избыток определенных микроэлементов в воде и пищевых продуктах может привести к нарушению различных функций и

заболеваний. Помимо микроэлементов, на организм человека влияет большое количество различных солей в воде. Так, высоко минерализованная вода способствует повышению гидрофильности тканей организма, задержке воды в организме (Kilagu и др., 2019). Вкус воды по сравнению с чистой питьевой водой имеет 4 чувства вкуса (сладкий, горький, соленый, кислый). Другие ощущения относятся к вкусу. Это сладкий, металлический, хлор, аммиак и другие. Оценка запаха и вкуса определяется по 5-балльной шкале. При высокой температуре усиливаются запахи и неприятные вкусовые качества (Достай, 2012].

Запах воды — один из чувствительных показателей качества воды, изменение которого свидетельствует о загрязнении. Кроме того, при изменении запаха можно определить незначительную степень загрязнения воды, что превышает чувствительность разработанных химических методов исследования (Qasem и др., 2021). Запах воды связан с наличием в ней пахучих веществ, проникающих через различные течения. Почти все жидкие органические вещества придают воде характерный запах растворенных газов, органических суспензий, минеральных солей. Запахи могут быть природными (болотные, серные, гнилые) и искусственного происхождения (хлор, фенол, нефть и др.) (Достай, 2012).

Для определения цветности исследуемую воду сравнивают с искусственными стандартами, приготовленными из смеси хлороплатината калия и хлорида кобальта (платино-кобальтовая шкала) или бихромата калия и сульфата кобальта (хром-кобальтовая шкала). Окраска воды, соответствующая окраске раствора, который содержит 0,1 мг платины в 1 мл, называется градусом цветности.

Таблица 1. Цветовая шкала питьевой воды

Наименование категории цветности	Цвет воды, градусы
Очень маленький	До 25
маленький	25-50
средний	50-80
высокий	80-120
Очень высокий	больше 120

Материалы и основные методы

Для проведения исследования выбираются места для сбора проб воды с разной предполагаемой степенью загрязненности. Пробы воды на содержание тяжелых металлов в р. Есентай отбирали в 2 местах по руслу реки, на пересечении её с пр. аль-Фараби (№ 1) и с ул. Рыскулова (№ 2). На р. Большая Алматинка были использованы данные 3 точек: № 1–9,1 км выше города, № 2–0,5 км ниже сброса АХБК, № 3–0,5 км ниже города. Анализ проб воды р. Малая Алматинка на содержание тяжелых металлов проводили по 3 пунктам: № 1–0,5 км ниже сброса Мехкомбината, № 2–2,0 км выше города, № 3–4,0 км ниже г. Алматы. В обсуждении и анализе базы данных по загрязнению тяжелых металлов рек г. Алматы.

Комплексные показатели качества питьевой воды характеризуются определенными признаками. К физическим показателям качества питьевой воды относятся температура, привкус, запах, мутность и цвет. Они определяют

органолептическое качество воды. Химические показатели характеризуются химическим составом воды. Характер запаха определили по воспринимаемому запаху (почвенный, хлорный, нефтепродукт и т.д.) и оценили запах по балльной системе и интенсивности. В исследуемых пробах выявлены следующие показатели: в пробах большой реки Алматы интенсивность запаха – отсутствует, характер проявления запаха – не наблюдается, оценка интенсивности запаха – 0–1 балл. Из проб реки Есентай интенсивность запаха – слабая, характер проявления запаха – слабая травяно-почвенная, оценка интенсивности запаха - 2 балла. В пробах реки Малая Алматинка интенсивность запаха - слабая, характер проявления запаха – слабая травяная, оценка интенсивности запаха – 2 балла. Цвет воды определили фотометрическим методом путем сравнения исследуемой пробы воды с дистиллированной водой. Цвет пробы воды реки Есентай равен 18,88 градуса, что не превышает показателя по СНИП 2.01.14–83 для питьевой воды. Цвет пробы воды реки Малая Алматинка равен 19,60 градусов, он не превышает показателя по СНИП 2.01.14–83 для питьевой воды.

Река Большая Алматинка (1,9 км) протекает через горные, равнинные и переходные возвышенности. Водосбор считается горной зоной, которая составляет 46 % территории реки. Чистота воды в этой зоне находится на среднем уровне (Кеншимов и др., 2005).

Определяли прозрачность воды фотометрическим методом, сравнивая пробу воды с дистиллированной водой.

Цвет определяется сравнением исследуемой пробы с эталонной водой. В таблице 1 представлена специальная цветовая шкала питьевой воды. Мутность воды определяет состав мелкодисперсной суспензии нерастворимых частиц, также - наличием осадка, измеряемого в микронах и миллиметрах; – определяется после фильтрации пробы по взвешенным, крупнодисперсным веществам и высушенным остаткам - прозрачность измеряется главным образом визуально по уровню мутности водяного столба. Помутнение определяется фотометрически, в зависимости от качества проходящего через него светового луча.

Индекс загрязнения воды, как и другие показатели, имеют большое научное, теоретическое и чисто практическое значение. Именно они являются главным способом диагностики, позволяющим выявить факт загрязнения и его количественную меру. Благодаря этому можно понять, можно ли использовать воду, для каких конкретно целей, а также требуется ли принятие мер по экологической реабилитации водоема.

Образцы брали из разных точек рек, на примере рек (Большая Алматинка, Малая Алматинка и Есентай), взятых для изучения качества поверхностных вод, был определен комплексный показатель качества – индекс загрязнения воды (ИЗВ). ИЗВ является одним из важнейших характеристик воды. Так называют усредненный показатель отношения концентрации конкретного загрязняющего вещества к его ПДК. ИЗВ количественно показывает, насколько загрязнена вода в реке.

"Очень чистые" воды относятся к I классу (ИЗВ менее или равно 0.3), "чистые"

- II класс (ИЗВ от 0.3 до 1), "умеренно загрязненные" - III класс (ИЗВ от 1 до 2.5), "загрязненные" - IV класс (ИЗВ от 2.5 до 4), "грязные" - V класс (ИЗВ от 4 до 6), "очень грязные" - VI класс (ИЗВ от 6 до 10) и "чрезвычайно грязные" - VII (ИЗВ более 10) [Постхума Л. и др. 2019].

Для этого с определенной периодичностью отбирали пробы и проводили измерения в соответствии с принятой методикой. В результате получается конкретное значение, в зависимости от которого судят о степени загрязненности поверхностных пресных вод.

Оценка проводится в соответствии с требованиями руководящего документа РД 52.24.643-2002. Здесь указаны методические принципы и инструкции, по которым можно оценить степень загрязненности поверхностных вод того или иного водоема (естественного или искусственного).

По методике проводится отбор проб с последующим анализом и выявлением факта превышения ПДК, например, по содержанию железа. Определяется степень превышения, например, в 4,3 больше, чем установленная норма ПДК. Определяется количество случаев за год или другой период, когда были обнаружены эти нарушения.

В результате воде присваивается определенный класс и разряд. Лучшей оценкой является «условно чистая». Такая жидкость не содержит веществ в концентрациях, превышающих ПДК.

Вместе с тем гарантировать ее чистоту на 100 % невозможно ввиду влияния непредвиденных факторов (например, кислотные дожди, сброс сточных вод).

Формула и методика расчета показателя ИЗВ зависит от того, какие воды исследуют, в данном случае для поверхностных пресных вод. При этом в любом случае ИЗВ рассчитывают с учетом данных по строго ограниченному количеству загрязнителей. Например, определяют превышение ПДК по 10 компонентам и работают только с этими данными, вычисляя их среднее арифметическое.

В случае с поверхностными водами расчет индекса проводят по такой формуле:

$$\text{ИЗВ} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \right) / 6$$

Как видно из формулы, измерение ИЗВ осуществляют в несколько этапов.

Определяют концентрацию конкретного загрязняющего вещества C_i . Делят полученное значение на ПДК этого компонента (описано в нормативных документах). Получают сумму таких делений по каждому загрязнителю от $i=1$ до n (количество определяемых веществ всегда строго ограничено, в данном случае составляет 6). Затем делят на 6, т.е. общее количество загрязнителей ($n = 6$).

Тяжелые металлы определяли в НИИ пищевой безопасности АТУ, располагающая методиками анализа (электрохимическим и спектрометрическим) и необходимым оборудованием для контроля качества вод. Тяжелые металлы из проб речных вод определяли с помощью прибора спектрофотометра КФК 3.01 (ГОСТ Р 51309–99). Пробы воды отбирали по ГОСТ Р 51592 и ГОСТ Р 51593 в посуду объемом 0,2–0,5 дм³, изготовленную из полимерных материалов. Если измерение проводят более

чем через 5 ч после отбора, пробы консервируют, добавляя на 0,2 дм³ воды 3 см³ концентрированной азотной кислоты. Срок хранения законсервированных проб при определении кадмия, мышьяка, меди, железа 5 сут. остальных проб - 14 сут. Проба не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света. К пробе анализируемой воды добавляли концентрированную азотную кислоту из расчета 3,0 см³ азотной кислоты на 200 см³ воды, раствор тщательно перемешивали и выдерживали не менее 3 ч. В пробе были заметны взвешенные частицы, поэтому перед проведением измерений ее отфильтровывали, затем образцы для испытаний анализировались в лаборатории. Измерение массовой концентрации элементов проводят при нормальных климатических условиях испытаний с учетом требований инструкции по эксплуатации спектрофотометра. Условия проведения испытания: температура 22 °С, влажность-64 %. Фактические результаты испытания представлены в таблице 3.

Результаты и обсуждение

Уровень загрязнения реки Большая Алматинка в 2021 году, как показано в таблице 2, составляет 1,43 (3 кл.), т.е. имеет средний уровень характера. В 2022 году этот показатель составил 1,57 (3 кл.), можно наблюдать повышение уровня загрязнения.

Таблица 2. Уровень загрязнения реки Большая Алматинка 2021-2022 г.г.

Наименование водного объекта	Индекс загрязнения воды (ИЗВ) - характеристика качества воды		Содержание загрязняющих веществ, превышающих ПДК, на 2022 год		
	2021 ж.	2022 ж.	примеси	средняя концентрация, мг/л	кратность повышения ПДК
река Большая Алматинская	1,43 (3 кл.) средний загрязненный	1,57 (3 кл.) загрязненный	Cu (II)	0,4	0,9
			Fe (III)	0,8	1,1
			Pb (IV)	0,9	1,0
			Cd (II)	0,10	0,4

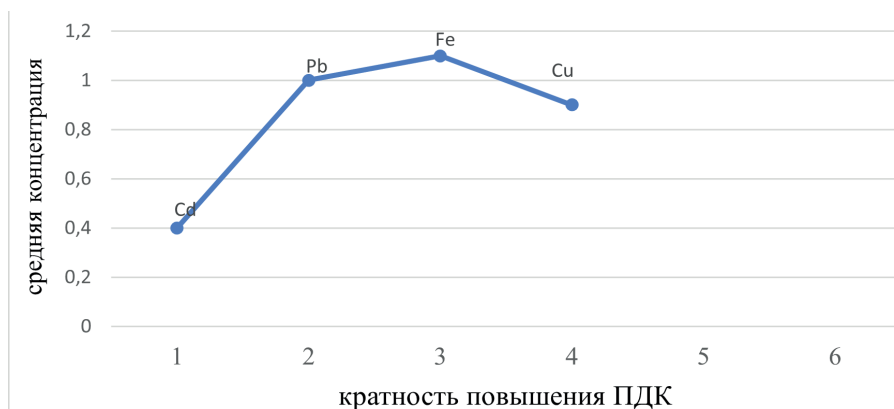


Рисунок 1 - Уровень загрязнения воды примесями реки Большая Алматинка

В результате проведения фотометрического исследования были получены следующие показатели: прозрачность проб воды реки Большая Алматинка равна 2,42 мл/дм³, что соответствует показателю СНИП 2.01.14–83 2,5 мл/ дм³. Прозрачность проб воды реки Есентай равна 2,45 мл/дм³, что соответствует показателю СНИП 2.01.14-83 2,5 мл/дм³. Прозрачность проб воды реки Малая Алматинка равна 2,5 мл/дм³, что соответствует показателю СНИП 2.01.14–83 2,5 мл/ дм³.

Тяжелые металлы выявлены в составе исследуемых проб поверхностных вод. Содержание тяжелых металлов в образцах, взятых с объектов исследования, представлено в таблице (табл.3). Опасность загрязнения вод данными элементами связана с тем, что тяжелые металлы в воде не обнаруживаются органолептически, то есть не заметны на вкус, запах и цвет.

Таблица 3. Среднее содержание тяжелых металлов в водах рек Алматы

Наименование водного объекта	Количество загрязняющих веществ в сравнении с ПДК, 2022 год			
	Тяжелые металлы	ПДК, мг/л	Концентрации тяжелых металлов, мг/л	кратность повышения ПДК
Средний показатель вод рек Алматы	Pb	0,03	0,00087	1,0
	Cd	0,001	0,0010	0,4
	As	0,05	0,0012	0,024
	Cu	1,0	0,0230	0,025
	Fe	0,3	0,0080	0,008

Содержание меди и железа из примесей по содержанию загрязняющих веществ, повышающих содержание ПДК на 2022 год, равно 0,0049 и 0,0080 мг/л. Кратность подъема ПДК равна 4,9 и 1,1. ПДК свинца согласно нормам СанПиН в питьевой воде и водоемах составляет 0,03мг/л и кадмия в воде составляет 0,001 мг/дм³. Содержание свинца равно 0,00087 мг/л и кадмия равно 0,0010 мг/л, кратность подъема ПДК равна 1,0 и 0,4. ПДК мышьяка в воде - 0,05 мг/дм³ (по СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества»). Содержание мышьяка 0,0012 мг/л. Только концентрация некоторых химических веществ в водах рек Большая Алматинка, Малая Алматинка и Есентай увеличивается по сравнению ПДК. Концентрация кадмия в пробе реки Большая Алматинка составляет 0,0061±0,003 мг/л и увеличилась в 6 раз по ПДК. ПДК ионов меди в питьевой воде, а также воде водоёмов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет 1 мг/л (суммарно), лимитирующий показатель вредности - органолептический. По концентрации меди во всех исследуемых пробах наблюдается превышение уровня ПДК в пробе реки Большая Алматинка содержание меди составляет 0,0201±0,003 мг/л и превышает ПДК в 20 раз. Содержание меди в пробе реки Есентай составляет 0,0191±0,003 мг/л и превышает ПДК в 19 раз. Содержание меди в пробе реки Малая Алматинка составляет 0,03±0,008 мг/л и превышает ПДК в 30 раз. В пробах в зоне контроля уровень ПДК не превышался. По данным литературных источников, причиной

является попадание меди в природные воды, а также воды, поступающие с химических предприятий, металлургической промышленности, альдегидных реагентов.

Таблица 4. Уровень загрязнения воды Малая Алматинка 2021–2022 гг.

Наименование водного объекта	Индекс загрязнения воды (ИЗВ) - характеристика качества воды		Содержание загрязняющих веществ, повышающих содержание ПДК, на 2022 год		
	2021 г.	2022 г.	примеси	средняя концентрация, г/л	Кратность повышения ПДК
Река Малая Алматинка	1,68 (3 кл.) средний загрязненный	1,47 (3 кл.) средний загрязненный	CuF ₂ , Cu ₃ N ₂ , Cu(NO ₃) ₂	0,0043 0,0092 0,0021	4,3 1,2 1,1

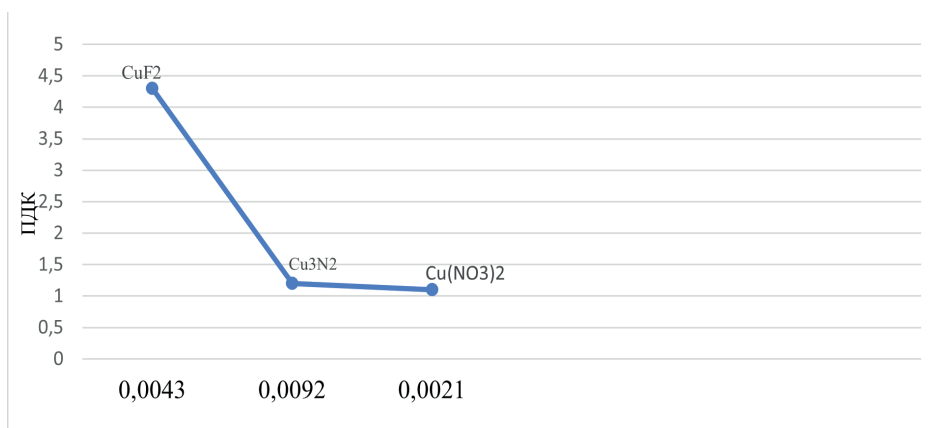


Рисунок 2 – Уровень загрязнения воды примесями реки Малая Алматинка

Как показано в таблице 4, индекс загрязнения воды реки Малая Алматинка в 2021 г. равен - 1,68 (3кл), а в 2022 г. равен 1,47. Это указывает на «умеренно загрязненный» уровень по характеристикам качества воды. По расчетам за 2022 год воды рек Малая Алматинка, Большая Алматинка и Есентай по качеству считаются «умеренно-загрязненными» (3 класс, ИЗВ – 1,52-2,60). Во всех реках прослеживались возможные количества меди, порядка 4,3 - 5,1 ПДК. На Малом Алматинском озере контролировалось содержание фторида и нитридного азота, превышающее 1 ПДК, на Большом Алматинском озере - 1,1 ПДК, содержание железа (индекс загрязнения на Малом Алматинском озере - 1,68, Есентай - 1,58, большом Алматинском - 1,43).

Следующий объект исследования Есентай (Весновка) - река в Илийском бассейне, левый приток реки Малая Алматинка. Берет свое начало от северного склона Заилийского Алатау и протекает через г. Алматы. Протяженность 43 км. Среднегодовой расход воды 0,06 м³/с. имеет 8 притоков общей протяженностью 19 км. Вдоль реки построено 7 прудов.

Таблица 5. Уровень загрязнения воды реки Есентай 2021-2022 гг.

Наименование водного объекта	Индекс загрязнения воды (ИЗВ) - характеристика качества воды		Содержание загрязняющих веществ, повышающих содержание ПДК, на 2022 год		
	2021г.	2022г.	примеси	средняя концентрация, г/л	ПДК кратность подъема
Река Есентай	1,57 (3 кл.) средне загрязненный	2,60 (4 кл.) загрязненный	Cu	0,0051	5,1

По расчетам за 2021 год воды рек Малая Алматинка, Большая Алматинка и Есентай по качеству считаются «умеренно-загрязненными» (3 класс, ИЗВ – 1,52–2,60). На всех реках прослеживались возможные количества меди, порядка 4,3–5,1 ПДК (табл.5).

На Малом Алматинском озере контролировалось содержание фторида и нитридного азота, превышающее 1 ПДК, на Большом Алматинском - 1,1 ПДК, содержание железа (индекс загрязнения на Малом Алматинском озере - 1,68; Есентай - 1,58; Большом Алматинском - 1,43).

Таблица 6. Особые признаки воды с различными видами железа по СНиП 2.1.4.1074-01

Вид железа	Водопроводная вода	Вода после настаивания
двухвалентный	чистая	красно-коричневый осадок
трехвалентный	окрашенный	красно-коричневый осадок
коллоидный	желто-коричневый	не образует осадка, не фильтруется
растворенный органический	желто-коричневый	не образует осадка, не фильтруется
растворенный неорганический	желеобразные образования опалесцентная пленка в трубопроводной системе	

Запах воды связан с наличием в ней пахучих веществ, проникающих через различные течения. Почти все жидкие органические вещества придают воде характерный запах растворенных газов, органических суспензий, минеральных солей. Запахи могут быть природными (болотные, серные, гнилые) и искусственного происхождения (хлор, фенол, нефть и др.).

Таблица 7. Определение запаха воды по СНиП 2.1.4.1074-01

Балл	Термины	Характеристическое определение
0	определенный	Без запаха
1	очень слабый	Запах, который не обнаруживается потребителем, но обнаруживается в результате наблюдения в лаборатории
2	слабый	Запах, который обнаруживает потребитель, если он обращает на него внимание, но не осознает, если он сам не обращает внимания
3	ощутимый	Запах, который легко заметить и который может вызвать негативные отзывы о нем
4	определенный	Запах, неприятный и которого не рекомендуется пить
5	очень высокий	Запах настолько сильный, что вода непригодна для питья

Лабораторный анализ воды, взятой в апреле 2021 года, выявил, что **многие показатели находятся выше нормы**, особенно по части металлов и сульфатов. Так, уровень рН составил 9,33 при нормативе 6,0–8,5, магний - 51,0 мг/дм³ (норма – 40–50), медь - 0,01 мг/дм³ (норма - не выше 0,005), натрий - 290 мг/дм³ (норма -120), сульфаты - 182,3 мг/дм³ (норма - не более 100). Все это говорит о том, что реки находятся не в лучшем состоянии, оно постоянно подвержено загрязнению твердо-бытовыми отходами, что привело к дисбалансу в экосистеме водоема (табл.7).

Таблица 8. Учреждения, расположенные в водоохранных зонах рек Алматы

п/п	Водоохранные зоны	количество
1	жилые дома	1090
2	кафе	27
3	магазины	20
4	Ветрозащитные станции	5
5	гараж	45
6	предприятия и организации	26

Заключение

Водный вопрос в Алматы всегда уходил на второй план после проблем с воздухом, почвой и озеленением. Но неправильная застройка, человеческий фактор и производственные процессы тем временем загрязняют воду и угрожают здоровью горожан. Важна проблема не только качества, но и количества воды. Основные запасы водных ресурсов республики сконцентрированы в поверхностных и подземных источниках. Запасы воды в стране и городах не бесконечны. Но это не только наша проблема: уже сейчас около миллиарда человек по всему миру не имеют прямого доступа к чистой питьевой воде. Уровень водообеспечения в среднем составляет 20 тыс. куб. м на 1 кв. км территории страны.

Информационной базой исследования явилась научно-статистическая документация мониторинга поверхностных вод рек г. Алматы. Показано присутствие тяжелых металлов (Cd, Pb, Cu, Fe) в реках г. Алматы, изучена их динамика и степень накопления с 2020 по 2022 гг. Загрязнение медью рек г. Алматы оказалось значительным: от 11 до 12 ПДК во всех 3 реках и во все анализируемые годы. Загрязнение Pb отмечено в р. Малая Алматинка (1,1 ПДК) и в р. Большая Алматинка (1,9 ПДК). Содержание остальных тяжелых металлов было ниже ПДК. Таким образом, химическое загрязнение р. Малой Алматинки можно отнести к среднему, так как отмечено превышение ПДК, содержание остальных металлов не превышало ПДК. Анализ проб воды р. Большой Алматинки на содержание Cd показал ПДК 0,005 мг/мл, полученные значения по загрязнению воды Cd оказались значительно ниже ПДК. Превышение загрязнения Рb (2 класс опасности, ПДК 0,005 мг/мл в р. Есентай не отмечено.

В 1 полугодии 2022 года качество воды рек Большая Алматинка, Малая Алматинка и Есентай снизилось по сравнению с предыдущим. Вдоль рек завалены обломки, некоторые части воды, качество воды с каждым днем падает,

а самое главное, ниже по течению вода попадает в грунтовые воды города. Таким образом, загрязнение рек г. Алматы тяжелыми металлами считаем значительным (во всех 3 реках), остальные тяжелые металлы присутствовали, но их содержание находилось в пределах ПДК и не представляло опасности для водных обитателей рек.

ЛИТЕРАТУРЫ

- Bektenov N., Sadykov K., M.K. Курманалиев, Л.К. Ыбрайманова & З.Н. Бектенова. (2022). Ағынды өндірістік сулардан хром (vi) және қорғасын иондарын бөліп алуға арналған фосфорқұрамды ионит. — *Известия НАН РК. Серия химии и технологии*, — 3, —26–41. — <https://doi.org/10.32014/2518-1491.116>
- Bolisetty S., Peydayesh M., Mezzenga R. (2019). Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis, *Chemical Society Reviews*. — Т. 48. —2:463-487. — <https://doi.org/10.1039/C8CS00493E>
- Enrique Sánchez, Manuel F. Colmenarejo, Juan Vicente, Angel Rubio, María G. García, Lissette Travieso, Rafael Borja (2006). Use of the water quality index and dissolved oxygen deficit as simple indicators of watersheds pollution, *Ecological Indicators*, — 7. Issue 2, —315–328. — ISSN 1470-160X. — <https://doi.org/10.1016/j.ecolind>.
- Fu Z., Xi S. (2020). The effects of heavy metals on human metabolism // *Toxicology mechanisms and methods*. —3, —167–176. — <https://DOI: 10.1080/15376516>.
— <https://rcycle.net/ekologiya/gidrosfera/indeks-zagryazneniya-vody-metodika-rascheta-i-osnovnyepokazateli>
— <https://rcycle.net/ekologiya/gidrosfera/indeks-zagryazneniya-vody-metodika-rascheta-i-osnovnyepokazateli>
— <https://www.infoeco.ru/index.php?id=54#:~:text>
- Kilaru H.V., Ponnusamy S.K., Rames C.P. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives, *Journal of Molecular Liquids*, —290. —111197. — ISSN 0167-7322. — <https://doi.org/10.1016/j.molliq>.
- Kiran Ruchi Bharti, Renu Sharma (2022). Effect of heavy metals: An overview, *Materials Today: Proceedings*, —51. — Part 1. 2022, — 880–885. — ISSN 2214–7853. — <https://doi.org/10.1016/j.matpr>.
- Kumar V. et al. (2019). Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses, *Chemosphere*. — Т. 236. — 124364. — <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere>.
- Qasem N.A.A., Mohammed R.H. & Lawal D.U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *npj Clean Water* — 4, — 36. — <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>
- Sall M.L., Diaw A.K.D., Gningue-Sall D. *et al.* (2020). Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environ Sci Pollut Res* — 27. — 29927–29942. — <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09354-3>
- Shakhawat Chowdhury, M.A. Jafar Mazumder, Omar Al-Attas, Tahir Husain (2016). Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries, *Science of The Total Environment*, —569–570. — 476–488. — ISSN 0048–9697. — <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv>.
- Zamora-Ledezma C. et al. (2021). Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods, *Environmental Technology & Innovation*, — 22. — 101504. — <https://doi.org/10.1016/j.eti>.
- Алимкулов С.К., Турсунова А.А., Сапарова А.А., Загидуллина А.Р., Кулебаев К.М. (2016). Закономерности территориального распределения ресурсов речного стока юга и юго-востока Казахстана в современных условиях развития географической среды // *Вопросы географии и геоэкологии*. — 1. — 23–30.
- Альжанова Б.С., Сатаев К.Ш., Айтжанова З. (2003). Водные ресурсы Южно-Казахстанской области, *Наука и образование Южного Казахстана*. — 32. — 20–22.

Водные ресурсы Казахстана в новом тысячелетии. Обзор. (2004). Серия публикаций РООН Казахстан № UNDPKAZ —07. Алматы.

Водные ресурсы Казахстана: оценка, прогноз, управление. – Т. VII. Ресурсы речного стока Казахстана. Кн. 1. Возобновляемые ресурсы поверхностных вод Западного, Северного, Центрального и Восточного Казахстана (монография). (2012). Под науч. ред. Р.И. Гальперина. Алматы. — 684 с.

Достай Ж.Д. (2012). Природные воды Казахстана: ресурсы, режим, качество и прогноз. Водные ресурсы Казахстана: оценка, прогноз, управление (монография). —2, —330.

Достай Ж.Д., Алимкулов С.К., Сапарова А.А. (2012). Водные ресурсы Казахстана: оценка, прогноз, управление. Ресурсы речного стока. Возобновляемые ресурсы поверхностных вод юга и юго-востока Казахстана. —Т. VII. —кн. 2. —360.

Достай Ж.Д., Гальперин Р.И., Давлетгалиев С.К., Алимкулов С.А. (2012). Природные воды Казахстана: ресурсы, режим, качество и прогноз // Вопросы географии и геоэкологии. —4, —18–24.

Кеншимов А.К., Ибатуллин С.Р., Заурбек А.К. (2005). Проблемы использования водных ресурсов в Республике Казахстан. Водное хозяйство Казахстана. — 4. —229–233.

Обзор «Водные ресурсы Казахстана в новом тысячелетии». Программа развития ООН. 2000. www.undp.kz/library_of_publications/files.

Постхума Л. и др. (2019). Смеси химических веществ являются важными факторами воздействия на экологическое состояние поверхностных вод Европы. *Environmental Sciences Europe*. —1, — 1–7.

Сатыбалдинова С. (2023). Chemical analysis of water used in the production of biological products. *Известия НАН РК. Серия химии и технологии*, — 2. —164–176. — <https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.172>

REFERENCES

Bektenov N., Sadykov K. In The Second Half Of The 1990, The Second Half Of The 1990s, The Third Half Of The 1990s, The Third Half Of The 1990, The Third Half Of The 1990. (2022). Phosphor-containing ionite for the extraction of chromium (vi) and lead ions from wastewater. - *Izvestia bread RK. Chemistry and technology Series*, — 3, —26–41. — <https://doi.org/10.32014/2518-1491.116>

Bolisetty S., Peydayesh M., Mezzenga R. (2019). Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis, *Chemical Society Reviews*. —Т. 48. —2:463-487. — <https://doi.org/10.1039/C8CS00493E>

Enrique Sánchez, Manuel F. Colmenarejo, Juan Vicente, Angel Rubio, María G. García, Lissette Travieso, Rafael Borja (2006). Use of the water quality index and dissolved oxygen deficit as simple indicators of watersheds pollution, *Ecological Indicators*, — 7. Issue 2, —315–328. — ISSN 1470–160X. — <https://doi.org/10.1016/j.ecolind>.

Fu Z., Xi S. (2020). The effects of heavy metals on human metabolism // *Toxicology mechanisms and methods*. —3, —167–176. — <https://DOI: 10.1080/15376516>.

— <https://rcycle.net/ekologiya/gidrosfera/indeks-zagryazneniya-vody-metodika-rascheta-i-osnovnyepokazateli>

— <https://rcycle.net/ekologiya/gidrosfera/indeks-zagryazneniya-vody-metodika-rascheta-i-osnovnyepokazateli>

— <https://www.infoeco.ru/index.php?id=54#:~:text>

Kilaru H.V., Ponnusamy S.K., Rames C.P. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives, *Journal of Molecular Liquids*, —290. —111197. — ISSN 0167–7322. — <https://doi.org/10.1016/j.molliq>.

Kiran Ruchi Bharti, Renu Sharma (2022). Effect of heavy metals: An overview, *Materials Today: Proceedings*, —51. — Part 1. 2022, — 880–885. — ISSN 2214–7853. — <https://doi.org/10.1016/j.matpr>.

Kumar V. et al. (2019). Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses, *Chemosphere*. — Т. 236. — 124364. — <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere>.

Qasem N.A.A., Mohammed R.H. & Lawal D.U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *npj Clean Water* — 4, — 36. — <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>

Sall M.L., Diaw A.K.D., Gningue-Sall D. *et al.* (2020). Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environ Sci Pollut Res* — 27. — 29927–29942. — <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09354-3>

Shakhawat Chowdhury, M.A. Jafar Mazumder, Omar Al-Attas, Tahir Husain (2016). Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries, *Science of The Total Environment*, —569–570. — 476–488. — ISSN 0048–9697. — <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv>.

Zamora-Ledezma C. *et al.* (2021). Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods, *Environmental Technology & Innovation*, — 22. — 101504. — <https://doi.org/10.1016/j.eti>.

Alimkulov S.K., Tursunova A.A., Saparova A.A., Zagidullina A.R., Kulibayev K.M. (2016). Patterns of territorial distribution of river flow resources in the south and south-east of Kazakhstan in modern conditions of development of the geographical environment // *Questions of geography and geoecology*. — 1. — 23–30.

Alzhanova B.S., Sataev K.Sh., Aitzhanova Z. (2003). Water resources of South Kazakhstan region, *Science and education of South Kazakhstan*. — 32. — 20–22.

Water resources of Kazakhstan in the new millennium. Review. (2004). KAZAKHSTAN REPUBLICAS BILIM ZHANE GYLYM MINISTERLIGININ zhariyalanymdar series No. UNDPKAZ -07. Almaty.

Water resources of Kazakhstan: assessment, forecast, management. – Vol. VII. Kazakhstan's ozen agynyn Resources. Book 1. Renewable surface water resources of Western, Northern, Central and Eastern Kazakhstan (monograph). (2012). Under the scientific editorship of R.I. Galperin. Almaty. — 684 p .

Get J.D. (2012). Natural waters of Kazakhstan: resources, regime, quality and forecast. *Water resources of Kazakhstan: assessment, forecast, management (monograph)*. —2, —330.

Dostai J.D., Alimkulov S.K., Saparova A.A. (2012). Water resources of Kazakhstan: assessment, forecast, management. River flow resources. Renewable surface water resources of the south and south-east of Kazakhstan. — Vol. VII. — Book 2. — 360.

Dostai J.D., Galperin R.I., Davletgaliev S.K., Alimkulov S.A. (2012). Natural waters of Kazakhstan: resources, regime, quality and forecast // *Questions of geography and geoecology*. —4, —18–24.

Kenshimov A.K., Ibatullin S.R., Zaurbek A.K. (2005). Problems of water resources use in the Republic of Kazakhstan. *Water management of Kazakhstan*. — 4. —229–233.

Overview of "Water resources of Kazakhstan in the new millennium". The United Nations Development Programme. 2000. www.undp.kz/library/publications/files.

Posthuma L. *et al.* (2019). Mixtures of chemicals are important factors affecting the ecological state of Europe's surface waters. *Environmental Sciences Europe*. —1, — 1–7.

Satybalidina S. (2023). Chemical analysis of water used in the production of biological products. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry and Technology Series*, — 2. —164–176. — <https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.172>

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 458 (2024), 70–82

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.208>

УДК 547.823.241.07+631

© **A.B. Kuandykova^{1*}, B.Zh. Dzhiembaev¹, A.B. Dobrynin³,
N.I. Akylbekov², N.O. Akimbaeva¹, 2024**

¹Kazakh National Women's Teacher Training University, Department of Chemistry,
Almaty, Kazakhstan;

²Korkyt Ata Kyzylorda University, Kyzylorda, Kazakhstan;

³A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research
Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, Russia.

E-mail: bota.kuandyk1702@gmail.com

SYNTHESIS, MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES OF TETRAETHYL 1,3-PHENYLENEBIS (PHOSPHORAMIDATE) AND TETRAPROPYL 1,3-PHENYLENEBIS (PHOSPHORAMIDATE)

Kuandykova A.B. — PhD, senior researcher. Kazakh National Women's Teacher Training University, Scientific research center of chemistry and biology, Almaty, Kazakhstan

E-mail: bota.kuandyk1702@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7610-9983>;

Dzhiembaev B.Zh. — doctor of chemical sciences, professor. Kazakh National Women's Teacher Training University, Department of Chemistry, Almaty, Kazakhstan

E-mail: bulat.dzhiembaev@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7868-7285>;

Dobrynin A.B. — candidate of chemical sciences, researcher. A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, Russia

E-mail: aldo@iopc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4912-3699>;

Akylbekov N.I. — candidate of chemical sciences, PhD. Korkyt Ata Kyzylorda State University, Head of the Laboratory of engineering profile "methods of physico-chemical analysis, Kyzylorda, Kazakhstan

E-mail: nurgali_089@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7584-9741>;

Akimbaeva N.O. — candidate of chemical sciences. Kazakh National Women's Teacher Training University, Department of Chemistry, Almaty, Kazakhstan

E-mail: akimbayeva73@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6371-6688>.

Abstract. The synthesis of new aromatic amidophosphates with functional substituents, the determination of their structure, and the exploration of their potential biological activity are current and important topics. The remarkable achievements in the synthesis and property studies of amides of the four-coordinated phosphorus atom are mainly attributed to their unique chemical properties and their broad biological activity spectrum: from pesticides to anticancer agents. The varied biological activity of amidophosphates is largely influenced by the nature of the phosphorus–nitrogen bond: the capability of molecules with a P-N bond to incorporate into the structures of natural

nucleotides, their high alkylating potential, as well as a propensity to spontaneous and enzymatic hydrolysis. One of the most promising methods for the synthesis of amidophosphates is the Aterton-Todd reaction: the reaction of hydrophosphoryl compounds with different amines in carbon tetrachloride under various experimental conditions. Currently, only two papers in the literature report the synthesis of dialkylamide phosphates using microwave irradiation. The literature has scarce data on the phosphorylation of *meta*-phenylenediamine and the properties of organophosphorus derivatives of aromatic diamines with various substituents on the aromatic ring and the phosphorus atom. Therefore, it is important and urgent to develop new methods for synthesizing substituted amidophosphates, determine their structure, and study their biological properties. The experimental results obtained provide valuable insights into the reactivity and reaction mechanisms of amidophosphate synthesis under the Aterton-Todd reaction conditions, as well as their spectral and X-ray structural characteristics for substance identification by physic-chemical analysis methods. The data from the X-ray diffraction analysis of the studied compounds can help elucidate the structural features of amidophosphates and their derivatives. The crystallographic data of two tetraalkyl 1,3-phenylenebis(phosphoramidates) structures synthesized by us earlier were deposited in the Cambridge database of crystal-structural data. (CDC 2258499 and 2258500, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: Aterton-Todd reaction, microwave radiation, meta-phenylenediamine, dialkylphosphites, X-ray structural analysis

© А.Б. Қуандықова^{1*}, Б.Ж. Джембаев¹, А.Б. Добрынин³,
Н.И. Акылбеков², Н.О. Акимбаева¹, 2024

¹Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Қорқыт ата атындағы Қызылорда университеті, Қызылорда, Қазақстан;

³А.Е. Арбузов атындағы Органикалық және физикалық химия институты - "Ресей Ғылым академиясының қазан Ғылыми орталығы" Федералды зерттеу орталығы" федералды мемлекеттік бюджеттік ғылыми мекемесінің жеке құрылымдық бөлімшесі, Қазан, Ресей.

E-mail: bota.kuandyk1702@gmail.com

ТЕТРАЭТИЛ 1,3-ФЕНИЛЕНБИС(ФОСФОРАМИДАТ) ЖӘНЕ ТЕТРАПРОПИЛ 1,3-ФЕНИЛЕНБИС(ФОСФОРАМИДАТ) СИНТЕЗІ, МОЛЕКУЛАЛЫҚ ЖӘНЕ КРИСТАЛДЫҚ ҚҰРЫЛЫМДАРЫ

Қуандықова А.Б. — PhD, аға ғылыми қызметкер. Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, химия және биология ғылыми зерттеу орталығы, 050000, Алматы, Қазақстан,
E-mail: bota.kuandyk1702@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7610-9983>;

Джембаев Б.Ж. — химия ғылымдарының докторы, профессор. Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, химия кафедрасы, 050000, Алматы, Қазақстан,
E-mail: bulat.dzhiembaev@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7868-7285>;

Добрынин А.Б. — химия ғылымдарының кандидаты, ғылыми қызметкер. А.Е. Арбузов атындағы Органикалық және физикалық химия институты - "Ресей Ғылым академиясының қазан Ғылыми орталығы" Федералды зерттеу орталығы" федералды мемлекеттік бюджеттік ғылыми мекемесінің жеке құрылымдық бөлімшесі, 420029, Қазан, Ресей,

E-mail: aldo@iopc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4912-3699>;

Акылбеков Н.И. — химия ғылымдарының кандидаты, PhD. Қорқыт ата атындағы Қызылорда университеті, «Физика-химиялық талдау әдістері» инженерлік бейіндегі зертхана жетекшісі, 120012, Қызылорда, Қазақстан,

E-mail: nurgali_089@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7584-9741>;

Акимбаева Н.О. — химия ғылымдарының кандидаты. Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, химия кафедрасы, 050000, Алматы, Қазақстан,

E-mail: akimbayeva73@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6371-6688>.

Аннотация. Ароматты амидофосфаттардың жаңа функционалды алмастырылған туындыларын синтездеу әдістері саласындағы зерттеулер, олардың құрылымын анықтау, сондай-ақ олардың қатарында перспективті биологиялық белсенді қосылыстарды іздеу заманауи өзекті болып табылады. Төрт координациялы фосфор атомы амидтерінің синтезі мен олардың биологиялық белсенділік қасиеттерін зерттеудегі жетістіктер негізінен химиялық қасиеттердің бірегей жиынтығына және мүмкіндігіне байланысты пестицидтерден ісікке қарсы препараттарға дейін қарастырылады. P-N байланысы бар молекулалардың табиғи нуклеотидтердің құрылымына ену қабілеті мен олардың жоғары алкилдеу қабілеті, сонымен қатар өздігінен және ферментативті гидролизге бейімділігі амидофосфаттардың әр түрлі биологиялық белсенділігі көбінесе фосфор-азот байланысының табиғатымен анықталады. Амидофосфаттарды синтездеудің ең перспективті әдістерінің бірі – Атертон-Тодд реакциясы: гидрофосфорил қосылыстарының әртүрлі тәжірибелік жағдайларда төртхлорлықөміртегінің аминдермен әрекеттесуі. Қазіргі уақытта әдебиетте тек екі басылымда диалкиламидофосфаттарды микротолқынды сәулеленуді қолдана отырып синтездеу туралы мәліметтер бар. Ароматты сақинада да, фосфор атомында да әртүрлі орынбасарлары бар ароматты диаминдердің фосфорорганикалық туындылары аз зерттелген. Әдебиеттерде *мета*-фенилендиаминнің фосфорлануы туралы деректер іс жүзінде жоқ. Осыған байланысты алмастырылған амидофосфаттарды синтездеу әдістерін одан әрі дамыту, құрылымын құру және олардың биологиялық қасиеттерін зерттеу маңызды және өзекті мәселе болып табылады. Атертон-Тодд реакциясы жағдайында амидофосфаттар синтезіндегі алынған эксперименттік нәтижелер, реакциялық қабілеті мен реакцияның механизмдерінің мәселелерін шешуге, сондай-ақ заттарды физикалық-химиялық талдау әдістерімен сәйкестендіру кезінде олардың спектрлік және рентгендік-құрылымдық сипаттамалары туралы қосымша мәліметтер береді. Зерттелетін қосылыстардың рентгендік құрылымдық талдау деректерін интерпретациялау нәтижелері амидофосфаттар мен олардың туындыларының құрылымдық ерекшеліктерін шешу үшін пайдаланылуы мүмкін. Біздің алдыңғы синтездеген тетраалкил-1,3-фениленбис(фосфорамидаттардың) екі құрылымының кристаллографиялық деректері Кембридждің кристал-құрылымдық деректер базасында сақталған. (CDC 2258499 және 2258500, <http://www.cdc.cam.ac.uk>).

Түйін сөздер: Атертон-Тодд реакциясы, микротолқынды сәулелену, *мета*-фенилендиамин, диалкилфосфиттер, рентген құрылымдық талдау

© А.Б. Куандыкова^{1*}, Б.Ж. Джиембаев¹, А.Б. Добрынин³, Н.И. Акылбеков²,
Н.О. Акимбаева¹, 2024

¹Казахский национальный женский педагогический университет,
Алматы, Казахстан;

²Кызылординский университет имени Коркыт Ата, Кызылорда, Казахстан;

³Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия.

E-mail: bota.kuandyk1702@gmail.com

СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ТЕТРАЭТИЛ 1,3-ФЕНИЛЕНБИС(ФОСФОРАМИДАТА) И ТЕТРАПРОПИЛ 1,3-ФЕНИЛЕНБИС(ФОСФОРАМИДАТА)

Куандыкова А.Б. — PhD, старший научный сотрудник, Казахский национальный женский педагогический университет, научный исследовательский центр химии и биологии, 050000, Алматы, Казахстан

E-mail: bota.kuandyk1702@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7610-9983>;

Джиембаев Б.Ж. — доктор химических наук, профессор, Казахский национальный женский педагогический университет, кафедра химии, 050000, Алматы, Казахстан

E-mail: bulat.dzhiembaev@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7868-7285>;

Добрынин А.Б. — кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», 420088, Казань, Россия

E-mail: aldo@iopc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4912-3699>;

Акылбеков Н.И. — кандидат химических наук, PhD, Кызылординский университет имени Коркыт Ата, руководитель лаборатории инженерного профиля «Физико-химические методы анализа», 120012, Кызылорда, Казахстан

E-mail: nurgali_089@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7584-9741>;

Акимбаева Н.О. — кандидат химических наук, Казахский национальный женский педагогический университет, кафедра химии, 050000, Алматы, Казахстан,

E-mail: akimbayeva73@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6371-6688>.

Аннотация. Исследования в области методов синтеза новых функционально замещенных производных амидофосфатов ароматического ряда, установление их строения, а также поиск в их ряду перспективных биологически активных соединений являются современными и актуальными. Впечатляющие успехи, достигнутые в области синтеза и изучения свойств амидов четырехкоординированного атома фосфора, во многом обусловлены уникальному набору химических свойств и широкому спектру их биологической активности: от пестицидов до противоопухолевых препаратов. Разнообразная биологическая активность амидофосфатов во многом определяется природой связи фосфор – азот: способностью молекул со связью P-N встраиваться в структуры природных нуклеотидов, их высокая алкилирующая способность, а также склонность к

спонтанному и ферментативному гидролизу. Одним из наиболее перспективных методов синтеза амидофосфатов является реакция Атертона-Тодда: взаимодействие гидрофосфорильных соединений с различными аминами в четыреххлористом углероде в разных экспериментальных условиях. В настоящее время в литературе имеются всего две публикации по синтезу диалкиламидофосфатов с использованием микроволнового облучения. Малоизученными остаются фосфорорганические производные диаминов ароматического ряда, имеющих различные заместители, как в ароматическом цикле, так и у атома фосфора. В литературе практически отсутствуют данные о фосфорилировании *мета*-фенилендиамина. В связи с этим дальнейшее развитие методов синтеза замещенных амидофосфатов, установление строения и изучение их биологических свойств является важной и актуальной задачей. Полученные экспериментальные результаты вносят определенный вклад в решение вопросов реакционной способности и механизмов реакции при синтезе амидофосфатов в условиях реакции Атертона-Тодда, а также дополнительные сведения об их спектральных и рентгено-структурных характеристиках при идентификации веществ методами физико-химического анализа. Результаты интерпретации данных рентгеноструктурного анализа исследуемых соединений могут быть использованы для решения структурных особенностей амидофосфатов и их производных. Кристаллографические данные двух структур тетраалкил-1,3-фениленбис(фосфорамидатов), синтезированных нами ранее, были депонированы в Кембриджской базе кристалло-структурных данных. (CCDC 2258499 и 2258500, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: реакция Атертона-Тодда, микроволновое облучение, *мета*-фенилендиамин, диалкилфосфиты, рентгено-структурный анализ

Работа выполнена при поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан за счет Грантового финансирования по теме «Синтез, строение и биологические свойства новых эффективных отечественных препаратов в качестве регуляторов роста и развития растений» (Грант № AP19678514).

Введение

Среди многочисленных типов фосфорорганических соединений большой практический и теоретический интерес представляют соединения, содержащие диалкиламидофосфатные (P(O)-N-C) фрагменты. Такие вещества, зачастую обладая целым комплексом практически полезных свойств, кроме того, благодаря высокой реакционной способности могут быть использованы в разнообразных синтезах. Они используются в качестве антиоксидантов, фото- и термостабилизаторов полимерных материалов, смазочных масел, гербицидов, инсектицидов и фунгицидов, многие из которых с успехом применяются в сельском хозяйстве в качестве средств защиты растений и борьбы с сорняками. Ряд лекарственных препаратов на их основе нашел применение в медицине. Добавки некоторых ФОС к синтетическим смолам придают им негорючесть, что открывает перспективы получения новых огнестойких полимеров с ценными эксплуатационными

свойствами (Cherkasov, 1991; Germany Patent No. EP2481744A1, 2012; Kim, 2015).

Одним из наиболее перспективных методов синтеза амидофосфатов является реакция Атертона-Тодда: взаимодействие гидрофосфорильных соединений с различными аминами в четыреххлористом углероде в разных экспериментальных условиях (Corre, 2014). Известны работы по фосфорилированию аминов, их гидрохлоридов, с использованием в качестве катализаторов тетраалкиламмоний бромидов (Zwierzak, 1984), а использование наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MgO}$ (Kaboudin, 2015), трихлоризоциануровой кислоты (Kaboudin, 2018) в качестве эффективных реагентов, также позволяет существенно повысить выход целевых продуктов реакции. В настоящее время в литературе имеются всего две публикации по синтезу диалкиламидофосфатов с использованием микроволнового облучения (Milen, 2014).

Малоизученными остаются фосфорорганические производные диаминов ароматического ряда, имеющих различные заместители как в ароматическом цикле, так и у атома фосфора (Оц, 2020; Trofimov, 2015). В литературе практически отсутствуют данные о фосфорилировании *meta*-фенилендиамина. В связи с этим дальнейшее развитие методов синтеза замещенных амидофосфатов, установление строения и изучение их биологических свойств является важной и актуальной задачей.

Постановка данного исследования направлена на дальнейшее развитие тонкого органического синтеза в области химии амидофосфатов ароматического ряда с целью создания новых веществ и материалов с практически полезными свойствами, а также с изучением взаимосвязи структура – активность и является продолжением наших совместных исследований в этой области (Minaeva, 2010; Krutikov, 2012; Kazakhstan Patent No. 35444, 2021; Dzhiembaev, 2023; Dzhiembaev, 2023; Kuandykova, 2023).

Материалы и основные методы

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P записаны на спектрометрах Bruker AVANCEP-400 с рабочей частотой 400.1 МГц (^1H), 100.6 МГц (^{13}C), Bruker Avance-600 с рабочей частотой 600.1 МГц (^1H), 150.9 МГц (^{13}C) относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя или ядер углерода дейтерорастворителя (ДМСО-*db*). ИК-спектры записаны на Фурье-спектрометре Vector 22 фирмы Bruker в интервале 400 – 4000 cm^{-1} . Образцы исследовались в виде таблетки в KBr. Микроволновый синтез осуществлен в микроволновом реакторе MAS-II Plus. Температуры плавления определены на приборе «Voetius». Элементный анализ выполнен на приборе Carlo Erba марки EA 1108. Полноту протекания реакций и чистоту синтезированных соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах СОРБФИЛ ПТСХ-АФ-А-УФ, элюент: бензол-этанол, 10:1, проявитель – УФ свет. Рентгеноструктурный анализ соединений выполнен в лаборатории дифракционных методов исследования ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН. Кристаллографические данные получены на автоматическом дифрактометре Bruker D8 QUEST с детектором PHOTON II CCD.

Общая методика получения соединений 3а-б:

К смеси 1.08 г (0.01 моль) *мета*-фенилендиамина (1) и 2.91 мл (0.021 моль) триэтиламина в четыреххлористом углероде (50 мл) при охлаждении (0 – 5°C) добавляли 0.02 моль диалкилфосфита (2а-б). Реакционную смесь доводили до комнатной температуры, после чего осуществляли микроволновое облучение (102 Вт, 115°C) в течение 3-5 минут. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали и дополнительно промывали водой (300 мл), высушивали в вакууме (10 мм рт. ст.). Осадок перекристаллизовывали из 96 % этилового спирта (Kuandykova, 2023).

Тетраэтил 1,3-фениленбис(фосфорамидат) (3а). Выход продукта 3.69 г (97%), порошок белого цвета, т. пл. 214 – 215°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1002, 1017 (P–O–C), 1228 (P=O), 1610 (Ar), 2907 (CH₂), 2989 (CH₃), 3204 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 1.22 т (12H, OCH₂CH₃, $J = 7.1$ Гц), 3.93 – 4.06 м (8H, OCH₂CH₃), 6.56 дд (2H, CH_{аром}, $J = 8.1, 2.0$ Гц), 6.80 т (1H, CH_{аром}, $J = 1.9$ Гц), 6.99 т (1H, CH_{аром}, $J = 8.0$ Гц), 7.87 д (2H, NH, $J = 9.2$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ C, м. д.: 16.4 д ($J = 5.5$ Гц), 62.3 д ($J = 4.2$ Гц), 107.1 м, 110.6 д ($J = 7.2$ Гц), 129.6, 142.1. Спектр ЯМР ³¹P (ДМСО-d₆): δ P 2.51 м. д. Масс-спектр (ESI⁺), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 381.22 [$M + H$]⁺, 403.20 [$M + Na$]⁺. Масс-спектр (ESI⁻), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 379.20 [$M - H$]⁻. Найдено, %: C 44.45; H 6.64; N 7.55; P 16.21. C₁₄H₂₆N₂O₆P₂. Вычислено, %: C 44.21; H 6.89; N 7.37; P 16.29.

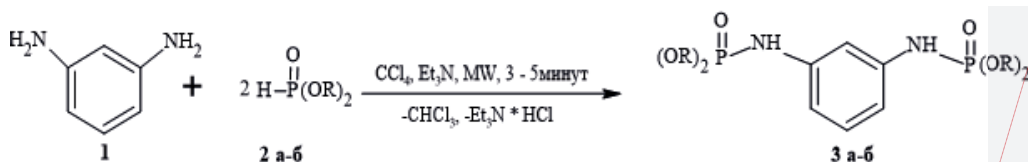
Тетрапропил 1,3-фениленбис(фосфорамидат) (3б). Выход продукта 4.15 г (95%), порошок розового цвета, т. пл. 124 – 125°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1028, 1043 (P–O–C), 1225 (P=O), 1609 (Ar), 2894 (CH₂), 2969 (CH₃), 3221 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 0.86 т (12H, OCH₂CH₂CH₃, $J = 7.4$ Гц), 1.55 – 1.64 м (8H, OCH₂CH₂CH₃, $J = 7.1$ Гц), 3.81 – 3.95 м (8H, OCH₂CH₂CH₃), 6.57 дд (2H, CH_{аром}, $J = 8.1, 2.0$ Гц), 6.79 т (1H, CH_{аром}, $J = 1.9$ Гц), 6.98 т (1H, CH_{аром}, $J = 8.1$ Гц), 7.89 д (2H, NH, $J = 9.3$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ C, м. д.: 10.9, 24.1 д ($J = 6.9$ Гц), 68.3 д ($J = 5.3$ Гц), 107.8 т ($J = 7.9$ Гц), 111.1 д ($J = 7.4$ Гц), 129.9, 142.5. Спектр ЯМР ³¹P (ДМСО-d₆): δ P 3.60 м. д. Масс-спектр (ESI⁺), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 437.30 [$M + H$]⁺, 459.30 [$M + Na$]⁺, 475.25 [$M + K$]⁺. Масс-спектр (ESI⁻), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 435.29 [$M - H$]⁻. Найдено, %: C 49.51; H 7.89; N 6.35; P 14.55. C₁₈H₃₄N₂O₆P₂. Вычислено, %: C 49.54; H 7.85; N 6.42; P 14.19.

Результаты

Малоизученными остаются фосфорорганические производные диаминов ароматического ряда, имеющие различные заместители как в ароматическом цикле, так и у атома фосфора. В литературе практически отсутствуют данные о фосфорилировании *мета*-фенилендиамина. В связи с этим дальнейшее развитие методов синтеза замещенных амидофосфатов, установление строения и изучение их биологических свойств является важной и актуальной задачей. Продолжая исследования по получению амидофосфатов, мы изучили реакции *мета*-фенилендиамина с диэтилфосфитом (2а) и дипропилфосфитом (2б) в условиях реакции Атертона-Тодда с использованием микроволнового облучения (Kuandykova, 2023).

Строение синтезированных соединений (3а-б) подтверждено комплексом физико-химических методов: спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P, ИК-спектроскопии,

состав – данными масс-спектрометрии (ESI) и элементного анализа. Методом рентгено-структурного анализа установлена их молекулярная и кристаллическая структура (Рис. 1–4).



В ИК спектрах амидофосфатов (3 а-б) наблюдаются полосы поглощения в области $1228 - 1225 \text{ см}^{-1}$ характерные для P=O группы, в интервале $1002 - 1043 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются интенсивные дублетные полосы поглощения P–O–C связи. Вторичной аминогруппе соответствуют полосы поглощения в области $3204 - 3221 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

В спектрах ЯМР ^1H соединений (3 а-б) сигналы протона амидной группы проявляются в виде дублета в области 7.89, 7.87 м.д. Сигналы протонов диалкоксифосфорильных групп для (3а) проявляются в области 1.22 м.д. (т, 12H), 3.93 – 4.06 м.д. (м, 8H); для (3б) – в области 0.86 м.д. (т, 12H), 1.55 – 1.64 м.д. (м, 8H), 3.81 – 3.95 м.д. (м, 8H).

В спектрах ЯМР ^{13}C амидофосфатов (3 а-б) сделаны отнесения сдвигов всех углеродных атомов.

В спектрах ЯМР ^{31}P продуктов реакции (3 а-б) имеются синглетные сигналы в области 2.51 и 3.60 м.д., что соответствует резонансу ядра фосфора в диалкиламидофосфатах.

Рентгеноструктурный анализ соединений тетраэтил 1,3-фениленбис(фосфорамидата) (3а) и тетрапропил 1,3-фениленбис(фосфорамидата) (3б) выполнен в лаборатории дифракционных методов исследования ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН.

Кристаллографические данные: кристаллы соединения тетраэтил 1,3-фениленбис- (фосфорамидата) (3а) ($\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$, $M = 380.31$) ромбические. При 100 К получены следующие параметры ячейки: $a = 15.759(6)$, $b = 7.828(3)$, $c = 30.064(11)\text{Å}$, $V = 3709(2)\text{Å}^3$, $Z = 8$, пространственная группа $Pbca$, $d_{\text{выч}} = 1.362 \text{ г} \times \text{см}^{-3}$, $m = 0.266 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 1616$. Данные получены на автоматическом дифрактометре Bruker D8 QUEST с детектором PHOTON II CCD [графитовый монохроматор, $l(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ Å}$, ω -сканирование], $2\theta < 52^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.113$. Было измерено 43317 отражений, из них 3613 независимых, число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ равно 3096, окончательные значения факторов расходимости $R 0.1886$, $R_w 0.4249$, $\text{GOF} = 1.21$, число определяемых параметров 221. (Табл.1.)

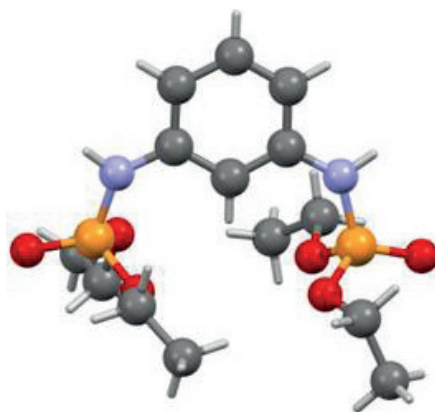


Рисунок 1. Молекулярная структура тетраэтил 1,3-фениленбис(фосфорамидата) (3а)

Соединение тетраэтил 1,3-фениленбис(фосфорамидат) (3а) кристаллизуется в ромбической пространственной группе $Pbca$. Атомы фосфора лежат в плоскости бензольного кольца, а этокси-группы лежат по разные стороны от плоского фрагмента.

За счет межмолекулярных взаимодействий $C-H...O$ – и $N-H...O$ – типа образуется бесконечная слоевая структура вдоль одной из кристаллографических плоскостей.

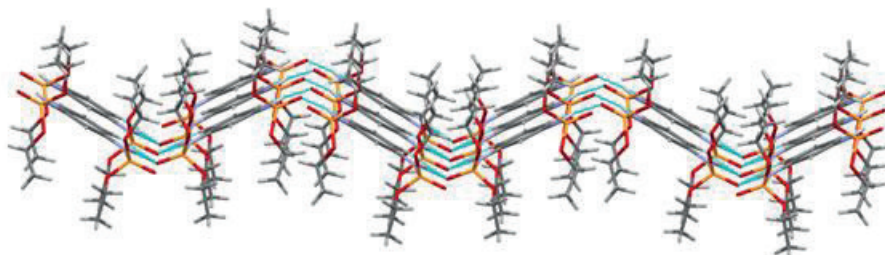


Рисунок 2. Кристаллическая структура тетраэтил 1,3-фениленбис(фосфорамидата) (3а)

Кристаллографические данные: кристаллы соединения тетрапропил 1,3-фениленбис-(фосфорамидата) (3б) ($C_{18}N_2O_6P_2$, $M = 402.14$) моноклинные. При 100 К получены следующие параметры ячейки: $a = 20.5527(15)$, $b = 15.8099(11)$, $c = 42.282(3)\text{\AA}$, $\beta = 96.139(2)^\circ$, $V = 13660.2(17)\text{\AA}^3$, $Z = 24$, пространственная группа $P2_1/c$, $d_{\text{выч}} = 1.173 \text{ г}\times\text{см}^{-3}$, $m = 0.222 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 4800$. Данные получены на автоматическом дифрактометре Bruker D8 QUEST с детектором PHOTON II CCD [графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, w -сканирование], $2\theta < 64.5^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.094$. Было измерено 507186 отражений, из них 48263 независимых, число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ равно 41270, окончательные значения факторов расходимости R 0.1620, wR_2 0.4391, GOF = 3.24, число определяемых параметров 1513. (Табл.1.)

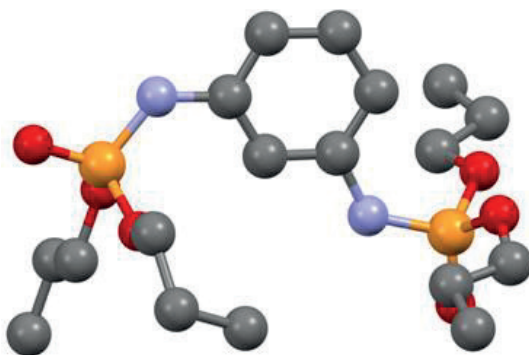


Рисунок 3. Молекулярная структура тетрапропил 1,3-фениленбис(фосфорамидата) (36)

Тетрапропил 1,3-фениленбис(фосфорамидат) (36) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. В независимой части кристаллической ячейки находятся 6 независимых молекул исследуемого соединения. Атомы фосфора лежат в плоскости бензольного кольца, а пропокси-группы лежат по разные стороны от плоского фрагмента.

За счет межмолекулярных взаимодействий образуется сложная трёхмерная сетка.

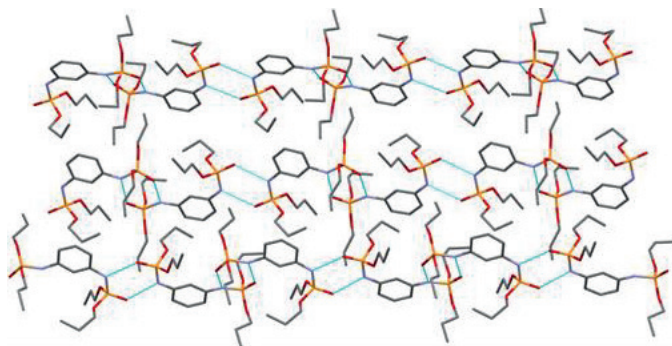


Рисунок 4. Кристаллическая структура тетрапропил 1,3-фениленбис(фосфорамидата) (36)

Таблица 1 - Кристаллографические данные и параметры рентгено-структурного эксперимента

Параметр	3а	3б
Эмпирическая формула	$C_{14}H_{26}N_2O_6P_2$	$C_{18}H_{34}N_2O_6P_2$
Формульный вес	380.31	436.38
Сингония	ромб	моноклин
Излучение, длина волны, Å	MoK $_{\alpha}$, $\lambda = 0.71073$	
Пространственная группа	$Pbca$	$P2_1/c$
a, b, c , Å	15.759(6), 7.828(3), 30.064(11)	20.5527(15), 15.8099(11), 42.282(3)
Объем, Å 3	3709(2)	13660.2(17)
Z	8	24
$d_{\text{эмв}}$, г/см 3	1.362	1.173
Коэффициент поглощения, мм $^{-1}$	0.266	0.222

Область съемки, θ , град.	$2\theta < 52^\circ$	$2\theta < 64.5^\circ$
I_{hkl} измер. / I_{hkl} независ.	43317/3613	307186/48263
GOF	1.21	3.24
R	0.1886	0.1620
wR_2	0.4249	0.4391
Число уточняемых параметров	221	1513
Число наблюдаемых отражений	3096	41270

Сбор и индексирование данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки, коррекция абсорбции, учет систематических ошибок и определение параметров пространственной группы кристалла выполнены посредством пакета программ APEX2 (Version, 2006). Учет поглощения проводился с использованием программы SADABS (Sheldrick, SADABS, 1997). Структура кристалла расшифрована и уточнена с использованием программы SHELX (Sheldrick, 2014). Параметры атомного смещения для атомов (кроме водорода) уточнены анизотропно. Атомы водорода расположены геометрически и включены в уточнение по модели «наездника».

Заключение

В экспериментальном аспекте методов получения амидофосфатов четко прослеживаются три новые тенденции. Во-первых, в круг компонентов реакции Атертона-Тодда вовлекаются все более сложные полифункциональные молекулы, например, природные аминокислоты. Во-вторых, синтетический потенциал реакции резко возрос за счет использования новых высокоэффективных катализаторов. И наконец, нельзя особо не подчеркнуть успешные усилия химиков-синтетиков и технологов приблизить методы создания амидофосфатов к жестким критериям «зелёной» химии. Очевидно, на этих путях, а также на повышении эффективности методов энантиселективного синтеза, будет развиваться синтетическая химия органических фосфорсодержащих веществ.

Химия N-фосфорилированных производных успешно продолжает свое развитие с возникновением новых плодотворных направлений. Классические проблемы в этой области приобретают новое осмысление и развитие с привлечением современных физических методов и теоретического материала, что создает перспективу дальнейшего развития этой области химии фосфорорганических соединений. Полученные экспериментальные результаты вносят определенный вклад в решение вопросов реакционной способности и механизмов реакции при синтезе амидофосфатов в условиях реакции Атертона-Тодда, а также дополнительные сведения об их спектральных и рентгено-структурных характеристиках при идентификации веществ методами физико-химического анализа. Результаты интерпретации данных рентгеноструктурного анализа исследуемых соединений могут быть использованы для решения структурных особенностей амидофосфатов и их производных.

ЛИТЕРАТУРА

- Cherkasov R.A., Zabirow N.G., Shamsevaleev F.M. (1991). N-Phosphorylated amides and thioamides // *Russian Chemical Reviews*, — 60, — 1128–1144. — DOI: 10.1070/RC1991v060n10ABEH001134.
- Corre S.S., Le B.M., Couthon-gourves H., Haelters J., Jaffrès P. (2014). Atherton – Todd Reaction: Mechanism, Scope and Applications // *Beilstein J. Org. Chem*, — 1166–1196. — DOI: 10.3762/bjoc.10.117.
- Dzhiembaev B.J., Kuandykova A.B., Akylbekov N.I., Dobrynin A., Burilov A.R. (2023). Synthesis of Amidophosphates Based on 1-Ethynyl-1-Aminocyclohexane Upon Microwave Activation and their Biological Activity // *Eurasian Chemico-Technological Journal*, — 25(1), — 57–64. — DOI: 10.18321/ectj1495.
- Dzhiembaev B.J., Kuandykova A.B. (2023). Synthesis of new amidophosphates based on aromatic amines // *Chemistry and Chemical Technology*, — 3, — 30–36. — DOI: 10.52081/ChChTJ.2023.v03.i3.013.
- Dzhiembaev B.Zh., Kuandykova A. B., Doszhanova K. A., Tleubayeva A.A., Sadykov S.T., Aitbayev T.Y., Alimkulov D.M. (2021). Application of 0,0-diethyl-1- (3,4-dimethoxyphenyl) - (1-ethynylcyclohexylaminomethyl) phosphonate as a growth stimulator of vegetable crops // *Kazakhstan Patent* — No. 52.
- Kaboudin B., Donyavi A., Kazemi F. (2018). Trichloroisocyanuric Acid as an Efficient Reagent for the Synthesis of Phosphoramidates via Atherton – Todd Reaction under Base-Free Conditions // *Synthesis*, — 50(1), — 170–174. — DOI: 10.1055/s-0036-1589111.
- Kaboudin B., Kazemi F. & Habibi F. (2015). Fe₃O₄@MgO nanoparticles as an efficient recyclable catalyst for the synthesis of phosphoramidates via the Atherton–Todd reaction // *Tetrahedron Letters*, — 56(46), — 6364–6367. — DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.09.129.
- Kim I.H., Park Y.K., Nishiwaki H., Hammock B.D., Nishi K. (2015). Structure–activity relationships of amide–phosphonate derivatives as inhibitors of the human soluble epoxide hydrolase // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, — 23(22), — 7199–7210. — DOI:10.1016/j.bmc.2015.10.016.
- Krutikov V.I., Erkin A.V., Krutikova V.V. (2012). Phosphoramidates: Features of the formation mechanism and the relationship structure-bioaction // — *Russian Journal of General Chemistry*, — 82(5), — 822–826. — DOI:10.1134/s1070363212050039.
- Kuandykova A.B., Dzhiembaev, B. Zh., Burilov A.R., Akylbekov N.I., Chugunova E.A., Dobrynin A.B., Abyzbekova G.M. (2023). Synthesis of New Symmetrical Diamidophosphates Based on meta-Phenylenediamine under Microwave Irradiation // — *Russian Journal of General Chemistry*, — 93(6), — 1386 – 1390. — DOI:10.1134/S1070363223060099.
- Milen M., Abranyi-Balogh P., Kangyal R., Dancso A., Frigyes D., Keglevich G. (2014). T3P®-Mediated One-Pot Synthesis of Bis(α -aminophosphonates) // — *Heteroatom Chemistry*, — 25(4), — 245–255. — DOI:10.1002/hc.21170.
- Minaeva L.I., Patrikeeva L.S., Kabachnik M.M., Beletskaya I.P. (2010). Phosphorylation of Amino(aryl) methylphosphonates by the Atherton-Todd Reaction // — *Russian Journal of Organic Chemistry*, — 46, — 1579–1580. — DOI: 10.1134/S1070428010100246.
- Ou Y., Huang Y., He Z., Yu G., Huo Y., Gao Y., Chen Q. (2020). Phosphoryl radical-initiated Atherton–Todd-type reaction under open air // *Chemical Communications*, — 1–3. — DOI:10.1039/c9cc09407e.
- Schmid H., Gaan S. (2012). Aromatic Bis-phosphoramidate Additives as Flame Retardants for Polymers // — EP2481744A1.
- Sheldrick G.M. (1997). SADABS, Madison, — Wisconsin, USA.
- Sheldrick G.M. (2014). Acta Crystallogr. (C). — 3.
- Trofimov B.A., Gusarova N.K., Volkov P.A., Ivanova N. I., Khrapova K. O. (2015). First Examples of the Atherton-Todd-Like Reaction in the Absence of Bases // *Heteroatom Chemistry*, — 27(1), — 44–47. — DOI:10.1002/hc.21299.
- Version, APEX2 (2006). Solutions, Bruker Advansed X-Ray // SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A).
- Zwierzak A., Osowska K. (1984). A Convenient Method for the Protection of Amino Groups as Diethyl Phosphoramidates // *Synthesis*, — 03, — 223–224. — DOI:10.1055/s-1984-30778.

REFERENCES

- Cherkasov R.A., Zabirow N.G., Shamsevaleev F.M. (1991). N-Phosphorylated amides and thioamides // *Russian Chemical Reviews*, — 60, — 1128-1144. — DOI: 10.1070/RC1991v060n10ABEH001134.
- Corre S.S., Le B.M., Couthon-gourves H., Haelters J., Jaffrès P. (2014). Atherton – Todd Reaction: Mechanism, Scope and Applications // *Beilstein J. Org. Chem*, — 1166-1196. — DOI: 10.3762/bjoc.10.117.
- Dzhiembaev B.J., Kuandykova A.B., Akyzbekov N.I., Dobrynin A., Burilov A.R. (2023). Synthesis of Amidophosphates Based on 1-Ethynyl-1-Aminocyclohexane Upon Microwave Activation and their Biological Activity // *Eurasian Chemico-Technological Journal*, — 25(1), — 57-64. — DOI: 10.18321/ectj1495.
- Dzhiembaev B.J., Kuandykova A.B. (2023). Synthesis of new amidophosphates based on aromatic amines // *Chemistry and Chemical Technology*, — 3, — 30–36. — DOI: 10.52081/ChChTJ.2023.v03.i3.013.
- Dzhiembaev B.Zh., Kuandykova A.B., Doszhanova K.A., Tleubayeva A.A., Sadykov S.T., Aitbayev T.Y., Alimkulov D.M. (2021). Application of 0,0-diethyl-1- (3,4-dimethoxyphenyl) - (1-ethynylcyclohexylaminomethyl) phosphonate as a growth stimulator of vegetable crops // *Kazakhstan Patent* — No. 52.
- Kaboudin B., Donyavi A., Kazemi F. (2018). Trichloroisocyanuric Acid as an Efficient Reagent for the Synthesis of Phosphoroamidates via Atherton – Todd Reaction under Base-Free Conditions // *Synthesis*, — 50(1), — 170–174. — DOI: 10.1055/s-0036-1589111.
- Kaboudin B., Kazemi F. & Habibi F. (2015). Fe₃O₄@MgO nanoparticles as an efficient recyclable catalyst for the synthesis of phosphoroamidates via the Atherton–Todd reaction // *Tetrahedron Letters*, — 56(46), — 6364–6367. — DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.09.129.
- Kim I.H., Park Y.K., Nishiwaki H., Hammock B.D., Nishi K. (2015). Structure–activity relationships of amide–phosphonate derivatives as inhibitors of the human soluble epoxide hydrolase // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, — 23(22), — 7199–7210. — DOI:10.1016/j.bmc.2015.10.016.
- Krutikov V.I., Erkin A.V., Krutikova V.V. (2012). Phosphoramidates: Features of the formation mechanism and the relationship structure-bioaction // *Russian Journal of General Chemistry*, — 82(5), — 822–826. — DOI:10.1134/s1070363212050039.
- Kuandykova A.B., Dzhiembaev, B. Zh., Burilov A.R., Akyzbekov N.I., Chugunova E.A., Dobrynin A.B., Abyzbekova G.M. (2023). Synthesis of New Symmetrical Diamidophosphates Based on meta-Phenylenediamine under Microwave Irradiation // *Russian Journal of General Chemistry*, — 93(6), — 1386 – 1390. — DOI:10.1134/S1070363223060099.
- Milen M., Abranyi-Balogh P., Kangyal R., Dancso A., Frigyes D., Keglevich G. (2014). T3P®-Mediated One-Pot Synthesis of Bis(α -aminophosphonates) // *Heteroatom Chemistry*, — 25(4), — 245–255. — DOI:10.1002/hc.21170.
- Minaeva L.I., Patrikeeva L.S., Kabachnik M.M., Beletskaya I.P. (2010). Phosphorylation of Amino(aryl) methylphosphonates by the Atherton-Todd Reaction // *Russian Journal of Organic Chemistry*, — 46, — 1579–1580. — DOI: 10.1134/S1070428010100246.
- Ou Y., Huang Y., He Z., Yu G., Huo Y., Gao Y., Chen Q. (2020). Phosphoryl radical-initiated Atherton–Todd-type reaction under open air // *Chemical Communications*, — 1–3. — DOI:10.1039/c9cc09407e.
- Schmid H., Gaan S. (2012). Aromatic Bis-phosphoramidate Additives as Flame Retardants for Polymers // — EP2481744A1.
- Sheldrick G.M. (1997). SADABS, Madison, — Wisconsin, USA.
- Sheldrick G.M. (2014). Acta Crystallogr. (C). — 3.
- Trofimov B.A., Gusarova N.K., Volkov P.A., Ivanova N.I., Khrapova K.O. (2015). First Examples of the Atherton-Todd-Like Reaction in the Absence of Bases // *Heteroatom Chemistry*, — 27(1), — 44–47. — DOI:10.1002/hc.21299.
- Version, APEX2 (2006). Solutions, Bruker Advanced X-Ray // SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A).
- Zwierzak A., Osowska K. (1984). A Convenient Method for the Protection of Amino Groups as Diethyl Phosphoramidates // *Synthesis*, — 03, — 223–224. — DOI:10.1055/s-1984-30778.

NEWS

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

Volume 1. Number 458 (2024), 83–93

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.209>

УДК 662:666.763 МРПТИ 65.35.33

© A. Kuandykova¹, B. Taimasov¹, N. Zhanikulov^{2*}, E. Potapova³, 2024

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

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

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

E-mail:nurgali.zhanikulov@mail.ru

USE OF CLINKER FROM ASHISAI METALLURGICAL PLANT FOR SYNTHESIS OF BELITE CLINKER

A. Kuandykova — PhD student of the M. Auezov South Kazakhstan university, Shymkent, Kazakhstan
E-mail: aknur.01.07.94@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4727-9195>;

B. Taimasov — Doctor of technical sciences, Professor of the M. Auezov South Kazakhstan university,
Shymkent, Kazakhstan

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

N. Zhanikulov — PhD, associate professor of the Karaganda university of the name of academician E.A.
Buketov, Karaganda, Kazakhstan

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

E. Potapova — Doctor of technical sciences, Professor of the D.I. Mendeleev Russian University of
Chemical Technology, Moscow, Russia

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

Abstract. In a scientific article, a study was conducted on the use of Ashchisai clinker as a regulatory additive for the production of belite cement clinker. Calculations for the raw material charge «Limestone + Loess + clinker Ashchisai» were carried out according to the RSS program. As a result of calculations, it was found that the raw materials needed to produce 1 ton of cement are limestone – 1.163–1.221 t/t, loess – 0.165–0.223 t/t, clinker Ashchisai – 0.115–0.027 t/t. Based on the results of calculations, the optimal modular parameters of the clinker of belite cement and the estimated chemical and mineralogical composition of the resulting clinker were determined. It was found that the content of unbound free CaO in clinker burned at a temperature of 1300 °C is within the normal range and amounts to 0.27–1.89 %. The specific chemical composition of belite clinker, %: SiO₂ – 26.67; Al₂O₃ – 4.75; Fe₂O₃ – 5.73; CaO – 59.60; MgO – 2.36; SO₃ – 0.58. Mineralogical composition, %: C₃S – 16.87; C₂S – 59.64; C₃A – 2.87; C₄AF – 17.42. The interplane intermediate points of minerals – C₂S (belite) were determined on the X-ray of the clinkers obtained – C₂S (belite) d = 1.72; 1.98; 2.05; 2.28; 2.54; 2.74; 2.78; 3.05; 3.23; 3.33 Å; – C₃S (alite) d = 1.49; 1.63; 1.82; 2.44; 2.88 Å; – C₃A d = 1.55; 2.70; 4.11 Å; – C₄AF d = 1.92; 2.16; 2.19; 2.63 Å. As a result, the possibility of obtaining

a belite cement clinker by burning at a temperature of 1300 °C using technogenic waste (Ashchisai clinker) was determined.

Keywords: production waste, Ashchisai clinker, raw mixture, clinker, belit, Portland cement

© А. Қуандықова¹, Б. Таймасов¹, Н. Жаниқулов^{2*}, Е. Потапова³, 2024

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

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

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

E-mail:nurgali.zhanikulov@mail.ru

БЕЛИТТІ КЛИНКЕР СИНТЕЗДЕУ ҮШІН АЩІСАЙ МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ЗАУЫТЫНЫҢ КЛИНКЕРІН ҚОЛДАНУ

Қуандықова А.Е. — М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінің PhD докторанты, Шымкент, Қазақстан

E-mail: aknur.01.07.94@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4727-9195>;

Таймасов Б.Т. — М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінің профессоры, техника ғылымдарының докторы, Шымкент, Қазақстан

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

Жаниқулов Н.Н. — Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университетінің қауымдастырылған профессоры, PhD докторы, Қарағанды, Қазақстан

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

Потапова Е.Н. — Д.И. Менделеев атындағы Ресей химиялық технология университетінің профессоры, техника ғылымдарының докторы, Мәскеу, Ресей

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

Аннотация. Ғылыми мақалада Ащісай клинкерді белитті цемент клинкерін алу үшін реттеуші қоспасы ретінде пайдалану бойынша зерттеу жүргізілген. РСС бағдарламасы бойынша «Әктас+лесс+Ащісай клинкері» шикізат шихтасына есептеулер жүргізілді. Есептеу нәтижесінде 1 т цемент алу үшін қажетті шикізаттардың: әктас – 1.163–1.221 т/т, лесс – 0.165–0.223 т/т, Ащісай клинкері – 0.115–0.027 т/т аралығында қосылатындығы анықталды. Есептеу нәтижесіне сәйкес белитті цемент клинкердің оңтайлы модульдік көрсеткіштері мен алынатын клинкердің болжамды химиялық және минерологиялық құрамы анықталды. 1300 °C температурада күйдіріп алынған клинкердің құрамындағы байланыспаған бос СаО мөлшері 0.27–1.89 % аралығында екендігі анықталды. Анықталған белитті клинкердің химиялық құрамы, %: SiO₂ – 26.67; Al₂O₃ – 4.75; Fe₂O₃ – 5.73; СаО – 59.60; MgO – 2.36; SO₃ – 0.58 болды. Минералогиялық құрамы, %: C₃S – 16.87; C₂S – 59.64; C₃A – 2.87; C₄AF – 17.42 анықталды. Алынған клинкерлердің рентгенограммасында – C₂S (белит) d = 1.72; 1.98; 2.05; 2.28; 2.54; 2.74; 2.78; 3.05; 3.23; 3.33 Å; – C₃S (алит) d = 1.49; 1.63; 1.82; 2.44; 2.88 Å; – C₃A d = 1.55; 2.70; 4.11 Å; – C₄AF d = 1.92; 2.16; 2.19; 2.63 Å минералдардың жазықтық аралық нүктелері

анықталды. Нәтижесінде, техногенді қалдық т(Ащисай клинкерді) қолданып 1300 °С температурада күйдіру арқылы белитті цемент клинкерді алу мүмкіндігі толығымен орындалды.

Түйін сөздер: өндіріс қалдығы, Ащисай клинкері, шикізат қоспасы, клинкер, белит, портландцемент

© А. Куандыкова¹, Б. Таймасов¹, Н. Жаникулов^{2*}, Е. Потапова³, 2024

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

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

³Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия.

E-mail:nurgali.zhanikulov@mail.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КЛИНКЕРА АЩИСАЙСКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА ДЛЯ СИНТЕЗА БЕЛИТОВОГО КЛИНКЕРА

Куандыкова А.Е. — PhD докторант, Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

E-mail:aknur.01.07.94@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4727-9195>;

Таймасов Б.Т. — доктор технических наук, профессор Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

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

Жаникулов Н.Н. — доктор PhD, ассоциированный профессор Карагандинского университета имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

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

Потапова Е.Н. — доктор технических наук, профессор Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

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

Аннотация. В научной статье было проведено исследование по использованию клинкера вельцевания Ачисайского металлургического завода в качестве корректирующей добавки для получения белитового цементного клинкера. По программе РСС проведены расчеты на сырьевую шихту «Известняк+Лесс+клинкер Ачисай». В результате расчетов установлено, что удельный расход сырья, необходимого для получения 1 т клинкера составляет: известняк – 1.163–1.221 т/т, лесс – 0.165–0.223 т/т, клинкер Ачисай – 0.115–0.027 т/т. По результатам расчетов были определены оптимальные модульные показатели клинкера белитового цемента и предполагаемый химический и минералогический состав получаемого клинкера. Установлено, что содержание свободного СаО в клинкере, обожженном при температуре 1300 °С, находится в пределах нормы и составляет 0.27–1.89 %. Определен химический состав белитового клинкера, %: SiO₂ – 26.67; Al₂O₃ – 4.75; Fe₂O₃ – 5.73; СаО – 59.60; MgO – 2.36; SO₃ – 0.58. Минералогический состав, %: C₃S – 16.87; C₂S – 59.64; C₃A – 2.87; C₄AF – 17.42. На рентгенограмме полученных

клинкеров определены межплоскостные расстояния минералов – C_2S (белит) $d = 1.72; 1.98; 2.05; 2.28; 2.54; 2.74; 2.78; 3.05; 3.23; 3.33 \text{ \AA}$; – C_3S (алит) $d = 1.49; 1.63; 1.82; 2.44; 2.88 \text{ \AA}$; – C_3A $d = 1.55; 2.70; 4.11 \text{ \AA}$; – C_4AF $d = 1.92; 2.16; 2.19; 2.63 \text{ \AA}$. В результате определена возможность получения белитового цементного клинкера путем обжига при температуре 1300°C с использованием техногенного отхода (клинкера Ачисай).

Ключевые слова: отходы производства, ачисайский клинкер вельцевания, сырьевая смесь, клинкер, белит, портландцемент

Кіріспе

Цемент – әлем экономикасының дамуына маңызды шешуші рөл атқаратын материал, себебі цемент әртүрлі инфрақұрылымдық жобаларды жүргізуде қолданылады. Цемент экологияға кері әсерін тигізуде әлемде алғашқы орындарды алатын өндіріс саласы. Дүниежүзілік деректерге сәйкес 2023 жылы цемент өндірісі көмірқышқыл газды атмосфераға шығару бойынша әлемдік бюджеттің 7 % тиесілі болды (Tkachenko және т.б., 2023), бірақ бұл көрсеткіш 2020 жылға қарағанда 1 % кемігендігі анықталды (Luis және т.б., 2021).

Қазіргі заманауи жаңалықтар мен ғылыми әзірлемелер цемент өндірісінде бөлінетін парникті газдардың шығарындыларын төмендету мен цементтің тұтыну көлемін азайтуға бағытталған. Ғалымдар парникті газдардың шығарындыларын төмендету үшін техногенді шикізат материалдарды (көмір күлі, отынды күл, металлургиялық және химиялық қалдықтарды) қолдануды ұсынса, ал енді бірі цементті алмастырушы материалдар мен клинкерсіз цемент алу жобасын енгізді (Her және басқ., 2022). Солардың бірі америкалық ғалымдар жүргізген зерттеуде цемент өндіру үшін көмір күлді қолдану арқылы энергия шығынын төмендетуді қамтамасыз еткен. Үш түрлі цемент шихта құрамды әзірлеп, $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ температурада күйдірген. Көмір күлі құрамында CaF_2 минерализаторының ықпалынан фазалардың түзілуі төмен температурда жүрген. Клинкерді активтендіру энергиясы $42.7\text{--}91.1$ дейін жеткен. Табиғи шикізаттарды қалдықтармен алмастыру нәтижесінде көмірқышқыл газ шығарындылары 60 % және 1 т клинкер үшін энергия тұтыну көлемі 350 ккал/кг төмендеткен (Alpha Ousmane Touge және басқ., 2020). Австриялық ғылымдардың жүргізілген зерттеуінде техногенді қалдықтарды масса негізіндегі әдіс және химиялық компоненттер негізіндегі әдістерді қолдану арқылы әзірлеген. Нәтижесінде 1 тонна цемент алу үшін ендірілетін қалдықтардың жалпы салмағы 365–387 кг болған. Осы арқылы техногенді қалдықты қайта өңдеуде орташа 37.6 % құраған (Enengel және т.б., 2023). Үндістандық ғалым қорғасын шлагы мен ұшқын күлді клинкер күйдіруде шикізат орнына қолданған. Қалдықтарды қолдану мөлшері 44 % жеткен. Зерттеу нәтижесінде ендірілген қалдықтар CO_2 газының бөлінуін азайтып, алынған цементтің механикалық көрсеткіштерін арттырған (Nabajoti Saikia, 2016). Сондай-ақ, цемент өнеркәсібінде клинкерден түзілетін шаң мен аспирациялық шаңды қолданып цемент тасының беріктігін арттыру мақсатында композициялық құрамдар жасаған. Нәтижесінде, аспирациялық шаң құрамында

кездестін Na_2SiO_3 және Na_2SiF_6 үлгілердің тығыздығын 1.8 г/см^3 , максималды қысу беріктігін 50.7 МПа, иілу беріктігін 5.6 МПа артырған (Salamanova және т.б., 2022).

Испандық ғалымдар белитті цементтерді төмен температуралы цементтер ретінде қолданған. Белитті цемент C–S–H гелін көп мөлшерде бөлуіне байланысты өте жоғары беріктік қасиетке ие, әктас қажеттілігі төмен, күйдіру процессінде CO_2 шығарындылары аз, энергия қажеттілігі төмен, пеште жұмыс жасау температурасы төмен, отын шығыны төмен деген қорытында жасаған (Cuesta және т.б., 2021). Бейорганикалық қалдықтарды пайдаланып, шикізат шихтаны 1000°C температурада термиялық өңдеу арқылы (Ca_2SiO_4) екі кальцийлі силикат фазасын синтездеп белитті цемент клинкерін алған. Клинкердің құрамында белит фаза мөлшері 56. 62 және 72 % құраған. Рентгендік дифракция (XRD) және Фурье инфрақызыл спектроскопия (FT-IR) әдістерді қолданып цементтің гидратациялану процессін зерттеу нәтижесінде, уақыт өте келе цементте C–S–H кристалданған қосылыстардың пайда болып, 90 күннен кейін C_2S пайыздық өсім анықталған (Moudar және т.б., 2023). Белитті цемент клинкерін синтездеу үшін шикізат материалдардың орнына қағаз шламы, цемент шаңы мен күріш қабығының күлі қолданылған. Қалдықтарды физика-химиялық талдау нәтижесінде цемент шихтасының бірнеше құрамдары әзірленген. Клинкер күйдіру 1300 , 1350 және 1400°C температурада орындалған. Клинкерге құрылымдық талдау этиленгликоль әдісімен жүргізілген, нәтижесінде бос CaO мөлшері 0.5 % болған. Табиғи шикізат қолданбай белитті клинкер алу мүмкіндігі жасалған. Алынған белитті цементтің гидратациялану кинетикасы портландцементтің жылдамдығынан жоғары болды, бұл клинкердегі аморфты фазаның құрамына байланысты жүрді (Enriquez және т.б., 2020).

Осылайша, шет елдік ғалымдардың жүргізген зерттеу жұмыстарының нәтижесіне сүйеніп, елімізде белитті цемент алуды зерттеу өзекті және технологиялық артықшылығы басым екендігі дәлелденді. Бұл зерттеу жұмыстың негізгі мақсаты Ащісай клинкер қалдығын шикізат шихта құрамына қосу арқылы белитті цемент клинкер алуды зерттеу болып табылады

Материалдар мен зерттеу әдістері

Зерттеуде негізгі шикізат материалдары ретінде әктас, Текесу кенорнының лессы және Ащісай металлургиялық зауытының клинкері қолданылды. Шикізат материалдар мен қалдықтардың химиялық құрамы (Қуандықова және т.б., 2023) жарияланған мақалада көрсетілген.

Белитті клинкер алу үшін шикізат қоспа құрамын есептеу С.Д. Огороков формуласы бойынша жүргізілді. Шикізат қоспаларды есептеу РСС бағдарламасы көмегімен орындалды (Таймасов және т.б., 2013). Бұл бағдарламада есептеулер шикізат материалдардың химиялық құрамын 100%-ға келтіру арқылы жасалды. Бағдарлама мүмкіндігіне сәйкес есептеу кезінде қанығу коэффициенті, силикатты модуль мәндері енгізілді. Нәтижесінде шикізат қоспаның компоненттік құрамы, 1 т клинкерге шаққанда шикізат компоненттердің теориялық үлес шығыны, шикізат қоспаның химиялық құрамы, қоспа мен клинкердің глиноземді модуль шамасы,

клинкердің болжамды химиялық және минералогиялық құрамы анықталды (Таймасов және т.б., 2020).

Есептеу нәтижесін қолданып әктас, лесс және Ащісай металлургия зауыт клинкерді анықталған қатынаста зертханалық шарлы диірменде №008 електе 8–10 % қалдық қалғанша ұнтақтап алдық. «Әктас+лесс+Ащісай клинкері» шикізат қоспасы негізінде шикізат қоспа құрамын біртектілеу орындалды, ылғалдандылығы $w \approx 12$ % шамасында болатын шикізат қоспаларды, гидравликалық прессте 20 МПа қысым астында, диаметрі 2 см және биіктігі 1.0–1.5 см болатын таблеткалар жасап аладық (Мырзакожа және басқ., 2013). Таблеткаларды күйдіру зертханалық электр пеште 1300 °С температурада жүргіздік. Пешті жоғары максималды температураға дейін көтеру 2–2.5 сағат ішінде жүзеге асты. Берілген жоғары температурада таблеткаларды ұстап тұру уақыты 30 минутты құрады. Күйдіру процесі аяқталғаннан кейін клинкердегі бос СаО мөлшері анықталады. Бұл клинкердегі түзілген минералдардың өзара байланысуын көрсетеді. Клинкердегі бос СаО мөлшері этил-глицератты әдіспен анықталды. МЕСТ 31108–2020 талаптары бойынша клинкердегі бос СаО мөлшері 2 % аспауы тиіс (МЕСТ 31108–2020, 2019). Алынған белитті клинкердің химиялық және минералогиялық құрамы X-ray (S8 Tiger) құрылғысының көмегімен анықталды.

Нәтижелер және талқылаулар

РСС бағдарламасында «Әктас+лесс+Ащісай клинкері» үш компонентті шикізат қоспа құрамына есептеу жүргізілді. 1 кестеде үш компонентті шикізат қоспаның құрамы және шикізаттардың үлестік шығын есептеу нәтижелері келтірілген.

1 – кесте. Үш компонентті шикізат қоспаның құрамы және шикізаттардың үлестік шығыны

Қоспа атауы	Шикізат қоспаның құрамы, мас.%			Шикізаттардың үлестік шығыны, т/т клинкерге			Қанығу коэффициенті	Модульдер	
	Әктас	Лесс	Ащісай клинкері	Әктас	Лесс	Ащісай клинкері		n	p
ШҚ 1	80.59	11.44	7.96	1.163	0.165	0.115	0.75	2.2	0.72
ШҚ 2	81.65	13.09	5.26	1.180	0.190	0.077	0.75	2.5	0.92
ШҚ 3	82.97	15.16	1.86	1.221	0.223	0.027	0.75	3.0	1.33

«Әктас+лесс+Ащісай клинкері» шикізат қоспасында компоненттердің үлестік шығыны силикатты модульге байланысты өзгерді: әктас – 1.163–1.221 т/т, лесс – 0.165–0.223 т/т өсті, ал Ащісай клинкері – 0.115–0.027 т/т, яғни 1 т цемент клинкер алу үшін Ащісай клинкерінің мөлшері азайды. Силикатты модуль 2.2-ден 3.0-ке дейін жоғарылаған кезде реттеуші компонент Ащісай клинкерінің үлестік шығыны төмендеді. Орта есеппен 1 т цемент клинкерді алу үшін 27–115 кг Ащісай клинкері жұмсалады. Клинкердің болжамды химиялық және минералогиялық құрамы 2 кестеде келтірілген.

2 – кесте. Клинкердің болжамды химия-минералогиялық құрамы

Қоспа атауы	Клинкердің химиялық құрамы, мас. %							Минералогиялық құрамы, мас. %				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	басқа	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	жалпы
ШҚ 1	22.97	4.39	6.05	57.59	1.95	1.54	5.51	21.82	49.38	1.35	18.39	90.94
ШҚ 2	23.48	4.48	4.91	58.43	1.82	1.53	5.35	22.31	50.49	3.53	14.93	91.25
ШҚ 3	24.14	4.60	3.45	59.50	1.66	1.51	5.14	22.94	51.91	6.32	10.49	91.65

Есептеу нәтижесі көрсеткендей, клинкердің минералогиялық құрамы белитті клинкер алуға болатындығын көрсетті. Силикатты модуль көрсеткіші 2.2–3.0 дейін жоғарлатқанда белит минералы мөлшері артып 51.91 % жетті, ал C₃A мөлшері 1.35–6.32 % жоғарлады. Керісінше C₄AF мөлшері 18.39 %–дан 10.49 %–ға азайды.

Есептеу нәтижесіне сәйкес «Әктас+лесс+Ащісай клинкері» шикізат қоспалары бойынша диаметрі 2 см және биіктігі 1.0–1.5 см болатын таблеткалар дайындалды. Таблеткаларды күйдіру зертханалық электр пеште 1300 °С температурада жүргізілді. Пешті жоғары максималды 1300 °С температураға дейін көтеру 2–2.5 сағат ішінде жүзеге асты. Берілген жоғары температурада таблеткаларды ұстап тұру уақыты 30 минутты құрады. «Әктас+лесс+Ащісай клинкері» шикізат қоспасы негізінде күйдірілген цемент клинкерінің жалпы көрінісі 1 суретте көрсетілген.



1 – сурет. «Әктас+лесс+Ащісай клинкері» шикізат қоспасы негізінде күйдірілген клинкерлер (Fig. 1. Clinkers based on the raw material mixture “Limestone + loess + Ashchisay clinker”)

1300 °С температурада күйдірілген клинкерлердің құрамындағы байланыспаған бос CaO мөлшері этил-глицератты әдіспен анықталды. Клинкердің іс жүзіндегі химия-минералогиялық құрамы ЖШС «Стандар Цемент» зауытындағы орталық лабораторияда X-ray (S8 Tiger) заманауи құрылғысының көмегімен анықталды. Шикізат қоспасының құрамы, қанығу коэффициенті және модульдер клинкер минералдарының кальций оксидіне байланысу процессіне әсері мен клинкердің іс жүзіндегі химия-минералогиялық құрамының нәтижелері 3–4 кестеде көрсетілген.

3 – кесте. Шикізат қоспасының құрамы, қанығу коэффициенті және модульдер клинкер минералдарының кальций оксидіне байланысу процессіне әсері

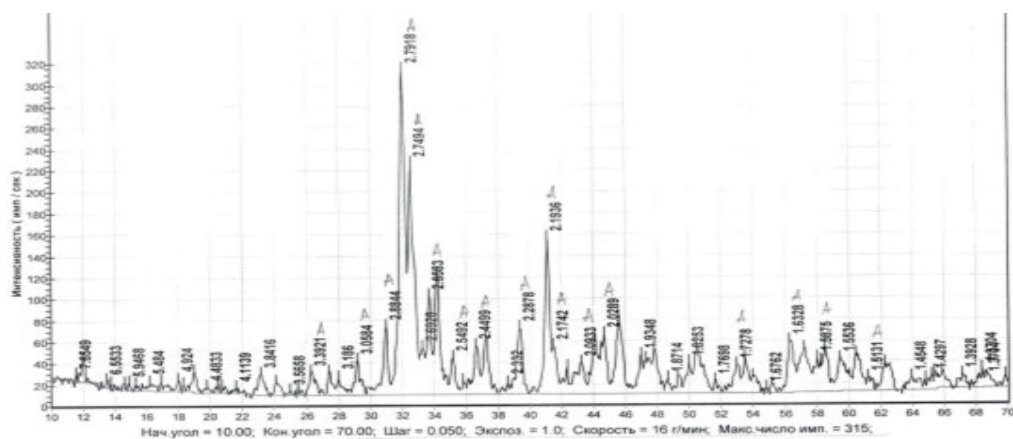
Қоспа атауы	Шикізат қоспаның құрамы, мас. %			Қанығу коэффициент	Модульдер		Бос СаО, % 1300 °С
	Әктаc	Лесс	Ащісай клинкері		n	p	
ШҚ 1	74.42	16.25	9.32	0.67	2.55	0.83	0.27
ШҚ 2	75.12	17.58	7.30	0.67	2.78	1.02	0.54
ШҚ 3	75.98	19.21	4.81	0.67	3.0	1.18	1.89

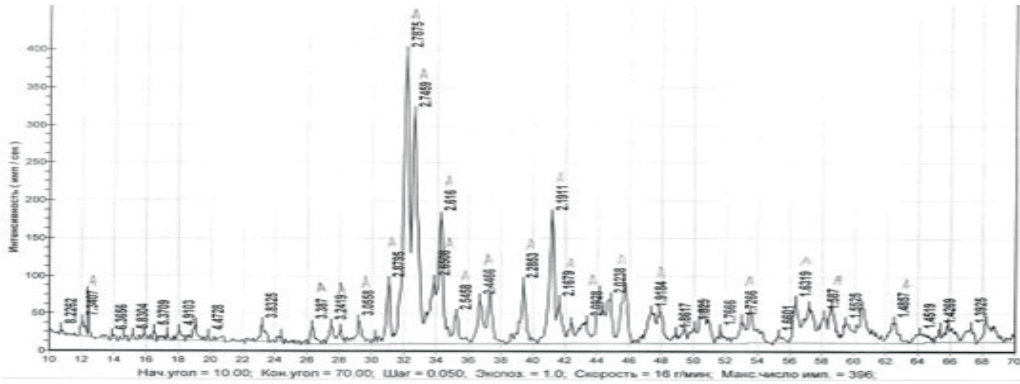
4 – кесте. 1300 °С күйдірілген клинкердің іс жүзіндегі химия-минералогиялық құрамы

Клин-кер	Клинкердің химиялық құрамы, мас. %							Минералогиялық құрамы, мас. %				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	басқа	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	жалпы
Кл1	26.67	4.75	5.73	59.60	2.36	0.58	0.31	16.87	59.64	2.87	17.42	96.80
Кл2	27.15	4.88	4.90	59.61	2.36	0.48	0.62	17.64	62.76	4.62	14.90	99.92
Кл3	27.45	4.95	4.20	60.25	2.36	0.58	0.21	17.77	62.82	5.99	12.77	99.35

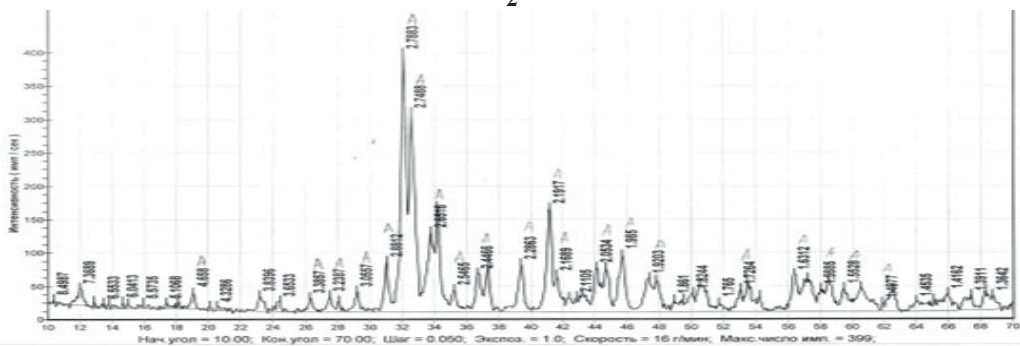
1300 °С күйдірілген клинкердің 3 үлгісіне (Кл1, Кл2 және Кл3) сәйкес бос СаО мөлшері 0.27–1.89 % аралығында болды. Ащісай клинкері 9.32 % ендірілген Кл1 құрамында түзілген негізгі минералдар: C₂S – 59.64 %, C₃S – 16.87 %, C₃A – 2.87 %, C₄AF – 17.42 % болды. 7.3 % ендірілген Кл2 құрамында түзілген негізгі минералдар: C₂S – 62.76 %, C₃S – 17.64 %, C₃A – 4.62 %, C₄AF – 14.90 % түзілді, ал 4.81 ендірілген Кл3 құрамында түзілген негізгі минералдар: C₂S – 62.82 %, C₃S – 17.77 %, C₃A – 5.99 %, C₄AF – 12.77 % құрады. Аталған техногенді қалдық силикатты модуль артқан сайын төмендеді. Ащісай клинкерінің құрамында кездесетін ZnO = 3.66 % және TiO₂ = 0.65 % металл оксидтері минерализатор ретінде әсер етіп, клинкер түзілу процессін жеделдетті, сұйық фазаның артуына әсерін тигізді.

Күйдірілген клинкерлерді рентгенофазалық талдау жұмыстары ЖШС «ЦЕЛСИМ» құрылыс материалдарын сертификаттық сынаудың орталық зертханасында (Алматы қ.) жасалды. Алынған клинкерлердің ретгенограммалары 2 суретте келтірілген.





2



3

2 – сурет. 1300^oC температурада күйдірілген клинкерлердің рентгенограммалары
(Fig. 2. Retgenograms of clinkers burned at a temperature of 1300 °C)

1300^oC температурада күйдірілген барлық клинкерлердің рентгенограммасында келесідей түзілген минералдарға тиесілі жазықтық аралық нүктелері сәйкестендірілген:

- C_2S (белит) $d = 1.72; 1.98; 2.05; 2.28; 2.54; 2.74; 2.78; 3.05; 3.23; 3.33 \text{ \AA}$;
- C_3S (алит) $d = 1.49; 1.63; 1.82; 2.44; 2.88 \text{ \AA}$;
- C_3A $d = 1.55; 2.70; 4.11 \text{ \AA}$;
- C_4AF $d = 1.92; 2.16; 2.19; 2.63 \text{ \AA}$.

Рентгенофазалық талдау нәтижесінде Ащісай металлургиялық зауыт клинкерінен 1300^oC температурада күйдіріп алған клинкерлердің құрамында C_2S минералдарының көп мөлшерде түзілгендігін көуге болады. Сонымен қатар, бос CaO минералына тиісті жазықтық аралық нүктелер байқалмайды және клинкердің құрамында минерал түзілу процессінің толық аяқталуы анықталды.

Осылайша, анықталған нәтижелерге сәйкес 1300 °C күйдірілген клинкердің құрамында бос CaO мөлшері 0.27–1.89 % аралығында болды. Рентгенофазалық талдау нәтижесінде анықталған клинкер минералдардың толық түзілгендігі дәлелденді.

Қорытынды

1. Ащісай клинкерін шикізат ретінде кәдеге жаратудың оңтайлы шешімі, белитті цемент алуда клинкер құрамына 4.81–9.32 % аралығында ендіру ұсынылды.

2. 1300 °С күйдірілген клинкердің 3 үлгісі (Кл1, Кл2 және Кл3) алынды. Клинкер құрамындағы бос СаО мөлшері анықталды, нәтижесі 0.27–1.89 % болды.

3. Белитті клинкер құрамында түзілген негізгі минералдар саны C_2S – 59.64–62.82 %, C_3S – 16.87–17.77 %, C_3A – 2.87–5.99 %, C_4AF – 17.42–12.77 % болды.

4. Рентгенофазалық талдау нәтижесінде C_2S (белит) $d = 1.72; 1.98; 2.05; 2.28; 2.54; 2.74; 2.78; 3.05; 3.23; 3.33 \text{ \AA}$, C_3S (алит) $d = 1.49; 1.63; 1.82; 2.44; 2.88 \text{ \AA}$, C_3A $d = 1.55; 2.70; 4.11 \text{ \AA}$, C_4AF $d = 1.92; 2.16; 2.19; 2.63$ клинкер минералдарды анықталды.

ӘДЕБИЕТТЕР

ГОСТ 31108–2020. Цементы общестроительные. Технические условия. (2019). Введ. 2020–06–01. — М.: Стандартиформ, 2019. — 12 с.

Қуандықова А.Е., Жаникулов Н.Н., Таймасов Б.Т., Жакипбаев Б.Е. (2023). Портландцемент клинкерін алуда Ащісай металлургиялық зауытының клинкерін реттеуші қоспа ретінде қолдануды зерттеу. — *Қазақстан Республикасы Ұлттық Ғылым Академиясының Баяндамалары*. 2023. — №3 (347), — 146–156 б. — <https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.232>

Мырзақожа Д.А., Мирзаходжаев А.А. (2013). Современные методы исследования, Редакционно-издательский центр КБТУ. — 2013. — 280 с.

Таймасов Б.Т., Бычков В.В. (2013). Методическое руководство по применению электронной вычислительной таблицы РСС «Расчет сырьевой смеси цементного завода». Шымкент, ЮКГУ. — 2013.

Таймасов Б.Т., Даулетияров М.С., Қуандықова А.Е. (2020). Тұтастырғыш материалдар технологиясындағы эксперименттерді жоспарлау, қою, — Шымкент, — 2020. — 203 б.

Alpha Ousmane Toure, Nicholas Auyeung, Falilou Mbacke Sambe, Jackson Scott Malace, Fuqiong Lei (2020). Cement Clinker Based on Industrial Waste Materials // *Journal of Civil & Environmental Engineering*. — 2020. — Vol.10:3. — 343. — DOI:10.37421/jcce.2020.10.343

Cuesta A., Ayuela A., Aranda M. (2020). Belite cements and their activation // *Cement and Concrete Research*. — 2021. — Vol. 140. — 106319. — <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106319>

Enengel M.J., Viczek S.A., Sarc R. (2023). Determining the recycled content in cement: A study of Austrian cement plants // *Resources, Conservation and Recycling*. 2023. — Vol. 199. — 107276. — <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107276>

Enriquez M.K., Tobon J.I., Ramirez J.H. (2020). Use of industrial wastes for the synthesis of belite clinker // *Materiales de Construccion*. — 2020. — Vol.70. — Iss, 339. e226. — <https://doi.org/10.3989/mc.2020.14219>

Her S., Park J., Li P., Bae S. (2022). Feasibility Study on Utilization of Pulverized Eggshell Waste as an Alternative to Limestone in Raw Materials for Portland Cement Clinker Production // *Construction Building Materials* — 2022. — Vol. 324. — 126589.

Luis M. Romeo, David Catalina, Pilar Lisbona, Yolanda Lara, Ana Martinez (2021). Reduction of greenhouse gas emissions by integration of cement plants, power plants, and CO₂ capture systems // *Greenhouse Gases: Science and Technology* — 2021. — Vol.1. — Pp.72–82. — DOI:10.1002/ghg3.5

Moudar J., El Fami N., Diouri A., Taibi M. (2023). Eco-friendly belite cement elaborated from shell and glass powder // *Materiales today: Proceedigs* – 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.092>

Nabajyoti Saikia (2016). Recycling of industrial and municipal solid wastes in cement based applications. — 2016. — https://www.researchgate.net/publication/299578530_Recycling_of_industrial_and_municipal_solid_wastes_in_cement_based_applications

Salamanova M, Murtazaev S-A, Saidumov M, Alaskhanov A, Murtazaeva T, Fediuk R. (2022). Recycling of Cement Industry Waste for Alkali-Activated Materials Production // *Materials* — 2022. — Vol.15(19). 6660. — <https://doi.org/10.3390/ma15196660>

Tkachenko, N., Tang, K., McCarten, M. et al. (2023). Global database of cement production assets and upstream suppliers // *Scientific Data* — 2023. — Vol.10. 696. — <https://doi.org/10.1038/s41597-023-02599-w>

REFERENCES

GOST 31108–2020 General construction cements. Technical specifications., (2019). Introduction. 2020-06-01. — Moscow: Standartinform, 2019. — 12 p. (in Russ.).

Kuandykova A., Zhanikulov N., Taimasov B., Zhakipbayev B. (2023). Investigation of the use of clinker of the Ashchisai metallurgical plant as additive in the production of portlandcement clinker // *Reports of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan*. — 2023. — No.3(347). — Pp.146–156. — <https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.232> (in Kazakh.).

Myrzakozha D.A., Mirzakhodzhaev A.A. (2013). Modern research methods, Editorial and publishing center of KBTU. — 2013. — 280 p. (in Russ.).

Taimasov B.T., Bychkov V.V. (2013). Methodological guidance on the use of the RSS electronic calculation table «Calculation of the raw mixture of a cement plant». Shymkent, SKSU. — 2013. (in Russ.).

Taimasov B.T., Dauletiyarov M.S., Kuandykova A.E. (2020). Planning, staging experiments in the technology of binding materials, Shymkent, — 2020. — 203 p. (in Kazakh.).

Alpha Ousmane Toure, Nicholas Auyeung, Falilou Mbacke Sambe, Jackson Scott Malace, Fuqiong Lei (2020). Cement Clinker Based on Industrial Waste Materials // *Journal of Civil & Environmental Engineering*. — 2020. — Vol.10:3. — 343. — DOI:10.37421/jcce.2020.10.343 (in Eng.).

Cuesta A., Ayuela A., Aranda M. (2020). Belite cements and their activation // *Cement and Concrete Research*. — 2021. — Vol. 140. — 106319. — <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106319> (in Eng.).

Enengel M.J., Viczek S.A., Sarc R. (2023). Determining the recycled content in cement: A study of Austrian cement plants // *Resources, Conservation and Recycling*. — 2023. — Vol. 199. — 107276. — <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107276> (in Eng.).

Enriquez M.K., Tobon J.I., Ramirez J.H. (2020). Use of industrial wastes for the synthesis of belite clinker // *Materiales de Construccion*. — 2020. — Vol.70. — Iss. 339. — e226. — <https://doi.org/10.3989/mc.2020.14219> (in Eng.).

Her S., Park J., Li P., Bae S. (2022). Feasibility Study on Utilization of Pulverized Eggshell Waste as an Alternative to Limestone in Raw Materials for Portland Cement Clinker Production // *Constriction Building Materials* — 2022. — Vol.324. — 126589. (in Eng.).

Luis M. Romeo, David Catalina, Pilar Lisbona, Yolanda Lara, Ana Martinez (2021). Reduction of greenhouse gas emissions by integration of cement plants, power plants, and CO₂ capture systems // *Greenhouse Gases: Science and Technology* — 2021. — Vol.1. — Pp. 72–82. — DOI:10.1002/ghg3.5 (in Eng.).

Moudar J., El Fami N., Diouri A., Taibi M. (2023). Eco-friendly belite cement elaborated from shell and glass powder // *Materials today: Proceedigs* — 2023. — <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.092> (in Eng.).

Nabajyoti Saikia (2016). Recycling of industrial and municipal solid wastes in cement based applications. — 2016 — https://www.researchgate.net/publication/299578530_Recycling_of_industrial_and_municipal_solid_wastes_in_cement_based_applications (in Eng.).

Salamanova M., Murtazaev S.A., Saidumov M., Alaskhanov A., Murtazaeva T., Fediuk R. (2022). Recycling of Cement Industry Waste for Alkali-Activated Materials Production // *Materials* 2022. — Vol.15(19). — 6660. — <https://doi.org/10.3390/ma15196660> (in Eng.).

Tkachenko N., Tang K., McCarten M. et al. (2023). Global database of cement production assets and upstream suppliers // *Scientific Data* 2023. — Vol.10. 696. — <https://doi.org/10.1038/s41597-023-02599-w> (in Eng.).

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 458 (2024), 94–105

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.210>

УДК 541.128

МРПТИ 31.15.28

© **B.K. Massalimova^{1*}, A.S. Darmenbayeva², Zh. Mukazhanova³,
S.A. Tungatarova^{4,5}, V.A. Sadykov⁶, 2024**

¹M.Kozybayev North Kazakhstan University, Petropavl, Kazakhstan;

²M.Kh. Dulaty Taraz Region University, Taraz, Kazakhstan;

³S. Amanzholov East Kazakhstan University, Oskemen, Kazakhstan;

⁴D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan;

⁵Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

⁶Institute of Catalysis named after G.K. Boreskov, Novosibirsk, Russia.

E-mail: massalimova15@mail.ru, bkmasalimova@ku.edu.kz

PARTIAL OXIDATION OF A PROPANE-BUTANE MIXTURE ON CATALYSTS SUPPORTED ON A NATURAL SUPPORT

Massalimova Bakytgul Kabykenovna — Professor at the Department of Chemistry and Chemical Technology, M.Kozybayev North Kazakhstan University; Petropavlovsk, Kazakhstan

E-mail: massalimova15@mail.ru, bkmasalimova@ku.edu.kz, ORCID: 0000-0003-0135-9712;

Darmenbayeva Akmaral Sabetbekkyzy — Associate professor at the Department of Chemistry and Chemical technology, M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan

E-mail: maral88@mail.ru. ORCID: 0000-0003-2974-0398;

Mukazhanova Zhazira Bigalievna — PhD, Head of the Department of Chemistry, East Kazakhstan University named after S. Amanzholov

E-mail: mukazhanovazhb@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4635-8000>;

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>;

Sadykov Vladislav Aleksandrovich — doctor of chemical sciences, professor, Novosibirsk State University, Institute of Catalysis named after G. Boreskov. Novosibirsk, Russia

E-mail: sadykov@catalysis.ru. ORCID: 0000-0003-2404-0325.

Abstract. Rational use of associated petroleum gas is one of the priorities facing the oil and gas complex of the Republic of Kazakhstan. The obtained results on the conversion of a propane-butane mixture on synthesized polyoxide catalysts can serve as the basis for the development and creation of a technology for processing associated petroleum gas components into hydrocarbons of greater chemical significance, namely aromatic compounds. The composition of the catalytic system, the process conditions have been optimized, it allows to obtain the maximum possible amount of the target

product from gaseous hydrocarbons. The industrial implementation of this process will make it possible to rationally use associated petroleum gas, which will expand the raw material capabilities of the petrochemical sector. The process of oxidation of a propane-butane mixture in a catalytic system deposited on a natural support has been studied. Torgai white clay was chosen as a natural support. The effects of temperature, volumetric rate, composition of the active phase, the ratio of initial reaction mixtures on the reaction of partial oxidation were determined. Among the studied catalysts, MoCrGa with an active phase content of 1 % showed high activity in terms of the yield of reaction products of the partial oxidation of the propane-butane mixture, while the yield of benzene reached 83 %. The properties of the 1 % MoCrGa catalyst deposited on Torgai white clay were studied by XRPA, EM methods. According to the results of XRPA, there is a similarity in the structure of the 1 % MoCrGa/TWC catalyst and Torgai white clay. Since the catalysts are X-ray amorphous, they were studied by electron microscopy. The size of the catalyst was 10–20 nm; the phase composition of the resulting catalysts was also determined at temperatures of 723K, 823K; the activity of the 1% MoCrGa/TWC catalyst was directly related to the phase composition.

Keywords. Torgai white clay, propane-butane mixture, partial oxidation, natural clay, aromatic hydrocarbons

© **Б.К. Масалимова^{1*}, А.С. Дарменбаева², Ж.Б. Мукажанова³,
С.А. Тунгатарова^{4,5}, В.А. Садыков⁶, 2024**

¹М. Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті,
Петропавл, Қазақстан;

²М.Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз, Қазақстан;

³С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан;

⁴Д.В. Сокольский ат. жанармай, катализ және электрохимия институты,
Алматы, Қазақстан;

⁵Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

⁶Г.К. Боресков атындағы Катализ институты, Новосібір, Ресей.

E-mail: massalimova15@mail.ru, bkmasalimova@ku.edu.kz

ТАБИҒИ ТАСЫМАЛДАҒЫШҚА ҚОНДЫРЫЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ПРОПАН-БУТАН ҚОСПАСЫНЫҢ ЖАРТЫЛАЙ ТОТЫҒУЫ

Масалимова Бакытгуль Кабыкеновна — «Химия және химиялық технология» кафедрасының профессоры, М.Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті; Петропавл, Қазақстан
E-mail: massalimova15@mail.ru, bkmasalimova@ku.edu.kz, ORCID: 0000-0003-0135-9712;

Дарменбаева Ақмарал Сабетбекқызы — «Химия және химиялық технология» кафедрасының қауымдастырылған профессоры, М.Х.Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз, Қазақстан
E-mail: maral88@mail.ru, ORCID: 0000-0003-2974-0398;

Мукажанова Жазира Бигалиевна — PhD, «Химия» кафедрасының меңгерушісі, С.Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті. Өскемен, Қазақстан
E-mail: mukazhanovazhb@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4635-8000>;

Тунгатарова Светлана Алесандровна — химия ғылымдарының докторы, профессор, Тотығу

катализи зертханасының меңгерушісі, Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты; әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университетінің профессоры, Алматы, Қазақстан

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

Садыков Владислав Александрович — химия ғылымдарының докторы, профессор, Новосібір мемлекеттік университеті, Г.Боресков атындағы катализ институты. Новосібір, Ресей

E-mail: sadykov@catalysis.ru. ORCID: 0000-0003-2404-0325.

Аннотация. Ілеспе мұнай газын ұтымды пайдалану Қазақстанның мұнай-газ кешенінің алдында тұрған басым міндеттердің бірі болып табылады. Пропан-бутан қоспасының жартылай тотығуы синтезделген полиоксидті катализаторларда бойынша алынған нәтижелер ілеспе мұнай газының құрамдас бөліктерін химиялық құндылығы жоғары көмірсутектерге, атап айтқанда ароматты қосылыстарға өңдеу технологиясын әзірлеуге және құруға негіз бола алады. Каталитикалық жүйенің құрамы және газ тәрізді көмірсутек шикізатынан мақсатты өнімнің максималды мөлшерін алуға мүмкіндік беретін жартылай тотығу процесінің шарттары оңтайландырылған. Бұл процесті өнеркәсіптік іске асыру ілеспе мұнай газын ұтымды пайдалануға мүмкіндік береді, бұл мұнай-химия секторының шикізат мүмкіндіктерін кеңейтеді. Табиғи тасымалдағышқа қондырылған каталитикалық жүйеде пропан-бутан қоспасының жартылай тотығу процесі зерттелді. Табиғи тасымалдағыш ретінде Торғай ақ сазбалшығы таңдалып алынды. Жартылай тотығу реакциясына температураның, көлемдік жылдамдықтың, активті фаза құрамының және бастапқы реакциялық қоспа қатынастарының әсері анықталды. Зерттелген катализаторлардың ішінде пропан-бутан қоспасының жартылай тотығу реакциясы өнімдерінің шығымы бойынша белсенді фаза мөлшері 1 % MoCrGa катализаторы жоғары белсенділік көрсетті, бұл кезде бензол шығымы 83%-ға жетті. Торғай ақ сазбалшығына отырғызылған 1 % MoCrGa катализаторының қасиеттері РФА және ЭМ әдістерінің көмегімен зерттелді. РФА нәтижелері бойынша 1 % MoCrGa/TACB катализаторы және Торғай ақ сазбалшығының құрылымының ұқсастығы байқалды. Катализаторлар рентгеноаморфты болғандықтан электронды микроскоп әдісімен зерттелді. Катализатордың мөлшері 10–20 нм құрады, 723К және 823К температурадағы қалыптасқан катализаторлардың фазалық құрамы анықталып, 1 % MoCrGa/TACB катализаторының белсенділігінің фазалық құрамына тікелей байланысы көрсетілді.

Түйін сөздер: Торғай ақ сазбалшығы, пропан-бутан қоспасы, жартылай тотығу, табиғи сазбалшық, ароматты көмірсутектер

© **Б.К. Масалимова^{1*}, А.С. Дарменбаева², Ж.Б. Мукажанова³,
С.А. Тунгатарова^{4,5}, В.А. Садыков⁶, 2024**

Северо-Казахстанский университет имени М. Козыбаева, Казахстан;
Таразский региональный университет им. М.Х. Дулати, Казахстан;
Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова,
Усть-Каменогорск, Казахстан;
Институт топлива, катализа и электрохимии Д.В. Сокольского,
Алматы, Казахстан;
Казахский Национальный университет имени аль-Фараби,
Алматы, Казахстан;
Институт Катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия.
E-mail: massalimova15@mail.ru, bkmasalimova@ku.edu.kz

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ НА КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ПРИРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ

Масалимова Бакытгуль Кабыкеновна — профессор кафедры «Химия и химическая технология», Северо-Казахстанский университет имени М. Козыбаева; Петропавловск, Казахстан
E-mail: massalimova15@mail.ru, bkmasalimova@ku.edu.kz, ORCID: 0000-0003-0135-9712;

Дарменбаева Акмарал Сабетбекқызы — ассоциированный профессор кафедры «Химия и химическая технология», Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан
E-mail: maral88@mail.ru. ORCID: 0000-0003-2974-0398;

Мукажанова Жазира Бигалиевна — PhD, заведующий кафедрой «Химии», Восточно-Казахстанский университет имени С. Аманжолова. Усть-Каменогорск, Казахстан
E-mail: mukazhanovazhb@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4635-8000>;

Тунгатарова Светлана Александровна — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией окислительного катализа, Институт топлива, катализа и электрохимии Д.В. Сокольского; профессор Казахского Национального университета аль-Фараби, Алматы, Казахстан
E-mail: tungatarova58@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6005-747X>;

Садыков Владислав Александрович — доктор химических наук, профессор, Новосибирский государственный университет, Институт катализа имени Г. Борескова. Новосибирск, Россия
E-mail: sadykov@catalysis.ru. ORCID: 0000-0003-2404-0325.

Аннотация. Рациональное использование попутного нефтяного газа является одной из приоритетных задач, стоящих перед нефтегазовым комплексом Казахстана. Полученные результаты по превращению пропан-бутановой смеси на синтезированных полиоксидных катализаторах могут послужить основой для разработки и создания технологии переработки компонентов попутного нефтяного газа в углеводороды большей химической ценности, а именно в ароматические соединения. Авторами оптимизирован состав каталитической системы и условия проведения процесса, позволяющие получать максимально возможное количество целевого продукта из газообразного углеводородного сырья. Промышленная реализация данного процесса позволит рационально использовать попутный нефтяной газ, что расширит сырьевые возможности нефтехимического сектора. В работе исследован процесс парциального окисления

пропан-бутановой смеси в каталитической системе, нанесенный на природный носитель. В качестве природного носителя была выбрана Торгайская белая глина. Определено влияние температуры, объемной скорости, состава активной фазы и соотношения исходных реакционных смесей на реакцию парциального окисления. Среди исследованных катализаторов MoCrGa с содержанием активной фазы 1 % показал высокую активность по выходу продуктов реакции парциального окисления пропан-бутановой смеси, при этом выход бензола достиг 83 %. Методами РФА и ЭМ исследованы свойства катализатора 1 %MoCrGa, нанесенного на торгайскую белую глину. По результатам РФА наблюдается сходство структуры катализатора 1 % MoCrGa/ТБГ и торгайской белой глины. Поскольку катализаторы рентгеноаморфны, их исследовали методом электронной микроскопии. Размер катализатора составлял 10-20 нм, также определяли фазовый состав образующихся катализаторов при температурах 723К и 823К, активность катализатора 1%MoCrGa/ТБГ была напрямую связана с фазовым составом.

Ключевые слова: Тургайская белая глина, пропан-бутановая смесь, парциальное окисление, природная глина, ароматические углеводороды

Introduction

The effective use of hydrocarbon gas raw materials is one of the urgent problems. The basis of natural and associated gases is lower paraffins (Shorayeva, Massalimova et al., 2021). Gases from oil plants consist of C₃-C₄ paraffins and up to 40 % of their corresponding olefins. The light fraction of C₂-C₅ hydrocarbons, which is obtained as a by-product, has been unable to find its effective application in Kazakhstan.

To this day, the majority of C₂-C₅ hydrocarbons are used as compressed gas and household fuel (mainly propane-butane mixture). Valuable chemical products such as aromatic and aliphatic liquid hydrocarbons can be obtained from the light paraffins and olefins contained in the gasses from oil plants, therefore this problem never loses its relevance (Rasulov et.al., 2012; Tuktin et.al., 2020).

For the first time, the method of obtaining aromatic hydrocarbons from C₃-C₅ low molecular weight paraffins was solved in the 1960s (Dorogochinsky et.al., 1989). Aromatic compounds are formed by carrying out the following reactions: dehydrogenation → oligomerization of olefins → dehydrocyclization (benzene) → alkylation (toluene, xylene). In recent years, the widespread use of zeolite catalysts in the oil refining and petrochemical industry has influenced the improvement of catalytic processes. In particular, zeolite catalysts were distinguished by their high activity, selectivity and stability in the processes of cracking, hydrocracking, isomerization of paraffinic and aromatic hydrocarbons (Zaikovskii et.al., 2018; Tuktin et.al., 2019). In addition, they were highly active in oligomerization and dehydrocyclization processes of light paraffins and olefins into high molecular weight products (Baerlocher et.al, 2007; Frey et al, 2011). An effective catalyst is needed for the conversion of C₂-C₅ hydrocarbons into high molecular weight compounds. From this point of view, the attention of researchers has recently been drawn to pentasil-based zeolite. In general, the use of zeolites in various processes depends on their activity, selectivity, thermal

stability, mechanically resistant properties as shown above (Zaikovskii et al., 2018; Gabrienko et al., 2010). In the way of obtaining aromatic hydrocarbons from a propane-butane mixture, some works have mainly studied haloaluminosilicate catalysts. Catalyst containing gallium provides process stability and increased activity (Vosmerikova et al., 2008; Bhan et al., 2008). In this work, the influence of the nature of molybdenum, chromium, and gallium catalysts fixed on natural supports such as Torgai white clay (TWC) and reaction conditions on the yield of benzene formed during the partial oxidation of C₃-C₄ hydrocarbons was studied (Massalimova, 2019).

The aromatization of propane and other small alkanes offers a promising method for generating valuable aromatic products from saturated hydrocarbons (Vosmerikov et al., 2014; Caeiro et al., 2006; Hagen et al., 2000). In recent decades, extensive literature has addressed the mechanism of propane aromatization using metal-modified zeolites, primarily gallium (Ga) and zinc (Zn), aiming to enhance the efficiency of aromatization (Vosmerikov et al., 2008 et al., Vosmerikov et al., 2019). The widely accepted reaction pathway involves propane dehydrogenation, forming an olefin, which then undergoes dehydrooligomerization and cyclization steps to produce aromatic molecules. The role of the metal component in the most commonly employed catalysts, based on gallium or zinc-modified high silica zeolites, remains a subject of debate. It may involve creating bifunctional sites for propane activation or enhancing the dehydrogenation function of the catalyst, facilitating easier hydrogen desorption as H₂ (Hagen et al., 2000; Vosmerikov et al., 2019).

Materials and basic methods

Research work was carried out in the temperature range of 573–873 K, contact time 0.24–12s, volume speed 300–15000 h⁻¹, with changes in the initial reaction mixture ranges C₃-C₄ 14–80 %; O₂ 4–18 % (Massalimova, 2019).

1 %MoCrGa/TWC was used as a catalyst. Their preparation, carrying out the process of partial oxidation of C₃-C₄ hydrocarbons, identification of the products formed as a result of the reaction were carried out in the same conditions as described in the previous article (Massalimova, 2019).

Some physico-chemical properties of prepared catalysts were studied using electron microscope (EM) (EM-125K), X-ray phase analysis (XRPA) (diffractometer DRON-4-07). In addition, the specific surface area and the pore volume of the catalysts were determined using the BET method. The studies were carried out using an EM-125K electron microscope using the method of single-stage carbon replicas with extraction, using microdiffraction, as well as the transmission method (suspension preparations). The shooting was carried out at different magnifications depending on the size of the particles. Replicas were sprayed in a VUP-5 installation. The carrier was dissolved in concentrated HF.

Results and discussion

During partial oxidation of C₃-C₄ hydrocarbons on MoCrGa/ TWC catalyst, it was shown that the reaction is multidirectional (cracking, dehydrogenation, isomerization, aromatization) and various organic compounds are formed (Massalimova, 2019). However, since the main goal of this article is to determine the ways to obtain benzene

products by changing the reaction conditions, we will focus only on the aromatization process. Partial oxidation of the propane-butane mixture was carried out in the flow-catalytic installation PKU-1 (Figure 1).



Figure 1. Flow-catalytic installation PKU-1

Figure 2 shows the temperature (723–873K) of the product yield of benzene obtained during partial oxidation of propane-butane mixture on pure TWC and 10 % Mo/TWC, Cr/TWC, Ga/TWC catalysts. The yield of benzene does not exceed 0.3 % in catalysts used in the temperature range of 673–773K. As the process temperature increases to 823–873K, the yield of benzene increases to 2.5 % in the pure support and catalytic system, while other structures such as methyl ethyl ketone, acetone, acetaldehyde and gas phase H_2 , C_2H_4 are formed in the amount of 15–20 %.

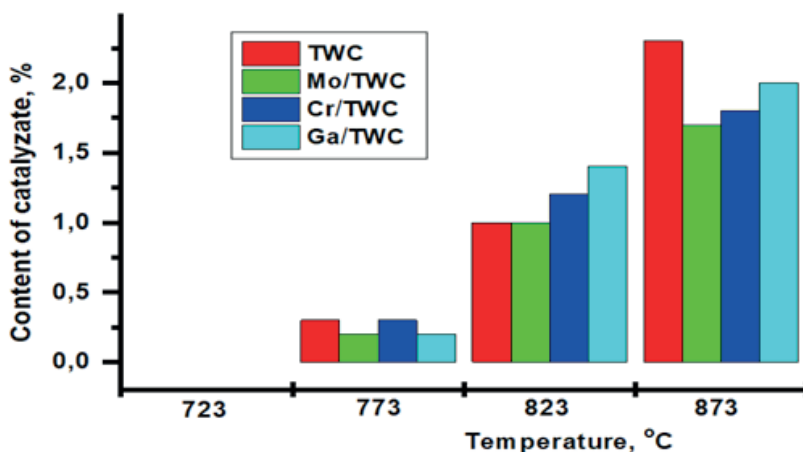


Figure 2. Effect of temperature on the yield of benzene in supported and monocomponent catalysts. Reaction conditions: $C_3-C_4:O_2:N_2=7:1:4$; $W=7500h^{-1}$;

Figure 3 shows the effect of the amount of active phase (1-, 5-, 10%MoCrGa/TWC) on the yield of benzene formed in the partial oxidation process of the propane-butane mixture on the MoCrGa/TWC catalyst. Comparing the used catalytic systems, high activity of 1 %MoCrGa was observed, and the yield of benzene increased to 83 %. With the increasing of the amount of active phase by 5–10 %, there are observed only traces of benzene among the products formed on MoCrGa/TWC catalysts.

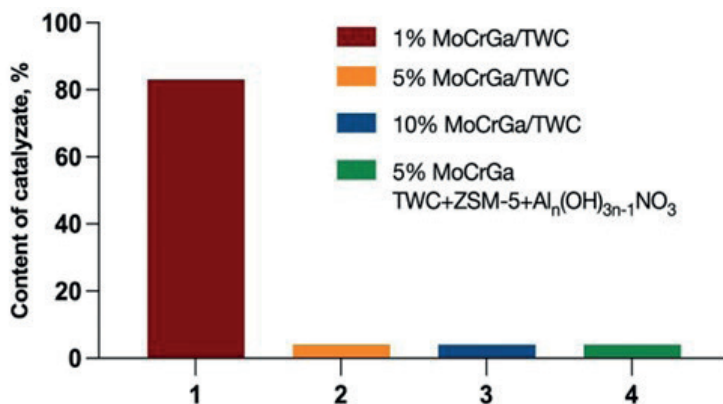


Figure 3. Influence of catalyst composition on the amount of benzene in the catalyze. Reaction conditions: $C_3-C_4:O_2:N_2=7:1:4$; $T=823K$; $W=750h^{-1}$;

In Figure 4, the influence of the volumetric rate on the partial oxidation process of the C_3-C_4 hydrocarbon mixture on the MoCrGa/TWC catalyst was studied. According to the figure, the yield of benzene was considered in the ratio of initial reaction mixture $C_3-C_4:O_2:N_2=7:1:4$, volumetric rates of $750h^{-1}$ and $7500h^{-1}$, temperature ranges of $573K-823K$. Benzene is not formed at the sharply increased volume rate of $7500 h^{-1}$. In the temperature range of $573K-723K$, a trace of benzene is observed at a volumetric rate of $750 h^{-1}$, when the temperature is raised to $773K$, the yield of benzene increases by 10 %, and at $823K$, its yield increases sharply and reaches 83 %.

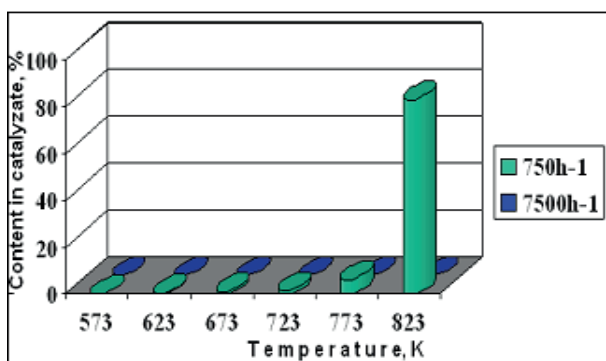


Figure 4. Effect of space velocity on the yield of benzene in the catalyze on a 1% MoCrGa/TWC catalyst. Reaction conditions: $C_3-C_4:O_2:N_2=7:1:4$;

Thus, it was observed that the temperature, volumetric rate, composition of the initial reaction mixture have a great influence on the yield of benzene formed during partial oxidation of propane-butane mixture. When the composition of the reaction mixture was C3-C4:O2:N2=7:1:4, the yield of benzene increased at a temperature of 823K.

The 1%MoCrGa/TWC catalyst, which showed a high activity in these experiments, was studied by XRPA and EM methods. According to the XRPA method, the 1%MoCrGa/TWC catalyst before the reaction consists of α -quartz, X-ray amorphous (JCPDS 5-490), 3.52 and 7.01-kaolinite $Al_2[OH]_4\{Si_2O_3\}$ (29-1488), which basically corresponds to the structure of Torgai white clay. Meanwhile, the diffractogram of the 1%MoCrGa/TWC catalyst was formed pretreated in the reaction feed at 623K and 823K are similar to each other and to the initial sample. All catalysts are X-ray amorphous. Therefore, phases not observed by XRPA can be detected by EM method. These two methods complement each other and describe the change of the catalyst composition depending on the effect of the reaction medium. Figure 5 shows that the initial 1%MoCrGa/TWC catalyst consists of large and densely packed particles. The rare reflections correspond to the Cr_2O_3 (JCPDS, 6-508) phase.

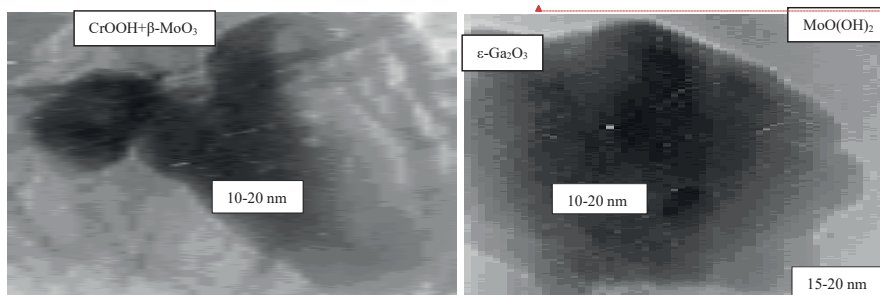
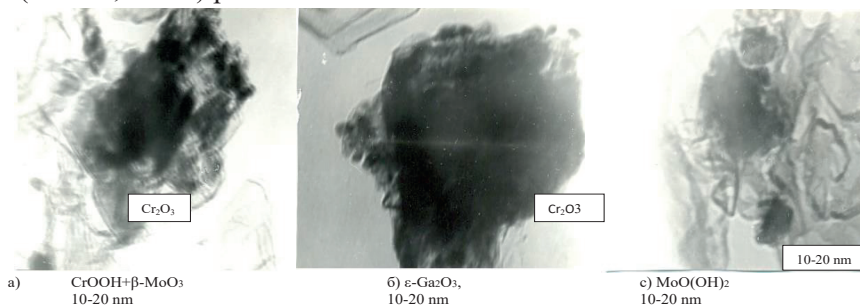


Figure 5. Electron microscopy images of the initial 1% MoCrGa/TWC catalyst

After testing at 623 K, the sizes of the catalyst particles formed in the reaction medium are 10–20 nm and larger, and the dense, semi-transparent, symmetrical reflection-type phases of CrOOH (JCPDS, 20-312) and β -MoO₃ (JCPDS, 37-1445) consists of a mixture (Figure 6a). Aggregates ϵ -Ga₂O₃ (JCPDS, 6-509) (Fig. 6b) and plate-type MoO(OH)₂ (JCPDS, 9-161) (Fig. 6c) consisting of dense particles with a size of 10-20 nm and larger, diffuse new circular γ -MoC (JCPDS, 8-384) (Fig. 6d), hexagonal (Fig. 6e) MoC (JCPDS, 6-546) phases.



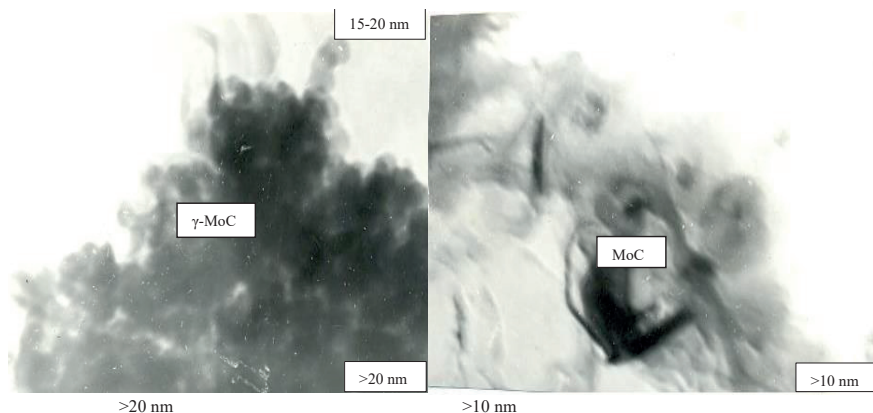


Figure 6. Electron microscopy images of the 1% MoCrGa/TWC catalyst after testing at 623K.

Meanwhile, at 823K, the semi-transparent release with a volume of 10-20 nm and larger is a concentrated, often symmetrical, set of reflections: Ga_2O_3 (JCPDS, 6-529), Cr_3O_4 (JCPDS, 12-559), $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$ (Phases such as JCPDS, 36-863), Mo_3O_5 (JCPDS, 20-754) (Fig. 7a), a large set of aggregate reflections consisting of dense particles with a size of 6–10 nm $\text{Cr}_{0.17}\text{Mo}_{0.83}\text{O}_2$ (JCPDS, 34-473) and MoC (JCPDS, 6-546) (Fig. 7b) and a dense particle aggregate consisting of a mixture of CrO (JCPDS, 6-532), $\text{Cr}_{0.17}\text{Mo}_{0.83}\text{O}_2$ (JCPDS, 34-473) with a size of 10–20 nm (Fig. 7c).

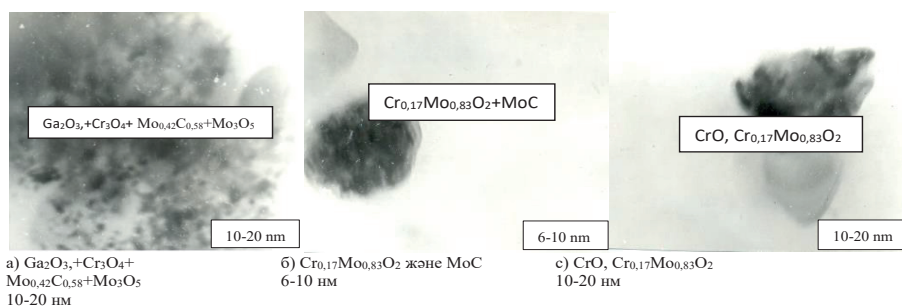


Figure 7. Electron microscopy images of the 1% MoCrGa/TWC catalyst after testing at 823K.

The specific surface area and pore volumes of synthesized catalysts are shown in the Table 1. The values of the surface area and the pore volume of Torgai clay is lower than 1 %-, 5 %-, 10 % MoCrGa/TWC.

Table 1. Specific surface area and pore volumes of synthesized catalysts in partial oxidation of the propane-butane mixture.

№	Catalysts	Specific surface, m ² /g	Pore volumes V_{ADSmax} , ml/g
1	Torgai white clay (TWC)	14,51	155.53
2	1%Mo+1%Cr+1%Ga/ TWC	16.80	303.61
3	5%Mo+5%Cr+5%Ga/ TWC	21.29	297.47
4	10%Mo+10%Cr+10%Ga/ TWC	36,8	172,76

The specific surface area of 1 %MoCrGa/TWC catalyst is 16,80 m²/g and the pore volume is 303,61 ml/g. These results obtained using the BET method are considered sufficient for the use them in the catalytic processes.

Conclusion

In conclusion, the decrease of the particle size of the catalyst due to the reaction medium effect (from 20 to 6 nm) affects the formation of spinel in the form of CrMoO₂ in its content. It was determined that the increase in the yield of benzene in the catalytic process is related to the above change. Thus, it was shown that the high activity of the 1 %MoCrGa/TWC catalyst is directly related to the formation of new phase compositions and changes in their particle sizes, as shown by the results of XRPA and EM studies.

REFERENCES

- Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H. (2007). Atlas of Zeolite Framework Types. 6-th ed. — New York: Elsevier Inc. — 2007. — 398 p. — ISBN 978-0-444-53064-6.
- Bhan A., Delgass W.N. (2008). Propane Aromatization over HZSM-5 and Ga/ HZSM-5 Catalysts. *Catal. ReV.* — Sci. Eng. 2008, — 50, — 19–151. — DOI: <https://doi.org/10.1080/01614940701804745>
- Caciro G., Carvalho R. H., Wang X., M.A.N.D.A. Lemos, Lemos F., Guisnet M., F. Ramoa Ribeiro. (2006). Activation of C₂–C₄ alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts. *Mol. Catal. A: Chem.* — 2006, — 255, — 131–158. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.03.068>
- Dergachev A.A., Lapidus A.L. (2008). Catalytic aromatization of light alkanes. *Russian Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal.* 2008; — 4:15–21 (In Russ.).
- Dorogochinsky A.Z., Proskurin A.L., Ovcharov S.N., Krupina N.N. (1989). Aromatization of low molecular weight paraffin hydrocarbons on zeolite catalysts // — *Inf.sb.M.: TsNIITeneftekhimi.* — 1989. — P. 60
- Frey K., Lubango L.M., Scurrell M.S., Gucci L. (2011). Light alkane aromatization over modified ZnZSM-5 catalysts: characterization of the catalysts by hydrogen/deuterium isotope exchange. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* 2011. — Vol. 104. — Pp. 303–309. — DOI: <https://doi.org/10.1007/s11144-011-0382-4>
- Gabrienko A.A., Arzumanov S.S., Freude D., Stepanov A.G. (2010). Propane Aromatization on ZnModified Zeolite BEA Studied by Solid-State NMR in Situ. *Journal of Physical Chemistry C.* 2010. — Vol. 114. — Pp. 12681–12688. — DOI: <https://doi.org/10.1021/jp103580f>
- Hagen A., Roessner F. (2000). Ethane to Aromatic Hydrocarbons: Past, Present, Future. *Catal. ReV.* — Sci. Eng. 2000, — 42, — 403–437. — <https://doi.org/10.1081/CR-100101952>
- Luzgin M.V., Rogov V.A., Arzumanov S.S., Toktarev A.T., Stepanov A.G., Parmon V.N. (2009). Methane aromatization on Zn-modified zeolite in the presence of a co-reactant higher alkane: — How does it occur? *Catalysis Today* 144 (2009) — 265–272. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.104>
- Lu H., You H. (2010). Aromatization Reaction of Liquefied Petroleum Gas. *Petroleum Science and Technology.* 2010; — 28:8, — 816–825, — <https://doi.org/10.1080/10916460903070496>
- Massalimova B.K. (2019). Partial oxidation of C₃–C₄ hydrocarbons. — Astana. 2019. — ISBN: 978-601-7300-69-2.
- Shorayeva K.A., Massalimova B.K., Bepalko Y.N., Kovalev E.P., Ishchenko A.V., Sadykov V.A. (2021). Synthesis, properties, and activity of MoVTenbO catalysts modified by zirconia-pillared clays in oxidative dehydrogenation of ethane. — *Open Chemistry.* 2021. *Open Chemistry* 2021; — 19: 492–502. — DOI: <https://doi.org/10.1515/chem-2021-0048>
- Qingyin Li, Fengqi Zhang, Jack Jarvis, Peng He, Matthew M. Yung, Aiguo Wang, Kai Zhao, Hua Song (2018). Investigation on the light alkanes aromatization over Zn and Ga modified HZSM-5 catalysts in the presence of methane Fuel 219 (2018). — 331–339. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.104>
- Rasulov S.R., Mustafayeva G.R., Makhmudova L.A. (2012). Perspective catalysts for propane aromatization. *Oil refining and Petroleum Chemistry.* 2012; — 2:36–41. — DOI: <https://doi.org/10.32014/2021.2518-1491.56>

Tuktin B.T., Temirova A.M., Omarova A.A., Tenizbaeva A.S. (2019). Conversion of light alkanes into aromatic hydrocarbons on modified zeolite-containing catalysts. *Oil and gas* 2019; — 3:102. — 112. (In Russ.).

Tuktin B.T., Temirova A.M., Saidilda G.T., Omarova A.A. (2020). Conversion of propane-propylene fraction into aromatic hydrocarbons on modified zeolite catalysts. — *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan Series Chemistry and Technology*. 2020. — 1:439. — 64–71. — <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.8>

Vosmerikova L.N., Sedoy V.S., Vosmerikov A.V. (2008). Activity of Zeolite Catalysts Containing Zr and Mo Powders During Conversion of Gaseous Hydrocarbons, Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies 2008. — Vol. 6. — № 4. — Pp. 1295–1303. — <http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/76230>

Vosmerikov A.A., Vosmerikova L.N., Zaikovskiy V.I. (2008). Aromatization of C₃, C₄ alkanes on Zn-pentasil of the MFI structural type. *Kinetics and catalysis*. 2008. — 2:28-31. — DOI: <https://doi.org/10.24411/2310-8266-2018-10205>

Vosmerikova L.N., Barbashin Ya.E., Vosmerikov A.V. (2014). Catalytic aromatization of ethane on zinc-modified zeolites of various framework types. — *Neftekhimiya*. 2014. — 54:6: — 420–425 (In Russ.).

Vosmerikov A.A., Vosmerikova L.N., Danilova I.G., Vosmerikov A.V. (2019). Production of Aromatic Hydrocarbons from C₃, C₄-alkanes over Zeolite Catalysts. *Journal of Siberian Federal University. — Chemistry 1* (2019 12). — 144–154.

Zaikovskii V.I., Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V. (2018). Nature of the Active Centers of In-, Zr-, and Zn-Aluminosilicates of the ZSM-5 Zeolite Structural Type. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2018. — Vol. 92 (4). — Pp. 689–695. — DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024418040349>

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 458 (2024), 106–115

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.211>

547.7/.8:547.94

© O. Nurkenov^{1,2}, S. Fazylov^{1*}, Zh. Nurmaganbetov¹, T. Seilkhanov³,
A. Mendibayeva^{1,2}, 2024

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

²Karaganda Industrial University, Temirtau, Kazakhstan;

³Sh. Ualikhanov Kokshetau University, Kokshetau, Kazakhstan.

E-mail: iosu8990@mail.ru

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NEW THIOUREA DERIVATIVES OF NICOTINIC ACID WITH FRAGMENTS OF NATURAL ALKALOIDS

O. Nurkenov — Doctor of chemical sciences, Professor, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: nurkenov_oral@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1878-2787>;

S. Fazylov — Academician of the National Academy of the Republic of Kazakhstan, Doctor of chemical sciences, Professor, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: iosu8990@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4240-64-50>;

Zh. Nurmaganbetov — Candidate of chemical sciences, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: nzhangeldy@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9360-3078>;

T. Seilkhanov — Candidate of chemical sciences, Ualikhanov university, Kokshetau, Kazakhstan

E-mail: tseilkhanov@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0079-4755>;

A. Mendibayeva — PhD student, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: anenyawa@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6123-3340>.

Abstract. The interaction of nicotinoyl isothiocyanate with the alkaloids cytosine, anabazine, l-ephedrine and salsolin was the first to synthesize and characterize biologically very promising new thiourea derivatives of nicotinic acid. The synthesis reactions were carried out in two stages in an ethanol with a yield of final target products of 18.3–86%. The structure of the synthesized compounds was studied by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, as well as data from two-dimensional spectra COSY (¹H-¹H) and HMQC (¹H-¹³C).

Keywords: nicotinic acid chlorohydrate, isothiocyanate, alkaloids, cytosine, anabazine, l-ephedrine and salsolin, thioureas, two-dimensional spectra

This work was financially supported by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (grant AP 1486994, 2022–2024).

© О. Нүркенов^{1,2}, С. Фазылов^{1*}, Ж. Нұрмағанбетов¹, Т. Сейілханов³,
Ә. Мендібаева¹, 2024

¹Қазақстан Республикасының органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды, Қазақстан;

²Қарағанды индустриалды университеті, Теміртау, Қазақстан;

³Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті, Көкшетау, Қазақстан.

E-mail: iosu8990@mail.ru

ТАБИҒИ АЛКАЛОИДТАРДЫҢ ФРАГМЕНТТЕРІ БАР НИКОТИН ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ЖАҢА ТИОМОЧЕВИНА ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМЫ

Нүркенов О.А. — химия ғылымдарының докторы, профессор, Қазақстан Республикасының органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды, Қазақстан
E-mail: nurkenov_oral@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1878-2787>;

Фазылов С.Д. — Қазақстан Республикасы Ұлттық Ғылым академиясының академигі, химия ғылымдарының докторы, профессор, Қазақстан Республикасының органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды, Қазақстан
E-mail: iosu8990@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4240-64-50>;

Нұрмағанбетов Ж.С. — химия ғылымдарының кандидаты, Қазақстан Республикасының органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды, Қазақстан
E-mail: nzhangeldy@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9360-3078>;

Сейілханов Т.М. — химия ғылымдарының кандидаты, Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті, Көкшетау, Қазақстан
E-mail: tseilkhanov@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0079-4755>;

Мендібаева Ә.Ж. — PhD студент, Қазақстан Республикасының органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды, Қазақстан
E-mail: anenyawa@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6123-3340>.

Аннотация. Никотиноил изотиоцианаттың цитизин, анабазин, 1-эфедрин және сальсолин алкалоидтарымен әрекеттесуі нәтижесінде алғаш рет биологиялық тұрғыдан маңызды никотин қышқылының жаңа тиомочевиналық туындылары синтезделініп алынды. Мақсатты өнімдерді алу этанолдық ортада 18,3–86 % шығыммен екі сатыда жүргізілді. Синтезделініп алынған жаңа қосылыстардың құрылымы ЯМР ¹H және ¹³C спектроскопия әдістерімен, сондай-ақ COSY (¹H-¹H) және HMQC (¹H-¹³C) екі өлшемді спектрлерінің деректерімен дәлелденді.

Түйін сөздер: никотин қышқылы хлорангидридi, изотиоцианат, алкалоидтар, цитизин, анабазин, 1-эфедрин және сальсолин, тиомочевина, екі өлшемді спектрлер

Бұл жұмысты Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті қаржылай қолдады (грант AP14869941, 2022–2024).

© О. Нуркенов^{1,2}, С. Фазылов^{1*}, Ж. Нурмаганбетов¹, Т. Сейлханов³,
А. Мендибаева^{1,2}, 2024

¹Институт органического синтеза и углекислотной химии РК, Караганда, Казахстан;

²Карагандинский индустриальный университет, Темиртау, Казахстан;

³Кокшетауский университет им. Ш. Уалиханова, Кокшетау, Казахстан.

E-mail: iosu8990@mail.ru

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ТИОМОЧЕВИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ФРАГМЕНТАМИ ПРИРОДНЫХ АЛКАЛОИДОВ

Нуркенов О.А. — доктор химических наук, профессор, Институт органического синтеза и углекислотной химии РК, Караганда, Казахстан

E-mail: nurkenov_oral@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1878-2787>;

Фазылов С.Д. — академик Национальной академии наук Республики Казахстан, доктор химических наук, Институт органического синтеза и углекислотной химии РК, Караганда, Казахстан

E-mail: iosu8990@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4240-64-50>;

Нурмаганбетов Ж.С. — кандидат химических наук, Институт органического синтеза и углекислотной химии РК, Караганда, Казахстан

E-mail: nzhangeldy@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9360-3078>;

Сейлханов Т.М. — кандидат химических наук, Кокшетауский университет им. Ш. Уалиханова, Кокшетау, Казахстан

E-mail: tseilkhanov@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0079-4755>;

Мендибаева А.Ж. — PhD докторант, Институт органического синтеза и углекислотной химии РК, Караганда, Казахстан

E-mail: anenyawa@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6123-3340>.

Аннотация. Взаимодействием никотионил изотиоцианата с алкалоидами цитизин, анабазин, 1-эфедрин и сольсонин впервые синтезированы и охарактеризованы весьма перспективные в биологическом плане новые тиомочевинные производные никотиновой кислоты. Реакции синтеза проводились в два этапа в среде этанола с выходом конечных целевых продуктов 18,3–86 %. Строение синтезированных соединений исследовано методами ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии, а также данными двумерных спектров COSY (¹H-¹H) и HMQC (¹H-¹³C).

Ключевые слова: хлорангидрид никотиновой кислоты, изотиоцианат, алкалоиды, цитизин, анабазин, 1-эфедрин и сольсонин, тиомочевинны, двумерные спектры

Эта работа была финансово поддержана Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант AP14869941, 2022–2024).

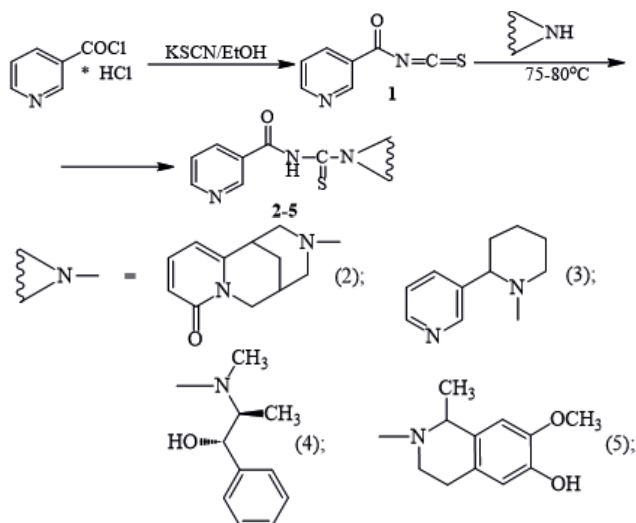
Введение

В настоящее время цереброваскулярные заболевания остаются одной из важнейших медико-социальных проблем из-за их широкой распространенности, высокой смертности и нередко стойкой инвалидизации больных. Ежегодно в России

и Казахстане регистрируется более 1000 случаев инсульта, являющегося второй по значимости причиной смерти во всем мире после ишемической болезни сердца и третьей причиной утраты трудоспособности (Amelin и др., 2018; Maximova и др., 2012; Bogolepova, 2019). Это связано как с неуклонным ростом продолжительности жизни в последние десятилетия, так и с участвующимся развитием острого нарушения мозгового кровообращения (ОНМК) и хронических форм сосудистой патологии головного мозга у трудоспособных лиц среднего возраста (Gneushev и др. 2019; Avdeeva и др., 2006). Кроме того, следует подчеркнуть, что и ОНМК, и когнитивные нарушения развиваются у больных с новой коронавирусной инфекцией COVID-19 (Gusev и др., 2020; Ivanova и др., 2021; Damiano и др., 2021; Hampshire и др., 2021). При этом, если ишемический инсульт чаще возникает при ее тяжелом течении, то нарушение когнитивных функций выявляют не только при постковидном синдроме, но даже и у бессимптомных пациентов (Damiano и др., 2021). Несмотря на наличие широкого спектра современных лекарственных препаратов с нейропротекторными и прокогнитивными свойствами, зачастую они не являются средствами патогенетической терапии, и либо оказываются недостаточно эффективны, либо имеют ряд побочных эффектов. Это ограничивает их длительное и широкое применение при цереброваскулярных заболеваниях и сопутствующих им когнитивных нарушениях. Поэтому поиск и изучение новых средств профилактики и лечения сосудистых заболеваний головного мозга и их последствий продолжает оставаться актуальной задачей современной фармакологии.

Одним из перспективных направлений изыскания новых фармакологических веществ, эффективных при ишемическом поражении головного мозга, является использование природных соединений с нейропротекторными и ноотропными свойствами, в частности, никотиновой кислоты (Kim и др., 2020; Schandelmaier и др., 2017; Gasperi и др., 2019; Bagri и др., 2016; Kothawade и др. 2021). Создание гибридных биоактивных молекул, сочетающих в себе два или более различных фармакофорных фрагментов - одно из новых и перспективных направлений в развитии медицинской химии. Ранее нами на основе выше указанных алкалоидов были синтезированы высокоэффективные афицидные (Нуркенов и др., 2010), инотропные (Нуркенов и др., 2014) и гепатопротекторные (Нуркенов и др., 2012) вещества. В связи с этим наше внимание привлекли возможности создания новых комбинированных производных никотиновой кислоты (НК) с участием молекул известных природных алкалоидов (анабазина, I-эфедрина, цитизина и сальсолина).

Получение комбинированных производных никотиновой кислоты с участием молекул выше указанных алкалоидов осуществлялось в два этапа через тиомочевинный мостик. На первом этапе осуществляли синтез исходного изотиоцианата из хлорангидрида никотиновой кислоты при их нагревании с роданистым калием в среде этанола. На втором этапе проведено взаимодействие полученного изотиоцианата со вторичными аминами (алкалоидами цитизин, анабазин, I-эфедрин и сальсолин) по схеме:



Обсуждение результатов

Образующиеся новые целевые продукты 2–5 представляют собой хорошо кристаллизующиеся светло-желтые порошки с умеренной растворимостью в органических растворителях. Наименьший выход продукта с анабазинном (3) можно объяснить структурными особенностями молекулы анабазина, главным образом обусловлена наличием в α -положении пиперидинового цикла объемного пиридинного фрагмента с системой сопряженных π -связей (вращение вокруг C–C-связи пиридинового и пиперидинового колец). (Fazylov S.D. и др., 2015). Строение и индивидуальность синтезированных соединений 2–5 подтверждены данными элементного анализа, ИК-, ЯМР ^1H -, ^{13}C - и методами двумерной COSY (^1H - ^1H), НМРС (^1H - ^{13}C) и НМВС (^1H - ^{13}C) спектроскопии, а также тонкослойной хроматографии.

В ИК-спектрах синтезированных соединений 2–5 имеется полоса поглощения в области 1547–1532 cm^{-1} , характерная для C=S группы, полосы поглощения амидной группы C(O)NH проявляются в области 1685–1690 cm^{-1} . В ИК-спектре соединения 2 присутствует интенсивный сигнал амидной группы (N–C=O) алкалоида цитизина в области 1650–1652 cm^{-1} .

При анализе спектров ЯМР ^1H соединений 2–5 наблюдаются характерные сигналы протонов для алкалоидной и пиридиновой части. Так, спектр ЯМР ^1H соединения 2 характеризуется присутствием сигналов протонов биспидиновых циклов цитизинового фрагмента при 1.81–1.84 (1H, м, H–16), 1.97–2.01 (1H, м, H–15ax), 2.46–2.59 (1H, м, H–15eq), 3.14–3.27 (5H, м, 13ax, 17ax, 14, 24ax, 24eq), 3.71–3.79 (1H, м, H–13eq) и 3.89–3.92 (1H, м, H–17eq) м.д. (рисунок 1). Ароматические протоны цитизинового фрагмента регистрировались при 6.21–6.23 (1H, м, H–22), 6.28–6.30 (1H, м, H–20) и при 7.35–7.39 (1H, м, H–21) м.д. Протоны пиридинового фрагмента проявились при 7.76 (1H, с, H–5), 8.51–8.52 (1H, м, H–4), 8.85 (1H, с, H–6) и 9.01–9.24 (1H, м, H–2) м.д. Амидный протон H–9 регистрировался уширенным однопротонным синглетом при 8.23 м.д.

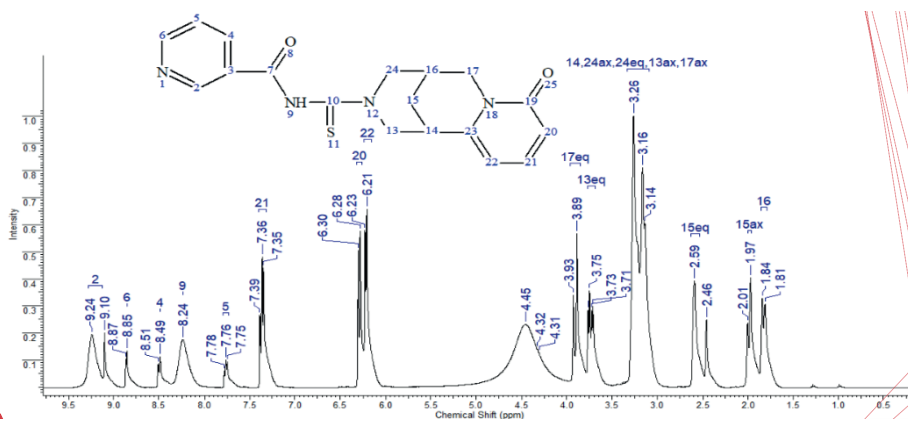


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H N-(цитизино-1-карбонотиоил)-никотинамида (2)
(Fig. 1. NMR spectrum of ^1H N-(cytisine-1-carbonothioyl)-nicotinamide (2))

В спектре ЯМР ^{13}C соединения 2 сигналы углеродных атомов цитизинового фрагмента молекулы проявились при 23.32 (C-16), 25.17 (C-15), 31.65 (C-14), 48.32 (C-13,17,24), 49.35 (C-23), 106.55 (C-22), 117.48 (C-18), 139.84 (C-21), 148.06 (C-23), 163.07 (C-19) м.д. (рисунок 2). Углеродные атомы пиридинового фрагмента регистрировались при 125.84 (C-5), 128.55 (C-3), 130.53 (C-4) и 139.84 (C-2) м.д. Карбамидный углеродный атом C-7 регистрировался при 165.62 м.д. Сигнал тиоуглеродного атома C-10 не проявился в спектре.

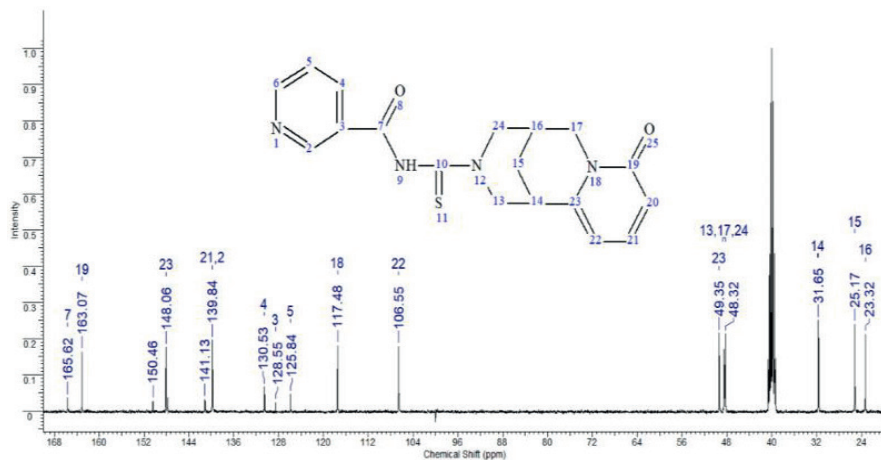


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C N-(цитизино-1-карбонотиоил)-никотинамида (2)
(Fig. 2. NMR spectrum of ^{13}C N-(cytisine-1-carbonothioyl)-nicotinamide (2))

Строение соединения 2 было подтверждено также методами двумерной спектроскопии ЯМР COSY (^1H - ^1H), HMQC (^1H - ^{13}C) и HMBC (^1H - ^{13}C), позволяющих установить спин-спиновые взаимодействия гомо- и гетероядерной природы. Наблюдаемые корреляции ЯМР COSY (^1H - ^1H) и HMQC (^1H - ^{13}C) в молекуле представлены на рисунке 3.

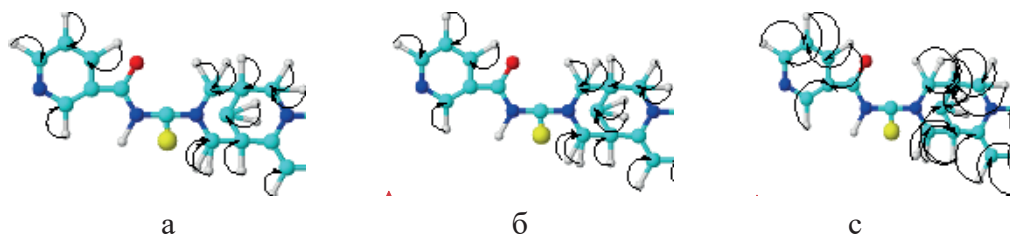


Рис. 3. Схема корреляций в спектрах COSY (а) и HMQC (б) и HMBC (с) соединения 2
(Fig. 3. Correlation diagram in the spectra of COZY (a) and HMQC (b) and HMDC (c) compounds 2)

В спектрах ^1H - ^1H COSY соединения 2 наблюдаются спин-спиновые корреляции через три связи протонов соседних метин-метиленовых, метилен-метиленовых и метин-метинных групп H^{16} - $\text{H}^{15\text{ax}}$ (1.82, 1.98 и 1.98, 1.82), H^{16} - $\text{H}^{17\text{ax}}$ (1.81, 3.25 и 3.25, 1.81), H^{22} - H^{21} (6.24, 7.34 и 7.34, 6.24), H^5 - H^4 (7.72, 8.47 и 8.47, 7.72), H^5 - H^6 (7.72, 8.84 и 8.84, 7.72) м.д.

Гетероядерные взаимодействия протонов с атомами углерода через одну связь были установлены с помощью спектроскопии ^1H - ^{13}C HMQC для следующих присутствующих в соединении пар: H^{22} - C^{22} (6.20, 106.91), H^{20} - C^{20} (6.27, 117.75), H^{21} - C^{21} (7.34, 139.87), H^6 - C^6 (8.87, 148.10), H^2 - C^2 (9.28, 148.32) м.д.

Гетероядерные взаимодействия протонов с атомами углерода через две и более связи были установлены с помощью спектроскопии ^1H - ^{13}C HMBC для следующих присутствующих в соединении пар: H^{21} - C^{23} (7.35, 148.63), H^{21} - C^{19} (7.35, 163.16) м.д.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C новых соединений снимали на спектрометре JNM-ECA Jeol 400 (частота 399.78 и 100.53 МГц соответственно) с использованием растворителей DMSO-d_6 и CDCl_3 . Химические сдвиги измеряли относительно сигналов остаточных протонов или атомов углерода дейтерированного растворителя. Температуры плавления веществ определяли на приборе «SMP10». ТСХ анализ выполняли на пластинках Silufol UV-254, проявляли парами йода.

Синтез никотиноил изотиоцианата 1. К раствору 7 г (0,04 М) никотиноилхлорида в 400 мл этанола при перемешивании добавляли раствор 5,72 г (0,06 М) роданида калия растворенного в 150 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали 7 ч при комнатной температуре до образования осадка. Осадок отфильтровали, фильтрат упаривали, остаток перекристаллизовали из этанола. Выход 6,7 г (95,7 %), розовый порошок, т. пл. 264–267°C.

Общая методика синтеза тиомочевин 2–5. К раствору 0,056 М алкалоида в 30 мл этанола добавляли по каплям 0,056 М никотионил изотиоцианата, растворенного в 30 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при 25°C и дополнительно еще 12 часов при 75–80°C, затем охлаждали, отфильтровывали и упаривали на ротационном испарителе. Полученные продукты в виде светло-желтых порошков промывали ацетоном и очищали путем перекристаллизации из этанола. Выходы целевых продуктов составили 27–86 %.

N-(Цитизино-3-карботиоил)-никотинамид (2). Выход 86 %. Т. пл. = 157–

160°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д., (J , Гц): 1.81–1.84 (1H, м, H-16), 1.97–2.01 (1H, м, H-15ax), 2.46–2.59 (1H, м, H-15eq), 3.14–3.27 (5H, м, 13ax, 17ax, 14, 24ax, 24eq), 3.71–3.79 (1H, м, H-13eq), 3.89–3.92 (1H, м, H-17eq), 6.21–6.23 (1H, м, H-22), 6.28–6.30 (1H, м, H-20), 7.35–7.39 (1H, м, H-21), 7.76 (1H, с, H-5), 8.51–8.52 (1H, м, H-4), 8.85 (1H, с, H-6), 9.01–9.24 (1H, м, H-2), 8.23 (1H, уш. с, H-9). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м.д.: 23.32 (C-16), 25.17 (C-15), 31.65 (C-14), 48.32 (C-13, 17, 24), 49.35 (C-23), 106.55 (C-22), 117.48 (C-18), 125.84 (C-5), 128.55 (C-3), 130.53 (C-4), 139.84 (C-2, 21), 148.06 (C-23), 163.07 (C-19), 165.62 (C-7). Спектр ЯМР COSY: H-16→H-15ax, H-16→H-17ax, H-22→H-21, H-5→H-4, H-5→H-6. Спектр ЯМР НМҚС: H-22→C-22, H-20→C-20, H-21→C-21, H-6→C-6, H-2→C-2. Спектр ЯМР НМВС: H-21→C-23, H-21→C-19.

***N*-(Анабазино-1-карботиоил)-никотинамид (3)**. Выход 27%. Т.пл. = 113–115°C. Спектр ЯМР ^1H (DMFSO-d_6), δ , м.д., (J , Гц): 1.46–1.69 (3H, м, H-14ax, 15ax, 15eq), 1.94–2.25 (3H, м, H-14eq, 16ax, 16eq), 3.58–3.70 (2H, м, H-17ax, 17eq), 6.41 (1H, уш. с, H-13), 7.19–7.21 (1H, м, H-23), 7.59–7.62 (1H, м, H-5), 7.81–7.90 (2H, уш. с, H-9). Спектр ЯМР ^{13}C (DMFSO-d_6), δ_{C} , м.д.: 28.73 (C-12, 14, 17), 35.66 (C-13, 18, 19), 45.64 (C-11, 15, 16), 51.37 (C-10), 121.12 (C-3), 131.50 (C-5), 136.02 (C-4), 147.04 (C-2), 150.05 (C-6), 168.04 (C-7). Спектр ЯМР COSY: H-5→H-6, H-5→H-4. Спектр ЯМР НМҚС: H-5→C-5, H-6→C-6, H-2→C-2. Спектр ЯМР НМВС: H-5→C-3, C-2.

***1*-(Эфедрино)-1-карботиоил)-никотинамид (4)**. Выход 47,8 %. Т.пл. = 147–150°C. Спектр ЯМР ^1H (DMFSO-d_6), δ , м.д., (J , Гц): 0.87 (3H, с, H-17, 17, 17), 2.57 (3H, с, H-13, 13, 13), 3.28 (1H, с, H-14), 5.14 (1H, с, H-15), 3.69 (1H, уш. с, H-16), 8.94 (1H, с, H-9), 7.22–7.30 (5H, м, H-19–23), 7.47 (1H, с, H-5), 8.20 (1H, с, H-4), 8.71 (1H, с, H-2), 9.01 (1H, с, H-2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMFSO-d_6), δ_{C} , м.д.: 9.61 (C-17), 30.90 (C-13), 59.76 (C-14), 69.88 (C-15), 124.31 (C-3), 126.32 (C-19, 23), 127.16 (C-5), 127.74 (C-21), 128.62 (C-20, 22), 137.46 (C-4), 141.69 (C-18), 150.68 (C-6), 153.73 (C-2), 166.73 (C-7, 10). ЯМР COSY: H-17→H-14, H-19, 23→H-20, 22, H-5→H-4. Спектр ЯМР НМҚС: H-17→C-17, H-13→C-13, H-14→C-14, H-15→C-15, H-19, 23→C-19, 23, H-20, 21, 22→C-20, 21, 22, H-4→C-4, H-5→C-5, H-2→C-2, H-6→C-6. Спектр ЯМР НМВС: H-17→C-14, C-15; H-13→C-14; H-15→C-17, C-14, C-19, 23, C-18.

***N*-(Сальсолино-2-карботиоил)-никотинамид (5)**. Выход 44,3 %. Т.пл. = 177–179°C. Спектр ЯМР ^1H (DMFSO-d_6), δ , м.д., (J , Гц): 1.41–1.52 (3H, м, H-22, 22, 22), 3.65 (3H, с, H-25, 25, 25), 3.97 (1H, уш. с, H-9), 6.41–6.54 (1H, м, H-18), 6.60–6.73 (1H, м, H-21), 2.33–2.45 (1H, м, H-14ax), 2.75–2.83 (1H, м, H-14eq), 2.76–2.83 (1H, м, H-13ax), 3.56–3.64 (1H, м, H-13eq), 4.22–4.32 (1H, м, H-17), 7.39–7.48 (1H, м, H-5), 8.09–8.20 (1H, м, H-4), 8.60–8.72 (1H, м, H-2), 8.84–9.01 (1H, м, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C (DMFSO-d_6), δ_{C} , м.д.: 19.62 (C-22), 24.85 (C-14), 38.30 (C-13), 50.23 (C-17), 56.34 (C-25), 110.42 (C-21), 115.48 (C-18), 124.33 (C-5), 124.73 (C-3), 127.00 (C-15, 14), 137.50 (C-4), 146.42 (C-19), 147.27 (C-20), 150.68 (C-6), 153.75 (C-2), 166.76 (C-7). ЯМР COSY: H-22→H-17, H-5→H-4. ЯМР НМҚС: H-22→C-22, H-22→C-22, H-14ax→C-14, H-14eq→C-14, H-25→C-25, H-13ax→C-13, H-13eq→C-13, H-17→C-17, H-21→C-21, H-18→C-18, H-5→C-5, H-2→C-2,

H-6→C-6, H-4→C-4. Спектр ЯМР НМРС: H-22→C-17, H-22→C-16; H-25→C-19; H-18→C-14, H-18→C-20; H-21→C-13, C-19; H-4→C-6, C-7; H-2→C-4, C-5; H-6→C-4, H-6→C-2.

Таким образом, впервые взаимодействием никотионил изотиоцианата с алкалоидами цитизин, анабазин, 1-эфедрин и сальсолин впервые синтезированы и охарактеризованы весьма перспективные в биологическом плане новые тиомочевинные производные никотиновой кислоты. Строение синтезированных никотинамидных производных подтверждены методами ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, а также данными двумерных спектров COSY (^1H - ^1H) и НМРС (^1H - ^{13}C). Полученные новые соединения перспективны в плане изучения и поиска новых нейротропных и сосудорасширяющих препаратов.

REFERENCES

- Amelin A.V., Kudryavtseva A.S., Timofeeva A.A. (2018). Chronic insufficiency of cerebral circulation and dizziness. *Nervous diseases*, — 1, — 18–25.
- Avdeeva E.V., Gershanik G.M., Konoplya A.I., Sernov L.N. (2006). The effect of a new derivative of oxynicotinic acid on coronary circulation. *Bull of new med tech*, — 13(1), — 116–118.
- Bagri A.E., Dyadyk A.I., Khomenko M.V. (2016). Lipid-lowering drugs: possibilities and prospects of use. *Nystatin lipid-lowering drugs. Atherosclerosis*. — 12(1), — 61–68. — <https://ateroskleroz.elpub.ru/jour/article/view/10/10>.
- Bogolepova A.N. (2019). Modern approaches to the treatment of chronic cerebral ischemia. *Neurology and rheumatology. Appendix to the journal Consilium Medicum*. — 1, — 7–11. — DOI: 10.26442/2414357X.2019.1.190375.
- Damiano R.F., Guedes B.F., De Rocca C.C. (2021). Cognitive decline following acute viral infections: literature review and projections for post-COVID-19. *Eur. Arch. Psychiatry Clin. Neurosci*, — 1–16. — DOI:10.1007/s00406-021-01286-4.
- Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Satpayeva Zh. B., Svidersky A.K. (2015) Intramolecular heterocyclization of hydrazide N-anabasinil acetic acid derivatives. — *Изв. НАН РК. Сер.хум.* — 1:5–8.
- Gasperi V., Sibilano M., Savini I., Catani M.V. (2019). Niacin in the central nervous system: an update of biological aspects and clinical applications. *Int. J. Mol. Sci.*, — 20(4), — 974.
- Gneushev I.M., Katunina N.P., Novikov V.E., Senzherzhova E.V. (2019). The effect of a new nicotinic acid derivative with antihypoxic activity on the functions of the central nervous system. *Rev of clinic pharm drug ther*, — 17(1), — 45–52. — DOI: 10.17816/RCF17145-52.
- Gusev E.I., Martynov M., Boyko A.N. (2020). New coronavirus infection (COVID-19) and damage to the nervous system: mechanisms of neurological disorders, clinical manifestations, organization of neurological care. *Journal of Neurology and Psychiatry named after S.S. Korsakov*, — 120(6), — 7–16. — DOI: 10.17116/jnevro20201200617.
- Hampshire A., Trender W., Chamberlain S.R. (2021). Cognitive deficits in people who have recovered from COVID-19. *EClinicalMedicine*, — 39. — DOI:10.1016/j.eclinm.2021.101044.
- Ivanova G.E., Bogolepova A.N., Levin O.S. (2021). The main directions of treatment and rehabilitation of neurological manifestations of COVID-19. Resolution of the Council of Experts. *Journal of Neurology and Psychiatry named after S.S. Korsakov*, — 121(6), — 145–151. — DOI:10.17116/jnevro2021121061145.
- Kim G.A. (2020). Cerebrovascular anti-ischemic properties of the antihypertensive drug B-amlodipine nicotinate: abstract of the dissertation. *Candidate of Medical Sciences*: — Belgorod, — 20.
- Kothawade P.B., Thomas A.B., Chitlange S.S. (2021) Novel niacin receptor agonists: a promising strategy for the treatment of dyslipidemia. *Mini Rev. Med. Chem.* — 21(17), — 2495–2510. — DOI:10.2174/1389557521666210125144921.
- Maximova M.Yu. (2012). Nimodipine in acute disorders of cerebral circulation: the current state of the problem. *Nervous diseases*, — 2, — 31–34.

Schandelmaier S., Briel M., Saccilotto R. (2017). Niacin for primary and secondary prevention of cardiovascular events. *Cochrane Database Syst. Rev.*, — 14, — 6. — DOI:10.1002/14651858.CD009744.pub2.

Nurkenov O.A., Kulakov I.V., Fazylov S.D. (2012). Synthetic transformations of the cytosine alkaloid. Glasir, Karaganda. — ISBN: 978-601-7225-80-3

Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Kulakov I.V., Musina L.A. (2010). The alkaloid anabazine and its derivatives. Glasir, Karaganda. — ISBN: 978-601-7225-37-7

Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Turdybekov K.M., Muldakhmetov M.Z. (2014). Ephedrine alkaloids and their derivatives. Glasir, Karaganda. — ISBN: 978-601-7397-66-1

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 458 (2024), 116–136

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.212>

UDC 661.152.3

© **Y.B. Raiymbekov***, **P.A. Abdurazova**, **S.P. Nazarbekova**, **U.B. Nazarbek**, 2024

M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: eplusr@bk.ru

ENHANCING THE CONCENTRATION OF NODULAR PHOSPHORITE BY SELECTIVE LEACHING

Raiymbekov Y.B. — PhD. M. Auezov South Kazakhstan University. Department of Chemistry and Pharmaceutical Engineering. 160012. Shymkent, Kazakhstan

E-mail: eplusr@bk.ru. ORCID: 0000-0002-2119-2406;

Abdurazova P.A. — PhD, Associate Professor. M. Auezov South Kazakhstan University. Department of Chemistry and Pharmaceutical Engineering. 160012. Shymkent, Kazakhstan

E-mail: abdurazova-p@mail.ru. ORCID: 0000-0002-5244-7678;

Nazarbekova S.P. — Doctor of Chemical Sciences, Professor. M. Auezov South Kazakhstan University. Department of Chemistry and Pharmaceutical Engineering. 160012. Shymkent, Kazakhstan

E-mail: nazar.s.p@mail.ru. ORCID: 0000-0003-2126-944X;

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. ORCID: 0000-0001-8890-8926.

Abstract. The focus of this research is the detailed investigation into the selective leaching method specifically designed to concentrate nodular phosphorites, a significant yet challenging phosphate resource to exploit using traditional means. This method employs acetic acid as the principal leaching agent, due to its ability to selectively dissolve phosphorus compounds while leaving behind most of the impurities. This study systematically examines the influence of critical processing parameters - temperature and time, on the consumption rate of acetic acid, the pH value of the resulting solution, and ultimately the P₂O₅ (phosphorus pentoxide) content, which directly indicates the efficiency of phosphorus extraction. Detailed experimental results showed that under the optimal conditions of 30 °C temperature and 30-minute reaction time, the process led to a significant increase in the P₂O₅ content of the treated material, reaching up to 25.52 %. This is an encouraging result, demonstrating the effectiveness of this selective leaching method under these conditions. To gain more insights into the process, X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses were carried out, which revealed interesting changes in both the mineralogical and surface characteristics of the processed nodular phosphorites. These analyses provided essential information on how the selective leaching process affects the physical and chemical properties of the material and how these changes could impact the downstream processing and

utilization of the phosphorites. The findings of this study highlight the potential for the selective leaching method to serve as a viable, efficient, and environmentally-friendly option for the concentration and beneficiation of nodular phosphorites. Looking ahead, this research opens up new opportunities for further study, including the possibility of scaling up this selective leaching method to industrial scales. Additional future work could also delve deeper into developing a more comprehensive understanding of the mineralogy and chemical composition of the resulting enriched nodular phosphorites. Such knowledge could offer more insights into optimizing the leaching process and tailoring the downstream processing steps to maximize the utilization and value of these phosphorite resources.

Keywords: nodular phosphorites, selective leaching, acetic acid, mineral composition, enrichment

Funding: This research was funded by the Ministry of Higher Education and Science of the Republic of Kazakhstan, grant number AP15473115.

© Е.Б. Райымбеков*, П.А. Абдуразова, С.П. Назарбекова,
У.Б. Назарбек, 2024

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

E-mail: eplusr@bk.ru

ІРІКТЕМЕЛІ ШАЙМАЛАУ АРҚЫЛЫ КОНКРЕЦИОНДЫ ФОСФОРИТКОНЦЕНТРАЦИЯСЫН АРТТЫРУ

Райымбеков Е.Б. — PhD, Химия және фармацевтикалық инженерия кафедрасы. М. Әуезов атындағы ОҚУ. 160012. Шымкент, Қазақстан

E-mail: eplusr@bk.ru. ORCID: 0000-0002-2119-2406;

Абдуразова П.А. — PhD, қауымдастырылған профессор. Химия және фармацевтикалық инженерия кафедрасы. М.Әуезов атындағы ОҚУ. 160012. Шымкент, Қазақстан

E-mail: abdurazova-p@mail.ru. ORCID: 0000-0002-5244-7678;

Назарбекова С.П. — химия ғылымдарының докторы, профессор. Химия және фармацевтикалық инженерия кафедрасы. М.Әуезов атындағы ОҚУ. 160012. Шымкент, Қазақстан

E-mail: nazar.s.p@mail.ru. ORCID: 0000-0003-2126-944X;

Назарбек У.Б. — PhD, қауымдастырылған профессор. Химия және фармацевтикалық инженерия кафедрасы. М.Әуезов атындағы ОҚУ. 160012. Шымкент, Қазақстан

E-mail: unazarbek@mail.ru. ORCID: 0000-0001-8890-8926.

Аннотация. Бұл зерттеудің негізгі бағыты дәстүрлі тәсілдермен маңызды, бірақ пайдалану қиын фосфат ресурсы болып табылатын конкреционды фосфориттерді шоғырландыру үшін арнайы әзірленген іріктемелі шаймалау әдісін егжей-тегжейлі зерттеу болып табылады. Бұл әдіс карбонат қосылыстарын селективті еріту қабілетіне байланысты сірке қышқылын негізгі байыту реагенті ретінде пайдаланады. Зерттеуде сыни өңдеу параметрлерінің - температура мен уақыттың, сірке қышқылының жұмсалу деңгейіне, алынған ерітіндінің рН мәніне және сайып келгенде, байыту тиімділігін тікелей көрсететін P_2O_5 (фосфор пентоксиді) мазмұнына әсерін жүйелі түрде зерттейді. Егжей-тегжейлі эксперименттік нәтижелер 30 °C температураның оңтайлы жағдайында және 30 минуттық

реакция уақытында өңделген материалдағы P_2O_5 құрамының 25,52 % - ға дейін айтарлықтай артуына әкелетінін көрсетті. Бұл берілген жағдайларда селективті шаймалау әдісінің тиімділігін көрсететін жігерлендіретін нәтиже. Процесс туралы толық түсінік алу үшін рентгендік дифракция (XRD) және сканерлеуші электронды микроскопия (SEM) талдаулары жүргізілді, олар байытылған конкреционды фосфориттерінің минералогиялық және беттік сипаттамаларында өзгерістерді анықтады. Бұл талдаулар селективті шаймалау процесі материалдың физикалық және химиялық қасиеттеріне қалай әсер ететіні және бұл өзгерістер фосфориттерді кейіннен өңдеуге және кәдеге жаратуға қалай әсер ететіні туралы маңызды ақпарат берді. Бұл зерттеудің нәтижелері белгілі бір фосфориттерді байытудың өміршең, тиімді және қоршаған ортаға зиянсыз нұсқасы ретінде іріктемелі шаймалау әдісінің әлеуетін көрсетеді. Сондай-ақ, мұнда әрі қарай зерттеудің жаңа мүмкіндіктерін, соның ішінде осы іріктемелі шаймалау әдісін өнеркәсіптік масштабқа дейін ұлғайту мүмкіндігі бар екендігін ескерген жөн. Оған қоса, алдағы зерттеулерде байытылған конкреционды фосфориттерінің минералогия мен химиялық құрамы туралы толық түсінік қалыптастыруға тереңірек үңілуі мүмкін. Мұндай білім байыту процесін оңтайландыру және осы фосфорит ресурстарының максималды қолданылуы мен құндылығы үшін өндеудің кейінгі кезеңдерін бейімдеу туралы көбірек ақпарат бере алады.

Түйін сөздер: конкреционды фосфориттер, іріктемелі шаймалау, сірке қышқылы, минералды құрамы, байыту

© **Е.Б. Райымбеков***, **П.А. Абдуразова**, **С.П. Назарбекова**,
У.Б. Назарбек, 2024

Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан.
E-mail: eplusr@bk.ru

ПОВЫШЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОНКРЕЦИОННОГО ФОСФОРИТА МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Райымбеков Е.Б. — PhD, кафедра химии и фармацевтической инженерии, Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова. 160012. Шымкент, Казахстан

E-mail: eplusr@bk.ru. ORCID: 0000-0002-2119-2406;

Абдуразова П.А. — PhD, ассоциированный профессор, кафедра химии и фармацевтической инженерии, Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова. 160012. Шымкент, Казахстан

E-mail: abdurazova-p@mail.ru. ORCID: 0000-0002-5244-7678;

Назарбекова С.П. — доктор химических наук, профессор, кафедра химии и фармацевтической инженерии, Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова. 160012. Шымкент, Казахстан

E-mail: nazar.s.p@mail.ru. ORCID: 0000-0003-2126-944X;

Назарбек У.Б. — PhD, ассоциированный профессор, кафедра химии и фармацевтической инженерии, Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова. 160012. Шымкент, Казахстан

E-mail: unazarbek@mail.ru. ORCID: 0000-0001-8890-8926.

Аннотация. В центре внимания этого исследования находится детальное изучение метода селективного выщелачивания, специально разработанного для концентрирования конкреционных фосфоритов, значительного, но сложного в

использовании фосфатного ресурса традиционными способами. В этом методе в качестве основного выщелачивающего агента используется уксусная кислота, благодаря ее способности избирательно растворять соединения карбонатов. В статье систематически исследуется влияние критических параметров обработки - температуры и времени - на норму расхода уксусной кислоты, значение рН получаемого раствора и, в конечном счете, содержание P_2O_5 (пятиоксида фосфора), что непосредственно указывает на эффективность обогащения. Подробные экспериментальные результаты показали, что при оптимальных условиях температуры $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 30-минутном времени реакции процесс приводил к значительному увеличению содержания P_2O_5 в обработанном материале, достигая 25,52 %. Это обнадеживающий результат, демонстрирующий эффективность данного метода селективного выщелачивания в данных условиях. Чтобы получить более полное представление о процессе, были проведены анализы методом рентгеновской дифракции (XRD) и сканирующей электронной микроскопии (SEM), которые выявили интересные изменения как в минералогических, так и в поверхностных характеристиках обогащенных конкреционных фосфоритов. Эти анализы предоставили важную информацию о том, как процесс селективного выщелачивания влияет на физические и химические свойства материала и как эти изменения могут повлиять на последующую переработку и утилизацию фосфоритов. Результаты этого исследования подчеркивают потенциал метода селективного выщелачивания в качестве жизнеспособного, эффективного и безвредного для окружающей среды варианта обогащения конкреционных фосфоритов. Забегая вперед, отметим, что это исследование открывает новые возможности для дальнейшего изучения, включая возможность масштабирования этого метода селективного выщелачивания до промышленных масштабов. В дальнейшем можно добиться более полного понимания минералогии и химического состава полученных обогащенных конкреционных фосфоритов. Такие знания могли бы дать больше информации об оптимизации процесса выщелачивания и адаптации последующих этапов переработки для максимального использования и понимания ценности этих фосфоритных ресурсов.

Ключевые слова: конкреционные фосфориты, селективное выщелачивание, уксусная кислота, минеральный состав, обогащение

Introduction

Nodular phosphorites are sedimentary rocks that are formed through the accumulation of phosphate-rich particles around a central nucleus. The formation process typically occurs in marine environments with low to moderate energy conditions, such as shallow seas and lagoons. The formation of nodular phosphorites begins with the accumulation of organic matter and phosphate-rich sediments on the seafloor. Over time, these sediments become compacted and cemented, forming a hard substrate. Phosphorus in the sediments is derived from various sources, including marine organisms, volcanic activity, and weathering of land-based rocks (Kyser, 2014). As the sedimentation continues, phosphate particles in the water column adhere to the hard substrate, forming

small nodules or concretions around a central nucleus. The phosphate minerals in nodular phosphorites are typically composed of carbonate-fluorapatite, which is a type of calcium phosphate mineral. Nodular phosphorites can occur in a range of depositional environments, including continental shelves, lagoons, and oceanic plateaus. They are often associated with other sedimentary rocks, such as shale and sandstone, and can be found in various geological formations (Kolodny, 2009).

The distribution of nodular phosphorites is not uniform, and their occurrence is influenced by several factors, including sea level fluctuations, sedimentation rates, and climate. Some of the largest deposits of nodular phosphorites are located in North Africa, the Middle East, Russia and the United States, although they are found in many other parts of the world as well (Burnett, 1990).

Nodular phosphorites are found in various parts of the world, with some of the largest deposits located in North Africa, the Middle East, and the United States. Here are some of the main deposits of nodular phosphorites in the world:

- Western Sahara: This region is home to some of the largest deposits of nodular phosphorites in the world, with estimated reserves of around 50 billion tons. The deposits are located in the Bou Craa mine and are heavily mined for the production of phosphate rock (Van Kauwenbergh, 2010);

- Morocco: Morocco is the largest producer of phosphates in the world and has significant reserves of nodular phosphorites. The deposits are located in the Khouribga and Benguerir regions and are an important source of phosphorus for the global market (El Asri, 2009);

- Tunisia: Tunisia has extensive deposits of nodular phosphorites in the Gafsa basin, which is located in the southern part of the country. The deposits are mined by the Compagnie des Phosphates de Gafsa (CPG) and are an important source of phosphorus for the country's agriculture and industry (Boujlel, 2019);

- Florida, USA: Florida is home to one of the largest deposits of nodular phosphorites in the United States, with reserves estimated at around 1.4 billion tons. The deposits are located in the Bone Valley formation and are mined for the production of fertilizer (Beavers, 2013);

- Peru: Peru has significant deposits of nodular phosphorites in the Bayovar region, which is located in the northern part of the country. The deposits are mined by several companies, including Mosaic, and are an important source of phosphorus for the global market (Ramos, 2016);

- China: China has several deposits of nodular phosphorites, including the Qilianshan and Wengfu deposits. The country is one of the largest producers of phosphorus in the world and relies heavily on its domestic deposits of nodular phosphorites (Jiang, 2018).

As it is known, the most common types of phosphorites in the world are nodular and microgranular phosphorites, which are two different types of sedimentary rocks that contain high concentrations of phosphate minerals. While they share some similarities, they also have several key differences (Ahmed, 2022; Krasilnikova, 1993; Yang, 2019):

- appearance: nodular phosphorites are characterized by their nodular or concretionary appearance, which is caused by the accumulation of phosphate-rich particles around a

central nucleus. Microgranular phosphorites, on the other hand, have a fine-grained or granular texture, with the phosphate minerals distributed evenly throughout the rock;

- mineralogy: nodular phosphorites are typically composed of carbonate-fluorapatite, which is a type of calcium phosphate mineral. Microgranular phosphorites can contain various types of phosphate minerals, including francolite, collophane, and wavellite;

- formation: nodular phosphorites are formed through the accumulation of phosphate-rich particles around a central nucleus in low to moderate energy marine environments. Microgranular phosphorites are often associated with upwelling currents and are formed through the precipitation of phosphate minerals in the water column;

- occurrence: nodular phosphorites are found in a range of depositional environments, including continental shelves, lagoons, and oceanic plateaus. Microgranular phosphorites are often associated with ancient marine basins and can be found in sedimentary rocks such as shale and sandstone;

- use: nodular phosphorites are an important source of phosphorus for various industries, including agriculture and chemical manufacturing. Microgranular phosphorites are less commonly used and are often considered to have lower economic value due to their lower concentrations of phosphate minerals;

The most important difference between the two types of phosphorites is the high degree of isomorphic substitution of a phosphate group for a carbonate one (Yanshin, 1979). The carbon dioxide entering into the molecule loosens it, as it were, makes phosphate more soluble, and therefore the nodular phosphorites are a good raw material for the production of phosphate rock, which has long been used in Russia and other countries as the simplest environmentally friendly phosphorus-containing fertilizer (Lygach, 2019). In addition, another feature of the nodular phosphorites is their difficulty in enriching from the thin germination of phosphate with other minerals and, as a result, the high content of iron and aluminum oxides in the nodules. To date, several methods of enrichment of nodular phosphorites are known: flotation, magnetic separation, mechanical enrichment, the use of heavy suspensions, acid enrichment. However, each of the above-mentioned methods has its drawbacks (Al-Fariss, 2013; Mohammadkhani, 2011; Ptacek, 2016; Abbas, 2020). The most common method of enrichment is flotation. However, each of the above-mentioned methods has its drawbacks. The most common method of enrichment is flotation, but its use is also limited. The main disadvantages of flotation are the high cost of flotation reagents, complex hardware design, contamination of the phosphate part with organic compounds, dependence on the availability of water. In this regard, the search for new or improvement of known enrichment methods is relevant. Scientists from different countries where phosphate ore is mined call the method of selective leaching the most promising.

Selective leaching is a process used to concentrate valuable minerals from ores or rocks that contain multiple minerals or compounds. It involves dissolving the target mineral using a chemical solution, while leaving the other minerals intact. The process is based on the differences in the reactivity and solubility of the minerals in the ore or rock, which allows for the selective extraction of the desired mineral. Selective leaching can be used to extract a wide range of minerals. It is often used in hydrometallurgical

processes, where minerals are extracted from ores using liquid solutions, and can also be used as a pre-treatment step to enhance the recovery of target minerals.

The process of selective leaching involves several steps, including the preparation of the ore or rock, the selection of the appropriate leaching solution, and the implementation of the leaching process. The leaching solution can be an acid, a base, or a complexing agent, depending on the mineral being targeted. Selective leaching has several advantages over conventional mineral processing methods, including reduced energy consumption, lower costs, and higher recovery rates (Du, 2020).

At the same time, organic acids can be used as a leaching solution. Organic acids, such as citric acid, oxalic acid, and humic acid, offer several prospects and benefits for the enrichment of low-grade phosphorites (Zafar, 1996; Zafar, 2007; Ashraf, 2005). These naturally occurring compounds are biodegradable, environmentally friendly, and readily available. Enrichment of low-grade phosphorites with organic acids is a cost-effective method as organic acids are relatively inexpensive compared to traditional chemical reagents used in mineral processing. This makes the process more affordable and accessible. Additionally, organic acids are environmentally sustainable as they are biodegradable and do not produce toxic byproducts that can harm the environment. This makes the process more sustainable and environmentally friendly. Organic acids are able to selectively leach carbonates from low-grade phosphorites, which means that they can be used to target specific minerals and increase the concentration of phosphorus in the ore. They can also enhance the efficiency of the enrichment process by increasing the rate and extent of carbonates dissolution (Bakry, 2015). This results in a higher quality phosphate product that has a lower impurity content and a higher concentration of phosphorus. Enrichment of low-grade phosphorites with organic acids can also lead to higher yields of phosphate, which can result in increased profitability for mining and processing companies. This makes the process more economically viable and attractive for companies operating in the industry.

As a whole, the use of organic acids for the enrichment of low-grade phosphorites offers several benefits, including cost-effectiveness, sustainability, selective leaching, increased efficiency, improved quality, and higher yields.

Nodular phosphorites in Kazakhstan is mainly represented by the Chilisai deposit (Aktobe phosphorite-bearing basin, Western Kazakhstan). Kazakhstan is a significant exporter of phosphorus-containing products to countries in Europe and Asia, which has led to a rise in both domestic and external demand for these products. However, the development and operation of new phosphorus deposits have not been carried out. As a result, the known deposits of phosphorites are being depleted, which necessitates the use of new resources. To address this issue, the concept of geological development of the mining industry of the country highlights the search for new methods of enrichment of nodular phosphorites and further processing into phosphorus products as one of the primary tasks.

Therefore, the purpose of this research is to explore the enrichment of nodular phosphorites by selective leaching using acetic acid. This method is being investigated as a potential alternative to traditional mineral processing methods to increase the

concentration of valuable minerals, such as phosphate minerals, in low-grade ores. The use of selective leaching with acetic acid has shown promise in enhancing the efficiency and selectivity of the mineral processing process while reducing the environmental impact associated with traditional methods.

Overall, the research aims to contribute to the sustainable management of phosphorus resources in Kazakhstan and to promote the development of more environmentally friendly and efficient methods for the enrichment of nodular phosphorites.

Materials and Methods

Sampling and grinding

In order to conduct the research on the enrichment of nodular phosphorites, samples were obtained from the Chilisai deposit in Western Kazakhstan. To prepare the raw materials for further analysis, a laboratory ball mill MSHL-1 was used. The mill operates by filling the drum with raw materials and balls made of durable steel material. As the drum rotates, the impact of the balls crushes the material to a finer consistency. After crushing, the raw materials were sifted using a "Analysette" vibro-sieve.

This process of crushing and sifting the raw materials was necessary to prepare the samples for further testing and analysis. By reducing the size of the nodular phosphorites and separating them into finer particles, the samples were made more amenable to selective leaching and other mineral processing techniques.

Analysis

Several analytical methods were used to study the properties and composition of the nodular phosphorite samples.

To measure the concentration of phosphorus in the sample used a photometric method with Trilon B as the reagent. This method involved a reaction between Trilon B and phosphorus, which formed a complex with a characteristic color. The intensity of the color was proportional to the concentration of phosphorus and was measured using a spectrophotometer at a specific wavelength of 440 nm. This photometric method was chosen because of its sensitivity and reliability, making it suitable for this study.

To obtain high-resolution images of the sample surface used the JSM6490 LV scanning electron microscope (SEM). The SEM was equipped with a backscattered electron detector, an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) system, and a cathodoluminescence detector. The backscattered electron detector provided information on the surface and sub-surface structure of the sample, while the EDS system was used for chemical analysis. The cathodoluminescence detector was used to visualize light emission from the sample in response to electron bombardment.

In addition to the SEM analysis performed X-ray diffraction (XRD) analysis using the D8 Advance equipment from Bruker. This method allowed for the characterization of the crystalline structure of the sample, providing information on crystal structure, crystallinity, and preferred orientation.

The IR-Fourier spectrometry was performed on the IR-Prestige 21, a modern device equipped with a quick-release Michelson interferometer and a spectral range of 7800–350 cm^{-1} . The IRsolution software package was used for processing the received analytical materials. This method provided information on the chemical composition and functional groups present in the samples.

To determine the mineralogical structure of the phosphorites, the NEOPHOT-21 metallographic microscope was used. This microscope, from Germany, is equipped with computer software for processing the received micrographs. The raw materials were first prepared using installations from the STRUERS brand, from Denmark. This method provided information on the mineralogical composition and crystal structure of the samples.

Additionally, the Q-1500 D derivatograph from Hungary was used for differential thermal analysis of the materials. This technique allowed for the study of the heat resistance of the materials and the processes of hydration and dehydration.

To better understand the processes of enrichment of low-grade phosphorites with acetic acid, a thermodynamic analysis was performed using the HSC 9.3 software package. This multifunctional software is based on the principle of maximum entropy and minimization of Gibbs energy. The software's Reaction Equations module was used to calculate the change in the values of enthalpy (ΔH), entropy (ΔS), and Gibbs free energy (ΔG) for the heterogeneous reactions involved in the process.

Description of the experimental process

In the experimental studies, crushed raw materials were utilized. The process was carried out within a temperature range of 20–40 °C, and the enrichment time was set to be between 15–45 minutes. The liquid/solid ratio was set to be 3/1, which was determined by calculating the amount of acetic acid required for the complete decomposition of carbonate compounds in phosphate raw materials and the volume of water required for dilution. The solubility of acetic acid in water (40 g/l) was also taken into account. The dilute acetic acid had a density of $d=1.030$, a pH value of 2.33, and $pK\alpha=6.2 \cdot 10^{-2}$.

To determine the concentration of the dilute acid and the resulting pulp, the pH values were used to calculate the concentration (C , mol/l) using the expression $[H^+]=10^{-pH}$. These values were then utilized to calculate the level of consumption of acetic acid for the enrichment process (α):

$$\alpha = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \cdot 100, \quad (1)$$

where: C_1 – concentration of dilute acetic acid, mol/l; C_2 – pulp concentration, mol/l. Based on this value, the reaction rate is calculated using the following formula (2):

$$v = \frac{\Delta n}{V \Delta \tau}, \quad (2)$$

where: Δn – change in the number of moles of starting substances, mol; V – volume of the mixture, l; $\Delta \tau$ – time, min.

The efficiency of the process under study was determined by P_2O_5 ,%. The degree of increase in P_2O_5 , %, is calculated by the following expression:

$$P_2O_{5 DI} = \left[\frac{B \cdot b}{P \cdot p} \right] \cdot 100, \quad (3)$$

where: B – weight of enriched raw materials, g; b – P_2O_5 in enriched raw materials, %; P – weight of the initial raw material, g; p – P_2O_5 in initial raw material, %.

Processing of experimental data

To evaluate the significance of the results conducted statistical analysis using Microsoft Excel. Normal distribution tests were conducted to ensure that the data met the assumptions of parametric statistical analysis. A p-value of less than 0.05 was considered statistically significant, indicating a 95 % confidence level that the results were not due to chance.

Results and Discussion

Material composition of nodular phosphorites

Studying the material composition of nodular phosphorites is essential to selective leaching as it provides insights into the properties and reactivity of the mineral components. The mineralogical composition of nodular phosphorites can vary significantly depending on the deposit, and the concentration of the desired phosphate minerals can be low. Understanding the mineralogy and chemical composition of the raw materials is critical to developing effective and efficient selective leaching processes.

The chemical composition of nodular phosphorites is shown in Table 1.

Table 1. Chemical composition of nodular phosphorites

Compounds	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2
Composition, %	18.12±0.91	31.19±1.13	1.72±0.24	0.13±0.09	2.04±0.31	0.97±0.37	23.10±1.24

The chemical composition of nodular phosphorites typically includes a relatively high concentration of phosphorus pentoxide (P_2O_5) at 18.12±0.91 %. The determined amount of phosphorus anhydride indicates that this particular raw material can be categorized as low-grade phosphorites. Other important components include calcium oxide (CaO) at 31.19±1.13 %, and silica (SiO_2) at 23.10±1.24 %. Additionally, small amounts of magnesium oxide (MgO), potassium oxide (K_2O), aluminum oxide (Al_2O_3), and iron oxide (Fe_2O_3) are also present in nodular phosphorites, with values ranging from 0.13±0.09 % for K_2O to 2.04±0.31 % for Al_2O_3 and 0.97±0.37 % for Fe_2O_3 . The exact chemical composition of nodular phosphorites can vary depending on the specific deposit and geological conditions. To compare the chemical composition, the method of energy dispersive analysis was used, the results of which are shown in Table 2 and Figure 1.

Table 2. Element-weight composition of nodular phosphorites

Element	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3		Spectrum 4		Average, %	
	Weight comp., %	In terms of oxides, %	Weight comp., %	In terms of oxides, %	Weight comp., %	In terms of oxides, %	Weight comp., %	In terms of oxides, %	Weight comp., %	In terms of oxides, %
C	2.93	-	-	-	-	-	1.76	-	2.34	-
O	43.26	-	54.86	-	54.53	-	52.94	-	51.39	-
F	2.32	-	0.66	-	1.71	-	-	-	1.56	-
Mg	3.37	5.58	1.19	1.97	1.37	2.27	0.42	0.69	1.58	2.61

Al	1.60	3.02	0.87	1.64	0.11	0.20	1.38	2.60	0.99	1.87
Si	10.17	21.75	14.21	30.39	11.08	23.70	12.43	26.58	11.97	25.60
P	8.08	18.51	6.31	14.45	7.43	17.02	8.17	18.71	7.49	17.17
K	0.13	0.15	-	-	0.27	0.32	0.10	0.12	0.16	0.19
Ca	27.72	38.78	21.09	29.50	23.16	32.40	22.63	31.65	23.65	33.08
Fe	0.42	0.60	0.81	1.15	0.34	0.48	0.17	0.24	0.43	0.61

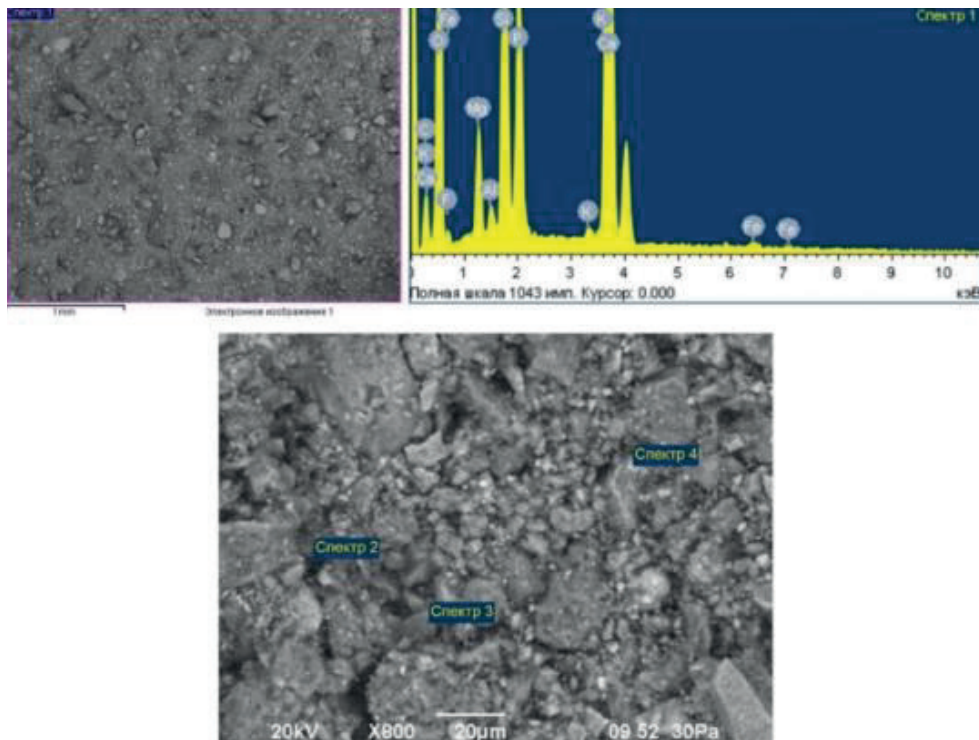


Figure 1. Micrograph of the surface of samples of nodular phosphorite and its elemental-weight composition

The surface of the nodular phosphorite sample was analyzed using a scanning electron microscope (SEM) at a low voltage to minimize damage to the delicate surface. The resulting image showed a highly textured surface with numerous spherical nodules ranging in size from a few micrometers to several millimeters in diameter. The nodules appeared to be composed of small crystalline structures, with irregular shapes and sizes. The surface also exhibited several areas of mineral deposition and accumulation, suggesting a complex geological history. Overall, the SEM analysis provided valuable insights into the surface morphology and mineralogical composition of the nodular phosphorite sample. In addition, after analyzing the results of chemical and elemental-weight analyzes, one can see that the given composition of nodular phosphorites is the same.

To accurately study the composition of the research object, the method of X-ray diffraction analysis was used, the results of which are shown in Figure 2.

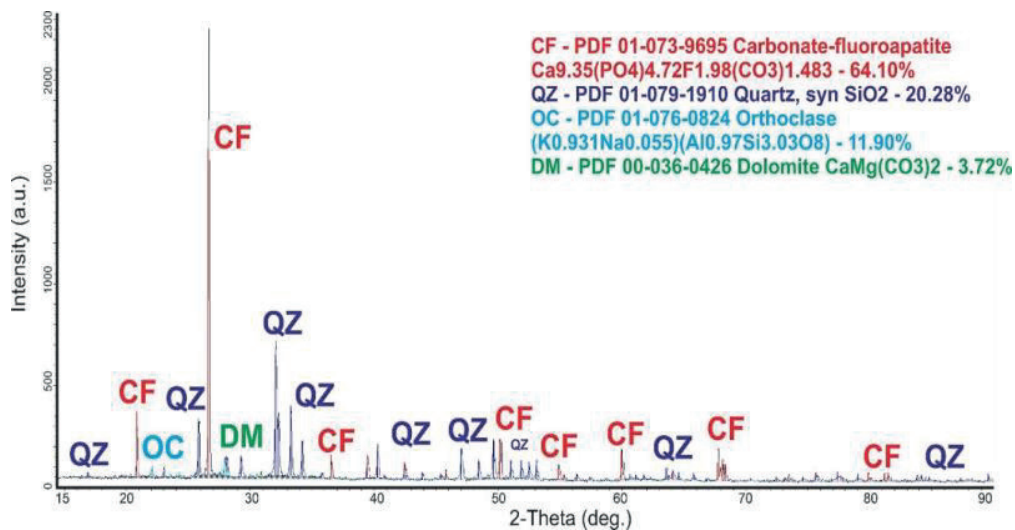


Figure 2. X-ray diffraction peaks of nodular phosphorites

The XRD analysis of the nodular phosphorite sample revealed the presence of several mineral phases. The dominant phase was carbonate-fluoroapatite (NR), which accounted for 64.10% of the sample. This mineral is a major source of phosphate in the sample and is commonly found in nodular phosphorites. As mentioned above, the phosphate part in nodular phosphorites is represented by the mineral kurskite (Yudovich, 2018). This is a variety of fluorapatite, in which there was a partial isomorphous replacement of the phosphate group by the carbonate group. In terms of mineralogical composition, the ore of this deposit is close to the phosphates of the Egorievskoe and Vyatskoe deposits in Russia (Kurbaniyazov, 2016).

The analysis also detected the presence of quartz, which accounted for 20.28 % of the sample. Quartz is a common mineral in sedimentary rocks. Quartz is mainly presented in the form of glauconite. After all, it is known that nodular phosphorites are sandy phosphorites with a high content of glauconite in the composition (Yanshin, 1979). Also, the mineralogy of these phosphorites is represented by orthoclase, which is a rock-forming mineral from the silicate class. Orthoclase was also present in the sample, accounting for 11.90 % of the total. Orthoclase is a potassium-rich feldspar mineral that is commonly found in igneous and metamorphic rocks.

Finally, dolomite was identified in the sample, accounting for 3.72 % of the total. Dolomite is a calcium-magnesium carbonate mineral that is commonly found in sedimentary rocks.

In the case of nodular phosphorites, DTA was used to determine the thermal behavior of the carbonate and phosphate minerals present in the sample (Figure 3).

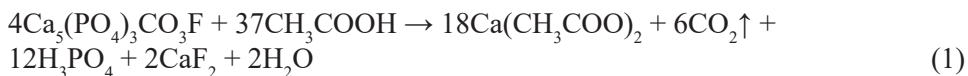


Figure 3. Derivatogram of nodular phosphorites

The DTA analysis of the nodular phosphorites sample revealed several important findings. The results showed that the destruction of structural water in the sample was characterized by endothermic effects occurring at temperatures between 70–180 °C. The transformation of quartz occurred at temperatures of 200 °C and above. Decomposition of carbonate-containing compounds began at temperatures above 700 °C (Manly, 1950). The sample lost 6.67 % of its mass in 82 minutes. These findings suggest that the nodular phosphorites sample is composed of complex compounds that undergo significant changes at different temperatures. The information obtained from the DTA analysis is useful in understanding the thermal behavior and stability of the sample, which can be valuable in determining the most effective processing methods.

Mechanism of the selective leaching method of nodular phosphorites

As described above, the phosphate part in nodular phosphorites is presented in the form of fluorocarbonate apatite with the formula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{CO}_3\text{F}$. The reaction of these phosphorites with acetic acid can be written as follows:



The given chemical reaction involves the reaction between four molecules of fluoroapatite carbonate ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{CO}_3\text{F}$) and 37 molecules of acetic acid (CH_3COOH) in the presence of water. The products formed in the reaction are 18 molecules of calcium acetate ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 6 molecules of carbon dioxide (CO_2), 12 molecules of phosphoric acid (H_3PO_4), 2 molecules of calcium fluoride (CaF_2) and 2 molecules of water (H_2O).

The reaction proceeds as follows (Figure 4):

First, the acetic acid (CH_3COOH) reacts with the fluoroapatite carbonate ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{CO}_3\text{F}$) to produce calcium acetate ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) and carbon dioxide gas (CO_2). This reaction is exothermic in nature and releases energy in the form of heat. Next, the phosphoric acid (H_3PO_4) and calcium fluoride (CaF_2) are produced through the decomposition of fluoroapatite carbonate ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{CO}_3\text{F}$) in the presence of acetic acid (CH_3COOH).

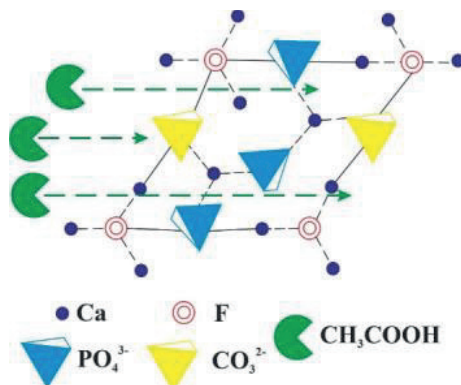
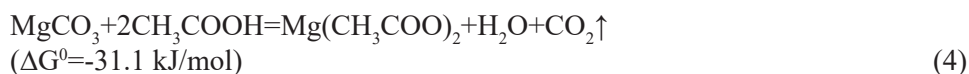
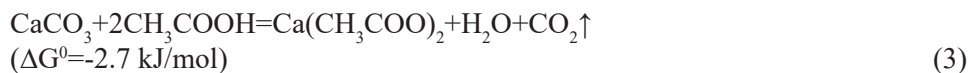


Figure 4. Illustrative reaction (1) mechanism

However, according to the reaction, the phosphate part is carried away into the solution in the form of phosphoric acid. This phenomenon is undesirable for the process under study, since according to studies (Gharabaghi, 2009), the phosphate part should not be affected by organic acid. For example, in the well-known reaction between fluorapatite and acetic acid, from a thermodynamic point of view, the reaction does not occur (Xie, 2019):



As can be seen from the above reaction, the Gibbs free energy takes on a positive value, which indicates the impossibility of the reaction. According to the method under study, the carbonate part of phosphorite, represented in our case by dolomite, undergoes selective leaching. Calcium and magnesium carbonates react with acetic acid in the following reactions:



From these reactions and calculated values, ΔG indicates that the reaction is thermodynamically favorable or spontaneous.

The silicate part of nodular phosphorites is presented in the form of quartz and orthoclase. Acetic acid is a weak acid and does not have the ability to react with or decompose quartz, which is a chemically inert mineral. Quartz is made up of silicon and oxygen atoms arranged in a crystalline structure, and its bonds are too strong to be broken by weak acids like acetic acid. Therefore, in the presence of acetic acid, quartz remains stable and does not undergo any significant chemical reactions. However, it is reported that acetic acid is able to partially decompose minerals in the form of nepheline (Dorfman, 1959). Nepheline, like orthoclase in our case, is a rock-forming mineral from the feldspar class. Their difference is only in the lower content of silicon. Although there is no information on the dissolution of orthoclase with acetic acid.

Presentation of the results of the selective leaching experiments

Numerous reports have demonstrated the use of various organic acids in leaching phosphate rock (Lazo, 2017). Acetic acid, in particular, has been proven to enhance the dissolution of calcium carbonate (Sengul, 2006). Other organic acids have also been found to have the ability to dissolve carbonate materials in low-grade phosphate rock (Haweel, 2013; Arroug, 2021). As previously stated, it has been observed that acetic acid has the ability to dissolve some minerals, including nepheline, to a certain extent. These research studies suggest that the type of organic acid used is closely linked to the enrichment rate of P_2O_5 . There is currently no information available on how organic acids affect the enrichment of nodular phosphorites. Figure 5-6 presents the outcomes of experiments conducted to investigate this topic.

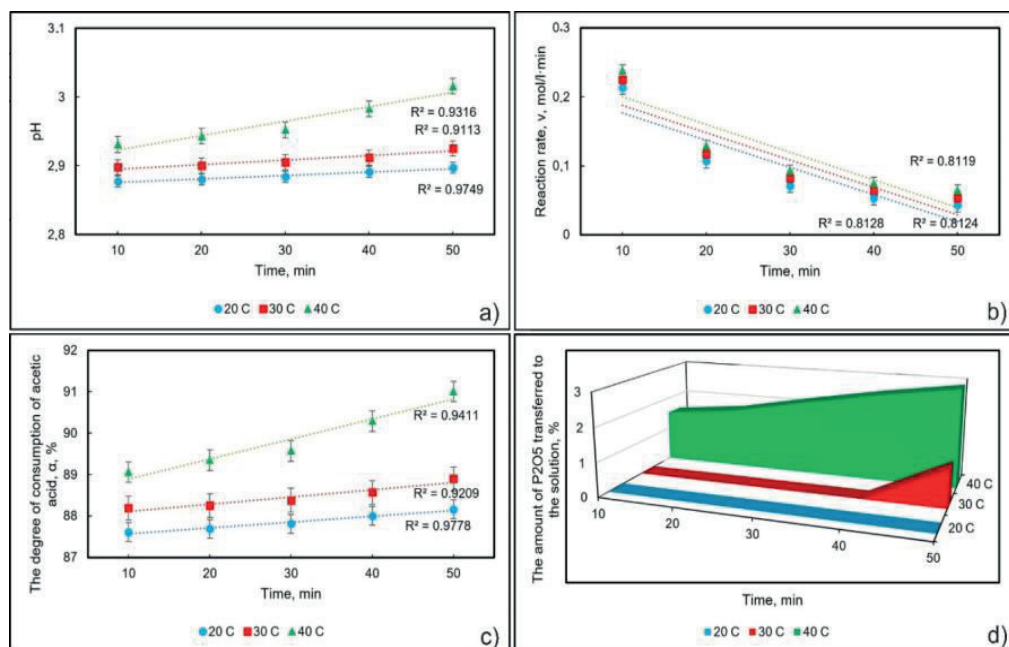


Figure 5. Acetic acid enrichment of nodular phosphorites: a - change in pH over time; b - change in reaction rate over time; c - change in the degree of consumption of acetic acid over time; d - the amount of phosphoric anhydride passed into solution.

The experimental results indicate an increase in pH over time. Equilibrium in the system is observed at 20 and 30 °C, but at 40 °C, a considerable alteration in pH is observed. The reaction rate at all temperatures decreases with increasing time because the concentration of reactants decreases as the reaction progresses, which leads to a decrease in the number of collisions between reactant molecules and a consequent decrease in the rate of reaction. Additionally, the formation of reaction products can also inhibit the reaction by slowing down the rates of intermediate steps or by decreasing the availability of reactants.

The observation that the degree of consumption of acetic acid reaches a maximum value of up to 91 % at 40 °C confirms this statement. However, it also suggests that the reaction between acetic acid and the carbonate part of the phosphorite is not complete, as some acetic acid remains unused.

Selective enrichment refers to the process of separating and extracting the desired component from a mixture while leaving unwanted components behind. In the case of nodular phosphorites, the desired component is the phosphorus-containing mineral, while the unwanted component is the carbonate mineral. If the phosphate part is carried away into the solution at a temperature as low as 30 °C, it means that the selective enrichment is not occurring effectively, and there is a risk of losing the desired component. Additionally, carrying away the phosphate part can lead to an incomplete reaction and lower the overall efficiency of the enrichment process. Therefore, it is highly undesirable for the phosphate part to be carried away into the solution during selective enrichment. The experimental results indicate that a rise in temperature results in the removal of the phosphate component. Some studies (Xie, 2019) suggest that elevating the reaction temperature may enhance the concentration of P_2O_5 . However, the dissolution of carbonates does not increase at temperatures beyond 40 °C. This suggests that higher temperatures may cause the evaporation of water and acetic acid. Additionally, the higher temperature may also cause other undesired reactions to occur, such as the breakdown of organic acids or the formation of byproducts, which could interfere with the selective enrichment process.

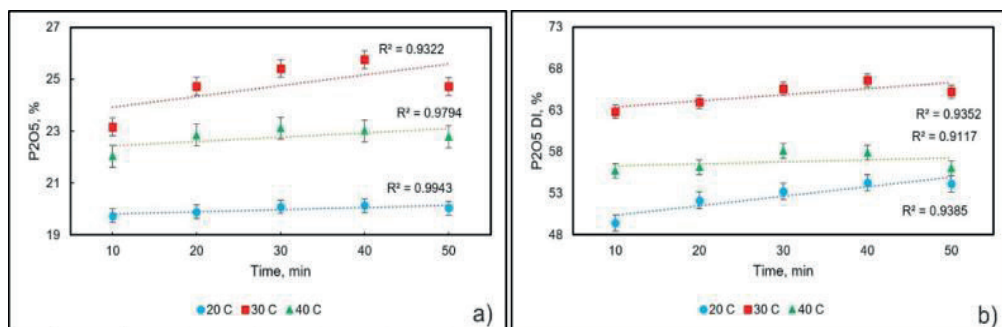


Figure 6. Change in the amount of P_2O_5 (a) and the degree of its increase (b) over time

The enrichment of the main component P_2O_5 occurs actively at temperatures of 20–30 °C, as revealed by the experiment. However, the increase in phosphoric anhydride is

only slight upon raising the temperature to 40 °C, and up to 3 % of it is transferred into the solution. This phenomenon is attributed to the selective reaction of acetic acid with open carbonate minerals in the sample particles during the first 30 minutes at 20–30 °C. Upon completion of this reaction, the first exposed carbonate minerals fully react with the acid. Analysis of nodular phosphorite by XRD indicated that the sample contained about 3.72 % dolomite. Gradually increasing the temperature and reaction time leads to an acid attack of the crystal lattice of the phosphate part, and a significant increase in the degree of pH at these values confirms the rapid reaction between acetic acid and carbonate-fluorapatite.

Despite conducting the experiments at 20–30 °C, the utilization of acetic acid only reaches 88–89 %, indicating that 10 % of the acid remains unreacted in the reaction mixture. This could be because the reaction products in the form of acetate salts hinder further reaction. The accumulation of reaction products in the form of acetate salts can create a diffusion barrier around the unreacted phosphate rock particles, preventing further reaction. As a result, the unreacted acid is not able to effectively reach the remaining carbonate minerals in the phosphate rock, leading to a decrease in the degree of consumption of acetic acid. Additionally, the accumulation of reaction products can also shift the equilibrium of the reaction towards the formation of these products, further inhibiting the reaction between acetic acid and the remaining carbonate minerals.

The optimal condition of temperature and time at 30 °C and 30 minutes, respectively, allowed for the highest degree of consumption of acetic acid while minimizing the loss of phosphate material into the solution. As a result, the increase in the content of P_2O_5 was maximized, reaching up to 25.58 %. This indicates that at these conditions, the selective dissolution of the carbonate minerals was more efficient, leading to a higher concentration of the valuable phosphate component in the solid product.

Chemical and mineralogical composition of enriched nodular phosphorites

Table 3 and Figure 7 display the chemical and mineralogical composition of the enriched nodular phosphorites that were analyzed in this study.

Table 3. Chemical composition of enriched nodular phosphorites

Compounds	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2
Composition, %	25.58±0.47	26.94±0.84	-	0.04±0.02	1.12±0.14	1.39±0.29	28.24±1.05

The chemical composition of enriched nodular phosphorites is characterized by an increase in the percentage of P_2O_5 and a decrease in CaO compared to the initial raw material. The percentage of P_2O_5 increased from 18.12±0.91 % in the initial raw material to 25.58±0.47 % in the enriched nodular phosphorites. The percentage of CaO decreased from 31.19±1.13 % in the initial raw material to 26.94±0.84 % in the enriched nodular phosphorites. The MgO content was reduced to 0%, while the K_2O content remained minimal at 0.04±0.02 %. The percentage of Al_2O_3 increased slightly from 2.04±0.31 % in the initial raw material to 1.12±0.14 % in the enriched nodular phosphorites. The reduction in the quantity of potassium and aluminum-containing compounds indicates that acetic acid has the capability to selectively dissolve minerals other than carbonates.

The percentage of Fe_2O_3 increased from 0.97 ± 0.37 % in the initial raw material to 1.39 ± 0.29 % in the enriched nodular phosphorites. The SiO_2 content increased slightly from 23.10 ± 1.24 % in the initial raw material to 28.24 ± 1.05 % in the enriched nodular phosphorites. Overall, the enrichment process resulted in a higher concentration of P_2O_5 and a lower concentration of CaO , which is desirable for the production of phosphorus-containing products.

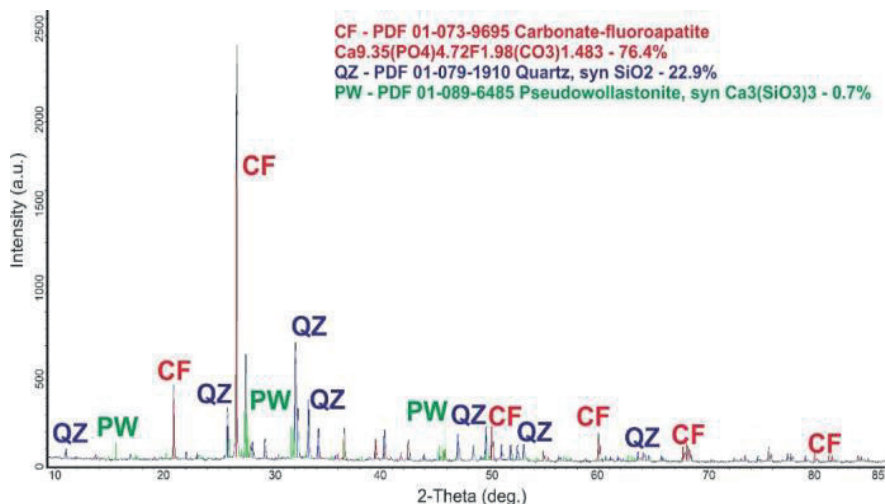


Figure 7. X-ray diffraction peaks of enriched nodular phosphorites

The XRD analysis of enriched nodular phosphorites showed a significant change in the mineral composition compared to the initial raw material. The main mineral phase is carbonate-fluoroapatite, which is present in a higher percentage of 76.4 %. Quartz is the second most abundant mineral phase, with a lower percentage of 22.9 %. Pseudowollastonite is present in a very small percentage of only 0.7 %. These results indicate that the selective leaching process effectively removed some of the non-phosphate mineral phases and enriched the phosphate content in the sample.

Phosphoric anhydride, also known as P_2O_5 , is the main component needed for the production of phosphoric acid, which is a crucial ingredient in the production of mineral fertilizers. The higher the amount of P_2O_5 in the phosphate raw material, the higher the yield of phosphoric acid and, consequently, mineral fertilizers. Therefore, to ensure high-quality and cost-effective production of mineral fertilizers, the minimum amount of P_2O_5 in phosphate raw materials is set at 25 % (Samreen, 2019). This requirement has been adopted in world practice to maintain consistency and efficiency in the production of mineral fertilizers. When choosing a supply of phosphate rock for the production of wet-process acid, various factors are taken into consideration. One of these factors is the $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ weight ratio, which determines the amount of sulfuric acid needed to acidulate the phosphate rock in the manufacture of wet-process acid. The $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ weight ratio is a widely used measure of the quality of phosphate rock, with a ratio of 1.32 for pure apatite, while commercially available rock may have a $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio

of up to 1.6 (Gilmour, 2013; Ryszko, 2023). In our case, this ratio is 1.05, which may require the least amount of sulfuric acid to process. Additional research is required to validate this assertion.

Conclusions

The study aimed to evaluate the effectiveness of selective leaching using acetic acid to increase the content of P_2O_5 in nodular phosphorites. The results showed that the increase in P_2O_5 content was highest at 30°C and 30 minutes of reaction time, with a maximum increase of up to 25.52 %. Chemical and XRD analysis revealed that the main component in the enriched sample was carbonate-fluoroapatite, with a decrease in the amount of potassium and aluminum-containing compounds. The use of selective leaching has economic and environmental benefits, as it reduces the need for expensive and environmentally damaging mining and processing methods. Overall, the findings of this study suggest that selective leaching using acetic acid can be an effective and sustainable method for increasing the P_2O_5 content of nodular phosphorites.

Based on the results and limitations of this study, there are several potential directions for future research on nodular phosphorite concentration through selective leaching.

Firstly, more research could be conducted on the chemical and mineralogical changes that occur during the selective leaching process, with a focus on understanding the mechanisms behind the selectivity of the process and how it can be improved.

Secondly, there is a need for further investigation into the economic and environmental aspects of the selective leaching method, including the feasibility of scaling up the process for industrial applications and the potential environmental impacts of the process. This could provide valuable insights for the development of sustainable and cost-effective methods for the production of phosphorus-containing products.

REFERENCES

- Abbes N., Bilal E., Hermann L. (2020). Thermal Beneficiation of Sra Ouertane (Tunisia) Low-Grade Phosphate Rock. *Minerals*. — 10(11), — 937-1-937-13. — DOI:10.3390/min10110937 (in Eng.)
- Ahmed A.H., Aseri A.A., Ali K.A. (2022). Geological and geochemical evaluation of phosphorite deposits in northwestern Saudi Arabia as a possible source of trace and rare-earth elements. *Ore Geology Reviews*. — 144, — 104854. — DOI:10.1016/j.oregeorev.2022.104854 (in Eng.)
- Al-Fariss T., Abd El-Aleem F., El-Midany A. (2013). Statistical Interactions in Phosphate Rock Calcination. *Materials Testing*. — 55(3), — 221–227. — DOI:10.3139/120.110424 (in Eng.)
- Arroug L., Elaatmani M., Zegzouti A. (2021). Low-Grade Phosphate Tailings Beneficiation via Organic Acid Leaching: Process Optimization and Kinetic Studies. *Minerals*. — 11(5), — 492-1-492-18. — DOI:10.3390/min11050492 (in Eng.)
- Ashraf M., Zafar Z.I., Ansari T.M. (2005). Selective leaching kinetics and upgrading of low-grade calcareous phosphate rock in succinic acid. *Hydrometallurgy*. — 80(4), — 286–292. — DOI:10.1016/j.hydromet.2005.09.001 (in Eng.)
- Bakry A.R., Abdelfattah N.A., Farag A.B. (2015). Upgrading of Abu-Tartur calcareous phosphate via selective leaching by organic acids. *Int. J. Eng. Res.* — 6(10), — 57–64. (in Eng.)
- Beavers C. (2013). An Overview of Phosphate Mining and Reclamation in Florida. https://soils.ifas.ufl.edu/media/soilsifasufledu/sws-main-site/pdf/technical-papers/Beavers_Casey_No_Embargo.pdf (in Eng.)
- Boujljel H., Daldoul G., Tlil H., Souissi R., Chebbi N., Fattah N., Souissi F. (2019) The Beneficiation Processes of Low-Grade Sedimentary Phosphates of Tozeur-Nefta Deposit (Gafsa-Metlaoui Basin: South of Tunisia). *Minerals*. — 9(1), — 2. — DOI:10.3390/min9010002 (in Eng.)
- Burnett W.C., Riggs S.R. (1990). *Phosphate Deposits of the World, Vol. 3: Neogene to Modern Phosphorites*, Cambridge: Cambridge University Press. — 464 p. (in Eng.)

Dorfman M.D., Bussen I.V., Dudkin O.B. (1959). Nekotorye dannye po izbiratel'nomu rastvoreniju mineralov [in Russian: Some data on the selective dissolution of minerals]. Proceedings of the Mineralogical Museum of the Academy of Sciences of the USSR. — 9, — Pp. 167–171. (in Russ.)

Du Cm., Gao X., Ueda S. (2020). A Kinetic Study on Selective Leaching of Phosphorus from Dephosphorization Slag. *J. Sustain. Metall.* — 6, — 724–738. — DOI:10.1007/s40831-020-00309-z (in Eng.)

El Asri S., Laghzizil A., Alaoui A. M'Hamdi R., El Abbassi K., Hakam A. (2009). Structure and thermal behaviors of Moroccan phosphate rock (Bengurir). *J. Therm. Anal. Calorim.* — 95, — 15–19. — DOI:10.1007/s10973-008-9114-z (in Eng.)

Gharabaghi M., Noaparast M., Irannajad M. (2009). Selective leaching kinetics of low-grade calcareous phosphate ore in acetic acid. *Hydrometallurgy.* — 95, — 341–345. — DOI:10.1016/j.hydromet.2008.04.011 (in Eng.)

Gilmour R. (2013). *Phosphoric Acid. Purification, Uses, Technology, and Economics*, 1st ed.; CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, — USA. (in Eng.)

Haweel C.Kh., Abdul-Majeed B.A., Eisa M.Y. (2013). Beneficiation of Iraqi Akash at Phosphate Ore Using Organic Acids for the Production of Wet Process Phosphoric Acid. *Al-Khwarizmi Engineering Journal.* — 9(4), — 24–38. (in Eng.)

Jiang Y., Lin L., Chen L., Ni H., Ge W., Cheng H., Zhai G., Wang G., Ban Y., Li Y., Lei M., Tan C., Su J., Zhou Q., Zhang T., Li Y., Liu H., Peng K., Wang H. (2018). An overview of the resources and environment conditions and major geological problems in the Yangtze River economic zone, China. *China Geology.* — 3(1), — 435–449. — DOI:10.31035/cg2018040 (in Eng.)

Kolodny Y. (2009). Phosphorite, in: Gornitz, V. (Eds.) *Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments*. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer, Dordrecht. — Pp. 775–780. — DOI: 10.1007/978-1-4020-4411-3_185 (in Eng.)

Krasilnikova E.G. (1993). Lithological Types and Origin of Ancient Phosphorites. *Resource Geology.* — 43(6), — 459–462. (in Eng.)

Kurbaniyazov S.K., Abseit A.S., Abdrasilov A.A. (2016). Rational use of nodular phosphorites in Southern Kazakhstan. *Student Scientific Forum.* — <https://scienceforum.ru/2016/article/2016027370> (in Russ.)

Kyser K. (2014). 13.19 — Uranium Ore Deposits, in: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Science, Netherlands. — Pp. 489–513. — DOI:10.1016/B978-0-08-095975-7.01122-0 (in Eng.)

Lazo D.E., Dyer L.G., Alorro R.D. (2017). Silicate, phosphate and carbonate mineral dissolution behaviour in the presence of organic acids: A review. *Minerals Engineering.* — 100, — 115–123. — DOI:10.1016/j.mineng.2016.10.013 (in Eng.)

Lygach A.V. (2019). Development of technology for complex enrichment of nodular phosphorites using multifunctional reagents. Thesis for the degree of candidate of technical sciences. The National University of Science and Technology MISIS, — Moscow. — <https://misis.ru/science/dissertations/2019/3468/> (in Russ.)

Manly R.L. (1950). The differential thermal analysis of certain phosphates. *American Mineralogist.* — 35(1–2), — 108–115. (in Eng.)

Mohammadkhani M., Noaparast M., Shafaei S.Z., Amini A., Amini E., Abdollahi H. (2011). Double reverse flotation of a very low grade sedimentary phosphate rock, rich in carbonate and silicate. *International Journal of Mineral Processing.* — 3–4(100), — 157–165. — DOI:10.1016/j.minpro.2011.06.001 (in Eng.)

Ptacek P. (2016). *Apatites and their Synthetic Analogues: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. IntechOpen, London. (in Eng.)

Ramos S.J., Dinali G.S., de Carvalho T.S., Chaves L.C., Siqueira J.O., Guilherme L.R.G. (2016). Rare earth elements in raw materials and products of the phosphate fertilizer industry in South America: Content, signature, and crystalline phases. *Journal of Geochemical Exploration.* — 168, — 177–186. — DOI:10.1016/j.gexplo.2016.06.009 (in Eng.)

Ryszko U., Rusek P., Kołodyńska D. (2023). Quality of Phosphate Rocks from Various Deposits Used in Wet Phosphoric Acid and P-Fertilizer Production. *Materials.* — 16(2), — 793. — DOI:10.3390/ma16020793 (in Eng.)

Samreen S., Kausar S. (2019). Phosphorus Fertilizer: The Original and Commercial Sources. Phosphorus — Recovery and Recycling. IntechOpen, — London. (in Eng.)

Sengul H., Ozer A.K., Gulaboglu M.S. (2006). Beneficiation of Mardin-Mazidagi (Turkey) calcareous phosphate rock using dilute acetic acid solution. Chemical Engineering Journal. — 122(3), — 135–140. — DOI:10.1016/j.cej.2006.06.005 (in Eng.)

Van Kauwenbergh S.J. World Phosphate Rock Reserves and Resources; International Fertilizer Development Center (IFDC) Technical Bulletin: Muscle Shoals, AL, — USA. 2010. — Pp. 1–60. (in Eng.)

Xie F., Zhang J., Chen J., Wang J., Wu L. (2019). Research on Enrichment of P₂O₅ from Low-Grade Carbonaceous Phosphate Ore via Organic Acid Solution. Journal of Analytical Methods in Chemistry. — 2019, — 9859580. — DOI:10.1155/2019/9859580 (in Eng.)

Yang H., Xiao J., Xia Y., Xie Z., Tan Q., Xu J., Guo H., He S., Wu S. (2019). Origin of the Ediacaran Weng'an and Kaiyang phosphorite deposits in the Nanhua basin, SW China. Journal of Asian Earth Sciences. — 182, — 103931. — DOI:10.1016/j.jseaes.2019.103931 (in Eng.)

Yanshin A.L., Zanin Y.N., Sokolov A.S. (1979). Veshhestvennyj sostav fosforitov [in Russian: The material composition of phosphorites]. Academy of Sciences of the USSR, — Moscow. — <https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-veshchestvennyj-sostav-fosforitov.pdf> (in Russ.)

Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Rybina N.B. (2018). Zhelvak (concretionary) phosphorites and glauconite: cause of paragenesis. Vestnik - Institute of Geology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. — 11(287), — 43–47. (in Eng.)

Zafar I.Z., Anwar M.M., Pritchard D.W. (1996). A new route for the beneficiation of low grade calcareous phosphate rocks. Fertilizer Research. — 2(14), — 133–142. — DOI:10.1007/BF00750803 (in Eng.)

Zafar I.Z., Ashraf M. (2007). Selective leaching kinetics of calcareous phosphate rock in lactic acid. Chemical Engineering Journal. — 131(1), — 41–48. — DOI:10.1016/J.CEJ.2006.12.002 (in Eng.)

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 458 (2024), 137–152

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.213>

UDC: 546.74:635.621

© A.A. Sadenova¹, A.P. Silva², J.L. Díaz de Tuesta², H.T. Gomes²,
M.S. Kalmakhanova^{1*}, 2024

¹M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Department of Chemistry and Chemical
Technology, Taraz, Kazakhstan;

²Centro de Investigação de Montanha (CIMO), Instituto Politécnico de Bragança,
5300–253 Bragança, Portugal.

E-mail: marjanseitovna@mail.ru

REMOVAL OF NICKEL IONS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER USING ADSORBENTS OBTAINED FROM THE SHELLS OF PUMPKIN SEEDS

Sadenova Aknur Abdulhamidovna — 3rd year PhD student, Department "Chemistry and Chemical
Technology", Taraz Regional University named after M.Kh. Dulaty, Tole bi 60, Taraz, Kazakhstan
E-mail: nuri_2011_1983@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1841-9929>;

Ana Paula Silva — PhD student, Instituto Politécnico de Bragança (IPB), Bragança, Portugal
E-mail: anapaula.silva@ipb.pt, <https://orcid.org/0000-0001-8979-8407>;

Helder Teixeira Gomes — Coordinator at the Department of Chemical and Biological Technology,
Instituto Politécnico de Bragança (IPB), Bragança, Portugal
E-mail: htgomes@ipb.pt, <https://orcid.org/0000-0001-6898-2408>;

Jose Luis DíazdeTuestaTrivino — PhD, post-doctoral researcher at Instituto Politécnico de Bragança
(IPB), Bragança
E-mail: Portugal. jl.diazdetuesta@ipb.pt, <https://orcid.org/0000-0003-2408-087X>;

Kalmakhanova Marzhan Seitovna — PhD, head of the Department "Chemistry", Taraz Regional
University named after M.Kh. Dulaty, Tole bi 60, Taraz, Kazakhstan
E-mail: marjanseitovna@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8635-463X>.

Abstract. The presence of heavy metals in the environment, as a result of human activities, has resulted in water sources contaminated with these elements. This problem has attracted the attention of researchers to find solutions to treat contaminated water and wastewater, such as adsorption. Pumpkin is one of the most common foods in the world. Pumpkin is consumed without seeds which are discarded as unwanted product. In this work, pumpkin seed shells were used as a carbon precursor to produce pyrogal and then used as an adsorbent to treat wastewater containing nickel (Ni) ions. The first sample of pumpkin seed shells was obtained by washing pumpkin seed shells with distilled water. The second sample was obtained by carbonisation in a GSL-1400X tube furnace in a nitrogen atmosphere at 400 °C for 9 h. Derivatograms and thermogravimetric readings of the adsorbents were obtained on a derivatograph of MOM company from Budapest, as well as the results of structural analysis systems SEM and HKL-Basic were obtained.

According to the experimental results, the optimum uptake of nickel ions occurs at pH 6.8, after 360 min, at a concentration of 50mg/L, by the adsorbent AC (activated carbon) from PSS (pumpkin seeds shells), which is associated with an increase in the available surface area, which in turn increases the availability of interchangeable sites on carbon for Ni(II) adsorption. The results were obtained using Agilent 4200 AES.

Keywords: Activated carbons, thermal analysis, heavy metals, adsorption, nickel, AES, SEM

© **А.А. Саденова¹, А.Р. Silva², J.L. Díaz de Tuesta², Н.Т. Gomes²,
М.С. Калмаханова^{1*}, 2024**

¹М. Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, "Химия және химиялық технология" факультеті, Тараз, Қазақстан;

²Centro de Investigação de Montanha (CIMO), Instituto Politécnico de Bragança, 5300-253 Bragança, Portugal.

E-mail: marjanseitovna@mail.ru

АСҚАБАҚ ТҰҚЫМЫНЫҢ ҚАБЫҒЫНАН АЛЫНҒАН АДСОРБЕНТТЕРДІ ҚОЛДАНА ОТЫРЫП, ӨНДІРІСТІК АҒЫНДЫ СУЛАРДАН НИКЕЛЬ ИОНДАРЫН ЖОЮ

Саденова Ақнұр Абдулхамидқызы — 3-курс докторанты, "Химия және химиялық технология" кафедрасы, М.Х.Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Төле би 60, Тараз, Қазақстан
E-mail: nuri_2011_1983@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1841-9929>;

Ana Paula Silva — PhD student, Instituto Politécnico de Bragança (IPB), Bragança, Portugal
E-mail: anapaula.silva@ipb.pt, <https://orcid.org/0000-0001-8979-8407>;

Helder Teixeira Gomes — Coordinator at the Department of Chemical and Biological Technology, Instituto Politécnico de Bragança (IPB), Bragança, Portugal
E-mail: htgomes@ipb.pt, <https://orcid.org/0000-0001-6898-2408>;

Jose Luis DiazdeTuestaTrivino — PhD, post-doctoral researcher at Instituto Politécnico de Bragança (IPB), Bragança
E-mail: Portugal. jl.diazdetuesta@ipb.pt <https://orcid.org/0000-0003-2408-087X>;

Қалмаханова Маржан Сейітқызы — PhD, қауымдастырылған профессор, М.Х.Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Төле би 60, Тараз, Қазақстан
E-mail: marjanseitovna@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-8635-463X>.

Аннотация. Адам әрекеті нәтижесінде қоршаған ортада ауыр металдардың болуы су көздерінің осы элементтермен ластануына әкелді. Бұл мәселе зерттеушілердің назарын ластанған су мен адсорбция сияқты Ағынды суларды тазарту шешімдерін іздеуге аударды. Асқабақ-әлемдегі ең көп таралған тағамдардың бірі. Асқабақ қажетсіз өнім ретінде тасталатын тұқымсыз жейді. Бұл жұмыста асқабақ тұқымының қабығы пирогты алу үшін көміртегі прекурсоры ретінде пайдаланылды, содан кейін құрамында никель иондары (Ni) бар ағынды суларды тазарту үшін адсорбент ретінде қолданылды. Асқабақ қабығының алғашқы үлгісі асқабақ қабығын тазартылған сумен шаю арқылы алынды. Екінші үлгі GSL-1400X құбырлы пеште 400 °C температурада 9 сағат

ішінде азот атмосферасында көміртектену арқылы алынды. Адсорбенттердің дериватограммалары мен термогравиметриялық көрсеткіштері Будапешттегі MOM компаниясының дериватографынан алынды, сонымен қатар SEM және HKL-Basic жүйелерін құрылымдық талдау нәтижелері алынды. Эксперимент нәтижелеріне сәйкес, никель иондарының оңтайлы сіңуі рН 6,8-де, 360 минуттан кейін, 50 мг/л концентрацияда, асқабақ тұқымының қабығынан алынған белсендірілген көмір адсорбентімен жүреді, бұл қол жетімді бетінің ұлғаюымен байланысты, бұл өз кезегінде Ni(II) адсорбциясы үшін көмірде ауыстырылатын учаскелердің болуын арттырады. Нәтижелер Agilent 4200 АЭС көмегімен алынды.

Түйінді сөздер: белсендірілген көмір, термиялық талдау, ауыр металдар, адсорбция, никель

© А.А. Саденова¹, А.П. Сильва², Дж.Л. Диас де Туэста², Х.Т. Гомес²,
М.С. Калмаханова^{1*}, 2024

¹Таразский региональный университет им. М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан;

²Центр горных исследований, Политехнический институт Брагансы,

Браганса, Потугалия.

E-mail: marjansaitovna@mail.ru

УДАЛЕНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДСОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СКОРЛУПЫ СЕМЯН ТЫКВЫ

Саденова Акнур Абдулхамидовна — докторант 3-го года обучения, кафедра «Химия и химическая технология», Таразский региональный университет им. М.Х. Дулати, Толе би 60, Тараз, Казахстан.

E-mail: nuri_2011_1983@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1841-9929>;

Ана Паула Сильва — PhD докторант, Центр горных исследований, Политехнический институт Брагансы, Браганса, Потугалия

E-mail: anapaula.silva@ipb.pt, <https://orcid.org/0000-0001-8979-8407>;

Хельдер Тейксера Гомес — координатор кафедры химических и биологических технологий Центр горных исследований, Политехнический институт Брагансы, Браганса, Потугалия.

E-mail: htgomes@ipb.pt, <https://orcid.org/0000-0001-6898-2408>;

Хосе Луис ДиаздеТуэстаТривино — PhD, исследователь, Центр горных исследований, Политехнический институт Брагансы, Браганса, Потугалия

E-mail: Portugal.jl.diazdetuesta@ipb.pt, <https://orcid.org/0000-0003-2408-087X>;

Калмаханова Маржан Сейтовна — PhD, ассоциированный профессор, заведующая кафедрой «Химия и химическая технология», Таразский региональный университет им. М.Х. Дулати, Толе би 60, Тараз, Казахстан.

E-mail: marjansaitovna@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8635-463X>.

Аннотация. Присутствие тяжелых металлов в окружающей среде в результате деятельности человека привело к тому, что источники воды загрязнены этими элементами. Эта проблема привлекла внимание исследователей к поиску решений для очистки загрязненной воды и сточных вод, таких как адсорбция. Тыква – один из самых распространенных продуктов питания в мире. Тыква употребляется в пищу без семян, которые выбрасываются как отходы. В данной работе скорлупа

тыквенных семечек использовалась в качестве прекурсора углерода для получения пирогиала, а затем применялась в качестве адсорбента для очистки сточных вод, содержащих ионы никеля (Ni). Первый образец тыквенной скорлупы был получен путем промывания тыквенной скорлупы дистиллированной водой. Второй образец был получен путем карбонизации в трубчатой печи GSL-1400X в атмосфере азота при температуре 400 °С в течение 9 ч. Дериватограммы и термогравиметрические показания адсорбентов были получены на дериватографе компании MOM из Будапешта, а также были получены результаты структурного анализа систем SEM и HKL-Basic. Согласно результатам эксперимента, оптимальное поглощение ионов никеля происходит при pH 6,8, через 360 мин, при концентрации 50 мг/л, адсорбентом активированного угля из оболочки семян тыквы, что связано с увеличением доступной площади поверхности, которая в свою очередь увеличивает наличие взаимозаменяемых участков на угле для адсорбции Ni(II). Результаты были получены с использованием Agilent 4200 АЭС.

Ключевые слова: активированные угли, термический анализ, тяжелые металлы, адсорбция, никель

Introduction

Heavy metals are a group of chemical elements with metal properties and a density equal to or greater than the density of iron (8 g/cm³). Typical heavy metals include chromium, iron, vanadium, cobalt, copper, zinc, nickel, cadmium, tin, and molybdenum, among others. The primary sources of metal-containing wastewater are industries with chemical and electrochemical treatment of metals (including electroplating), mechanical engineering, non-ferrous and ferrous metallurgy, instrumentation, automotive, metalworking, machine tools, aviation, electronic, leather, and mining industries, among others. On the one hand, small doses of metals are vital to the body because they participate in various forms of metabolism, such as the transfer and synthesis of substances. On the other hand, excessive amounts of metals have a harmful effect on the human body. They can accumulate in tissues and organs, causing several diseases and mutations, including inherited ones. Insufficiently treated wastewater entering reservoirs accumulates heavy metals in sediments and water becoming a secondary pollution source and negatively affecting the health of people, animals, and plants. This has become one of the most severe environmental problems at present. Removing heavy metals from the environment is of particular concern because of their persistence. Currently, several methods are known for removing heavy metals from wastewater, such as chemical and electrochemical deposition, membrane separation, ion exchange, and adsorption (Jose L. Diaz De Tuesta et.al., 2022).

The basis of wastewater treatment technology for heavy metals removal is usually the conversion of metals from soluble to insoluble forms, followed by water separation from metal-containing suspensions. Most often, the transfer of metals from soluble to insoluble forms is carried out by chemical methods, less often by electrochemical deposition. The suspensions are separated from water by settling using coagulant and flocculant to accelerate the separation process. Filtration through sorbents, ion exchange

resins, or reverse osmotic membranes is also used. These methods make it possible to reduce the residual concentrations of heavy metals to very low values but to supply water to the resin or membrane; it must first be cleaned of those types of contaminants to which these methods are very sensitive. The choice of wastewater treatment technology is not an easy process because the composition of wastewater discharge and water quality requirements at each enterprise is different, and these methods are often financially and technically expensive. Adsorption using carbon materials, i.e., adsorption using activated carbons (AC), seems to be an alternative for the removal of heavy metals from wastewater, being characterized as an effective and economically feasible method. Carbon is classified as the fourth most abundant element in the universe (Olivares-Marín et al., 2012). Due to its excellent characteristics, carbon is used in various fields, such as mining and chemical industries, for water and gas purification (Okoye et al., 2010).

Adsorption is a spontaneous process of increasing the concentration of a dissolved substance at the interface of two phases (solid—liquid). The adsorption method is usually used for deep purification of wastewater from dissolved organic substances if the concentration of these substances in the water is low, does not biodegrade, or is highly toxic. The adsorbents method is also used for wastewater treatment from heavy metals, where activated carbon is usually used as adsorbents (Sobgayda, Makarova, 2011). The advantage of the method is its high efficiency and the possibility of wastewater treatment containing several substances.

The most effective adsorbents are activated carbons of various brands. The significant disadvantages of activated carbon are its high cost and the need for periodic replacement of the load in the filter since activated carbon regeneration is carried out at high temperatures in special furnaces. The porosity of the coals is 60–75 %, and the specific surface area is 400–900 m²/g.

There is an increasing need for cheaper sorbents with improved physical, chemical, and operational characteristics. Sorbents used in industry are developed based on activated carbons. Sorbents made from recycled materials are also of interest. Such materials can solve, in addition to the problem of water purification, another task, namely, waste disposal (Nikiforova, 2010).

Creating sufficiently effective and environmentally safe sorbents and technologies is feasible due to forming new functional groups on polysaccharide polymers that firmly bind heavy metal ions. Similarly, so-called polymer sorbents are obtained. It is worth noting that an important direction in creating biopolymer sorbents is the modification of the structure of natural cellulose-containing raw materials, which causes the immobilization of new sorption-active centers on the cellulose matrix, which are fragments of complexions. Increasing their selectivity and sorption capacity and reducing sorption time (Nikiforova, 2010).

A complete set of various materials of plant origin represents the raw materials used for the sorption of heavy metals. To produce carbon, organic waste such as rice husks and rice straws (Cazetta, et al., 2011), orange peels (Rosas et al., 2010), pumpkin seed shells (Ilknur Demiral et al., 2016), date stones (Ahmed et al., 2012), walnut (Hayashi et al., 2002), apricot kernel shells (entorun-Shalaby et al., 2006), palm shell (Lim

et.al., 2010), coconut shell (Cazetta et.al., 2011), tea leaves (Gurten et.al., 2012) can be used as promising raw materials. The use of waste solves fundamental environmental problems since it turns waste into valuable products (Timur et.al., 2010). At the same time, some cellulose-containing sorbents have a relatively low capacity concerning TM, while others in their properties may be comparable or even superior to ion exchange resins used in industry.

Among heavy metals, Nickel (Ni) is one of the most commonly used in industrial processes, such as the production of alloys, stainless steel, and car batteries, as well as in electroplating, which leads to high concentrations in the wastewater of these industries (Jiamin et.al., 2019).

The novelty of our work lies in the utilization of pumpkin seed husks as a natural adsorbent for purifying nickel ions from wastewater. By developing activated carbon from these husks through a unique carbonation process, we were able to achieve higher adsorption efficiency compared to traditional methods. Our study also revealed interesting findings regarding the effects of pH, contact time on the overall adsorption process. This innovative approach showcases the potential of utilizing agricultural waste materials for sustainable and effective water purification methods. Our work aimed to obtain husks from the shells of pumpkin seeds and an adsorbent from them and use them to purify nickel ions from wastewater. Activated carbons were prepared by carbonation in nitrogen at 400 °C for 9 hours.

It has been established that the adsorption efficiency of the natural shell of pumpkin seeds and carbon obtained by carbonation in nitrogen during the purification of water containing nickel ions is higher than the husk of pumpkin seeds. It was also found that cleaning nickel ions at a concentration of 50 mg/l with activated carbon showed a high removal percentage but decreased as the concentration of nickel ions increased. Periodic adsorption experiments were carried out to study the effect of pH, contact time on the adsorption of nickel ions from an aqueous solution by two samples of adsorbent - the husk of pumpkin shells and activated carbon from it.

Materials and methods

Preparation and preparation of adsorbents

Shell of the pumpkin seeds (PSS) used for adsorption was grown in the Otyrar district of the Turkestan region of Kazakhstan. The shells of pumpkin seeds are easily converted into carbon since they contain a small number of inorganic components. As a raw material for two samples, the shell of pumpkin seeds was taken to prepare adsorbing materials. The collected shell of pumpkin seeds was washed several times, first with boiled water, then with deionized water to remove the stuck dirt. Drying was carried out in a drying cabinet at 60 °C for 24 hours to a constant weight. The dried sample was crushed, sieved through a sieve to a particle size of 0.3–1 mm, and stored in a plastic bottle for further use. The sample was obtained by processing the shell of pumpkin seeds with distilled water. Also, the shells of pumpkin seeds were obtained by carbonation in a GSL-1400 X tubular furnace in a nitrogen atmosphere at 400 °C for 9 hours.

The mass of 5 g of crushed dried pumpkin seed shell was weighed on analytical scales

and placed in a horizontal tubular furnace with quartz coating for pyrolysis. Carbonation occurred at a continuous flow rate of N_2 100 nm^3/min . The furnace was programmed to heat at a rate of 10 $^{\circ}C\ min^{-1}$ and maintain isothermal phases for 60 minutes at 120 $^{\circ}C$, for 90 minutes at 240 $^{\circ}C$ and 240 minutes at 400 $^{\circ}C$, then an isothermal phase lasting 140 minutes at 400 $^{\circ}C$ was carried out, as a result of carbonization, a activated carbon (from pumpkin seed shell) was obtained.

Characteristics of materials

Scanning electron microscope (SEM) JSM-6490LV with INCA Energy microanalysis and HKL-Basic structural analysis systems. FT-IR analysis was used to determine the physico-chemical characteristics of pumpkin seed shells. IR spectra of pumpkin seed shells were obtained on an IR Fourier device (Infraspec, model FSM 2202, Russia, St. Petersburg) with a resolution of 1 cm^{-1} and a scanning range of 5000–500 cm^{-1} using a sample. The multi-purpose scanning electron microscope (useful magnification of 300,000) combines the possibilities of working in both standard and low-vacuum modes. It allows you to examine samples without spraying with a conductive layer.

Additionally, it is equipped with an INCA Energy 350 energy dispersive microanalysis system and a prefix for studying the texture and structure of polycrystalline HKL Basic samples. Thermogravimetric analysis of derivatives was carried out on a derivatograph of the company "MOM" - Budapest (Hungary). The method used is based on the recording by the device of changes in the thermochemical and physical parameters of a substance that can be caused when it is heated. The thermochemical state of the sample is described by the curves: T (temperature), DTA (differential thermoanalytical), TG (thermogravimetric), and DTG (differential thermogravimetric), the latter curve is a derivative of the function TG. DTA- DTG- TG-. The concentration of Ni (II) was determined by the NPP method. All measurements were carried out using Agilent 4200 MP-AES equipped with an Agilent 4107 nitrogen generator.

Reagents and materials

The sample entry system consisted of a double-pass cyclone spray chamber, a OneNeb sprayer, a Solvaflex pump tube (orange/green), and an Easy-fit burner for sample introduction. Multi-element calibration standards containing Ni(II) with a concentration of 50 mg/l were used. The standard was prepared in an environment of 5 % $HNO_3/0.2\% HF$ (vol./vol.) (US production). The pH was determined using a pH meter of the brand pH-009(1)A.

Preparation of the model solution, the effect of contact time and pH values

By dissolving a sample of nickel sulfate crystallohydrate ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) 0.2390g, 1 liter of the solution was prepared, with a concentration of 50 mg/L . The pH of the solutions was adjusted using 0.01 M HCl solutions and 0.01 M NaOH solutions.

In six erlenmeyer flasks with a volume of 250 ml, 100 ml of a solution containing 50 mg / l of Ni (II) solution was taken, 0.25 g of pumpkin husks and activated carbon were added to each, and the pH was adjusted to 3, 6.8, 9 using 0.01 M solutions of HCl and NaOH, the mixture was shaken on a laboratory shaker at various intervals of 15, 30, 60, 120, 240 and 360 minutes. The NPP method determined the residual concentration of Ni (II) in each sample's filtrate.

Results and Discussion

Elemental Composition

The results of the elemental composition of the pumpkin seed shell and the activated carbon of the AC from PSS at 400 °C were obtained using a scanning electron microscope JSM-6490LV with INCA Energy Energy microanalysis and HKL-Basic structural analysis systems are presented in Figure 1.

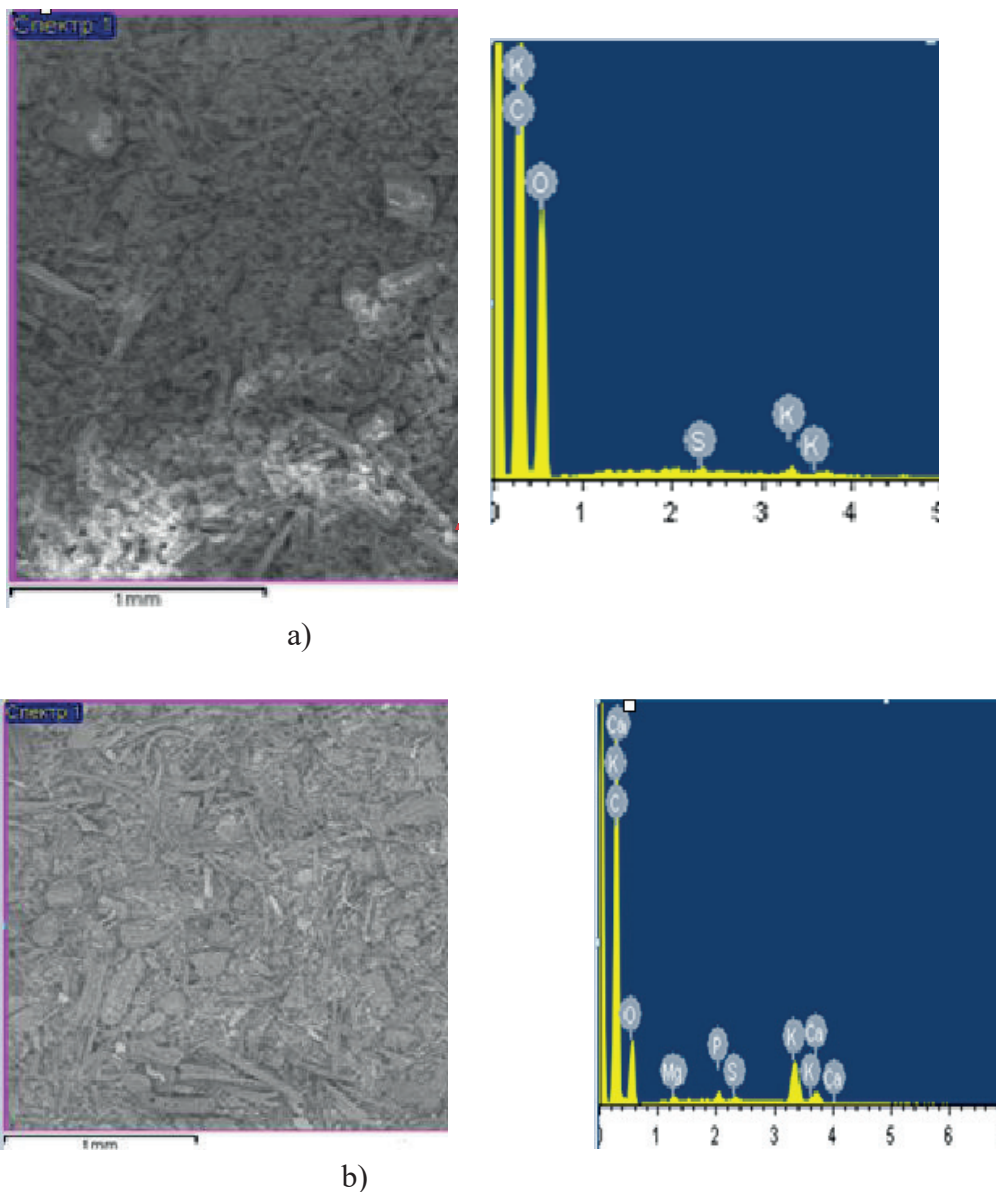


Figure 1 Results of SEM and HKL-Basic structural analysis systems
(a)pumpkin seed shell (b) activated carbon from PSS

Table 1 shows the content of elements in the shell of pumpkin seeds and the carbon shell of pumpkin seeds calcined at 400 °C. According to the results of elemental analysis, the shell of pumpkin seeds contains carbon (60.97%), oxygen (38.61%), there are elements such as potassium (0.25%) and sulfur (0.17%), and in carbon, the carbon content has increased (72.52%), oxygen (22.76%) and potassium (2.98%) decreased. However, elements such as magnesium (0.31%), phosphorus (0.42%), and calcium (0.79%) appeared.

Table 1

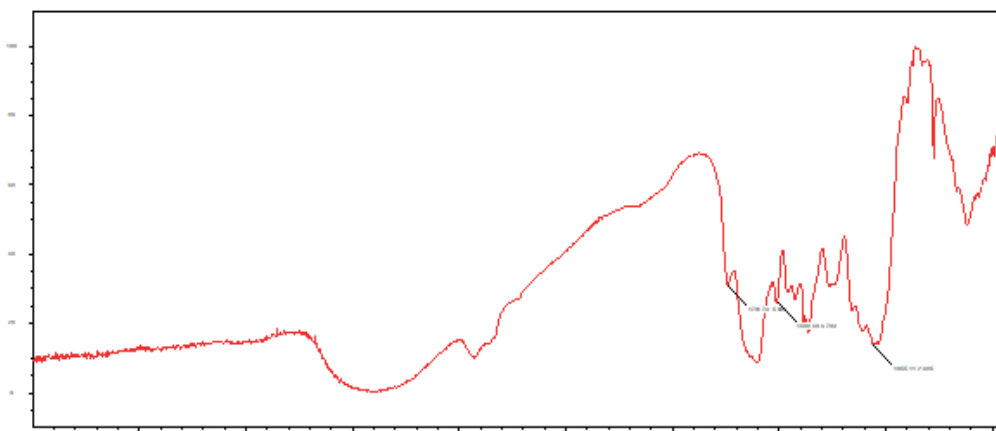
Elemental composition

Materials	Weight of the element (%)						
	C	O	S	K	Mg	Ca	P
Pumpkin Seed Shell	60,97	38,61,	0,17	0,25	-	-	-
Carbon shell of pumpkin seeds calcined at 400 °C	72,52	22,76	0,22	2,98	0,31	0,79	0,42

According to the results of elemental analysis, the shell of pumpkin seeds contains, in addition to carbon (60.97%), oxygen (38.61%), there are elements such as potassium (0.25%) and sulfur (0.17%), and in carbon, the carbon content has increased (72.52%), oxygen (22.76%) and potassium (2.98%) decreased. However, elements such as magnesium (0.31%), phosphorus (0.42%) and calcium (0.79%) appeared. This is due to the release of volatile substances during carbonation, which led to the removal of non-carbon parts and carbon enrichment. It can be said that chemical activation accelerated the removal of part O, which, as expected, led to an increased content of C.

FT- IR spectroscopic analysis

Fourier transform infrared (FT-IR) analysis was applied to pumpkin seed shells to determine surface functional groups using an FTIR spectroscope, where spectra were recorded from 4000 to 400 cm^{-1} .



a)

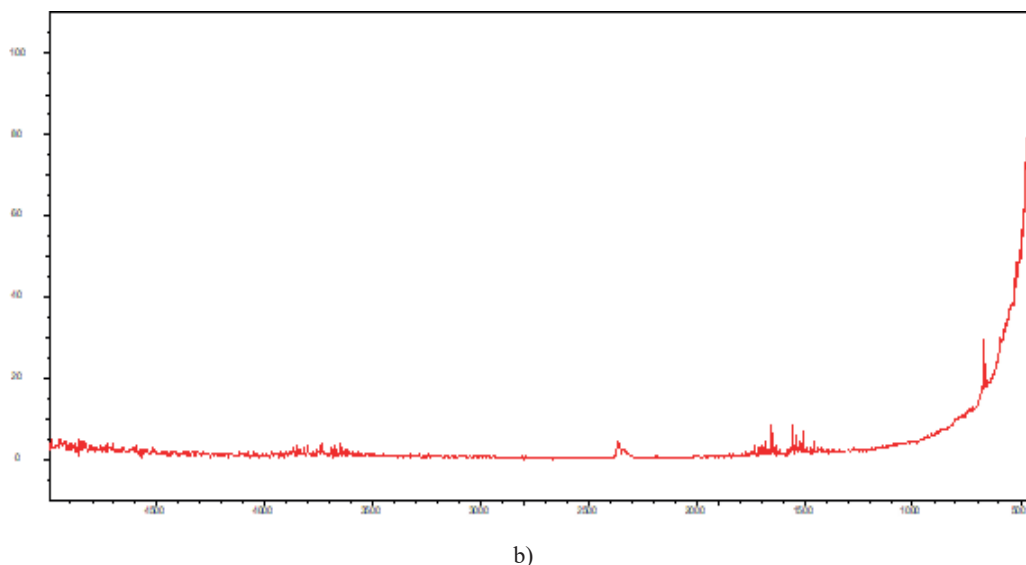


Figure 2 FT-IR spectroscopy (a) pumpkin seed shell, (b) activated carbon from PSS

The FTIR spectrum of the pumpkin seed shell (Figure a) shows distinct peaks at $1510,3\text{--}1462,1\text{ cm}^{-1}$ (stretching C=O); The strong bands located around $1361,8\text{--}1261,5\text{ cm}^{-1}$ can be attributed to the stretching vibration of hydrogen-bonded P=O groups from phosphates or polyphosphates, the O–C stretching vibration in the P–O–C (aromatic) linkage, and P=OOH (Puziy et.al., 2005). Stretch marks in cyclic ethers attached to double bonds or asymmetric, the area of $1261,5\text{--}1159,3\text{ cm}^{-1}$ can be attributed to the mode of oscillations of O—O ester, ether, phenolic or carboxyl groups, but in this area, it is not easy to attribute peaks due to the overlap of absorption bands from many oxygen-containing substances. Functional groups are fundamental characteristics of activated carbon, as they determine coal's surface properties and quality. The results of the IR-Fourier analysis of the shell of pumpkin seeds and activated carbon (IR = 3:1, 400 °C) are shown in the figure. 2(b). the absorption bands in the region $464.86\text{--}455.22\text{ cm}^{-1}$ indicate the presence of alkynes and alkyl halides (Mahapatra et.al., 2012).

Thermal analysis (DTA and TGA)

The analyses were performed on a derivatograph of the company "MOM" - Budapest (Hungary). The method used is based on the recording by the device of changes in the thermochemical and physical parameters of a substance that can be caused when it is heated. The thermochemical state of the sample is described by the curves: T (temperature), DTA (differential thermoanalytical), TG (thermogravimetric), and DTG (differential thermogravimetric); the latter curve is a derivative of the TG function. DTA- DTG- TG analysis was carried out in an air environment, in the temperature range from 20 to 1000 °C.

The heating mode of the furnace is linear ($dT/dt = 10$), and the reference substance is calcined Al₂O₃. For clarity, the shooting conditions of the sample were strictly 50 mg, with the sensitivity of the scales – 50 mg. The analysis was taken within the following

limits of the measuring systems of the device: DTA = 250 μV , DTG = 500 μV , TG= 500 μV , T = 500 μV .

The sample and the reference substance for analysis were placed in ceramic crucibles. As a result of the dynamic heating of these samples, the curves DTA, DTG, and TP noted the manifestations caused by the occurrence of various types of reactions in the system. Among them are processes associated with the release into the atmosphere of H_2O , hydroxyls during the decomposition of carbo, and reactions n materials, with CO_2 emissions due to the combustion of organic matter (biomass). When the shell of pumpkin seeds is dynamically heated, the DTA, TG, and DTG curves show the manifestation caused by dehydration of the biological mass of the sample and then its combustion. These processes took place in the range of 20–530 $^{\circ}\text{C}$. The exit from the molecular water system ensured the formation of an endothermic peak on the DTA curve at 90 $^{\circ}\text{C}$.

The thermogravimetric (TG) line in the range of 40–125 $^{\circ}\text{C}$ formed the stage of water removal from the system, corresponding to a weight loss of 9.5 %. The differential thermogravimetric (DTG) curve in this temperature range described a peak, the trajectory of which, at each moment, indicated a change in the emission rates from the H_2O sample. Further heating of the sample when the temperature rises from 125 to 310 $^{\circ}\text{C}$ leads to the complete combustion of the test sample. This process leaves a powerful exothermic protrusion on the DTA curve with two vertices at 365 and 440 $^{\circ}\text{C}$.

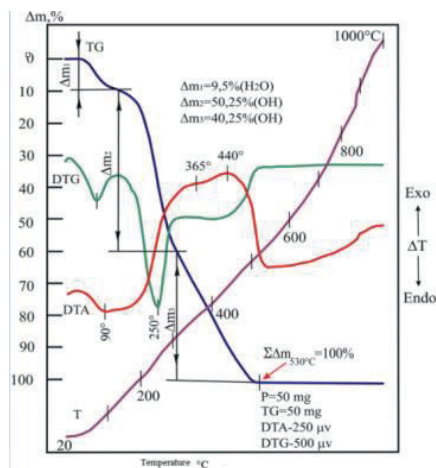


Figure 3 Derivatogram of the shell of pumpkin seeds

Table 2

Thermogravimetric readings of pumpkin seed shells in the range of 20–1000 $^{\circ}\text{C}$

Weight Loss Sequence	Weight Loss, %	Volatile components of the heated sample	Stages of decomposition, $^{\circ}\text{C}$
Δm_1	9,5	H_2O	20–125
Δm_2	50,25	$\text{H}_2\text{O}+\text{OH}$	125–310
Δm_3	40,25	CO_2	310–530
$\Sigma\Delta m_{1000^{\circ}\text{C}}$	100	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{CO}_2$	20–1000

The formation of two smoothed peaks on the curve in the marked temperature regions indicates two stages of oxidation of organic matter(s). This is evidenced by the formation of two peaks on the DTG curve at 125–310 and 310–530 °C, respectively. The formation of such peaks on this line results from emissions into the atmosphere within the specified temperature limits of two portions of carbon monoxide equal to weight loss – Δm_2 and Δm_3 , Figure 4, Table 3. The carbon of pumpkin shells calcined at 400 °C behaves similarly to the shells of pumpkin seeds when fired. He also showed the effects associated with the powder sample's dehydration and its oxidation in the air. The intensities of these processes occurring in the compared samples are approximately the same.

Indeed, against the background of one general failure of a section of the line of the specified curve in the interval 180–660 °C, the development of any adjacent (in temperature) reactions is not explicitly traced. The process of preparation causes such kinetics of thermal destruction of S carbonates.

As for the presence of adsorbed water (Δm_1) in the test sample in an amount of 11.75 %, this is atmospheric water, which was introduced after carbonation of the initial sample (i.e., after preliminary heat treatment of the initial substance, carbon rehydration occurred).

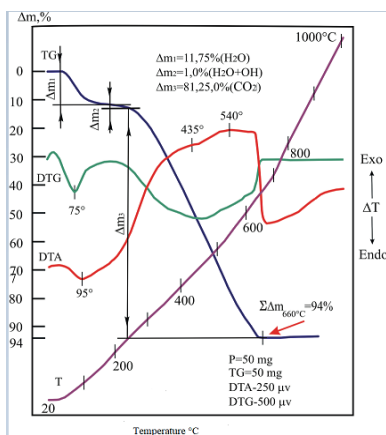


Figure 4 Derivatogram of the carbon shell of pumpkin seeds calcined at 400 °C

Table 3
Thermogravimetric indications calcined pumpkin shell carbon at 400 °C in the range of 20-1000 °C

Weight Loss Sequence	Weight Loss, %	Volatile components of the heated sample	Stages of decomposition, °C
Δm_1	11,75	H ₂ O	20-180
Δm_2	1,0	H ₂ O+OH	180-240
Δm_3	81,25	CO ₂	240-660
$\Sigma \Delta m_{1000^\circ C}$	94	H ₂ O, OH, CO ₂	20-1000

Adsorption

The effect of different pH values of the model solution prepared for adsorption process on the adsorbent is shown in Figure 5. According to the results obtained, the pH

value was tested within the range of 3.0; 6; 9.0 and respectively, the adsorption reached from 38.19 % to 54.77 %.At pH - 3.0 the adsorption of Ni (II) metal ions was high. And at high pH value, the adsorption of Ni (II) is not high. In the purification of Ni (II) heavy metal ions through adsorption process for PSS adsorbents pH=3.0, contact time 360 minutes, Ni (II) concentration = 50 mg/l showed the maximum result.

Table 4 below summarises the results of the analysis obtained from the AES instrument of adsorbents. Based on the results obtained, the PSS adsorbent showed a yield of 54.77 % in 1 g/L mass.

Table 4

Effect of contact time and pH on the adsorption of Ni(II) on the adsorbent (PSS)

Results of the analysis of the effect of the reaction time on the adsorption process AAES Experience	Time of reaction	Volume ml	[cat./ ads.] g/L	pH	[Ni (II)] mg/L	[Ni (II)] mg/L·25	%
PSS (pumkin seed shell)	0	25	1	3	1,99	49,75	100
	15 min				1,72	43	13,56
	30 min				1,53	38,25	23,12
	60 min				1,36	34	31,66
	120 min				1,24	31	37,69
	240 min				1,11	27,75	44,22
	360 min				0,9	22,5	54,77
PSS (pumkin seed shell)	0	25	1	6,8	1,99	49,75	100
	15 min				1,14	28,5	42,71
	30 min				1,13	28,25	43,21
	60 min				1,11	27,75	44,22
	120 min				1,09	27,25	45,22
	240 min				1,01	25,25	49,24
	360 min				0,97	24,25	51,26
PSS (pumkin seed shell)	0	25	1	9	1,99	49,75	100
	15 min				1,81	45,25	9,04
	30 min				1,73	43,25	13,06
	60 min				1,69	42,25	15,07
	120 min				1,6	40	19,6
	240 min				1,4	35	29,65
	360 min				1,23	30,75	38,19

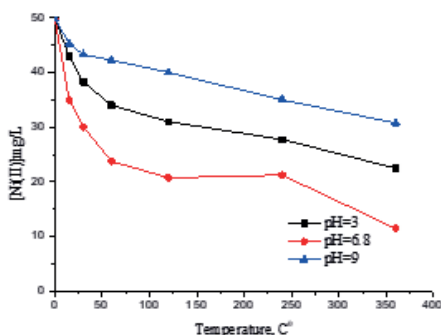


Figure 5 The effect of contact time and pH on removing Ni (II) by adsorption of pumpkin seed shells. Conditions: Ni(II) concentration = 50 mg/l, 2.5 g/l adsorbent, pH = 3; pH = 6.8; pH = 9.

The effect of different pH values of the model solution prepared for adsorption process on the activated angle obtained from RYY is shown in Figure 6. Based on the results obtained, the pH value was tested at 3.0; 6.8; 9.0 and respectively adsorption was achieved from 43.21 % to 76.88 %. At pH=6.8, the adsorption of Ni (II) metal ions was high. And at high and low pH value, the adsorption of Ni (II) is not high. In the purification of heavy metal ions Ni (II) through adsorption process for adsorbents AC fom PSS pH=3.0, contact time 360 minutes, Ni (II) concentration = 50 mg/L, adsorbent mass = 1 g showed the maximum result.

Table 5 below shows the results of the analyses obtained from the AES instrument of the adsorbents. Based on the results obtained, AC from PSS adsorbent showed a yield of 76,88% in 1 g/L mass, with a value of pH=6.8.

Table 5

Effect of contact time and pH on the adsorption of Ni(II) on the adsorbent (AC from PSS)

Results of the analysis of the effect of the reaction time on the adsorption process AAES Experience	Time of reaction	Volume ml	[cat./ ads.] g/L	pH	[Ni (II)] mg/L	[Ni (II)] mg/L·25	%
Activated carbon from PSS	0	25	1	3	1,99	49,75	100
	15 min				1,83	45,75	8,04
	30 min				1,79	44,75	10,05
	60 min				1,76	44	11,56
	120 min				1,46	36,5	26,63
	240 min				1,24	31	37,69
	360 min				1,10	27,5	44,82
Activated carbon from PSS	0	25	1	6,8	1,99	49,75	100
	15 min				1,4	35	29,64
	30 min				1,2	30	40
	60 min				0,95	23,75	52,26
	120 min				0,85	21,25	57,28
	240 min				0,83	20,75	58,29
	360 min				0,46	11,5	76,88
Activated carbon from PSS	0	25	1	9	1,99	49,75	100
	15 min				1,92	48	3,51
	30 min				1,81	45,25	9,04
	60 min				1,64	41	17,59
	120 min				1,38	34,5	30,65
	240 min				1,29	32,25	35,18
	360 min				1,13	28,25	43,21

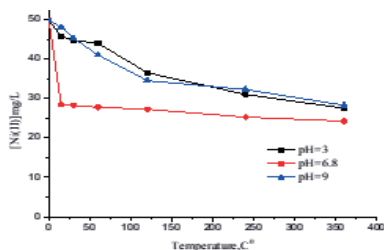


Figure 6 The effect of contact time and pH on removing Ni(II) by adsorption of AC from PSS. Conditions: Ni (II) concentration = 50 mg/l, 2.5 g/l adsorbent, pH = 3; pH = 6.8; pH = 9.

Adsorption was carried out for 6 hours with an interval of 15 to 120 minutes. The results obtained are shown in Figure 5,6. It was found that the optimal absorption of nickel ions takes place at pH 6.8 for 1 hour, which is associated with an increase in the available surface area and, in turn, increases the availability of interchangeable sites on carbon for Ni(II) adsorption. The optimal uptake of nickel ions at pH 6.8 within 1 hour can be explained by several factors. First, pH 6.8 is close to the optimum pH for nickel ion uptake by carbon materials. At this pH, the surface charge of the carbon material is likely neutral or slightly positive, which favors the adsorption of nickel ions. Second, at pH 6.8, the surface of the carbon material is likely to have interchangeable regions on the surface of the carbon material, which maximizes adsorption capacity. Third, at pH 6.8, it is possible to remove impurities or contaminants that may interfere with the adsorption process. It is observed that the adsorption of Ni(II), at pH 3, increases with the shell of pumpkin seeds from 13.56 to 54.77 %, and the AC from PSS from 10.05 to 44.82 %. (Figure 6). At a pH of 6.8 with a pumpkin seed shell from 8.04 to 51.26 %, and AC from PSS from 29.64 to 76.88 %. However, with an increase in pH to 9, the degree of nickel (II) adsorption decreases for pumpkin seed shells from 9.04 to 38.19 %, and for AC from PSS from 3.51 to 43.21 %.

Conclusion

Using natural waste materials as adsorbents to absorb heavy metals from aqueous solutions shows encouraging results.

The chemical and physical properties of the obtained adsorbent are determined. It was found that several parameters, such as pH and contact time, influence the adsorption process. Regression dependences of Ni extraction from aqueous solutions have been found, which make it possible to establish optimal sorption parameters: pH = 6.8, T = 25 °C, and the time for establishing sorption equilibrium is 360 minutes.

The carbon content in the activated carbon samples obtained for various activation conditions was increased compared to the shell of pumpkin seeds due to an increase in the larger surface of the adsorbent and at a dose of 0.250 g/L of the adsorbent obtained from the shell of pumpkin seeds and the initial concentration of nickel ions in a solution of 50 mg/L the results of the study convincingly proved the effectiveness of the AC from PSS as adsorbents for the removal of Ni(II) from wastewater.

REFERENCES

- A.I. Okoye, P.M. Ejikeme, O.D. Onukwuli (2010). Lead removal from wastewater using fluted pumpkin seed shell activated carbon: Adsorption modeling and kinetics, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* — 7 (2010) — 793–800. — DOI: 10.1007/BF03326188
- A.L. Cazetta, A.M.M. Vargas, E.M. Nogami, M.H. Kunita, M.R. Guilherme, A.C. Martins, T.L. Silva, J.C.G. Moraes, V.C. Almeida (2011). NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, *Chem. Eng. J.* — 174. — 117–125. — DOI: 10.1016/j.cej.2011.08.058
- C. Sentorun-Shalaby, M.G. Ucak-Astarlıog ̇lu, L. Artok, C.Sarıcı. (2006). preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones, *Micropor. Mesopor. Mater.* — 88 — 126–134. — DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.09.003
- I.I. Gurten, M. Ozmak, E. Yag ̇mur, Z. Aktas (2012). Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K₂CO₃, *Biomass Bioenerg.* — 37. — 73–81. — DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.12.030

Ilknur Demiral, Canan Aydın Samdan (2016). Hakan Demiral Production and characterization of activated carbons from pumpkin seed shell by chemical activation with ZnCl₂. Article in Desalination and Water Treatment. February 2016 — <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1027276>

J. Hayashi, T. Horikawa, I. Takeda, K. Muroyama, F.N. Ani (2002). Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃, Carbon 40. — 2381–2386. — DOI: 10.1016/s0008-6223(02)00118-5

JiaminYu, JianZhang, ShiyongSong, HaiLiu, ZizhangGuo, ChengluZhang (2019). Removal of Ni(II) from aqueous solutions using activated carbon with manganese formate hydrate in-situ modification Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — Volume 560, — 5 January 2019. — Pp. 84–91. — <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.10.016>

J.M. Rosas, J. Bedia, J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero (2010). On the preparation and characterization of chars and activated carbons from orange skin, Fuel Process. Technol. — 911345–1354. — DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.05.006

Jose L. Diaz De Tuesta, Fernanda F. Roman, Vitor C. Marques, Adriano S. Silva, Ana P.F. Silva, Tatiane C. Bosco, Assem A. Shinibekova, Sadenova Aknur, Marzhan S. Kalmakhanova, Bakytgul K. Massalimova, Margarida Arrobas, Adri' an M. T. Silva, Helder T. Gomes Performance and modeling of Ni(II) adsorption from low concentrated wastewater on carbon microspheres prepared from tangerine peels by FeCl₃-assisted hydrothermal carbonization — <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108143>

Mahapatra K., Ramteke D.S., Paliwal L.J. (2012). Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal. J Anal Appl Pyrol 2012. — 95: — 79–86. — <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.01.009>

M.J. Ahmed, S.K. Theydan (2012). Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics, Powder Technol. — 229 (2012). — 237–245. — DOI: 10.1016/j.powtec.2012.06.043

M. Olivares-Marin, C. Fernandez-Gonzalez, A. MaciasGarcia, V. Gomez-Serrano (2012). Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H₂SO₄, J. Anal. Appl. — Pyrolysis 94 (2012) — 131–137. — DOI: 10.1016/j.jaap.2011.11.019.

Nikiforova T.E. (2010). Physico-chemical bases of chemisorption of d-metal ions by modified cellulose-containing materials // Author's thesis... Doctor of chemical sciences. — Ivanovo, 2010.

Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A., Suarez-Garcia F., Tascon JMD. (2015). Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. — Carbon 2015; 43: — 2857–2868. — <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.014>

Sobgaida N.A., Makarova Yu.A. (2011). Influence of the nature of the binder material on the sorption properties of sorbents made from waste agroindustrial complex // Bulletin of Saratov State Technical University. — 2011. — №1. — Pp. 41–45.

S. Timur, I.C. Kantarlı, S. Onenc, J. Yanik (2010). Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp, J. Anal. Appl. Pyrolysis 89. — 129–136. — doi:10.1016/j.jaap.2010.07.002

W.C. Lim, C. Srinivasakannan, N. Balasubramanian (2010). Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon, J. Anal. Appl. Pyrolysis 88. — 181–186. — DOI:10.1016/j.jaap.2010.04.004

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 458 (2024), 153–163

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491>. 214

UDC: 54.057

© **A.I. Samadun^{1*}, B.R. Taussarova¹, G.T. Daribayeva¹,
D.E. Nurmukhanbetova², 2024**

¹Almaty Technological University, Republic of Kazakhstan;

²Narxoz University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: abdu.93_93@mail.ru

SYNTHESIS OF COPPER OXIDE NANOPARTICLES AND APPLICATION FOR FOOD PACKAGING

Samadun A.I. — doctoral student of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Almaty Technological University, 100 Tole bi str., Almaty, Kazakhstan

E-mail: abdu.93_93@mail.ru. ORCID:0000-0002-5286-5175;

Taussarova B.R. — professor of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Doctor of Chemical Sciences, Almaty Technological University, 100 Tole bi str., Almaty, Kazakhstan

E-mail: birtausarova@mail.ru. ORCID: 0000-0002-2718-2102;

Daribayeva G.T. — PhD, Head of the testing laboratory Almaty Technological University, 100 Tole bi str., Almaty, Kazakhstan

E-mail: daribaeva.80@mail.ru. ORCID :0000-0003-4109-5272;

Nurmukhanbetova D.E. — candidate of technical sciences, assistant professor, Narxoz University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: dinara.nurmukhanbetova@narxoz.kz. ORCID: 0000-0002-8939-6325.

Abstract. Microbial contamination is the main cause of food spoilage. Antimicrobial agents are used to extend the shelf life of food products. They also serve the food packaging industry as they are used to form antimicrobial packaging films that preserve the structure, texture, color and nutritional value of food products. In this study, a method was created for the production of copper oxide nanoparticles that were stabilized with gelatin and pectin. The synthesis process was carried out through direct chemical precipitation, while copper chlorides were used as starting compounds for the production of copper oxide. Gelatin and pectin were used as stabilizers. As a result, particles with a minimum diameter of 62 nm were formed in an aqueous solution. According to spectroscopic data, the nanoparticles synthesized in an aqueous solution were stable. The effect of pH on the colloidal stability of copper oxide nanoparticles has been investigated, and it has been shown that the samples are stable in the pH range 6.5–10.2. CuO nanoparticles stabilized with gelatin and pectin exhibit antimicrobial activity in certain concentrations, which makes it possible to increase the shelf life of food products as nanopackaging materials. The possibility of using polylactide films

modified with CuO nanoparticles for packaging and storage of solid products has been investigated. The distribution of CuO nanoparticles in the polylactide film was uniform. The results showed that CuO nanoparticles stabilized with gelatin and pectin have a high potential for use in food packaging, both as an independent nanofilm and as part of other packaging materials.

Keywords: CuO nanoparticles, gelatin, pectin, polylactide, antimicrobial, packaging

© А.И. Самадун^{1*}, Б.Р. Таусарова¹, Г.Т. Дарибаева¹,
Д.Е. Нурмуханбетова², 2024

¹Алматы технологиялық университеті, Қазақстан;

²Нархоз университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: abdu.93_93@mail.ru

МЫС ОКСИДІ НАНОБӨЛШЕКТЕРІНІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАМАҚ ӨНІМДЕРІН ОРАУ ҮШІН ҚОЛДАНУ

Самадун А.И. — «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының докторанты, Алматы технологиялық университеті, Төле би көш. 100, Алматы, Қазақстан
E-mail: abdu.93_93@mail.ru. ORCID:0000-0002-5286-5175;

Таусарова Б.Р. — «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының сениор-лекторы, т.ғ. докторы, профессор Алматы технологиялық университеті, Төле би көш. 100, Алматы, Қазақстан
E-mail: birtausarova@mail.ru. Orcid ID 000-0001-8322-4592;

Дарибаева Г.Т. — «Тағам қауіпсіздігі» сынақ зертханасының меңгерушісі, PhD докторы, Алматы технологиялық университеті, Төле би көш. 100, Алматы, Қазақстан
E-mail: daribaeva.80@mail.ru. ORCID :0000-0003-4109-5272;

Нурмуханбетова Д.Е. — т.ғ.к., ассист-профессор, Нархоз Университеті. Алматы, Қазақстан
E-mail: dinara.nurmukhanbetova@narhoz.kz. ORCID: 0000-0002-8939-6325.

Аннотация. Тағам өнімінің бұзылуының негізгі себебі микробтармен ластануы болып табылады. Микробқа қарсы заттар тағамның жарамдылық мерзімін ұзарту үшін қолданылады. Олар тамақ өнеркәсібінде де қолданылады, өйткені олар тағамның құрылымын, құрылымын, түсін және тағамдық құндылығын сақтайтын микробқа қарсы қаптама пленкаларын жасау үшін қолданылады. Бұл зерттеуде желатин мен пектинді тұрақтандырғыш ретінде қолданып мыс оксидінің нанобөлшектерін синтездеу әдісі жасалды. Синтез тікелей химиялық тұндыру арқылы жүзеге асырылды. Мыс оксидін синтездеу үшін бастапқы зат ретінде мыс хлориді пайдаланылды. Тұрақтандырғыш ретінде желатин мен пектин қолданылды. Нәтижелер, нанобөлшектердің ең кіші диаметрі сулы ортада 62 нм болатынын көрсетті. Сулы ортада синтезделген мыс оксидінің нанобөлшектері жоғары тұрақтылыққа ие екендігін спектроскопиялық нәтижелер көрсетті. Коллоидты ерітінділердегі мыс нанобөлшектерінің тұрақтылығына рН-тың әсерін зерттеу нәтижесі рН 6,5–10,2-ге дейінгі аралықта үлгінің тұрақты екенін көрсетті. Желатин, пектинмен тұрақтандырылған CuO нанобөлшектері белгілі концентрацияда микробқа қарсы белсенділік көрсететіндігі анықталғ. Нанопакеттер тағамның сақтау мерзімін ұзартуды қамтамасыз ете алады. Қатты

тағамдарды орау және сақтау үшін CuO нанобөлшектерімен модификацияланған полилактидті пленкаларды қолдану мүмкіндігі зерттелді. Полилактидті пленкадағы CuO нанобөлшектерінің таралуы біркелкі болды. Алынған нәтижелер желатинмен және пектинмен тұрақтандырылған CuO нанобөлшектерін азық – түлік қаптама материалдарын, нанопленкаларды алуда пайдалану мүмкіндігі жоғары екеніндігін көрсетті.

Түйін сөздер: CuO нанобөлшектері, желатин, пектин, полилактид, микробқа қарсы, қаптама

© А.И. Самадун^{1*}, Б.Р. Таусарова¹, Г.Т. Дарибаева¹,
Д.Е. Нурмуханбетова², 2024

¹Алматинский технологический университет, Республика Казахстан;

²Университет Нархоз, г. Алматы, Казахстан.

E-mail: abdu.93_93@mail.ru

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Самадун А.И. — докторант кафедры «Химии, химической технологии и экологии» Алматинский технологический университет, ул. Толе би. 100, Алматы, Казахстан

E-mail: abdu.93_93@mail.ru. ORCID:0000-0002-5286-5175;

Таусарова Б.Р. — профессор кафедры «Химия, химическая технология и экология», д.х.н., Алматинский технологический университет, ул. Толе би. 100, Алматы, Казахстан

E-mail: birtausarova@mail.ru. Orcid ID 0000-0002-2718-2102;

Дарибаева Г.Т. — заведующая испытательной лабораторией «Пищевая безопасность», доктор PhD, Алматинский технологический университет, ул. Толе би. 100, Алматы, Казахстан

E-mail: daribaeva.80@mail.ru. ORCID :0000-0003-4109-5272;

Нурмуханбетова Д.Е. — к.т.н., ассист-профессор, Университет Нархоз. Алматы, Казахстан

E-mail: dinara.nurmukhanbetova@narhoz.kz. ORCID: 0000-0002-8939-6325.

Аннотация. Микробное загрязнение является основной причиной порчи пищевых продуктов. Противомикробные агенты используются для продления срока хранения пищевых продуктов. Они также служат индустрии упаковки пищевых продуктов, поскольку используются для формирования антимикробных упаковочных пленок, которые сохраняют структуру, текстуру, цвет и пищевую ценность продуктов. В данном исследовании был создан метод получения наночастиц оксида меди, которые были стабилизированы желатином и пектином. Процесс синтеза проводился через прямое химическое осаждение, при этом в качестве исходных соединений для получения оксида меди использовались хлориды меди. Желатин и пектин использовались в качестве стабилизаторов. В результате в водном растворе были сформированы частицы с минимальным диаметром 62 нм. Согласно спектроскопическим данным, наночастицы синтезированные в водном растворе, были стабильны. Влияние рН на коллоидную стабильность наночастиц оксида меди было исследовано, и показано, что образцы стабильны в диапазоне рН 6,5–10,2. Наночастицы CuO , стабилизированные

желатином и пектином, проявляют антимикробную активность в определенных концентрациях, что позволяет увеличить срок хранения пищевых продуктов в качестве наноупаковочных материалов. А работе исследована возможность использования пленок полилактида, модифицированных наночастицами CuO, для упаковки и хранения твердых продуктов. Распределение наночастиц CuO в полилактидной пленке было равномерным. Результаты показали, что наночастицы CuO, стабилизированные желатином и пектином, обладают высоким потенциалом для использования в упаковке пищевых продуктов – как в качестве самостоятельной нанопленки, так и в составе других упаковочных материалов.

Ключевые слова: наночастицы CuO, желатин, пектин, полилактид, антимикробная, упаковка

Introduction

Copper (II)oxide (CuO) is known as a p-type semiconductor with a narrow bandgap that ranges from 1.9 to 2.1 eV. This material has promising useful physical properties such as high temperature superconductivity, electron correlation effects, and spin dynamics. CuO nanoparticles have found wide application in various fields of science and technology, including electronics (Singh, 2017: 16–34), agriculture (Mousa, 2020: 155–160), medicine (Amalraj, 2019: 102), and solar energy (Tunçsoy, 2021: 412–420). CuO nanoparticles can be used to remove organic pollutants from wastewater. However, the use of CuO nanoparticles in food formulations is still limited due to increased toxicity (Katsumiti, 2018: 146–158). CuO nanoparticles at a concentration of 1–50 µg/ml have a dose-dependent cytotoxic effect on the human body. To improve their application in the food industry, researchers are striving to find optimal approaches to the synthesis and stabilization of CuO nanoparticles, if necessary to reduce toxicity, maintain or even improve their beneficial properties.

Nanoparticles are often used in the food industry to create antibacterial films (Esmailzadeh, 2021: 1671–1682). Today, research is underway to develop antimicrobial packaging materials using various nanoparticles, including CuO (Jovanović, 2021: 2865). Nanopackets can be applied to food by wrapping, dipping, brushing or spraying to provide a selective barrier against the movement of gases, moisture and dissolved materials, as well as protection against mechanical damage (Yousuf, 2018: 198–209). The main developments are aimed at obtaining nanoparticles with subsequent surface treatment of finished packaging materials. According to many researchers, the activity of nanoparticles depends on the shape and their dispersion (Singh, 2021: 101). An important aspect when developing food packaging with nanocompositions is the stabilization of nanoparticles. The stability of nanoparticles in the polymer composition of packaging materials is a condition for bactericidal activity and migration of nanoparticles into the product (Kayani, 2015: 3704–3709) and depends on the synthesis method. With high stability, migration of CuO nanoparticles into the product will be excluded, which guarantees the absence of toxicity of the packaging material.

CuO nanoparticles: sol–gel method (Arunkumar, 2019: 698–705), sonochemical method, hydrothermal method (Silva, 2019: 1–13), reverse micelles method, and exploding wire method.

It is important to note that for use in real systems, nanoparticles must be stabilized to prevent aggregation, coagulation and sedimentation, which lead to particle enlargement and loss of physicochemical properties associated with the nanoscale state (Blinov, 2021: 209–217).

To stabilize CuO nanoparticles, various surfactants can be used, such as: sodium dodecyl sulfate, cetyltrimethylammonium bromide, alkyloxyethyltrimethylammonium chloride, polyvinylpyrrolidone (PVP) (Korpy, 2020: 158), monomers acrylonitrile and methyl methacrylate (Iqbal, 2020: 224), polyethylene glycol (PEG) (Rodríguez, 2021: 161–181), etc. However, there is no mention in the literature of the use of pectin to stabilize copper oxide nanoparticles. Pectin - This heteropolysaccharide, a structural acid found in the primary lamina, middle lamina, and cell walls of plants. The main chemical component of pectin is galacturonic acid, with a long coiled-coil chain of repeating units and high molecular weight, and has the properties of a lyophilic colloid. Unlike other natural colloids (gelatin, agar-agar), pectin sols turn into a gel only in the presence of sugar and acid or polyvalent metals.

Gelatin - it is a food ingredient that is a mixture of linear polypeptides with different molecular weights. Gelatin contains up to 18 amino acids. Gelatin contains both negatively charged carboxyl and hydroxyl groups and positively charged amino groups.

Based on the analysis of literature sources, it was decided to investigate a method for producing copper nanoparticles by reduction with ascorbic acid (Blinov, 2020: 56–70).

The purpose of this work was to develop a method for the synthesis of CuO nanoparticles stabilized by gelatin and pectin, to study their colloidal stability in various dispersion media and to study the possibility of their use in food packaging.

Materials and methods

Copper (II) chloride, 2-aqueous (Sigma-Aldrich Pty Ltd, a subsidiary of Merck KGaA, Darmstadt, Germany), gelatin (Sigma-Aldrich Pty Ltd, a subsidiary of Merck KGaA, Darmstadt, Germany), sodium hydroxide (Shandong Zhoushun International Trade Co., Ltd), Ascorbic Acid-L (Sigma-Aldrich Pty Ltd, a subsidiary of Merck KGaA, Darmstadt, Germany), pectin (Jiaying Renze Import & Export Co., Ltd.).

Method for the synthesis of CuO nanoparticles

CuO nanoparticles stabilized by gelatin and pectin were prepared by direct chemical precipitation. Copper (II) chloride was used as precursors for CuO nanoparticles. Pectin and gelatin acted as a stabilizer, ascorbic acid was used as a reducing agent, and sodium hydroxide was used as a precipitant. Distilled water was used as the reaction medium.

CuO nanoparticles stabilized by gelatin and pectin were prepared by the following procedure: 0.03 g of precursor (copper chloride), 0.03 g of gelatin and 0.1 g of ascorbic acid were dissolved in 90 ml of reaction medium (distilled water), a similar procedure was carried out with pectin. The resulting solution was heated to boiling with constant stirring and an additional 0.5% NaOH solution was added to pH=10. The sample was stirred for 2–3 minutes, cooled to room temperature, and stirred at room temperature for 20 minutes. As a result, a sol of copper oxide nanoparticles was obtained.

CuO nanoparticles

CuO nanoparticle samples and elemental composition data were obtained using an INTEGRA TERMA scanning electron microscope and integration of probe and optical

microscopy and spectroscopy, AFM – Raman – SNOM – TERS. The samples were dried for testing. The samples were prepared as follows: double-sided conductive carbon tape was glued to a standard tool table. Powder applied to conductive carbon tape CuO. Then a carbon coating about 10 nm thick was applied. pH was measured using a Testo 206 ph1 pH meter using a combined silver chloride electrode.

Preparation and study of polylactide films modified with CuO nanoparticles.

To prepare packaging material modified with CuO nanoparticles, we used polylactide film, which is often used in the production of eco-bags. We took the company's regular polylactide film ECO Products Group LLP (Astana) as a control sample.

Polylactide films modified with CuO nanoparticles on the quality and shelf life of bread was studied.

For the experiment, we took white wheat bread produced by “Aksai Nan” (Almaty). The expiration date at the time of purchase was 3 days. To study the initial parameters of bread, on the day the experiment began, slices weighing 50 ± 0.2 g corresponding to the amount of experimental films were cut.

Bread samples were stored in a SKTB TS-1/80 SPU thermostat at a temperature of $30 \pm 1^\circ\text{C}$ for 120 ± 3 hours of the experiment. After time, microbiological analysis was carried out. The analysis was carried out in accordance with State standard 10444.15–94 Food products. Methods for determining the number of mesophilic aerobic and facultative anaerobic microorganisms. The method for determining the number of mesophilic aerobic and facultative anaerobic microorganisms by sowing into agar nutrient media is based on sowing the product or diluting a sample of the product into the nutrient medium, incubating the crops, and counting all grown visible colonies.

In order to identify the migration of copper nanoparticles to products, the elemental composition of control and experimental samples was studied on a KVANT-Z.ETA atomic absorption spectrometer according to State standard 30178-96 Raw materials and food products. Atomic absorption method for determining toxic elements.

Results and discussion

Characteristics of CuO nanoparticles

CuO nanoparticles were obtained using copper (II) chloride. The synthesis was carried out in an aqueous medium. The resulting samples were studied by Raman spectroscopy, the spectra are shown in Figure 1.

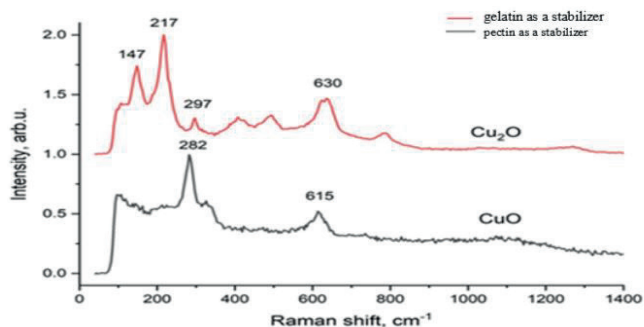


Figure 1 – Raman spectra of the studied nanoparticles

During the reaction, the solutions changed from colorless to yellow, and then to a dark brown color, as can be seen from Figure 2. The maximum optical density was demonstrated by solutions at 590–640 nm, results are listed in tables 1 and 2. This corresponds to the surface plasma resonance of copper nanoparticles. Diagram of the optical density of the resulting chemical compound, obtained from a Jenway 6705 spectrophotometer instrument, (Jenway, England, scanning in the visible range (190–1100 nm), bandwidth 4 nm) in Figure - 3.

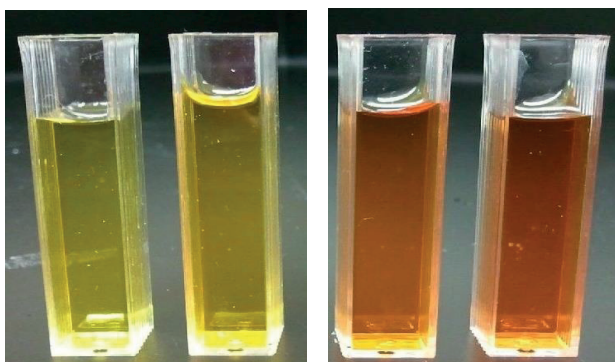


Figure 2 – Color change during the formation of copper nanoparticles

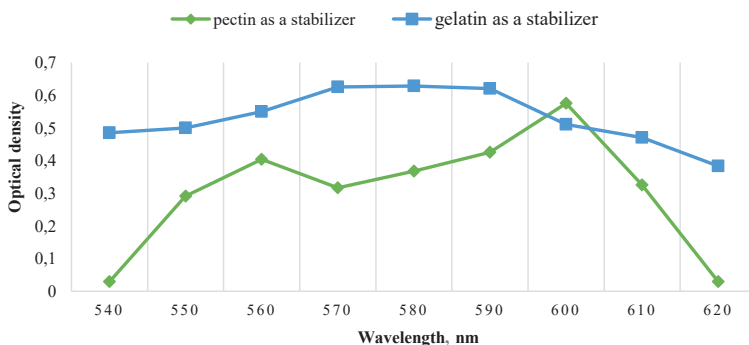


Figure 3 – Graph of the data obtained on the Jenway 6705 spectrophotometer

Table 1 - Optical densities when using gelatin as a stabilizer in initial solutions

CuCl ₂ :ascorbic acid (1:3)									
Wavelength λ, nm	580	590	600	610	620	630	640	650	670
Optical density	0.485	0.500	0.550	0.625	0.628	0.620	0.510	0.470	0.383

Table 2 - Optical densities when using pectin as a stabilizer in initial solutions

CuCl ₂ :ascorbic acid (1:3)									
Wavelength λ, nm	550	560	570	580	590	600	610	620	550
Optical density	0.029	0.291	0.404	0.316	0.367	0.425	0.575	0.325	0.029

Is worth noting that the optical spectra of colloidal solutions have a characteristic maximum of surface plasma resonance. When analyzing colloidal solutions, it was

found that for spherical copper nanoparticles stabilized gelatin, the position of the surface plasmon resonance was 580–620 nm. For copper nanoparticles stabilized by pectin, the position of the surface plasmon resonance was 570–610 nm.

CuO nanoparticles were studied using scanning electron microscopy. The obtained data are presented in Figure 4.

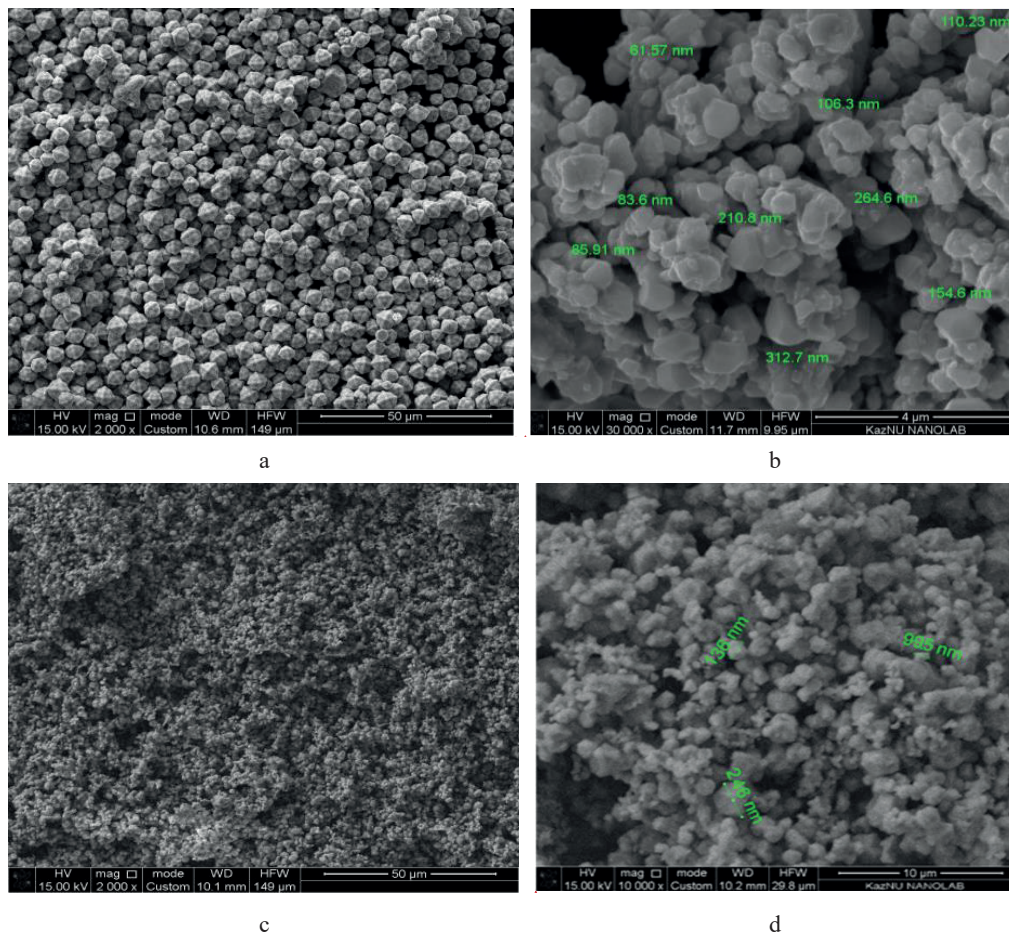


Figure 4 – Photographs of copper nanoparticles, (a), (b) when using gelatin as a stabilizer and (c), (d) when using pectin, taken using EFM at different resolutions

SEM results showed that in samples obtained in an aqueous environment, nanoparticles have a diameter from 62 to 313 nm.

Analysis of the elemental composition of the solutions showed that they contain the following elements Cu, O, Cl and C in all samples. X-ray spectral analysis. was carried out electron microprobe EDAX analyzer (Energy-Dispersive X-ray Analyzer). Elemental analysis spectra are shown in Figures 5, 6.

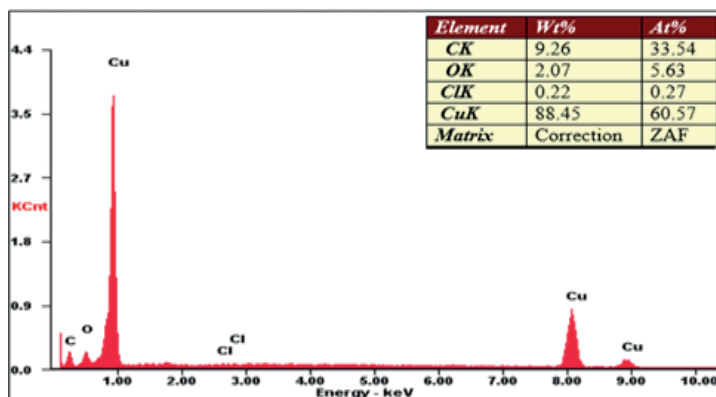


Figure 5 – Elemental analysis spectrum of the resulting copper nanoparticles using pectin as a stabilizer

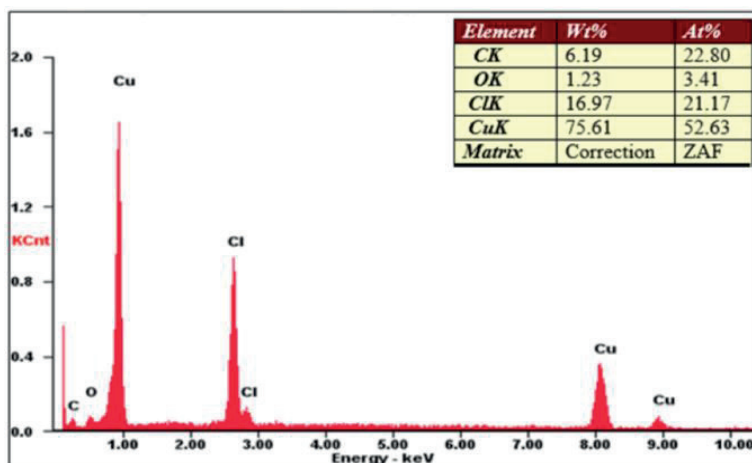


Figure 6 – Elemental analysis spectrum of the resulting copper nanoparticles using gelatin as a stabilizer

To prepare packaging material modified with CuO nanoparticles, polylactide film was used, which is often used in food packaging. Nanoparticles were deposited onto the film by sputtering.

Next, we studied the effect of polylactide films modified with CuO nanoparticles on changes in microbiological purity during storage of bread (Table 3).

Table 3 - Dynamics of changes in microbiological parameters of bread samples during storage

№	Sample	QMAFAnM indicator, CFU/g						
		Day 1	Day 2	Day 3	4 day	5 day	Day 6	Day 7
1	Bread without packaging	1.5*10 ²	2.5*10 ²	3.5*10 ²	6.5*10 ²	9.5*10	Solid growth	Solid growth
2	Bread with control packaging without processing	1.0*10 ²	1.5*10 ²	2.0*10 ²	4.2*10 ²	8.5*10 ²	Solid growth	Solid growth

3	Bread with processed packaging (using gelatin as a stabilizer)	$1.0 \cdot 10^2$	$1.2 \cdot 10^2$	$1.5 \cdot 10^2$	$1.8 \cdot 10^2$	$3.2 \cdot 10^2$	$3.5 \cdot 10^2$	$4.5 \cdot 10^2$
4	Bread with processed packaging (using pectin as a stabilizer)	$1.0 \cdot 10^2$	$1.1 \cdot 10^2$	$1.2 \cdot 10^2$	$2.0 \cdot 10^2$	$2.5 \cdot 10^2$	$3.8 \cdot 10^2$	$4.5 \cdot 10^2$

According to the results presented in Table 3, it was found that films modified with CuO nanoparticles reduced the growth and development of QMAFAnM in experimental bread samples compared to the control bread sample. The data obtained show the activity of CuO nanoparticles stabilized by gelatin and pectin, and also coincides with the data of other authors (Gvozdenko, 2022: 198–209), who studied the antibacterial activity of CuO nanoparticles.

Conclusions

CuO nanoparticles stabilized by gelatin and pectin, the study of their colloidal stability in various dispersion media, and the possibility of their use in bread packaging has been studied.

The results showed that the use of copper chloride as a precursor allows the production of copper (II)oxide. According to the data, copper oxide nanoparticles stabilized by gelatin and pectin in an aqueous medium had a smallest particle diameter of 62 nm. A study of the effect of pH on colloidal stability showed that the sample in the pH range from 6.5 to 10.2 was stable. It was assumed that stabilization occurs due to the interaction of CuO nanoparticles with hydroxyl groups of gelatin and pectin. CuO nanoparticles stabilized by gelatin and pectin have been found to have antimicrobial activity and can be used as a material for food nanobags, providing increased shelf life of products, as shown in the example of bread. High level of stability of CuO nanoparticles stabilized by gelatin and pectin, will also facilitate their use in the creation of active packaging materials for food products.

It was found that polylactide films modified with CuO nanoparticles inhibited the growth and development of QMAFAnM in experimental bread samples. The study showed that when bread was stored in an incubator at 30 ± 1 °C for 7 days, CuO nanoparticles did not migrate into the film product. Copper concentrations in the experimental samples remained at the same level, in the amount of 0.016 µg/kg, which is not a toxic concentration. In general, these indicators of CuO nanoparticles confirm the high stability of colloidal solutions. The surface morphology was studied by electron microscopy. The results obtained showed that when using gelatin as a stabilizer, the maximum size of copper nanoparticles was 313 nm, and when using pectin, the particle size was 246 nm.

Thus, the experimental results show that CuO nanoparticles stabilized by gelatin and pectin have high potential for use in food packaging - both as an independent nanofilm and as part of other packaging materials.

REFERENCES

- Arunkumar B., Johnson Jeyakumar S. & Jothibas M. A. (2019). Sol-gel approach to the synthesis of CuO nanoparticles using Lantana camara leaf extract and their photo catalytic activity. *Optik (Stuttg)*, — 183, — 698–705. — <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.02.046>
- Amalraj S. & Michael P.A. (2019). Synthesis and characterization of Al₂O₃ and CuO nanoparticles into nanofluids for solar panel applications. *Results Phys.* — 15, — 102797. — <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102797>
- Blinov A.V. (2021). Synthesis of nanosized manganese methahydroxide stabilized by cystine. *Mater. Chem. Phys.*, — 265, — 124510. — <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124510>
- Blinov A.V. (2020). Synthesizing and studying the structure of nanoscale copper (II)oxide stabilized by polyethylene glycol. *Her Bauman Moscow State Tech. Univ. Ser. Nat. Sci.*, — 3, — 56–70. — <https://doi.org/10.1007/s00339-022-06355-6>
- Esmailzadeh H. (2021). CuO /LDPE nanocomposite for active food packaging application: a comparative study of its antibacterial activities with ZnO /LDPE nanocomposite. *Polym. Bull.*, — 78, — 1671–1682. — <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03175-7>
- Gvozdenko A.A., Siddiqui S.A., Blinov A.V. (2022). Synthesis of CuO nanoparticles stabilized with gelatin for potential use in food packaging applications. *Sci Rep*, — 12, — 12843. — <https://doi.org/10.1007/s42535-022-00546-5>
- Iqbal Z., Siddiqui V.U., Alam M. & Siddiqi W.A. (2020). Synthesis of copper (II) oxide nanoparticles by pulsed sonoelectrochemical method and its characterization. *AIP Publ. LLC*, — 2276, — 020010. — <https://doi.org/10.1063/5.0025688>
- Katsumi A. (2018). Cytotoxicity and cellular mechanisms of toxicity of CuO NPs in mussel cells in vitro and comparative sensitivity with human cells. *Toxicol. Vit.*, — 48, — 146–158. — <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2018.01.013>
- Korpy's M., Dzido G., Mohsen H. & W'ojcik J. (2020). Experimental and numerical study on heat transfer intensification in turbulent flow of CuO –water nanofluids in horizontal coil. *Chem Eng Process - Process Intensification*, — 153, — 107983. — <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107983>
- Kayani Z.N., Umer M. & Riaz S. (2015). Characterization of copper oxide nanoparticles fabricated by the Sol – Gel method. *J. Electron. Mater.* — 44, — 3704–3709. — <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3867-5>
- Mousa A.M. (2020). Biosynthetic new composite material containing CuO nanoparticles produced by *Aspergillus terreus* for 47Sc separation of cancer theranostics application from irradiated Ca target. *Appl. Radiat. Isot.*, — 166, — 109389. — <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109389>
- Rodríguez B., Ramírez S., Gutiérrez P., Silva N. & Díaz- Aburto I. (2021). Oxide copper nanoparticles stabilized by acrylonitrile and methyl methacrylate polar monomers through a ligand exchange reaction. *Mater. Res. Express*, — 8, — 045002. — <https://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/abf0bb>
- Singh P.K., Das, A.K., Hatui G. & Nayak G.C. (2017). Shape controlled green synthesis of CuO nanoparticles through ultrasonic assisted electrochemical discharge process and its application for supercapacitor. *Mater. Chem. Phys.*, — 198, — 16–34. — <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.04.070>
- Singh S., Goswami N., Mohapatra S.R., Singh A.K. & Kaushik S.D. (2021). Significant magnetic, dielectric and magnetodielectric properties of CuO nanoparticles prepared by exploding wire technique. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* — 271, — 115301. — <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115301>
- Silva N., Ramirez S., Diaz I., Garcia A. & Hassan N. (2019). Easy, quick, and reproducible sonochemical synthesis of CuO nanoparticles. *Materials (Basel)*, — 12, — 1–13. — <https://doi.org/10.3390/ma12050804>
- Tunçsoy B., Sugeçti S., Büyükgüzel E., Özalp P. & Büyükgüzel K. (2021). Effects of copper oxide nanoparticles on immune and metabolic parameters of *Galleria mellonella* L. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* — 107, — 412–420. — <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03261-0>
- Yousuf B., Qadri O.S. & Srivastava A.K. (2018). Recent developments in shelf-life extension of fresh-cut fruits and vegetables by application of different edible coatings: A review. *LWT Food Sci. Technol.* — 89, — 198–209. — <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.10.051>

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1. Number 458 (2024), 164-177

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.215>

УДК 625.089

МРПТИ 67.15.49

© K.K. Syrmanova^{1,2*}, Zh.B. Kaldybekova¹, A.B. Agabekova³, E.T. Botashev¹,
R.M. Tuleuov¹, 2024

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

² Miras University, Shymkent, Kazakhstan;

³ Kh.A. Yasawi International Kazakh Turkish University, Turkestan, Kazakhstan.

E-mail: syrmanova.kulash@mail.ru

INFLUENCE OF POLYMER AND FUNCTIONAL ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF POLYMER-BITUMEN BINDER

Syrmanova Kulash — Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of "Technology of Inorganic and Petrochemical Production" of Mukhtar Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan

E-mail: syrmanova.kulash@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-1468-6440>;

Kaldybekova Zhanat — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Technology and Safety Food Products " of Mukhtar Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan

E-mail: zkaldybekova@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-2906-9098>;

Agabekova Aktolkyn — PhD, Acting Associate Professor of the Department of Electrical Engineering of K. Khoja Ahmed Yasawi International Kazakh Turkish University, Republic of Kazakhstan Turkestan

E-mail: aktolkyn_agabekova@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5977-6653>;

Botashev Ersultan — PhD, Associate Professor of the Department of Oil and Gas Engineering of Mukhtar Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan

E-mail: ertash_777_91@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5090-3142>;

Tuleuov Rassul — PhD student of the Department of "Technology of Inorganic and Petrochemical Production" of Mukhtar Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan

E-mail: tuleuov_rassul@mail.ru; <https://orcid.org/0009-0004-6450-4686>.

Abstract. The problem of recycling waste polymer materials is relevant not only from the standpoint of environmental protection, but is also related to the fact that in conditions of shortage of polymer raw materials, plastic waste becomes a powerful raw material and energy resource. This article discusses the use of recycled polyethylene in the creation of a polymer-bitumen binder, the use of which in the production of asphalt concrete mixtures will improve the physical and mechanical performance properties of asphalt concrete and increase the warranty period of the road surface. The mechanism of physicochemical interaction of the modifying additive - expanded vermiculite in the polymer-bitumen composition - has been established. An increase in elasticity and improvement of adhesion with vermiculite has been shown, which ensures the strength

and water resistance of the road surface using the developed polymer-bitumen binders. The introduction of a modifier - expanded Kulantau vermiculite - improves the basic characteristics of polymer-bitumen binders: increases the softening temperature, reduces the brittleness temperature, improves adhesion and imparts elasticity to the binders, and therefore the ability to large elastic deformations.

Keywords: bitumen, polymer-bitumen binder, recycled polyethylene, vermiculite, modifier, penetration, softening point, asphalt concrete

© К.К. Сырманова^{1,2*}, Ж.Б. Калдыбекова¹, А.Б. Агабекова³, Е.Т. Боташев¹, Р.М. Түлеуов¹, 2024

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

²Мирас Университеті, Шымкент, Қазақстан;

³Қ. А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан.

E-mail: syrmanova.kulash@mail.ru

ПОЛИМЕРЛІ ЖӘНЕ ФУНКЦИОНАЛДЫ ҚОСПАЛАРДЫҢ ПОЛИМЕРЛІ-БИТУМДЫ БАЙЛАНЫСТЫРҒЫШТЫҢ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ

Аннотация. Полимерлі материалдардың қалдықтарын кәдеге жарату мәселесі қоршаған ортаны қорғау тұрғысынан ғана емес, сонымен қатар полимерлік шикізаттың тапшылығы жағдайында пластикалық қалдықтардың қуатты шикізат пен энергия ресурсына айналуымен де байланысты. Бұл мақалада қайта өңделген полиэтиленді полимер-битум байланыстырғышын жасауда пайдалану қарастырылады, оны асфальтбетон қоспаларын өндіруде қолдану асфальтбетонның физикалық-механикалық көрсеткіштерін жақсартуға және жол төсемінің кепілдік мерзімін арттыруға мүмкіндік береді. Полимер-битум байланыстырғыштардың құрамындағы модифицирлеуші қоспа – кеңейтілген вермикулиттің физика-химиялық әрекеттесу механизмі белгіленді. Серпімділіктің жоғарылауы және вермикулитпен адгезияның жақсарғаны көрсетілді, бұл әзірленген полимерлі-битумды байланыстырғыштардың көмегімен жол төсемінің беріктігі мен суға төзімділігін қамтамасыз етеді. Модификаторды енгізу – кеңейтілген Құлантау вермикулиті – полимер-битум байланыстырғыштардың негізгі сипаттамаларын жақсартады: жұмсарту температурасын жоғарылатады, сынғыштық температурасын төмендетеді, адгезияны жақсартады және байланыстырғыштарға серпімділік береді, демек, үлкен серпімді деформациялар мүмкіндігін береді.

Түйін сөздер: битум, полимерлі-битумды байланыстырғыш, қайталама полиэтилен, вермикулит, модификатор, ену, жұмсарту температурасы, асфальтбетон

Бұл зерттеулер Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитетінің қолдауымен жүзеге асырылды (грант АП19679034 «Технологиялық процесте полимерлік қалдықтарды кәдеге жарату арқылы жол шаруашылығына арналған битум материалдарын өндіру технологиясын әзірлеу»).

© К.К. Сырманова^{1,2*}, Ж.Б. Калдыбекова¹, А.Б. Агабекова³, Е.Т. Боташев¹,
Р.М. Тулеуов¹, 2024

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

²Университет Мирас, Шымкент, Казахстан;

³Международный Казахско-Турецкий университет имени Х.А. Ясауи,
Туркестан, Казахстан.

E-mail: syrmanova.kulash@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНО-БИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО

Аннотация. Проблема переработки отходов полимерных материалов актуальна не только с позиций охраны окружающей среды, но и связана с тем, что в условиях дефицита полимерного сырья пластмассовые отходы становятся мощным сырьевым и энергетическим ресурсом. В данной статье рассмотрено применение вторичного полиэтилена в создании полимерно-битумной вяжущего, использование которого при изготовлении асфальтобетонных смесей позволит улучшить физико-механические эксплуатационные свойства асфальтобетона и увеличить гарантийный срок эксплуатации дорожного покрытия. Установлен механизм физико-химического взаимодействия модифицирующей добавки-вспученного вермикулита в составе полимер-битумной композиции. Показано повышение эластичности и улучшение адгезии с вермикулитом, что обеспечивает прочность и водостойкость дорожного покрытия с применением разработанных полимерно-битумных вяжущих. Введение модификатора – вспученного кулантауского вермикулита — улучшает основные показатели полимер-битумных вяжущих: увеличивает температуру размягчения, снижает температуру хрупкости, улучшает адгезию и придает, вяжущим эластичность, а следовательно, способность к большим эластическим деформациям.

Ключевые слова: битум, полимерно-битумное вяжущее, полиэтилен вторичный, вермикулит, модификатор, пенетрация, температура размягчения, асфальтобетон

Кіріспе

Мұнай битумдары жол құрылысында жоғары икемділіктің, төмен температураның, температураның өзгеруінің және әртүрлі деформациялық жүктемелердің әсерін бұзбай ұстап тұру қабілетінің арқасында кеңінен қолданылады. Қазіргі уақытта бүкіл әлемде өндірілетін тауар битумдарының 90 % - на дейін жол саласы тұтынады. Кәдімгі битумның қасиеттері қажетті қасиеттер жиынтығымен жол жабындарын алуға мүмкіндік бермейтіні белгілі, бұл жоғары және төмен температурада қатты көрінеді. БНД маркалы мұнай жол битумдарын қолдана отырып, жол жабындарын пайдалану тәжірибесі битумды байланыстырғыштың созылу қабілетінің жеткіліксіздігіне байланысты жабынның бұзылуы пайдаланудың бірінші жылында басталатынын көрсетеді.

Жол төсеміндегі асфальтбетондардың бұзылуының негізгі себептері климаттық жағдайлар, көлік ағындарынан түсетін жүктемелер болып табылады, нәтижесінде битум ескіреді, яғни ол сынғыш, қабыршақтанып, жарылып кетеді.

Жол жабындарының сапасы мәселесі ежелден бері барлық мемлекеттер үшін өзекті болып келеді. Битум негізіндегі кәдімгі асфальтбетон жабындары жабындардың қажетті физика-механикалық қасиеттерін және олардың беріктігін қазіргі заманғы ауыр және қарқынды қозғалыс жағдайында қамтамасыз ете алмайды. Асфальтбетон жабындарының сапасы мен беріктігін арттырудың негізгі радикалды тәсілдерінің бірі битумдарды синтетикалық полимерлі материалдармен модификациялау болып табылады. Экономика жағынан полимерлердің модификациялық әсері олардың шағын қоспаларында маңызды болуын талап етеді.

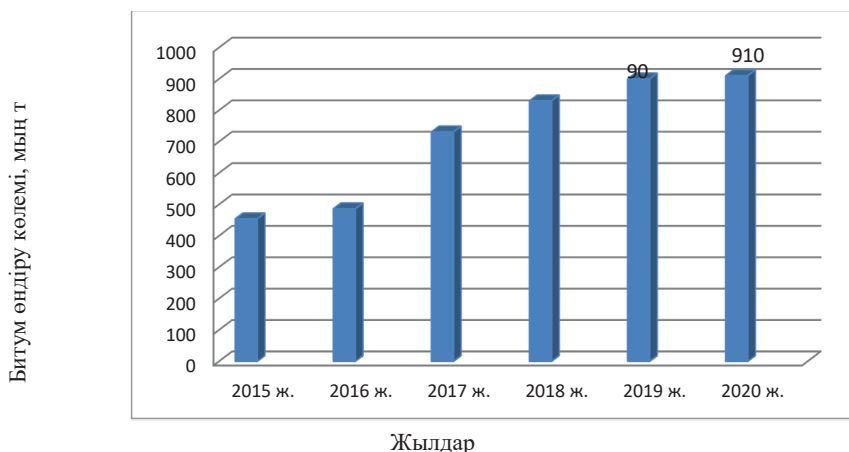
Модификаторларды енгізу полимер битумды байланыстырғыштардың (ПББ) негізгі көрсеткіштерін жақсартады: жұмсарту температурасын жоғарылатады, сынғыштық температурасын төмендетеді, адгезияны жақсартады. Сонымен қатар, полимерлі қоспалар байланыстырғыштарға икемділік береді, сондықтан үлкен серпімді деформацияларға қабілеттілік береді.

Полимерлі қоспалармен модификацияланған битумдар асфальтбетонның жұқа тозу қабатын, сондай-ақ ірі түйіршікті, кеуекті және пластикалық қабаттарды орнату үшін сәтті қолданылады. Жол құрылысында ПББ қолдану жабындардың беріктігін арттырады және жөндеу шығындарын азайтады. Модификацияланған битумдарды қолдана отырып дайындалған асфальтбетон жақсартылған қасиеттерге ие: жылуға, аязға, суға төзімділіктің жоғарылауы, беріктік, жылжуға төзімділігі.

Сондықтан шығарылатын асфальтбетон қоспаларының сапасын арттыру және полимерлермен модификацияланған битумдарды қолдану, жолдарды салу және жөндеу процесінде жабындардың жоғарғы қабаттарын орнату кезінде өзекті болып табылады.

Қазақстан Республикасындағы битумның ішкі нарығының қажеттілігін жалпы қуаттылығы жылына 1,2 млн тонна болатын төрт ірі жол битумын өндіруші қамтамасыз етеді: Павлодар мұнай – химия зауыты (ПМХЗ) және Ақтаудағы "CASPI BITUM БК", Шымкенттегі "Газпромнефть-Битум Қазақстан" және Алматы облысындағы "Асфальтбетон 1" зауыттары. ҚР энергетика министрлігінің 2015–2020 жылдардағы негізгі көрсеткіштерін талдау бойынша 2015 жылдан бастап битум өндірісінің көлемі 2 есеге өскенін көрсетті (сурет1). Жалпы, Қазақстанда битум нарығының өсуі өндірісті технологияландыру есебінен болжанады.

ҚР энергетика министрлігінің деректері бойынша, 2022 жылы қазақстандық зауыттар 950 мың тонна битум немесе жоспарланған көлемнің 85,6 % өндірді.



Сурет 1- 2015–2020 ж.ж. Қазақстан Республикасының битум саласының дамуы

Жаңа материалдарды құрудың ең тиімді әдістері оның құрамына оның пайдалану қасиеттерін жақсартатын модификаторларды енгізу арқылы байланыстырғыштарды модификациялауға негізделген. Үнемді модификаторлар-ол қол жетімді және арзан модификаторлар екендігі анықталды. Техникалық тұрғыдан алғанда, берілген қасиеттер кешені бар композициялық материалдарды битум негізінде құру үшін асфальтбетон қоспасын дайындау температурасында бұзылмайтын модификаторларды ғана қолдануға болады; асфальтбетон қоспасын дайындау үшін дәстүрлі температурада кәдімгі жабдықта араластыру процесін жүргізу кезінде битуммен үйлесімді; жабынның төмен температурасында битумға қаттылық немесе сынғыштық бермейді, ал жазда жол жабыны құрамындағы битумдардың игысу кернеулерінің әсеріне төзімділігін арттырады және сонымен бірге араластыру және төсеу температураларында тұтқырлықты арттырмайды; химиялық және физикалық тұрақты, сақтау және қайта өңдеу кезінде қасиеттерін сақтайды.

Қазіргі кезеңде полимерлердің қайта өңделген қалдықтарын пайдаланудың перспективалы бағыттарының бірі оларды мұнай жол битумдарына модификациялаушы қоспалар ретінде, атап айтқанда полимерлі-битумды байланыстырғыштарды қоспалар өндірісінде пайдалану болып табылады.

Әр түрлі функционалды мақсаттағы толтырғыштарды қолдана отырып, алдын-ала берілген қасиеттері бар композициялық материалдарды алуға болады. Полимерлі-битумды байланыстырғыштар (ПББ) - сипаттамалары бойынша мұнай жол битумдарынан асатын жаңа материал, жолдарды, көпірлер мен әуе айлақтарды салу, реконструкциялау, жөндеу кезінде қолданылатын асфальтбетон қоспаларын өндіру кезінде байланыстырғыш функциясын орындайды. Егер өндірісте қалдықтарды қайта өңдеу нәтижесінде алынған болса полимерлі-битумды байланыстырғыштардың құнын едәуір азайтуға болады.

Қазіргі уақытта полимерлер өндірісі қарқынды дамып келе жатқан салалардың бірі болып табылады. 2015 жылы полимерлердің әлемдік өндірісі 250 млн. т.

құрады және жыл сайын орта есеппен 5–6 % - ға өседі. Дамыған елдерде олардың нақты тұтынуы жылына 85–90 кг/адамға жетті және өсуді жалғастыруда. Полимер өндірушілерінің мұндай қызығушылығы, ең алдымен, олардың негізінде әртүрлі техникалық құнды материалдарды алу мүмкіндігімен байланысты.

Бірегей физика-химиялық, құрылымдық және технологиялық қасиеттерінің арқасында полимерлі материалдар (ПМ) халық шаруашылығының, медицинаның және т.б. әртүрлі салаларында кеңінен қолданылады.

Әр түрлі қолданылатын полимерлі бұйымдар өндірісінің өсуіне байланысты қалдықтардың өсуі де және әрі жою мәселесі өткір болып отыр. Пайдаланудан шыққан полимер материалдары әдетте көмілетіндіктен, бірақ іс жүзінде ыдырамайтындықтан, қоршаған ортаға үлкен зиян келтіреді.

Екінші реттік полиэтиленді (ЕРП) битум модификаторы ретінде пайдалану полимерлі-битумды байланыстырғышты алуға мүмкіндік береді, ол әдеттегі битуммен салыстырғанда өнімділіктің кең температуралық интервалына ие болады және серпімді қасиеттерге ие болады.

Біздің жұмысымыздың мақсаты-екінші реттік полиэтиленді (ЕРП) қолдана отырып, ісінген вермикулитпен модификацияланған полимерлі-битумды байланыстырғыштың құрамын жасау, сондай-ақ алынған полимерлі-битумды байданыстырғыштардың физикалық-механикалық қасиеттерін зерттеу.

Материалдар және зерттеу әдістері

Вермикулиттің әлемдік қоры өте үлкен. Негізгі кен орындары АҚШ, Оңтүстік Африка, Ресей және басқа да мемлекеттерде шоғырланған. ТМД аумағында өнеркәсіптік маңызы бар вермикулиттің 25-тен астам кен орны белгілі. Біздің республикада вермикулит кен орындары бар. Қазақстанда Қаратау жотасы мен Талас Алатауының оңтүстік-шығыс шетінде бірқатар вермикулит кен орындары анықталып, ішінара барланды, олардың ішінде ең перспективалық- Құлантау, Иирсу және Жыланды кен орындары болып табылады (сурет.2).



Сурет 2- Табиғаттағы вермикулит

Жұмыста ісінген вермикулит қолданылды. Шымкент қаласында жұмыс істейтін "AVENUE" ЖШС 2009 жылдан бастап кәсіпорын айына 1200 м³-1500 м³ дайын өнім — Құлантау вермикулитінің әр түрлі фракцияларын шығарады. Қазақстан Республикасының вермикулитке деген қажеттілігі қолданудың кең спектрінің арқасында жылына он мың тоннаны құрауы мүмкін.



Сурет 3- Құлантау вермикулит ұнтағы

Әлемдік нарықта вермикулиттің бағасы қарқынды өсуде, оны ең бай және жоғары сапалы кендері бар учаскелерді өндірумен де, өндірістің әртүрлі салаларында вермикулитті қолданудың жаңа бағыттарының пайда болуымен де түсіндіруге болады.

Вермикулит — триоктаэдрлік гидрослюдалар тобына жататын кеңейетін құрылымдық жасушасы бар ауыспалы химиялық құрамды слюда тәрізді магний-темір алюмосиликаты. Вермикулит – магний-ферругинді слюдалардың (биотит, флогопит) алмасу реакциялары, гидратация процестері және басқа да өзгерістері нәтижесінде түзілетін екінші минерал. Химиялық байланысқан судан басқа вермикулиттелген слюдаларда белгілі бір мөлшерде цеолит суы және үлпектердің беттерімен адсорбцияланған судың едәуір мөлшері болады. Дәннің сынғыштық индексі 2-ден 6 %-ға дейін. Вермикулиттің ісіну коэффициенті 4,8–11,0 аралығында. Ісіну коэффициенті бойынша орташа гидратация дәрежесі бар гидрослюдаларға жатады.

Ғылыми-зерттеу жұмысының объектілері:

1. БНД 70/100 маркалы мұнай жол битумы.

Жұмыста БНД 70/100 қолданылды, бұл ауқымды мұнай өңдеу өнімі; құнды техникалық қасиеттер кешеніне ие және жол құрылысында кеңінен қолданылады.

Қайта өңделген ЕРПЭ– пайдаланылған полиэтилен пленкасы. Бұл жұмыста жол битумы үшін модификатор ретінде қайта өңделген ЕРПЭ қолданылады. Модификация процесі басталғанға дейін пленка алдын ала өңдеуден өтті: тазартылған сумен жуу, кептіру және үлпек түріндегі біртекті материалға айналдыру.

Пластификатор ретінде И-20А өнер кәсіпшілігі майы қолданылды.

Бастапқы битум қыздырылады, 100–120°C температурада балқытылады және сол температураға дейін алдын ала қыздырылған металл ыдысқа салынады. Әрі қарай, битумның массалық көлемінің 3 % мөлшерінде пластификатор қосылады. Температура 140–150 °C-қа жеткенде, үнемі араластыра отырып, екінші реттік полиэтилен қосылады, үлпек түрінде, әр түрлі пайыздық пропорцияда 1, 2, 3, 4, 5 % битумның массалық көлемінен. Әрі қарай, температура 5–10 °C/мин жылдамдықпен 180–190 °C дейін көтеріледі. араластыру 1–1,5 сағат ішінде өтеді. 150 маркалы вермикулитті (сусымалы салмағы 100–150 кг/м³) ұнтақтауы ЛМ-1000 зертханалық диірменде жүргізілді. Алынған композиция үшін 25 °C-

та иненің ену тереңдігі, жұмсарту температурасы, сынғыштық температурасы, пластикалық температурасы, 25 °С-те созылғыштығы анықталды.

Салқындағаннан кейін ісінген вермикулит слюда парақшалары арасындағы өте жұқа ауа қабаттарымен орнатылған көлемді сақтайды, нәтижесінде күйдірілген вермикулит бірқатар құнды қасиеттерге ие – төмен жылу өткізгіштік, жоғары отқа төзімділік және дыбыс сіңіру. Балқытылған металмен суланбау қасиетіне байланысты және тиімді. Жоғары температуралы (1100 °С дейін) жылу оқшаулағыш материал болып табылады. Вермикулиттен жасалған материалдар мен бұйымдар жанбайтын, био төзімді, сілтілер мен қышқылдардың әсеріне бейтарап, уақытқа төзімді, беріктік, деформациялық және жылу сипаттамаларына ие. Бұл вермикулитті әртүрлі салаларда қолданудың жоғары тиімділігін анықтайды. Ісінген вермикулит жанбайды, шірімейді, химиялық инертті, берік, биологиялық төзімді, жарылғыш және отқа төзімді, экологиялық таза, әдемі алтын түске ие, ион алмасу және сорбциялық қасиеттерге ие, сұйықтықтар мен газдарды сіңіру және ұстау қабілеті жоғары.

Нәтижелері және оларды талқылау

Модификация процесінде битум құрылымында полимер макромолекулаларының кеңістіктік торының түзілуі жүреді, бұл битумдарға полимерлердің кейбір қасиеттерін береді. Құрылымдық тордың беріктігі тор түйіндеріндегі байланыстардың беріктігіне және түйіндер санына байланысты. Құрылымдық тордың икемділігі түйіндер арасындағы тізбектердің икемділігіне байланысты. Әрбір жеке жағдайда модификация нәтижелері полимер мен битумның үйлесімділігіне, олардың сандық қатынасына, пісіру температурасының режимдеріне байланысты.

Маңызды фактор-полимерлі-битумды байланыстырғыштардың құрылымдық тұрақтылығы, яғни полимердің битумның дисперсиялық ортасында еруі немесе ісінуі, битум мен полимердің одан әрі бөлінуіне жол бермейді.

Полимерлі макромолекулалардың битумда еруі ісіну сатысынан өтеді. Жоғары температурадағы битумдар жұмсарады, ал термопластикалық полимерлер тұтқыр күйге ауысады, ал қыздыру битумдағы полимерлердің ісінуін және еруін тездетеді.

Қоспаны өзгерту және біртектілігін анықтау процесін жүзеге асырғаннан кейін алынған ПББ үлгілері олардың физика-механикалық қасиеттерін анықтау үшін бірқатар зерттеулерде сыналды (иненің ену тереңдігін 0 және 25 °С температурада, 25 °С температурада созылу, сақина мен шар бойынша жұмсарту температурасын, икемділік пен құммен адгезияны анықтау).

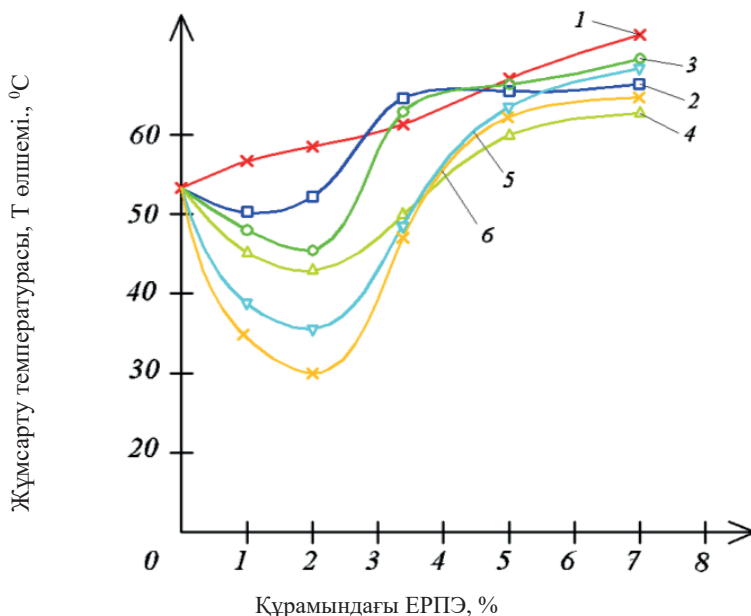
Байланыстырғышты 1,0–1,5 л ыдыста жоғары температурада және араластырғыш білігінің айналу жиілігінде 40–350 айналымы/мин араластыруға мүмкіндік беретін зертханалық қондырғыда алынды.

Екінші реттік полиэтилен массасы бойынша 1–10 % мөлшерінде 150–160 °С температурада 70/100 БНД маркалы балқытылған битумға енгізілді. Содан кейін қоспаны шамамен 5 °С/мин жылдамдықпен 270–290 °С температураға дейін одан әрі қыздыру жүзеге асырылды.

Полимер материалдарының қалдықтарын қайта өңдеу мәселесі қоршаған

ортаны қорғау тұрғысынан ғана емес, сонымен қатар полимер шикізатының тапшылығы жағдайында пластикалық қалдықтардың қуатты шикізат пен энергетикалық ресурсқа айналуымен байланысты.

Температураның жоғарылауы компоненттердің өзара әрекеттесуін белсендіруге және сапалы жаңа құрылымдық түзілімдердің қалыптасуына әкеледі. Жоғары температуралы гомогенизация полиэтилен мен битум макромолекулаларының ішінара ыдырауымен және радикалды бос валенттіліктің пайда болуымен сипатталады, нәтижесінде полиэтилен мен битум молекулаларының фрагменттері өзара әрекеттеседі.



Сурет 4-ПББ жұмсарту температурасының полимер құрамына тәуелділігі ЕРПЭ:1: 1-0 %; 2-1 %; 3-2 %; 4-3 5-4 %,%,6-5 %.

Битумның нафтен компоненттерінің полимер матрицасымен химиялық әрекеттесуі жүзеге асырылады. Полярлы және аморфты битумның полярлы емес құрылымдық-тұтқыр полиэтиленмен берік байланысы бар жаңа құрылым қалыптасуда.

Микроскопиялық зерттеулер 280 °C температурада алынған байланыстырғыш құрылымда бір – бірімен - "тордағы тор" құрылымымен өзара байланысқан екі үздіксіз фаза (полиэтилен және битум) түзілетінін анықтады. 220–240 °C температурада мұндай микроқұрылым байқалмады.

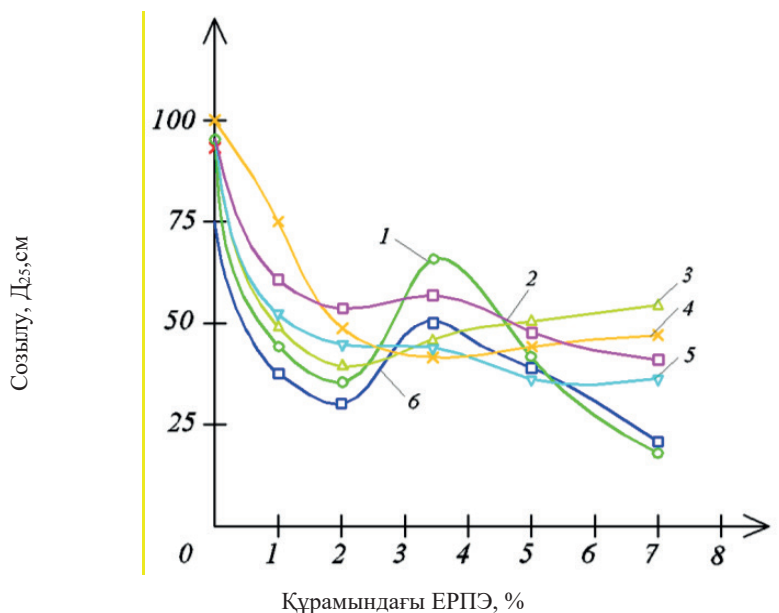
Алынған деректерді талдау кезінде көрсеткендей, битумда 2–3 % мөлшерінде ЕРПЭ болған кезде кеңістіктік құрылымдық тор пайда болады. Кеңістіктік құрылымдық тордың пайда болуы полимерлі-битумды органикалық байланыстырғыштың қасиеттері көрсеткіштерінің сипаттамалық тәуелділіктерінің тән иілуімен (еңістің өзгеруі) байқалады. Пайда болған жаңа құрылымның

ерекшелігі төмен температурада икемділіктің жоғарылауында көрінеді (сурет. 4), 25 °С-та созылу деңгейінің төмендеуі (сурет 5), икемділікті арттыру (6-сурет).

ПББ модификациясына құлантау вермикулитін енгізу арқылы қол жеткізіледі. Сонымен қатар, вермикулит жоғары адсорбциялық қабілетімен сипатталады және көмірсутектердің тотығуынан пайда болатын өнімдерді, мысалы, шайырларды, оттегі бар қосылыстарды және басқа гетероорганикалық өнімдерді тиімді сіңіреді.

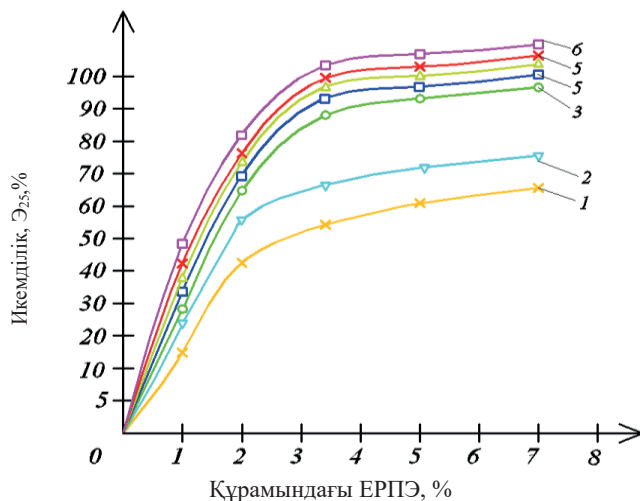
Полимерлі-битумды байланыстырғыш құрамында құлантау вермикулитін пайдалану температураның кең диапазонында тұрақты адгезияны, қосымша энергетикалық сыйымдылыққа ие болатын меншікті беттің ұлғаюын қамтамасыз етеді, бұл битуммен адгезия дәрежесінің жоғарылауына әкеледі.

Битумның жоғары меншікті беті және жұқа кеукті құрылымы бар материалмен өзара әрекеттесуі нәтижесінде битумның топтық құрамы материал ішіндегі майлар мен шайырлардың селективті диффузиясына байланысты өзгереді, бұл бөлшектердің бетіндегі битум қабаттарының қасиеттерінің өзгеруіне және дәндердің бетінде берік битум пленкаларының пайда болуына әкеледі. Вермикулит активтендіру фазасында жоғары тиімділікпен, тері тесігінің үлкен көлемімен және селективтілігімен сипатталады.



Сурет 5- ПББ созылуының полимер құрамына тәуелділігі ЕРПЭ: 1-0 %; 2-1 %; 3-2 %; 4-3 %, 5-4 %, 6-5 %.

Битумның жоғары меншікті беті және жұқа кеукті құрылымы бар материалмен өзара әрекеттесуі нәтижесінде битумның топтық құрамы материал ішіндегі майлар мен шайырлардың селективті диффузиясына байланысты өзгереді, бұл бөлшектердің бетіндегі битум қабаттарының қасиеттерінің өзгеруіне және дәндердің бетінде берік битум пленкаларының пайда болуына әкеледі.



Сурет 6- ПББ серпімділігінің полимер құрамына тәуелділігі ЕРПЭ: 1–0 %; 2–1 %; 3–2 %; 4–3 %; 5–4 %, 6–5 %.

Ісінген құлантау вермикулитін таңдау қол жетімділікпен және салыстырмалы арзандығымен де анықталады. Сонымен қатар, технологиялық процесс жеңілдетіледі, өйткені араластыру композицияның қажетті біркелкілігін қамтамасыз ететін айналу жылдамдығы 60 айн/мин аспайтын пышақ түріндегі араластырғыштың көмегімен жүзеге асырылады. Өзірленген полимерлі-битумды байланыстырғыш асфальт жабындарының беріктігін арттырады және өзіндік құнын төмендетеді, сонымен қатар көп тонналық полиэтилен қалдықтарын жоюға ықпал етеді.

1-кестеде БНД70/100 битумы үшін кеңейтілген вермикулит мөлшеріне байланысты битум – вермикулит құрамының (БВК) сипаттамалары келтірілген.

Кесте 1- Құлантау вермикулитімен модификацияланған полимерлі-битумды байланыстырғыштардың физика-химиялық қасиеттері.

Ісінген құлантау вермикулитінің мөлшері, массасы %	Композициялардың қасиеттері		
	Тұтқырлық, шарттық,град.	Жұмсарту температурасы,°C	Созылу, D ₂₅ ,см
Битум БНД 70/100			
0	108	44	68
0,5	104	49	64
1,0	98	50	61
1,5	97	52	58
2,0	85	53	57
2,5	76	56	49
3,0	77	48	60
3,5	74	49,5	60
4,0	72	48,5	61
4,5	70	48	61
5,0	68	49	60

1-кестедегі мәліметтерден көріп отырғанымыздай, битум құрамындағы кеңейтілген вермикулит құрамының жоғарылауымен тұтқырлық пен жұмсарту температурасы жоғарылайды. Модификацияланған битумның тұтқырлығы мен жұмсарту температурасының жоғарылауы жазғы температураның жоғарылауы жағдайында пластикалық деформацияның пайда болу мүмкіндігі айтарлықтай төмендейтінін білдіреді.

Осылайша, әзірленген модификацияланған полимерлі-битумды байланыстырғыш автомобиль жолдарын салу мен жөндеуде қолдануға болатын қасиеттердің кең ауқымын арттыруға, сондай-ақ экологиялық проблеманы және энергияны айтарлықтай үнемдеуді шеше отырып, полимерлердің көп тонналық қалдықтарын жоюға мүмкіндік береді.

Қорытынды

Осылайша, полимер материалдарының қалдықтарын қайта өңдеу проблемасы қоршаған ортаны қорғау тұрғысынан ғана емес, сонымен қатар полимер шикізатының тапшылығы жағдайында пластикалық қалдықтардың қуатты шикізат пен энергетикалық ресурсқа айналуымен байланысты екендігі анықталды.

Полимербитум құрамындағы модификациялаушы қоспаның - кеңейтілген вермикулиттің физика-химиялық өзара әрекеттесу механизмі орнатылған. Серпімділіктің жоғарылауы және вермикулитпен адгезияның жақсаруы көрсетілген, бұл дамыған Полимері-битум байланыстырғыш көмегімен жол төсемінің беріктігі мен суға төзімділігін қамтамасыз етеді.

Көп тоннажды қалдықтарды-тығыздығы төмен полиэтиленді органикалық байланыстырғышқа қоспа ретінде қолданудың орындылығы дәлелденді, ол басқа модификациялаушы қоспалармен бірге полимерлі-битумды органикалық байланыстырғыштың сипаттамаларын арттырады және полимерлі-битумды байланыстырғыштардың құнын және аймақтағы экологиялық шиеленісті төмендетуге мүмкіндік береді.

ӘДЕБИЕТТЕР

Анализ рынка полимерного сырья в Казахстане (2023). Показатели и прогноз. — М., 2023. — 119 с. —ID: 7538.

Бессонов Д.М., Бессонов М.Д. (2021). Эффективный модификатор асфальтобетонов на основе пластиковых отходов. Умные композиты в строительстве. — Т. 2. — №. 4. — С. 74–83. — URL: http://comincon.ru/index.php/tor/V2N4_2021.

Wan Y., Jia J.T. (2019). Nonlinear dynamics of asphalt–screed interaction during compaction: Application to improving paving density. *Construction and Building Material*. — Vol. 202. — Pp. 363–373.

Галдина В.Д. (2016). Улучшение свойств дорожных битумов добавками полимерных модификаторов / В.Д. Галдина, Н.А. Гриневич, Ю.В. Соколов // Тез. докл. II Международной науч.-техн. конференции «Автомобильные дороги Сибири». — Омск: Изд-во СибАДИ, (2016). — С. 129–131.

Гохман Л.М. (2017). Применение полимерно-битумных вяжущих в дорожном строительстве / Л.М. Гохман // Дорожная техника и технологии. — 2017. — № 5. — С.65–70.

Гохман Л.М. (2018). Совершенствование нормативных требований к дорожным органическим вяжущим материалам в странах СНГ / Л.М. Гохман // сб. статей и докладов ежегодной научной сессии «Ассоциация исследователей асфальтобе-тона». — М.: МАДИ (ГТУ), 2018. — С. 12–21.

Еговцев К.Ю., Бартоломей И.Л. (2019). Строительство автомобильных дорог с применением

переработанного пластика // Сб. Всерос. конф. «Химия, экология, урбанистика». — Пермь: ПНИПУ, 2019. — Т. 2. — С. 69–73.

Jaczewski M., Judycki J., Jaskula P.T. (2019). Asphalt concrete subjected to long-time loading at low temperatures - Deviations from the time-temperature superposition principle. *Construction and Building Materials*. — Vol. 202. — Pp. 426–439.

Kaldybekova Zh.B., Syrmanova K.K., Kovaleva A.Y. (2018). *Polyfunctional sorbents: monograph*. — Shymkent: Typography “Alem”, 2018. — 174 p.

К.К. Сырманова, Ж.К. Алипбекова, Боташев Е.Т. (2019). Анализ использования полимерно-битумных вяжущих в Казахстане и за рубежом Труды международной научно-практической конференция «Ауэзовские чтения-17::новые импульсы науки и духовности в мировом пространстве» — Шымкент 2019. — С. 280–283.

K.K. Syrmanova, Y. Botashev, A.F. Kemalov, Zh. Kaldybekova (2017). «Research of oil road bitumen modification with low density polyethylene». *Журнал «Oriental journal of Chemistry»* (—ISSN: 09758585, Индия) — 2017. — Vol.33. — No.(1) — Pp.470–477.

Kwon H., Lee A., Lee J., Park N., Kim G., Cho B., Cho S., Yu S. (2017). Characterization of liquid state sulfur polymer/epoxy blend as asphalt pavement materials. *Journal of industrial and engineering chemistry*. — (2017), — 53. — С. 386–391. — doi:10.1016/j.jiec.2017.05.010.

Nazinyan L., Shevchenko S. (2021). Use of processed plastic products in road construction. — *AlfaBuild*; 22 Article. — No 2205. — doi:10.57728/ALF.22.5.

Rahman A., Huang H., Ding H., Xin C., Lu Y.T. (2019). Fatigue performance of interface bonding between asphalt pavement layers using four-point shear test set-up. *International Journal of Fatigue*. — 2019. — Vol. 121. — Pp. 181–190.

Сырманова К.К., Ривкина Т.В. (2016). *Товарные нефтепродукты: — Учебник, Шымкент. — Издательство «Элем», 2016. — 191 с.*

Сырманова К.К., Калдыбекова Ж.Б., Ковалева А.Е., Байбазарова Э.А., Боташев Е.Т. (2018). Вермикулиты Южного Казахстана: получение, свойства, применение. Вопросы современной науки: коллект. науч. монография / под ред. А.А. Еникеева. — М.: Интернаука, 2018. — Т. 29. — 164 с.

REFERENCES

Analysis of the market for polymer raw materials in Kazakhstan (2023). Indicators and forecast. — М., 2023. — 119 p. — ID: 7538.

Bessonov D.M., Bessonov M.D. (2021). An effective modifier for asphalt concrete based on plastic waste. *Smart composites in construction*. — Т. 2. — No. 4. — Pp. 74–83. — URL: http://comincon.ru/index.php/tor/V2N4_2021.

Wan Y., Jia J.T. (2019). Nonlinear dynamics of asphalt–screed interaction during compaction: Application to improving paving density. *Construction and Building Material*. — Vol. 202. — Pp. 363–373.

Galdina V.D. (2016). Improving the properties of road bitumen by adding polymer modifiers / V.D. Galdina, N.A. Grinevich, Yu.V. Sokolov // Abstract. report II International Scientific and Technical. conference "Roads of Siberia". — Omsk: SibADI Publishing House, (2016). — Pp. 129–131.

Gokhman L.M. (2017). Application of polymer-bitumen binders in road construction / L.M. Gokhman // *Road equipment and technologies*. — 2017. — No. 5. — Pp. 65–70.

Gokhman L.M. (2018). Improving regulatory requirements for road organic binders in the CIS countries / L.M. Gokhman // *Sat. articles and reports of the annual scientific session “Asphalt Concrete Researchers Association”*. — М.: MADI (GTU), 2018. — Pp. 12–21.

Egovtsev K.Yu., Bartolomey I.L. (2019). Construction of highways using recycled plastic // Coll. All-Russian conf. “Chemistry, ecology, urbanism” — Perm: PNIPU, 2019. — Т. 2. — Pp. 69–73.

Jaczewski M., Judycki J., Jaskula P.T. (2019). Asphalt concrete is subject to long-time loading at low temperatures - Deviations from the time-temperature superposition principle. *Construction and Building Materials*. — Vol. 202. — Pp. 426–439.

Kaldybekova Zh.B., Syrmanova K.K., Kovaleva A.Y. (2018). *Polyfunctional sorbents: monograph*. — Shymkent: Typography “Alem”, 2018. — 174 p.

К.К. Сырманова, Ж.К. Алипбекова, Боташев Е.Т. (2019). Analysis of the use of polymer-bitumen

binders in Kazakhstan and abroad Proceedings of the international scientific and practical conference "Auezov readings-17:: new impulses of science and spirituality in world space". — Shymkent 2019. — Pp. 280–283.

K.K. Syrmanova, Y. Botashev, A.F. Kemalov, ZH. Kaldybekova (2017). "Research of oil road bitumen modification with low density polyethylene" Oriental journal of Chemistry (— ISSN: 09758585, India) — 2017. — Vol.33. — No.(1). — Pp. 470–477.

Kwon, H., Lee, A., Lee, J., Park, N., Kim, G., Cho, B., Cho, S., Yu, S. (2017). Characterization of liquid state sulfur polymer/epoxy blend as asphalt pavement materials. Journal of industrial and engineering chemistry — (2017), —53. — Pp. 386–391. — doi:10.1016/j.jiec.2017.05.010.

Nazinyan L., Shevchenko S. (2021). Use of processed plastic products in road construction. — AlfaBuild; —22 Article. — No. 2205. — doi:10.57728/ALF.22.5.

Rahman A., Huang H., Ding H., Xin C., Lu Y.T. (2019). Fatigue performance of interface bonding between asphalt pavement layers using four-point shear test set-up. International Journal of Fatigue — 2019. — Vol. 121. — Pp. 181–190.

Syrmanova K.K., Rivkina T.V. (2016). Commercial petroleum products: Textbook, Shymkent. — Publishing House "Alem", 2016. — 191 p.

Syrmanova K.K., Kaldybekova Zh.B., Kovaleva A.E., Baybazarova E.A., Botashev E.T. (2018). Vermiculites of Southern Kazakhstan: production, properties, application. Issues of modern science: collection. scientific monograph / ed. A.A. Enikeeva. — M.: Internauka, 2018. — T. 29. — 164 p.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 458 (2024), 178–186

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491>. 216

УДК 677.027.62

МПХТИ 64.29.09

© **B.R. Taussarova***, **S.O. Abilkasova**, **L.M. Kalimoldina**, **Zh.E. Shaikhova**, 2024

Almaty technological university, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: birtausarova@mail.ru

INVESTIGATION OF ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF FLAX MATERIALS MODIFIED WITH ZINC OXIDE NANOPARTICLES

B.R. Taussarova — Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: birtausarova@mail.ru. Orcid ID 0000-0002-2718-2102;

S.O. Abilkasova — Candidate of Technical Sciences, senior lecturer of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: sandy_ao@mail.ru. Orcid ID 000-0001-8322-4592;

L.M. Kalimoldina — Candidate of Technical Sciences, Senior lecturer of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru. Orcid ID 0000-0003-4397-9629;

Zh.E. Shaikhova — Lecturer of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Master's degree, Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: zh.shaikhova@mail.ru Orcid ID 0000-0002-5909-4182.

Abstract. Metal nanoparticles and metal oxides are promising antibacterial agents. Currently, the use of metal nanoparticles and their oxides with antimicrobial properties is exceedingly high, because in comparison with organic antibacterial agents nanocrystalline metal oxides have greater durability, less toxicity, better selectivity and heat resistance. The main promising direction for expanding the range and improving the properties of linen materials of various compositions is the modification of existing fibers and finished textile materials in order to give them new properties. The article presents data on the development of linen materials with antimicrobial properties using zinc nanoparticles. The synthesis of zinc oxide nanoparticles in aqueous medium in the presence of stabiliser polyvinylpyrrolidone has been studied. Using electron scanning microscopy, it is shown that zinc oxide nanoparticles of different structures are formed. Studies have shown that the formed nanoparticles having a shape close to the spherical and rod-shaped are stable, do not precipitate and do not change colour for several weeks. And also, the effect of concentration of zinc, reducing agent, stabiliser on the synthesis of zinc nanoparticles was investigated. Increasing the concentration of initial reagents leads to the formation of particles, both rod-shaped, and needle-shaped, and arbitrary shapes. It is shown that the addition of polyvinylpyrrolidone effectively

reduced the coalescence between the nanostructures of zinc oxide nanoparticles, which allows achieving a uniform particle size. Optimum conditions for the treatment of linen materials with zinc oxide nanoparticles were developed. Antibacterial properties of materials modified with zinc oxide nanoparticles were investigated. It is shown that linen materials modified with zinc oxide nanoparticles have antibacterial activity against bacteria and mould fungi.

Keywords: metal nanoparticles, zinc oxide nanoparticles, flax materials, polyvinylpyrrolidone, antimicrobial properties

© Б.Р. Таусарова*, С.О. Әбілқасова, Л.М. Калимолдина, Ж.Е. Шаихова, 2024

Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: birtausarova@mail.ru

МЫРЫШ ОКСИДІНІҢ НАНОБӨЛШЕКТЕРІМЕН МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН ЗЫҒЫР МАТЕРИАЛДАРЫНЫҢ БАКТЕРИЯҒА ҚАРСЫ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Б.Р. Таусарова — химия ғылымының докторы, Химия, химиялық технология және экология кафедрасының профессоры, Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан

E-mail: birtausarova@mail.ru. Orcid ID 0000-0002-2718-2102;

С.О. Әбілқасова — техника ғылымының кандидаты, Химия, химиялық технология және экология кафедрасының сениор-лекторы, Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан

E-mail: sandy_ao@mail.ru. Orcid ID 000-0001-8322-4592;

Л.М. Калимолдина — техника ғылымының кандидаты, Химия, химиялық технология және экология кафедрасының сениор-лекторы, Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан

E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru. Orcid ID 0000-0003-4397-9629;

Ж.Е. Шаихова — магистр, Химия, химиялық технология және экология кафедрасының лекторы, Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан

E-mail: zh.shaikhova@mail.ru. Orcid ID 0000-0002-5909-4182.

Аннотация. Металл және металл оксидтерінің нанобөлшектерінің болашағы зор бактерияға қарсы агенттер болып табылады. Қазіргі уақытта микробқа қарсы қасиеттері бар металл нанобөлшектері мен олардың оксидтерін қолдану өте жоғары, өйткені органикалық Бактерияға қарсы агенттермен салыстырғанда нанокристалды металл оксидтері беріктігі жоғары, уыттылығы төмен, таңдамалылығы мен ыстыққа төзімділігі жоғары. Әртүрлі құрамдағы зығыр материалдарының ассортиментін кеңейту мен қасиеттерін жақсартудың негізгі перспективалық бағыты-оларға жаңа қасиеттер беру мақсатында бұрыннан бар талшықтар мен дайын тоқыма материалдарын өзгерту. Мақалада мырыш нанобөлшектерін қолдана отырып, микробқа қарсы қасиеттері бар зығыр материалдарын жасау туралы мәліметтер келтірілген. Поливинилпирилодон тұрақтандырғышының қатысуымен сулы ортада мырыш оксиді нанобөлшектерінің синтезі зерттелді. Электронды сканерлеу микроскопиясын қолданған кезде әртүрлі құрылымдағы мырыш оксидінің нанобөлшектері пайда болатындығы көрсетілген. Зерттеулер көрсеткендей, пішіні сфералық және таяқша тәрізді нанобөлшектер тұрақты, бірнеше апта ішінде тұнбаға түспейді немесе түсін өзгертпейді. Сондай-

ақ, мырыш концентрациясының, тотықсыздандырғыштың, тұрақтандырғыштың мырыш нанобөлшектерінің синтезіне әсері зерттелді. Бастапқы реагенттердің концентрациясының жоғарылауы таяқша тәрізді, ине тәрізді және ерікті формадағы бөлшектердің пайда болуына әкеледі. Поливинилпирролидонды қосу мырыш оксиді нанобөлшектерінің нанокұрылымдары арасындағы коалесценцияны тиімді төмендетіп, бөлшектердің біркелкі мөлшеріне қол жеткізуге мүмкіндік беретіні көрсетілген. Зығыр материалдарын мырыш оксидінің нанобөлшектерімен Өңдеудің оңтайлы шарттары жасалды. Нанобөлшектермен модификацияланған мырыш оксиді материалдарының Бактерияға қарсы қасиеттері зерттелді. Бұл көрсетілген зығыр материалдары мырыш оксидінің нанобөлшектерімен модификацияланған бактериялар мен зендерге қарсы бактерияға қарсы белсенділігі бар.

Түйін сөздер: металл нанобөлшектері, мырыш оксиді нанобөлшектері, зығыр материалдары, поливинилпирролидон, микробқа қарсы қасиеттері

© **Б.Р. Таусарова, С.О. Абилкасова, Л.М. Калимолдина,
Ж.Е. Шаихова, 2024**

Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан.

E-mail: birtausarova@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЛЬНЯНЫХ МАТЕРИАЛОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА

Таусарова Б.Р. — доктор химических наук, профессор кафедры химии, химической технологии и экологии, Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан

E-mail: birtausarova@mail.ru. Orcid ID 0000-0002-2718-2102;

Абилкасова С.О. — кандидат технических наук, сениор-лектор кафедры химии, химической технологии и экологии, Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан

E-mail: sandy_ao@mail.ru. Orcid ID 000-0001-8322-4592;

Калимолдина Л.М. — кандидат технических наук, сениор-лектор кафедры химии, химической технологии и экологии, Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан

E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru. Orcid ID 0000-0003-4397-9629;

Шаихова Ж.Е. — магистр, лектор кафедры химии, химической технологии и экологии, Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан

E-mail: zh.shaikhova@mail.ru. Orcid ID 0000-0002-5909-4182.

Аннотация. Наночастицы металлов и оксидов металлов являются перспективными антибактериальными агентами. В настоящее время использования наночастиц металлов и их оксидов с антимикробными свойствами очень высоки, ведь в сравнении с органическими антибактериальными средствами нанокристаллические оксиды металлов обладают большей долговечностью, меньшей токсичностью, лучшей избирательностью и термостойкостью. Основным перспективным направлением расширения ассортимента и улучшения свойств льняных материалов различного состава является модификация уже существующих волокон и готовых текстильных материалов с целью придания им новых свойств. В статье представлены данные по разработке льняных материалов

с антимикробными свойствами с применением наночастиц цинка. Исследован синтез наночастиц оксида цинка в водной среде в присутствии стабилизатора поливинилпирролидона. При применении электронно-сканирующей микроскопии показано, что формируются наночастицы оксида цинка различной структуры. Исследования показали, что образовавшиеся наночастицы, имеющие форму, близкую к сферической, и стержнеобразной формы стабильны, не осаждаются и не меняют окраску в течение нескольких недель. Также, исследовано влияние концентрации цинка, восстановителя, стабилизатора на синтез наночастиц цинка. Увеличение концентрации исходных реагентов приводит к образованию частиц, как стержнеобразной формы, так и иглообразной, и произвольной форм. Показано, что добавление поливинилпирролидона эффективно снижает коалесценции между наноструктурами наночастиц оксида цинка, что позволяет достичь однородного размера частиц. Разработаны оптимальные условия обработки льняных материалов наночастицами оксида цинка. Исследованы антибактериальные свойства материалов модифицированных наночастицами оксида цинка. Показано, что льняные материалы модифицированные наночастицами оксида цинка обладают антибактериальной активностью к бактериям и плесневым грибкам.

Ключевые слова: наночастицы металла, наночастицы оксида цинка, льняные материалы, поливинилпирролидон, антимикробные свойства

Introduction

Inorganic nanoparticles, whose structures currently possess significantly new and improved physical, chemical and biological properties due to their nanosize, have aroused great interest. Recently, nanocomposites based on zinc oxide nanoparticles have attracted the attention of researchers for their useful optical, mechanical, photocatalytic, UV-protective and antibacterial properties (Farooq et al., 2020; Singh et al., 2018; Wahid et al., 2019). Zinc oxide nanoparticles have become one of the most popular metal oxide nanoparticles in biological applications, anti-cancer applications and drug delivery due to their excellent biocompatibility, cost-effectiveness and low toxicity (Jiang et al., 2018; Singh et al., 2020). ZnO bionanocomposites based on cellulose, chitosan and alginate polymers are environmentally friendly and have many applications, with antimicrobial and wound healing properties, used for food packaging (Alavi et al., 2020; Zhao et al., 2018). ZnO nanomaterials can be used in industry as nano-optical and nanoelectric devices, in food packaging and in medicine as antimicrobial and antitumour agents (Krol et al., 2017).

Nanomaterials containing zinc oxide nanoparticles exhibit broad-spectrum biocidal activity against various bacteria, fungi and viruses (Ahmad, 2021; Sharma, 2021). The application of zinc oxide nanoparticles for modification of textile materials is constantly expanding due to their high bactericidal properties. Cotton fabrics with multifunctional characteristics modified with three-component nanoparticles of silver, copper and zinc oxides have been developed. The treated cotton fabric has good antibacterial properties after 20 wash cycles, as well as excellent ultraviolet properties and superior electrical conductivity (Hassabo et al., 2019).

Methods of modification of cotton fabrics with zinc oxide nanoparticles have been developed to provide multifunctional properties such as antimicrobial activity, UV protection, fire resistance, thermal insulation and moisture management, hydrophobicity and electrical conductivity (Verbi A. 2019). Using sol-gel technology, the surface of the textile was modified with zinc oxide nanoparticles. Studies have shown antimicrobial coatings containing ZnO nanoparticles are active against bacteria species *S. aureus* and *E. coli*, resistant to antibiotics (Pintaric, 2020; Taussarova, 2022, 2020).

Currently, research is underway to develop linen materials with antibacterial properties modified with silver nanoparticles (Costa, 2018; Emam, 2021).

The aim of the work is to produce zinc oxide nanoparticles, to modify linen materials to give them antibacterial properties.

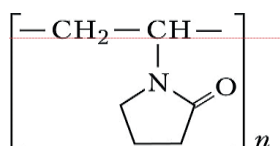
Research materials and methods

Bleached, unappretised, linen fabric was used as the object of the study. Linen is a fabric with a smooth surface and matt lustre, obtained from flax, a plant of the flax family. The fibre is obtained from the skin of the plant. The operating temperature is 150 °C. The change of strength increases when wet and decreases when exposed to the sun.

Zinc chloride. White hygroscopic crystals. Chemical formula $ZnCl_2$. Molecular mass: 136.29. Melting point: 318 °C. Boiling point: 732 °C. Solubility in water at 20 °C: 79.8 %. Density: 2.91 kg/m³ (25°C).

Sodium hydroxide. Colourless rhombic crystals, chemical formula NaOH, molecular weight: 39.99, melting point: 323 °C, boiling point: 1403 °C, density: 2.13 kg/m³. Solubility in water: 108.7 g per 100 g H₂O (20°C).

Polyvinylpyrrolidone. Yellow-white hygroscopic powder, molecular weight between 10⁵ and 10⁷, melting point 150–180 °C, density 1.2 kg/m³, soluble in water and in most organic solvents, non-toxic, shows antiviral and antiviral activity. Polyvinylpyrrolidone (PVP) finds diverse applications in pharmaceutical technologies. It is used as a binding agent in the manufacture of tablets and granules, solubiliser and stabiliser of suspensions.



A JEOL JSM-6510LA scanning electron microscope was used to determine the size and shape of ZnO nanopowder samples. The interaction of the composition with the macromolecule of the cellulose was studied by the spectrophotometric method (JENWAY). Microbiological research - passed through a bacteriological analyser (BakTrak4300), which automatically tracks the growth of microorganisms.

Results and discussion

ZnO nanoparticles were prepared by precipitation from aqueous solutions at 60°C pH 12–13 for 2 hours. $ZnCl_2$ was used as a precursor and NaOH as a precipitant. The precipitation process of ZnO nanoparticles was conducted in the temperature range from 20 to 60°C in a thermostat, at varying concentrations of: $ZnCl_2$ (0.05–0.4 M) and NaOH precipitant (1–8M), the pH value of the solution 12–13, duration of synthesis two hours.

(PVP) was used as a stabiliser to produce ZnO nanoparticles. PVP is one of the most commonly used stabilisers in the synthesis of metal nanoparticles in aqueous phase (Luo et al., 2021). PVP can act as a surface stabiliser, growth modifier, dispersing and reducing agent of nanoparticles.

The resulting precipitate was separated by centrifugation and washed with distilled water and dried at room temperature.

To determine the optimal concentrations of initial components, a series of experiments were carried out (Table 1).

Table 1. Concentrations of initial components

Sample number	Concentration, mol/l		
	ZnCl ₂	NaOH	PVP
1	0.02	2.4	0.132
2	0.05	2.4	0.132
3	0.1	2.4	0.132
4	0.2	2.4	0.132

Studies have shown that the formed nanoparticles having the shape close to spherical and rod-shaped (Fig. 1) are stable, do not precipitate and do not change colour for several weeks. Increasing the concentration of initial reagents leads to the formation of both rod-shaped and needle-shaped particles, as well as arbitrary shapes.

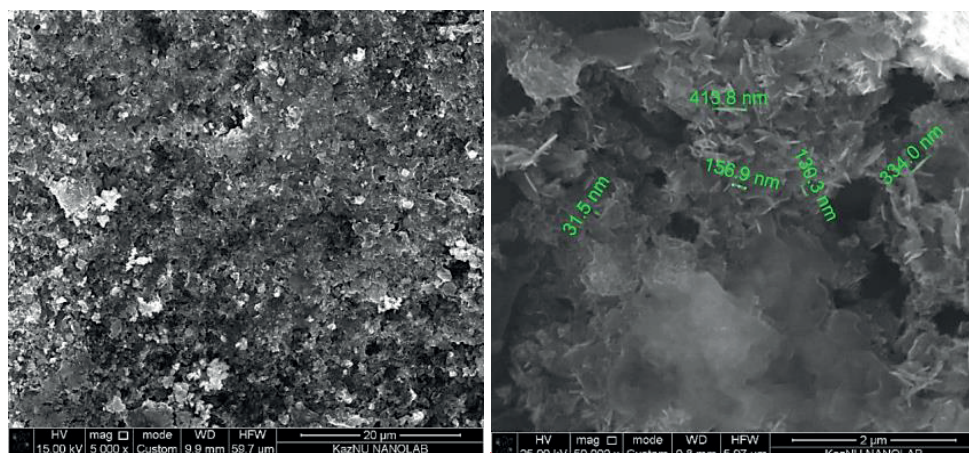


Figure 1. Electron micrographs (SEM) of zinc oxide nanoparticles at different resolutions

Samples of linen materials were impregnated with a freshly prepared solution of the selected concentration for 30 minutes and dried at room temperature. The antimicrobial effect was evaluated by the degree of inhibition of bacterial growth after different incubation times compared to control samples. The results showed that high growth of microorganisms was observed in the control samples.

Antimicrobial effect was evaluated according to the standard ST RK ISO 20743–2012 and by the degree of inhibition of bacterial growth after different incubation times

compared to control samples. Test conditions: temperature $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, humidity-80 %. Antibacterial activity was determined by the colony counting method. Gram negative *Escherichia coli* (*E.coli*) is mainly chosen as model bacteria to evaluate the antibacterial activity of ZnO nanoparticles. The antimicrobial effect was evaluated by the degree of bacterial growth inhibition after different incubation times compared to control samples. The results (Figure 2) showed that high growth of microorganisms was observed in the control samples. In the treated solutions of zinc oxide nanoparticles (Figure 2 b, c, d, e) with concentration of 0.02–0.2M microbial growth decreases. With increasing concentration of zinc oxide nanoparticles, the antibacterial properties of textile materials increase.

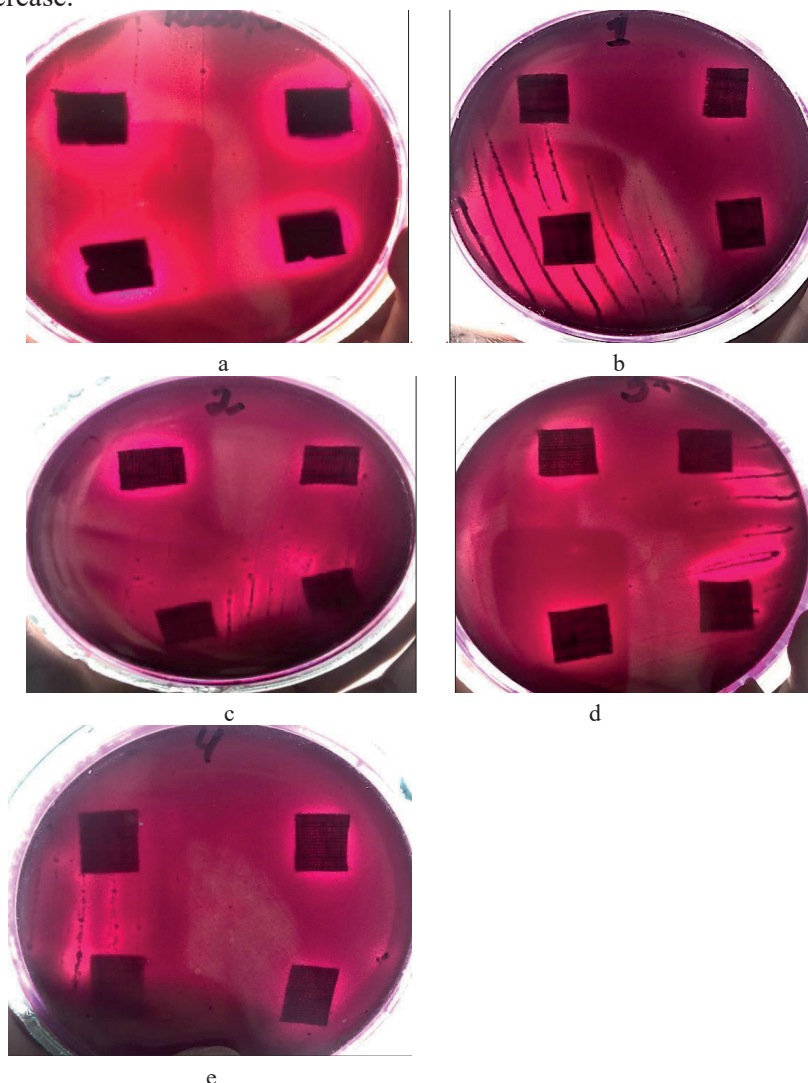


Figure 2. Growth of *Escherichia coli* (*E.coli*) fungi on tissue samples: control sample (a) and treated with different concentrations of zinc oxide nanoparticles: b- 0.02 mol/l ; c-0.05 mol/l; d-0.1 mol/l; e- 0.2 mol/l.

In the samples treated with solutions of zinc oxide nanoparticles, the growth of microorganisms decreases. With increasing concentration of zinc oxide nanoparticles antibacterial properties of linen textile materials increase (Table 2).

Table 2. Results of microbiological analysis

Sample number	Concentration ZnCl ₂ mol/l	Mean values of inhibition zones in relation to strains E-Coli strains, mm
Control sample		No lumen zone
1	0.02	0.1
2	0.05	0.2
3	0.1	0.2
4	0.2	0.1-0.3

Conclusion

The synthesis of zinc oxide nanoparticles in the presence of stabiliser polyvinylpyrrolidone has been developed. The optimal conditions for treatment of linen materials with zinc oxide nanoparticles have been selected. It was found that treatment with the proposed compositions gives antimicrobial properties of textile materials.

The results of the research showed that high growth of microorganisms was observed in control samples, while in the samples treated with solutions of zinc oxide nanoparticles the growth of microorganisms was significantly reduced.

REFERENCES

- Ahmad H. (2021). Celluloses as support materials for antibacterial agents: a review. *Cellulose*, — 28. — 2715–2761. — <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03703-2>
- Alavi M., Nokhodchi A. (2020). An overview on antimicrobial and wound healing properties of ZnO nanobiofilms, hydrogels, and bionanocomposites based on cellulose, chitosan, and alginate polymers// *Carbohydr. Polym.* — 227. — 115349. — <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115349>.
- Alzubaidi A.K., Al-Kaabi W.J., Ali A.A.; Albukhaty S., Al-Karagoly H., Sulaiman G.M., Asiri M., Khane Y. (2023). Green Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using Flaxseed Extract and Evaluation of Their Antibacterial and Antioxidant Activities. *Appl. Sci.* — 13, — 2182. — <https://doi.org/10.3390/app13042182>
- Costa S.M., Ferreira D.P., Ferreira A. et al. (2018). Multifunctional Flax Fibres Based on the Combined Effect of Silver and Zinc Oxide (Ag/ZnO)// Nanostructures. *Nanomaterials*. — 8, — 1069. — <https://doi.org/10.3390/nano8121069>.
- Emam H.E., El-Rafie M.H., Rehan M. (2021) Functionalization of Unbleached Flax Fibers by Direct Integration of Nano-silver through Internal and External Reduction. *Fibers and Polymers*. — 22, — 3014–3024. — <https://doi.org/10.1007/s12221-021-0993-y>
- Farooq A., Patoary M.K., Zhang M. et al. (2020) Cellulose from sources to nanocellulose and an overview of synthesis and properties of nanocellulose/Zinc oxide nanocomposite materials. // *Int. J. Biol. Macromol.* — 154, — 1050–1073. — <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.163>
- Francesca Sbardella, Iván Rivilla, Irene Bavasso, Pietro Russo, Libera Vitiello, Jacopo Tirillò, Fabrizio Sarasini (2021). Zinc oxide nanostructures and stearic acid as surface modifiers for flax fabrics in polylactic acid biocomposites, *International Journal of Biological Macromolecules*. — Vol. 177. — 495–504. — ISSN 0141-8130, — <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.171>.
- Hassabo A.G., El-Naggar M.E., Mohamed A.L., Hebeish A.A. (2019). Development of multifunctional modified cotton fabric with tri-component nanoparticles of silver, copper and zinc oxide. *Carbohydr. Polym.* — 210. — 144–156. — <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.066>.

Jiang J., Pi J., Cai J. (2018). The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. // *Bioinorganic Chemistry and Applications*. — V. 2018. — <https://doi.org/10.1155/2018/1062562>.

Krol A., Pomastowski P., Rafińska K. et al. (2017). Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Adv. Colloid and Interface Sci.* — 249, — 37–52. — <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.033>

Luo Y., Hong Y., Shen L., Wu F., Lin X. (2021). Multifunctional Role of Polyvinylpyrrolidone in Pharmaceutical Formulations. *AAPS PharmSciTech.* — 6. — 22(1):34. — doi: 10.1208/s12249-020-01909-4. PMID: 33404984.

Pal S., Mondal S., Maity J. (2018). Synthesis, characterization and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles and cotton fabric modified with ZnO nanoparticles via in-situ hydrothermal coating technique: Dual response. // *Materials technology*. — 33, — 884–891. — <https://doi.org/10.1080/10667857.2018.1521592>

Pintaric M., Skoc M.S., Bilic V.L. et al. (2020). **Article**. Synthesis, Modification and Characterization of Antimicrobial Textile Surface Containing ZnO Nanoparticles. *Polymers*, — 12, — 1210. — <https://doi.org/10.3390/polym12061210>.

Sharma J.L., Dhayal V. & Sharma R.K. (2021). White-rot fungus mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles and their impregnation on cellulose to develop environmental friendly antimicrobial fibers. *3 Biotech.* —11, — 269. — <https://doi.org/10.1007/s13205-021-02840-6>

Singh Th.A., Das J., Sil P.C. (2020). Zinc oxide nanoparticles: A comprehensive review on its synthesis, anticancer and drug delivery applications as well as health risks. *Advances in Colloid and Interface Science*. — 286. — <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102317>.

Singh. V.P., Sandeep K., Kushwaha H.S. et al. (2018) Photocatalytic, hydrophobic and antimicrobial characteristics of ZnO nano needle embedded cement composites.// *Construction and Building Materials*. —158, —285–294. — <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.035>.

Taussarova B.R., Jurinskaya I.M. (2022). Modification of Cellulose Textile Materials with Zinc-Oxide Nanoparticles and Investigation of Their Antibacterial Properties *Nanobiotechnology Reports*, —17, —3, —366–371. — DOI: 10.1134/S263516762203020X.

Taussarova B.R., Baimahanov G.A., Abilkassova S.O. (2020) Development of cellulose materials with antibacterial properties using zinc oxide nanoparticles. *Jhe journal of Almaty Technological University*. —126, — 32–36.

Verbi A., Gorjanc M., Simon B. Review (2019). Zinc Oxide for Functional Textile Coatings: Recent Advances. *Coatings*. —9. —550; — <https://doi.org/10.3390/coatings9090550>.

Wahid F., Duan Y-X., Hu X-H. et al. (2019). A facile construction of bacterial cellulose/ZnO nanocomposite films and their photocatalytic and antibacterial properties.//*Int.J.Biol. Macromol.* —132, —692–700. — <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.240>.

Zhao S.-W., Guo C.-R., Hu Y.-Z. et al. (2018). The preparation and antibacterial activity of cellulose/ZnO composite: a review. *Open Chem.* —16. —9–20. — <https://doi.org/10.1515/chem-2018-0006>.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 1. Number 458 (2024), 187–195

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.217>

УДК 547.3

МРПТИ 31.23.15, 31.23.17, 31.23.21

© N.N. Tokbayeva¹, M.A. Dyusebaeva¹, G.T. Daribayeva², B.K. Kopzhassarov³,
G.E. Berganayeva^{1*}, 2024

¹al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

²Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan;

³Kazakh Research Institute for Plant Protection and Quarantine named after Zh.

Zhiembayev, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: gulzat-bakyt@mail.ru

PHYTOCHEMICAL STUDY OF CO₂-EXTRACT VARIETIES OF WHEAT "URALOSIBIRSKAYA-2"

Abstract. In this research work qualitative and quantitative analysis of whole wheat seeds of wheat variety "Uralosibirskaya-2" was carried out. The method of atomic adsorption spectral analysis revealed 11 elements from ash of wheat grain. The main ones were K (332.56 µg/g), Mg (75.08 µg/g), Ca (32.25 µg/ml), and Zn (9.15 µg/ml) Na (8.51 µg/ml). An extract was obtained by supercritical fluid CO₂-extraction. According to the results of phytochemical analysis, carbohydrates, amino acids, flavonoids, and unsaturated fatty acids were found in the CO₂-extract. By gas chromatography method it was found that the extract contains 9 fatty acids, the main part of which was methyl tridecanoate (30.85 %), methyl myristate (24.47 %), methyl decanoate (21.36 %) and methyl stearate (13.27 %). Using high-performance liquid chromatography (HPLC) determined the content of vitamin E (1.46 mg/100 g), spectrometric method determined the content of flavonoids (0.24 %).

Keywords: wheat BAC, supercritical CO₂-extraction, CO₂-extract, gas chromatography

© Н.Н. Токбаева¹, М.А. Дюсебаева¹, Г.Т. Дарибаева², Б.К. Копжасаров³,
Г.Е. Берганаева^{1*}, 2024

¹әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Алматинский Технологический Университет, Алматы, Қазақстан;

³Ж. Жиёмбаев атындағы Қазақ өсімдік қорғау және карантин ҒЗИ,
Алматы, Қазақстан.

E-mail: gulzat-bakyt@mail.ru

«УРАЛОСИБИРСКАЯ 2» БИДАЙ СОРТЫНЫҢ СО₂- СЫҒЫНДЫСЫНЫҢ ФИТОХИМИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Бұл ғылыми жұмыста «Уралосибирская-2» сортының тұтас бидай тұқымына сапалық және сандық талдау жүргізілді. Атомдық-адсорбциялық спектрлік талдау әдісімен бидай дәнінің күлінен 11 элемент анықталды. Олардың негізгі бөлігі К (332,56 мкг/г), Mg (75,08 мкг/г), Ca (32,25 мкг/мл) және Zn (9,15 мкг/мл) Na (8,51 мкг/мл) болды. Жоғарыкритикалық флюидті СО₂-экстракциясы арқылы сығынды алынды. Фитохимиялық зерттеу нәтижесі бойынша СО₂-сығындысының құрамында көмірсулар, аминқышқылдар, флавоноидтар, қанықпаған май қышқылдар айқындалды. Газды хроматографиясы әдісімен сығындыда 9 май қышқылы бар екені анықталды, оның негізгі бөлігі метил тридеканоат (30,85 %), метил мирилат (24,47 %), метил деканоат (21,36 %) және метил стеарат (13,27 %) құрады. Өнімділігі жоғары сұйық хроматография арқылы Е дәруменнің мөлшері (1,46 мг/100 г), спектрометриялық әдіс арқылы флавоноидтар мөлшері анықталды (0,24 %).

Түйін сөздер: бидайдың ББЗ, жоғарыкритикалық флюидті СО₂-экстракциясы, СО₂-экстракт, газды хроматография

© Н.Н. Токбаева¹, М.А. Дюсебаева¹, Г.Т. Дарибаева², Б.К. Копжасаров³,
Г.Е. Берганаева^{1*}, 2024

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

²Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан;

³Казахский НИИ защиты и карантина растений им. Ж. Жиёмбаева,
Алматы, Казахстан.

E-mail: gulzat-bakyt@mail.ru

ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СО₂-ЭКСТРАКТА СОРТА ПШЕНИЦЫ «УРАЛОСИБИРСКАЯ 2»

Аннотация. В данной научной работе проведен качественный и количественный анализ семян пшеницы сорта «Уралосибирская-2». Методом атомно-адсорбционного спектрального анализа выявлено 11 элементов из золы зерна пшеницы. Основными из них были К (332,56 мкг/г), Mg (75,08 мкг/г), Ca (32,25 мкг/мл) и Zn (9,15 мкг/мл) Na (8,51 мкг/мл). Сверхкритической флюидной СО₂-

экстракцией получен экстракт. По результатам фитохимического исследования в составе CO₂-экстракта обнаружены углеводы, аминокислоты, флавоноиды, ненасыщенные жирные кислоты. Методом газовой хроматографии установлено, что экстракт содержит 9 жирных кислот, основная часть которых составила метилтридеcanoат (30,85 %), метил-миристат (24,47 %), метил-деcanoат (21,36 %) и метил-стеарат (13,27 %). С помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) определено содержание витамина Е (1,46 мг/100 г), спектрометрического метода определено содержание флавоноидов (0,24 %).

Ключевые слова: БАВ пшеницы, сверхкритическая CO₂-экстракция, CO₂-экстракт, газовая хроматография

Кіріспе

Фитопрепараттар өндірісінің тиімділігін және олардың сапасын арттыра алатын жоғары технологиялық және перспективалы әдістердің қатарына дәрілік өсімдік шикізатын сұйытылған газдармен және жоғары критикалық сұйықтықтармен өңдеу жатады. Өсімдік шикізатынан биологиялық белсенді кешендерді (БАК) алу үшін әртүрлі экстрагенттер қолдануға болады, бірақ ең үлкен қызығушылық суперкритикалық күйдегі көмірқышқыл газының көмегімен алынған экстракция болып табылады. Бұл затпен негізгі экстрагент ретінде жұмыс істеу өткен ғасырдың 80-ші жылдарының басында коммерциялық бағытқа ие болды, ал соңғы 10–15 жыл жоғарыкритикалық технологияларды қолданумен байланысты бірқатар бағыттардың дамуымен ерекшеленді.

Жоғарыкритикалық көмірқышқыл газы әмбебап еріткіш қасиеттерді көрсетеді, бұл өсімдік шикізатынан биологиялық белсенді қосылыстардың толық спектрін алуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, көмірқышқыл газы қоршаған ортаға салыстырмалы түрде зиянсыз және ол сығындыдан технологиялық циклдің соңғы кезеңдерінде қарапайым булану арқылы жойылады. Бұл соңғы сығындыда еріткіштің іздері жоқ дегенді білдіреді және мұның бәрі ұсынылған өндіріс процесінің өте жоғары тұрақтылығын қамтамасыз етеді.

Суперкритикалық сұйықтық экстракциясы (дәстүрлі экстракция әдістерінен айырмашылығы) өсімдік заттарынан биологиялық белсенді кешендерді іс жүзінде толық алуды қамтамасыз етеді. ЖКФ экстракциясының көмегімен теңдесі жоқ бірегей құрамдағы өнімдер мен жартылай өнімдерді алуға болады (Ahangari, 2021; Dhara, 2022).

Бидай – адам ағзасф үшін энергияның негізгі көзі болып табылады. Бидай өскіндері қандағы гемоглобиннің артуына және бактериялық инфекциялардың алдын алуға көмектеседі. Онда А, С және Е дәрумендері, сондай-ақ темір, кальций, магний және аминқышқылдар сияқты минералдар бар. Олар бауыр мен қаннан токсиндерді, сондай-ақ ағзадан ауыр металдар мен канцерогендерді шығаруға ықпал етеді. Медицина саласында бидай дәндерінен термиялық өңдеу арқылы «Митрошин сұйықтығы» дайындалып, тері ауруларын (экзема, қабыршақты қыналар және т.б.) емдеуге қолданылады (Машковский, 2005). Сонымен қатар, бидай ұрықтарынан алынған қою сығынды («Холеф» препараты) прогрессивті

бұлшықет дистрофиясының әртүрлі формалары бар науқастарды емдеу үшін қолдануға рұқсат етілген. Клиникалық зерттеулер бойынша бидай өскіндері химиотерапияның синергетикалық әсерін тудыруы мүмкін және химиотерапиямен байланысты жанама әсерлерді әлсіретуі мүмкін екенін көрсеткен. Сонымен қатар ревматоидты артрит, ойық жаралы колит, гематологиялық аурулар, қант диабеті, семіздік және тотығу стрессіне пайдалы әсері айқындалды (Bar-Sela, 2015; Jiang, 2021). Сондай-ақ бидай өскіндерінің липополисахаридтің (ЛПС) макрофагтар жасушаларына (RAW 264.7 жасушалары) зиянды әсеріне қарсы әсері зерттелген болатын. Нәтижелер бидай өскіндерінің 5 және 7 күндік сығындылары ЛПС ынталандыратын азот оксидінің өндірілуін тежейтінін көрсетті. Бұдан басқа, бидай өскіндерінің сығындысы мРНК LPS-ынталандырылған әртүрлі қабынуға қарсы маркерлердің экспрессиясын едәуір тежейтіні көрсетілген (Banerjee, 2021).

Бидайдың CO_2 -сығындысының негізгі артықшылығы – бұл өндірістің көптеген салаларында пайдалануға арналған, өңдеуді қажет етпейтін дайын өнім. Осыған байланысты бидай дәнінен алынған CO_2 - сығындысын зерттеу –өзекті болып саналады.

Зерттеу нысаны. Солтүстік-Қазақстан облысы, Қостанай қаласы К/Х «Золотой колос» 2021 жылдың «Уралосибирская 2» сұрыпты бидайдың бүтін дәндері.

Зерттеу жұмыстары әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің, Химия және химиялық технология факультетінің «Органикалық заттар, табиғи қосылыстар және полимерлер» кафедрасында жүргізілді. Сонымен қатар, сандық сараптамалар факультеттегі "Физикалық-химиялық әдістер және талдау орталығы" және АҚ «Алматы Технологиялық Университеті» «Азық-түлік өнімдерінің сапасы мен қауіпсіздігін бағалау жөніндегі ғылыми зерттеу зертханасында» жүргізілді.

Материалдар және әдістер

«Уралосибирская 2» бидай сұрыпының ылғалдылығы мен күлділігі Мемлекеттік Фармакопеяның МЕМСТ 10847-2019 және 13586-2015 талаптарына сәйкес анықталды.

Шиказаттың минералдық құрамы әл-Фараби атындағы "Қазақ ұлттық университетінің "Физикалық-химиялық әдістер және талдау орталығында" атомдық-адсорбциялық спектрлік талдау әдісімен анықталды. Жұмыс барысы: 2,0 г шикізатты алдын ала қыздырылған және дәл өлшенген фарфор тигельге орналастырады. Кейін муфель пешінде тигельды ақырын қыздырып, алдымен заттың ең төменгі температурада жануына мүмкіндік береді. Сосын температураны біртіндеп жоғарлатып, 500°C -та шикізатты күлді сұр түске айналғанша күйдіреді. Кальцилеудің соңында тигель эксикаторда салқындатады. Түзілген күлге 5 мл HNO_3 (1:1) қосып, электр плитkada ылғал тұз қалғанша қыздырады. Қалған тұздың үстіне 10-15 мл 1н HCl немесе 1н HNO_3 қосып ерітеді, дайын болған ерітіндіні 25 мл өлшемдік колбаға құйып, белгіленген мөлшерге дейін жеткізеді. Дайын ерітінділерді Shimadzu 6200 сериялы спектрометр арқылы зерттейді.

CO_2 -сығынды жоғарыкритикалық флюидті CO_2 -экстракция әдісі арқылы алынды. Жұмыс барысы: 5-7 мм дейін ұсақталған 700 г «Уралосибирская 2» тұтас бидайдың дәнін қапронды қапқаға салады, CO_2 -экстракцияны зертханалық СКФ-

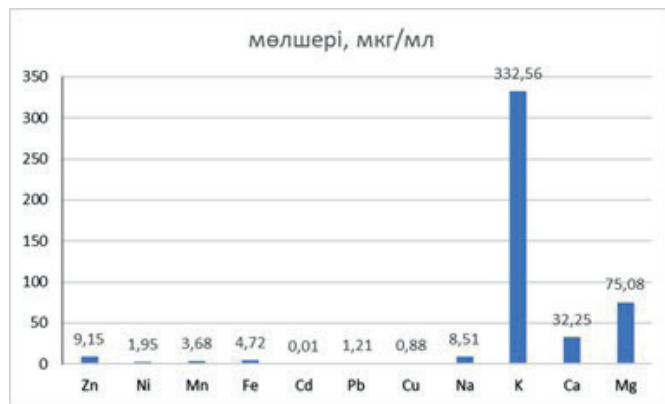
CO₂ (Thar 1000 F, АҚШ) экстракторында 180 бар қысымда, қосалқы (бірлескен) еріткіш ретінде 70 %-ды этил спирті алынды және оны 10 г/мин жылдамдықпен жіберіп отырды. Сығынды құрамындағы ББЗ-дың жойылуын (ыдырауын) болдырмау мақсатында экстракцияны 40 °С-тан асырмай жүргізеді. Нәтижесінде сары түсті экстракт алынды, оны роторлы буландырғышта 40 °С температурада және төмен қысымда айдап, ашық-сары концентрат (45 мл) түзеді.

«Уралосибирская 2» тұтас бидай сұрыпынан алынған CO₂-сығындысына сандық сараптама АҚ «Алматы Технологиялық Университеті» «Азық-түлік өнімдерінің сапасы мен қауіпсіздігін бағалау жөніндегі ғылыми зерттеу зертханасында» жүргізілді. Май қышқылдарының сандық сараптамасы газды хроматография арқылы МЕМСТ 30623–2018 талаптарына сәйкес «Кристаллюкс-4000М» хроматографында жүргізілді, флавоноидтардың мөлшерін спектроскопиялық әдісі арқылы, дәрумендердің мөлшерін өнімділігі жоғары сұйық хроматография арқылы МЕМСТ Р 54635–2011, МЕМСТ EN 12822–2014 талаптарына сәйкес анықталды.

Зерттеу нәтижелері

Жұмыс барысында «Уралосибирская 2» бидай тұтас дәнінің шынайлығы анықталған. Зерттеу нәтижелері бойынша ылғалдылық 7,5 % және күлділік 1,18 % құрады. Сонымен қатар, атомды-адсорбциялық спектрлік талдау әдісімен бидай дәнінің күлінің элементтік құрамы анықталды. Сараптама нәтижелері 1-суретте көрсетілген.

Алынған нәтижелер бойынша «Уралосибирская 2» бидай сортының дәнінде ең көп мөлшерде калий (332,56 мкг/мл) болатыны айқын көрініп тұр. Сонымен қатар, магний және кальцийдің үлесі де бар. Натрий мен мырыш шамамен бірдей мөлшерде болды. Аталған биоэлементтер адам ағзасы үшін маңызы өте зор.



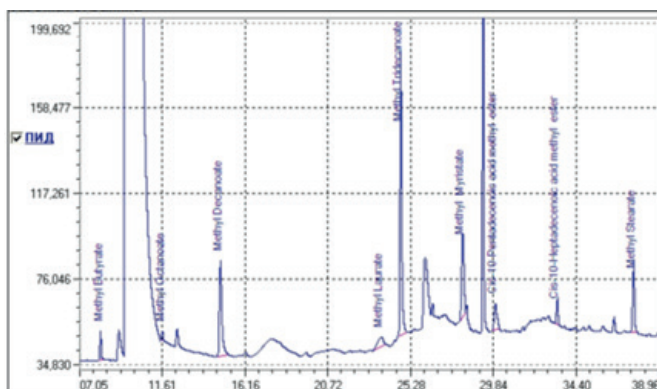
Сурет 1 – «Уралосибирская 2» бидай тұтас дәнінің макро- және микроэлементтік құрамы

Жұмыстың мақсатына сәйкес "Уралосибирская 2" сұрыпты бидайдың дәнінен жоғарыкритикалық флюидті CO₂-экстракция әдісі арқылы CO₂-сығынды алынды.

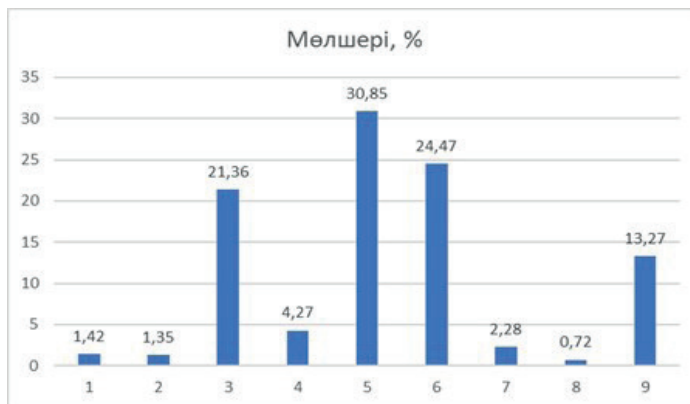
Қағаздағы екі өлшемді хроматография және әртүрлі еріткіш жүйелердегі жұқа қабатты хроматография әдістері арқылы зерттелетін бидай сығындысының био-

логиялық белсенді заттарының негізгі топтары, яғни моно -, олиго - және полисахаридтер, флавоноидтар, май қышқылдары, амин қышқылдары екендігі анықталды.

«Уралосибирская 2» бидай сортының CO_2 -сығындысының құрамындағы май қышқылдарына сандық сараптаманы газды хроматография әдісі арқылы анықталды. Зерттеу «Кристаллюкс-4000М» хроматографында жалынды-ионизациялық детекторы арқылы жүргізілді. Газ тасымалдаушы ретінде азот болды. Алынған нәтижелер 2, 3-суреттерде көрсетілген.



Сурет 2 – «Уралосибирская 2» бидай сұрыпының CO_2 -сығындысының хроматограммасы



Сурет 3 - «Уралосибирская 2» бидай сұрыпының CO_2 -сығындысының құрамындағы май қышқылдарының сандық мөлшері

Алынған нәтижелер бойынша «Уралосибирская 2» бидай сортының CO_2 -сығындысында метил тридеcanoат (30,85 %), метил миристан (24,47 %), метил деканоат (21,36 %), метил стеарат (13,27 %) май қышқылдардың үлесі басым болатыны көрініп тұр.

Май қышқылдары әртүрлі липидтердің құрылымдық компоненттері болып табылады. Триацилглицеридтердің құрамында олар энергияны сақтау функциясын орындайды, өйткені олардың радикалдарында энергияға бай CH_2 топтары бар. Өз

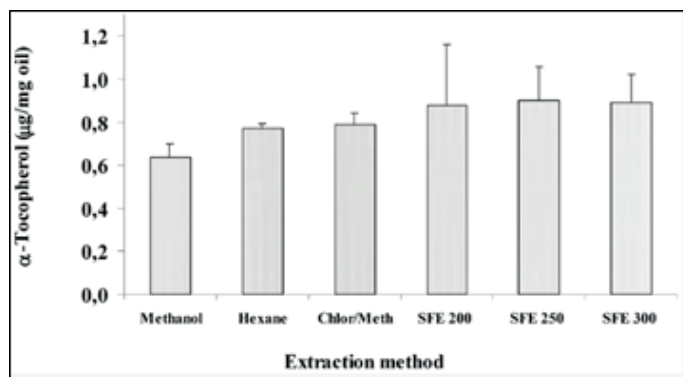
құрылымының арқасында С-Н байланысының тотығуы кезінде май қышқылдар полисахаридтермен салыстырғанда екі есе көп энергия береді, бұл майды тірі ағзада артық энергияны сақтаудың ең тиімді нысаны етеді.

Жұмыс барысында «Уралосибирская 2» бидай сортынынан алынған CO_2 -сығындысының құрамында майда еритін дәрумендерге және флавоноидтарға сандық сараптама жүргізілді. Өнімділігі жоғары сұйық хроматография мәліметтері бойынша CO_2 -сығындыда А дәрумені (каротин) болмады, ал Е дәруменнің (токоферол) мөлшері 1,46 мг/ г құрады. Спектрометриялық әдіс арқылы анықталған флавоноидтар мөлшері 0,24 % құрады.

Назар аударатын жайт, тағамдық өсімдік майларындағы токоферолдардың мөлшері 5–50 мг/100 г аралықта ауытқиды, бидай ұрығы майында (БҰМ) Е дәруменнің ең белсенді түрі α -токоферол бар және оның мөлшері 150–450 мг/100 г жетеді.

Piras Alessandra әріптестерімен бидай ұрығы майының (БҰМ) суперкритикалық флюидты экстракция арқылы сығынды алған. Экстракцияны 200–300 бар қысымда және 40°C температурада өткізген. Сондай-ақ, ЖКЭ және органикалық еріткіш экстракциясы арқылы алынған материалдың салыстырмалы қасиеттері арасында салыстыру жүргізді. Сығындылар α -токоферол және полиқаньқпаған май қышқылдарының құрамы бойынша талданған болатын. Сығындылардың май қышқылы мен α -токоферол құрамына қысым да, экстракция әдісі де әсер етпегені көрсетілген болатын (4-сурет) (Piras, 2009).

Токоферол адам ағзасының ерте қартаюына жол бермейді және жүрек-қан тамыр жүйесінің жұмысына кешенді пайдалы әсер етеді: қандағы холестерин деңгейін төмендетеді және қан ұйығыштарының пайда болуына жол бермейді, қан тамырларының қабырғаларын нығайтады және қан қысымын қалыпқа келтіруге көмектеседі. Бұл маңызды компонент бұлшықет жүйесінің функционалдық жағдайын жақсартуға ықпал етеді және адамның репродуктивті қызметін жүзеге асыруда ерекше рөл атқарады (сперматогенез және эмбриональды даму процестеріне қатысады, қалыпты гормоналды тепе-теңдікті сақтауға көмектеседі) (Родионова, 2014).



Сурет 4 - ЖК- CO_2 (200, 250 және 300 бар) және органикалық еріткіштермен (гексан, метанол және хлороформ-метанол) алынған бидай ұрығы майының үлгілерінде өлшенген α -токоферолдың мөлшері (мкг/мг май көрсетілген)

Қорытынды

Алғашқы рет «Уралосибирская 2» бидай сұрыпының шынайлығы, элементтік құрамы анықталды. Атомдық-адсорбциялық спектрлік талдау әдісімен бидай дәнінің күлінен 11 элемент анықталды. Олардың негізгі бөлігі К (332,56 мкг/г), Mg (75,08 мкг/г), Ca (32,25 мкг/мл) және Zn (9,15 мкг/мл) Na (8,51 мкг/мл) болды. Жоғарыкритикалық флюидті CO₂-экстракциясы арқылы сығынды алынды. Фитохимиялық зерттеу нәтижесі бойынша CO₂-сығындысының құрамында көмірсулар, аминқышқылдар, флавоноидтар, қанықпаған май қышқылдар айқындалды. Газды хроматографиясы әдісімен сығындыда 9 май қышқылы бар екені анықталды, оның негізгі бөлігі метил тридеcanoат (30,85 %), метил миристенат (24,47 %), метил деcanoат (21,36 %) және метил стеарат (13,27 %) құрады. Өнімділігі жоғары сұйық хроматография арқылы Е дәруменнің мөлшері (1,46 мг/100 г), спектрометриялық әдіс арқылы флавоноидтар мөлшері анықталды (0,24 %).

ӘДЕБИЕТТЕР

Космачевская О.В. (2012). Вездесущая реакция Майяра, Химия и жизнь, — 2. — https://www.hij.ru/read/detail.php?ELEMENT_ID=92

Машковский М.Д. (2005). Лекарственные средства. Новая волна, Москва. — ISBN 5-7864-0203-7. — <https://proflib.org/chtenie/19792/mikhail-mashkovskiy-lekarstvennye-sredstva-v-2-kh-tomakh-299.php>

Родионова Н.С., Алексеева Т.В. (2014). Современная теория и технология получения, обработки и применения продуктов комплексной переработки зародышей пшеницы. Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. — 4 (62): — 99–109. — <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennaya-teoriya-i-tehnologiya-polucheniya-obrabotki-i-primeneniya-produktov-kompleksnoy-pererabotki-zarodyshey-pshenitsy/viewer>

Ahangari H. et al. (2021). Supercritical fluid extraction of seed oils – A short review of current trends, Trends in Food Science & Technology. — 111:249–260. — <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.02.066>

Banerjee S., Katiyar P., Kumar V., Waghmode B., Nathani S., Krishnan V., Sircar D., Roy P. (2021). Wheatgrass inhibits the lipopolysaccharide-stimulated inflammatory effect in RAW 264.7 macrophages. Curr Res Toxicol. — 2:116–127. — <https://doi.org/10.1016/j.crtox.2021.02.005>

Bar-Sela G., Cohen M., Ben-Arye E., Epelbaum R. (2015). The Medical Use of Wheatgrass: Review of the Gap Between Basic and Clinical Applications. Mini Rev Med Chem. — 15(12). — 1002–10. — <https://doi.org/10.2174/138955751512150731112836>

Dhara O., Rani K.N.P., Chakrabarti P.P. (2022). Supercritical carbon dioxide extraction of vegetable oils: Retrospective and prospects. Eur. J. Lipid Science and Technology. — 124.8:2200006. — <https://doi.org/10.1002/ejlt.202200006>.

Jiang B., Gao G., Ruan M., Bian Y., Geng F., et al. (2021). Quantitative Assessment of Abiotic Stress on the Main Functional Phytochemicals and Antioxidant Capacity of Wheatgrass at Different Seedling Age. Front Nutr. Aug — 24; — 8:731555. — <https://doi.org/10.3389/fnut.2021.731555>

Piras A., Rosa A., Falconieri D., Porcedda S., Dessi M.A., Marongiu B. (2009). Extraction of Oil from Wheat Germ by Supercritical CO₂. Molecules, — 14(7). — 2573–2581. — <https://doi.org/10.3390/molecules14072573>

REFERENCES

Ahangari H. et al. (2021). Supercritical fluid extraction of seed oils – A short review of current trends, Trends in Food Science & Technology. — 111:249–260. — <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.02.066>

Banerjee S., Katiyar P., Kumar V., Waghmode B., Nathani S., Krishnan V., Sircar D., Roy P. (2021). Wheatgrass inhibits the lipopolysaccharide-stimulated inflammatory effect in RAW 264.7 macrophages. Curr Res Toxicol. — 2:116–127. — <https://doi.org/10.1016/j.crtox.2021.02.005>

Bar-Sela G., Cohen M., Ben-Arye E., Epelbaum R. (2015). The Medical Use of Wheatgrass: Review of the Gap Between Basic and Clinical Applications. *Mini Rev Med Chem.* — 15(12). — 1002–10. — <https://doi.org/10.2174/138955751512150731112836>

Dhara O., Rani K.N.P., Chakrabarti P.P. (2022). Supercritical carbon dioxide extraction of vegetable oils: Retrospective and prospects. *Eur. J. Lipid Science and Technology.* — 124.8:2200006. — <https://doi.org/10.1002/ejlt.202200006>.

Kosmachevskaya O.V. (2012.). The ubiquitous Maillard reaction, *Chemistry and Life*, 2 (in Russ.). — https://www.hij.ru/read/detail.php?ELEMENT_ID=92

Jiang B, Gao G, Ruan M, Bian Y, Geng F, et al. (2021). Quantitative Assessment of Abiotic Stress on the Main Functional Phytochemicals and Antioxidant Capacity of Wheatgrass at Different Seedling Age. *Front Nutr.* Aug — 24. — 8:731555. — <https://doi.org/10.3389/fnut.2021.731555>

Mashkovsky M.D. (2005). *Medicines. New wave*, —Moscow. — ISBN 5-7864-0203-7 (in Russ.). — <https://profilib.org/chtenie/19792/mikhail-mashkovskiy-lekarstvennyye-sredstva-v-2-kh-tomakh-299.php>

Piras A, Rosa A, Falconieri D, Porcedda S, Dessì MA, Marongiu B. (2009). Extraction of Oil from Wheat Germ by Supercritical CO₂. *Molecules*, — 14(7). — 2573–2581. — <https://doi.org/10.3390/molecules14072573>

Rodionova N. S., Alekseeva T. V. (2014). Modern theory and technology of production, processing and application of products of complex processing of wheat germ. *Bulletin of Voronezh State University of Engineering Technologies.* — 4 (62). — 99–109 (in Russ.). — <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennaya-teoriya-i-tehnologiya-polucheniya-obrabotki-i-primeneniya-produktov-kompleksnoy-pererabotki-zarodyshyey-pshenitsy/viewer>

МАЗМҰНЫ

Н.А. Алжаппарова, М.К. Ибраев, С.Ю. Паньшина, А.А. Жоргарова, Б.Е. Бектурганов ХАЛКОН НЕГІЗІНДЕГІ 3,5-ДИАРИЛПИРАЗОЛДЫ СИНТЕЗДЕУДІҢ ЖАҢА СТРАТЕГИЯСЫ.....	7
Ж. Жақсылық, Л.М. Мусабекова, М.А.А. Murad, К.Е. Арыстанбаев, Д.К. Жумадуллаев ТҮБЕЛІКТІ РЕАКТОРДАҒЫ АГРЕГАЦИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕРДІҢ СТОХАСТИКАЛЫҚ РЕКТОР КОНЦЕПЦИЯСЫНА НЕГІЗГЕН КОМПЬЮТЕРЛІК МОДЕЛЬДЕУ.....	18
Т.С. Кайменова, Р.О. Орынбасар, Г.Т. Қосмбаева, Г.Ж. Жақупова АСФАЛЬТЕНДЕРДЕН СОРБЕНТТЕР АЛУ ЖӘНЕ ЖОЛ БИТУМЫНА АДГЕЗИЯЛЫҚ ҚОСПА РЕТІНДЕ ПАЙДАЛАНУ МҮМКІНДІГІН БАҒАЛАУ.....	27
Д.Ж. Калиманова, А.А. Алешова, Ш.Т. Балабекова, А.К. Мендигалиева ХИМИЯ ПӘНІН ОҚЫТУДА ЭКОЛОГИЯЛЫҚ БІЛІМ БЕРУ НЕГІЗДЕРІН ҚАЛЫПТАСТЫРУ.....	40
Л.М. Калимолдина, Г.С. Султангазиева, С.О. Абилқасова, С.С. Егеубаева АЛМАТЫ ҚАЛАСЫНЫҢ СУ РЕСУРСТАРЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ЗАТТАРМЕН ЛАСТАНУ ДЕНГЕЙІН ЗЕРТТЕУ.....	54
А.Б. Қуандықова, Б.Ж. Джембаев, А.Б. Добрынин, Н.И. Ақылбеков, Н.О. Акимбаева ТЕТРАЭТИЛ 1,3-ФЕНИЛЕНБИС(ФОСФОРАМИДАТ) ЖӘНЕ ТЕТРАПРОПИЛ 1,3-ФЕНИЛЕНБИС(ФОСФОРАМИДАТ) СИНТЕЗІ, МОЛЕКУЛАЛЫҚ ЖӘНЕ КРИСТАЛДЫҚ ҚҰРЫЛЫМДАРЫ.....	70
А. Қуандықова, Б. Таймасов¹, Н. Жаникулов, Е. Потапова БЕЛИТТІ КЛИНКЕР СИНТЕЗДЕУ ҮШІН АЦІСАЙ МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ЗАУЫТЫНЫҢ КЛИНКЕРІН ҚОЛДАНУ.....	83
Б.К. Масалимова, А.С. Дарменбаева, Ж.Б. Мукажанова, С.А. Тунгатарова, В.А. Садыков ТАБИҒИ ТАСЫМАЛДАҒЫШҚА ҚОНДЫРЫЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ПРОПАН-БУТАН ҚОСПАСЫНЫҢ ЖАРТЫЛАЙ ТОТЫҒУЫ.....	94
О. Нүркенов, С. Фазылов, Ж. Нұрмағанбетов, Т. Сейілханов, Ә. Мендібаева ТАБИҒИ АЛКАЛОИДТАРДЫҢ ФРАГМЕНТТЕРІ БАР НИКОТИН ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ЖАҢА ТИОМОЧЕВИНА ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМЫ.....	106
Е.Б. Райымбеков, П.А. Абдуразова, С.П. Назарбекова, У.Б. Назарбек ІРІКТЕМЕЛІ ШАЙМАЛАУ АРҚЫЛЫ КОНКРЕЦИОНДЫ ФОСФОРИТ КОНЦЕНТРАЦИЯСЫН АРТТЫРУ.....	116
А.А. Саденова, А.Р. Silva, J.L. Díaz de Tuesta, Н.Т. Gomes, М.С. Калмаханова АСҚАБАҚ ТҰҚЫМЫНЫҢ ҚАБЫҒЫНАН АЛЫНҒАН АДСОРБЕНТТЕРДІ ҚОЛДАНА ОТЫРЫП, ӨНДІРІСТІК АҒЫНДЫ СУЛАРДАН НИКЕЛЬ ИОНДАРЫН ЖОЮ.....	137
А.И. Самадун, Б.Р. Таусарова, Г.Т. Дарибаева, Д.Е. Нурмуханбетова МЫС ОКСИДІ НАНОБӨЛШЕКТЕРІНІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАМАҚ ӨНІМДЕРІН ОРАУ ҮШІН ҚОЛДАНУ.....	153
К.К. Сырманова, Ж.Б. Қалдыбекова, А.Б. Агабекова, Е.Т. Боташев, Р.М. Түлеуов ПОЛИМЕРЛІ ЖӘНЕ ФУНКЦИОНАЛДЫ ҚОСПАЛАРДЫҢ ПОЛИМЕРЛІ-БИТУМДЫ БАЙЛАНЫСТЫРҒЫШТЫҢ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ.....	164
Б.Р. Таусарова, С.О. Әбілқасова, Л.М. Калимолдина, Ж.Е. Шаихова МЫРЫШ ОКСИДІНІҢ НАНОБӨЛШЕКТЕРІМЕН МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН ЗЫҒЫР МАТЕРИАЛДАРЫНЫҢ БАКТЕРИЯҒА ҚАРСЫ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ.....	178
Н.Н. Токбаева, М.А. Дюсебаева, Г.Т. Дарибаева, Б.К. Копжасаров, Г.Е. Берганаева «УРАЛОСИБИРСКАЯ 2» БИДАЙ СОРТЫНЫҢ СО ₂ -СЫҒЫНДЫСЫНЫҢ ФИТОХИМИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ.....	187

СОДЕРЖАНИЕ

Н.А. Алжанпарова, М.К. Ибраев, С.Ю. Паньшина, А.А. Жоргарова, Б.Е. Бектурганов НОВАЯ СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА 3,5-ДИАРИЛПИРАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ ХАЛКОНОВ.....7	
Ж. Жаксылык, Л.М. Мусабекова, М.А.А. Murad, К.Е. Арыстанбаев, Д.К. Жумадуллаев КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АГРЕГАЦИИ НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ СТОХАСТИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ.....18	
Т.С. Кайменова, Р.О. Орынбасар, Г.Т. Космбаева, Г.Ж. Жакупова ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ ИЗ АСФАЛЬТЕНОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ АДГЕЗИОННОЙ ДОБАВКИ К ДОРОЖНОМУ БИТУМУ.....27	
Д.Ж. Калиманова, А.А. Алешова, Ш.Т. Балабекова, А.К. Мендигалиева ФОРМИРОВАНИЕ ОСНОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ХИМИИ.....40	
Л.М. Калимолдина, Г.С. Султангазиева, С.О.Абилкасова, С.С. Егеубаева ИССЛЕДОВАНИЕ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ ГОРОДА АЛМАТЫ.....54	
А.Б. Куандыкова, Б.Ж. Джиембаев, А.Б. Добрынин, Н.И. Акылбеков, Н.О. Акимбаева СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ТЕТРАЭТИЛ 1,3-ФЕНИЛЕНБИС(ФОСФОРАМИДАТА) И ТЕТРАПРОПИЛ 1,3-ФЕНИЛЕНБИС(ФОСФОРАМИДАТА).....70	
А. Куандыкова, Б. Таймасов, Н. Жаникулов, Е. Потапова ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КЛИНКЕРА АЦИСАЙСКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА ДЛЯ СИНТЕЗА БЕЛИТОВОГО КЛИНКЕРА.....83	
Б.К. Масалимова, А.С. Дарменбаева, Ж.Б. Мукажанова, С.А. Тунгатарова, В.А. Садыков ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ НА КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ПРИРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ.....94	
О. Нуркенов, С. Фазылов, Ж. Нурмаганбетов, Т. Сейлханов, А. Мендибаева СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ТИОМОЧЕВИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ФРАГМЕНТАМИ ПРИРОДНЫХ АЛКАЛОИДОВ.....106	
Е.Б. Райымбеков, П.А. Абдуразова, С.П. Назарбекова, У.Б. Назарбек ПОВЫШЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОНКРЕЦИОННОГО ФОСФОРИТА МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ.....116	
А.А. Саденова, А.П. Сильва, Дж.Л. Диас де Туэста, Х.Т. Гомес, М.С. Калмаханова УДАЛЕНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДСОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СКОРЛУПЫ СЕМЯН ТЫКВЫ.....137	
А.И. Самадун, Б.Р. Таусарова, Г.Т. Дарибаева, Д.Е. Нурмуханбетова СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ.....153	
К.К. Сырманова, Ж.Б. Калдыбекова, А.Б. Агабекова, Е.Т. Боташев, Р.М. Тулеуов ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНО-БИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО.....164	
Б.Р. Таусарова, С.О. Абилкасова, Л.М. Калимолдина, Ж.Е. Шаихова ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЛЬНЯНЫХ МАТЕРИАЛОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА.....178	
Н.Н. Токбаева, М.А. Дюсебаева, Г.Т. Дарибаева, Б.К. Копжасаров, Г.Е. Берганаева ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ CO ₂ -ЭКСТРАКТА СОРТА ПШЕНИЦЫ " УРАЛОСИБИРСКАЯ 2".....187	

CONTENTS

N.A. Alzhapparova, M.K. Ibraev, S.Y. Panshina, A.A. Zhortarova, B.E. Bekturganov NEW STRATEGY FOR THE SYNTHESIS OF 3,5-DIARYLPYRAZOLES BASED ON CHALCONES.....	7
Zh. Zhaksylyk, L. Musabekova, M.A. Murad, K. Arystanbayev, D. Zhumadullayev COMPUTER MODELING BASED ON THE STOCHASTIC LATTICE CONCEPT FOR AGGREGATION PROCESSES IN A TUBULAR REACTOR.....	18
T.S. Kainenova, R.O. Orynassar, G.T. Kosmbayeva, G.Zh. Zhakupova ASSESSMENT OF THE POSSIBILITY OF OBTAINING SORBENTS FROM ASPHALT AND USE AS AN ADHESIVE ADDITIVE TO ROAD BITUMEN.....	27
D.Zh. Kalimanova, A.A. Aleshova, Sh.T. Balabekova, A.K. Mendigalieva, FORMATION OF THE BASICS OF ENVIRONMENTAL EDUCATION IN TEACHING CHEMISTRY.....	40
L.M. Kalimoldina, G.S. Sultangazieva, S.O. Abilkasova, S.S. Egeubaeva STUDY ON THE LEVEL OF CHEMICAL POLLUTION OF WATER RESOURCES IN ALMATY.....	54
A.B. Kuandykova, B.Zh. Dzhienbaev, A.B. Dobrynin, N.I. Akylbekov, N.O. Akimbaeva SYNTHESIS, MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES OF TETRAETHYL 1,3-PHENYLENEBIS (PHOSPHORAMIDATE) AND TETRAPROPYL 1,3-PHENYLENEBIS (PHOSPHORAMIDATE).....	70
A. Kuandykova, B. Taimasov, N. Zhanikulov, E. Potapova USE OF CLINKER FROM ASHISAI METALLURGICAL PLANT FOR SYNTHESIS OF BELITE CLINKER.....	83
B.K. Massalimova, A.S. Darmenbayeva, Zh. Mukazhanova, S.A. Tungatarova, V.A. Sadykov PARTIAL OXIDATION OF A PROPANE-BUTANE MIXTURE ON CATALYSTS SUPPORTED ON A NATURAL SUPPORT.....	94
O. Nurkenov, S. Fazylov, Zh. Nurmaganbetov, T. Seilkhanov, A. Mendibayeva SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NEW THIOUREA DERIVATIVES OF NICOTINIC ACID WITH FRAGMENTS OF NATURAL ALKALOIDS.....	106
Y.B. Raiymbekov, P.A. Abdurazova, S.P. Nazarbekova, U.B. Nazarbek ENHANCING THE CONCENTRATION OF NODULAR PHOSPHORITE BY SELECTIVE LEACHING.....	116
A.A. Sadenova, A.P. Silva, J.L. Díaz de Tuesta, H.T. Gomes, M.S. Kalmakhanova REMOVAL OF NICKEL IONS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER USING ADSORBENTS OBTAINED FROM THE SHELLS OF PUMPKIN SEEDS.....	137
A.I. Samadun, B.R. Taussarova, G.T. Daribayeva, D.E. Nurmukhanbetova SYNTHESIS OF COPPER OXIDE NANOPARTICLES AND APPLICATION FOR FOOD PACKAGING.....	153
K.K. Syrmanova, Zh.B. Kaldybekova, A.B. Agabekova, E.T. Botashev, R.M. Tuleuov INFLUENCE OF POLYMER AND FUNCTIONAL ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF POLYMER-BITUMEN BINDER.....	164
B.R. Taussarova, S.O. Abilkasova, L.M. Kalimoldina, Zh.E. Shaikhova INVESTIGATION OF ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF FLAX MATERIALS MODIFIED WITH ZINC OXIDE NANOPARTICLES.....	178
N.N. Tokbayeva, M.A. Dyusebaeva, G.T. Daribayeva, B.K. Kopzhassarov, G.E. Berganayeva PHYTOCHEMICAL STUDY OF CO ₂ -EXTRACT VARIETIES OF WHEAT "URALOSIBIRSKAYA-2".....	187

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайтах:

**www.nauka-nanrk.kz
<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>
ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)**

Подписано в печать 15.03.2024.
Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
13,0 п.л. Тираж 300. Заказ 1.