

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

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Д.В. Сокольский атындағы
«Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
АО «Институт топлива, катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского»

N E W S

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis
and electrochemistry»

SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

1 (450)

JANUARY – MARCH 2022

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 4 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK

NAS RK is pleased to announce that News of NAS RK. Series of chemistry and technologies scientific journal has been accepted for indexing in the Emerging Sources Citation Index, a new edition of Web of Science. Content in this index is under consideration by Clarivate Analytics to be accepted in the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index, and the Arts & Humanities Citation Index. The quality and depth of content Web of Science offers to researchers, authors, publishers, and institutions sets it apart from other research databases. The inclusion of News of NAS RK. Series of chemistry and technologies in the Emerging Sources Citation Index demonstrates our dedication to providing the most relevant and influential content of chemical sciences to our community.

Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы «ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы» ғылыми журналының Web of Science-тің жаңаланған нұсқасы Emerging Sources Citation Index-те индекстелуге қабылданғанын хабарлайды. Бұл индекстелу барысында Clarivate Analytics компаниясы журналды одан әрі the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index және the Arts & Humanities Citation Index-ке қабылдау мәселесін қарастыруда. Web of Science зерттеушілер, авторлар, баспашылар мен мекемелерге контент тереңдігі мен сапасын ұсынады. ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы Emerging Sources Citation Index-ке енуі біздің қоғамдастық үшін ең өзекті және беделді химиялық ғылымдар бойынша контентке адалдығымызды білдіреді.

НАН РК сообщает, что научный журнал «Известия НАН РК. Серия химии и технологий» был принят для индексирования в Emerging Sources Citation Index, обновленной версии Web of Science. Содержание в этом индексировании находится в стадии рассмотрения компанией Clarivate Analytics для дальнейшего принятия журнала в the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index и the Arts & Humanities Citation Index. Web of Science предлагает качество в глубину контента для исследователей, авторов, издателей и учреждений. Включение Известия НАН РК в Emerging Sources Citation Index демонстрирует нашу приверженность к наиболее актуальному и влиятельному контенту по химическим наукам для нашего сообщества.

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 Мыңжасарұлы (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/arhiv>

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2022

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

Типографияның мекен-жайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Мұратбаев көш., 75.

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

ТЕЛЬТАЕВ 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 углекислотной химии (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/arhiv>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2022

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

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75.

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, 2022

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

Address of printing house: ST «Aruna», 75, Muratbayev str, Almaty.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 450 (2022), 6-10

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.84>

ЭОЖ 577.112.389

МРНТИ 61.45.36

А.С. Әбсейт, Н.С. Елибаева, Г.Г. Әбдікәрім*

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

E-mail: gulzat.abdikarim@mail.ru

**БОЗТІКЕН (ACANTHOPHYLLUM PUNGENS) ӨСІМДІГІНІҢ ҚҰРАМЫНДАҒЫ
АМИНҚЫШҚЫЛДАРЫН АНЫҚТАУ**

Аннотация. Бұл мақалада Түркістан облысы Қаратау маңында өсетін Caryophyllaceae тұқымдасына жататын *Acanthophyllum pungens* өсімдігінің құрамындағы аминқышқылдарына сандық және сапалық анықтау нәтижелері көрсетілген. Қазіргі таңда бұл өсімдіктің 80-жуық тұқымдастарынан 2000-нан астам түрлері анықталған. Оның Қазақстанда 30-дай тұқымдасынан тараған 215 түрі кездеседі. Өсімдік құрамы биологиялық белсенді заттар (ББЗ), сапониндер, аминқышқылдары, эфир майлары, инсулин және көмірсулар мен флавоноидтар, дәрумендерге бай. Өсімдік шикізаты негізінде құнды дәрілік заттарды өндіру ғалымдардың қызығушылығын арттырып отыр. Себебі қазіргі медицинада көп кездесетін атеросклероз, орталық нерв жүйесі мен жүрек қан-тамырлары ауруларын алдын алу мен емдеу шараларында қолданыс тапқан. Қазақстандағы өсімдік құрамындағы ББЗ аз зерттелгендіктен *Acanthophyllum pungens* өсімдігі таңдалып алынды.

Зерттеу барысында алынған өсімдік шикізатынан ББЗ аминқышқылдарының жалпы 6,232% мөлшері анықталды. Олардың 9-ы алмаспайтын аминқышқылдарына жатады: треонин, валин, метионин, изолейцин, гистидин, лизин, фенилаланин, аргинин, лейцин. Өсімдік құрамында көбірек глутамин қышқылы (2,25%), аспарагин қышқылы (1,42%), аланин (0,6%), лейцин (0,4%), пролин (0,37%), фенилаланин (0,31%), аргинин (0,34%) анықталды. Сапалық талдау екіжүйелі ҚХ және ГСХ жаңа әдістері арқылы зерттелді. Еріткіштер жүйесі ретінде бутанол:сірке қышқылы:су (БСС) (40:12,5:29) қолданылды. Өсімдік құрамындағы экстрактивті заттар мөлшері – ылғалдылығы - 9,17% және күлділігі -7,21%. Өсімдіктің гүл шоғырында белсенді заттардың мөлшері, сабағымен салыстырғанда жоғары болатыны анықталды.

Түйін сөздер: аминқышқылдар, тікенді бозтіккен, *Acanthophyllum pungens*, қағазды хроматография, газ-сұйық хроматография, Caryophyllaceae, дәрілік зат.

А.С. Абсейт, Н.С. Елибаева, Г.Г. Абдикарим*

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

E-mail: gulzat.abdikarim@mail.ru

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ В СОСТАВЕ РАСТЕНИЯ КОЛЮЧЕЛИСТНИКА
(ACANTHOPHYLLUM PUNGENS)**

Аннотация. В данной статье представлены результаты количественного и качественного определения аминокислот в составе растения *Acanthophyllum pungens*, принадлежащего к семейству Caryophyllaceae, произрастающего в окрестностях Каратау Туркестанской области. В настоящее время выявлено более 2000 видов этого растения из около 80 семейств. Из них в Казахстане встречается 215 видов из 30-ти семейств. Растительный состав богат биологически активными веществами (БАВ), сапонинами, аминокислотами, эфирными маслами, инсулином и углеводами и флавоноидами, витаминами. Интерес ученых вызывает производство ценных лекарственных средств на основе растительного сырья. Потому что в современной медицине он нашел применение в профилактике и лечении атеросклероза, заболеваний центральной нервной системы, сердечно-

сосудистых заболеваний. Растение *Acanthophyllum pungens* было выбрано из-за низкой изученности БАВ растительного происхождения в Казахстане.

В ходе исследования было выявлено общее содержание 6,232% аминокислот БАВ из полученного растительного сырья. 9 из них относятся к незаменимым аминокислотам: треонин, валин, метионин, изолейцин, гистидин, лизин, фенилаланин, аргинин, лейцин. В растении выявлено больше глутаминовой кислоты (2,25%), аспарагиновой кислоты (1,42%), аланина (0,6%), лейцина (0,4%), пролина (0,37%), фенилаланина (0,31%), аргинина (0,34%). Качественный анализ изучался с помощью двухсистемных новых методов БХ и ГЖХ. В качестве системы растворителей использовался бутанол:уксусная кислота:вода (БУВ) (40:12,5:29). Содержание экстрактивных веществ в растении-влажность -9,17% и зольность -7,21%. Установлено, что содержание активных веществ в цветке растения, по сравнению со стеблем, выше.

Ключевые слова: аминокислоты, колючелистник, *Acanthophyllum pungens*, бумажная хроматография, газожидкостная хроматография, Caryophyllaceae, лекарственное средство.

A.S. Abseyt, N.S. Yelibayeva, G.G. Abdikarim*

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: gulzat.abdikarim@mail.ru

DETERMINATION OF AMINO ACIDS IN THE ACANTHOPHYLLUM PUNGENS PLANT COMPOSITION

Abstract. This article presents the results of quantitative and qualitative determination of amino acids in the composition of the plant *Acanthophyllum pungens*, belonging to the family Caryophyllaceae, growing in the vicinity of Karatau, Turkestan region. Currently, more than 2000 species of this plant from about 80 families have been identified. Currently, more than 2000 species of this plant from about 80 families have been identified. Of these, 215 species from 30 families are found in Kazakhstan. The plant composition is rich in biologically active substances (BAS), saponins, amino acids, essential oils, insulin and carbohydrates and flavonoids, vitamins. Scientists are interested in the production of valuable medicines based on plant raw materials. Because in modern medicine it has found application in the prevention and treatment of atherosclerosis, diseases of the central nervous system, cardiovascular diseases. The plant *Acanthophyllum pungens* was chosen because of the low level of knowledge of BAS of plant origin in Kazakhstan.

During the study, the total content of 6,232% of BAS amino acids from the obtained plant raw materials was revealed. 9 of them are essential amino acids: threonine, valine, methionine, isoleucine, histidine, lysine, phenylalanine, arginine, leucine. The plant revealed more glutamic acid (2.25%), aspartic acid (1.42%), alanine (0.6%), leucine (0.4%), proline (0.37%), phenylalanine (0.31%), arginine (0.34%). Qualitative analysis was studied using two-system new methods of paper chromatography and gas-liquid chromatography. Butanol was used as a solvent system:acetic acid:water (BAW) (40:12.5:29). The content of extractive substances in the plant is humidity-9.17% and ash content -7.21%. It was found that the content of active substances in the flower of the plant, in comparison with the stem, is higher.

Key words: amino acids, thorn, *Acanthophyllum pungens*, paper chromatography, gas-liquid chromatography, Caryophyllaceae, medicinal product.

Кіріспе. Дәрілік өсімдік шикізатының химиялық құрамы мен фармакологиялық қасиеттерін, ондағы жиынтық фитопрепараттарды және өсімдіктерден бөлінген жеке заттарды зерттеу жаңа, тиімділігі жоғары дәрілік заттардың пайда болуына алып келеді және оларды алудың жаңа технологияларын ашуға мүмкіндік береді. Қазіргі таңда қалампырлар (Caryophyllaceae) тұқымдасына жататын өсімдіктерді зерттеу белгілі бір қызығушылық тудыруда. Олардың химиялық құрамымен бай болғандықтан, биологиялық спектрімен кең сипатталады [1,2].

Қалампыр тұқымдастары көпжылдық жартылай бұта немесе шөптесін түрінде өседі. Шамамен 80 туысқа бірігетін 200-нан астам түрі белгілі. Соның ішінде Қазақстанда 30 туысқа жататын 215 түрі таралған. Өкілдері жер шарының барлық бөлігінде кездеседі, ал негізгі бөлшегі солтүстік ендіктің қоңыржай климатты елдерінде көп таралған. Шөлді жерде, тундра, далалы жерлер мен таулы аймақтарда өсуге бейімделген. Қазақстанда кездесетін қалампырлар тұқымдасына жататын бозтіккен (*Acanthophyllum*) өсімдігінің түрлері:

- Тікенді бозтіккен (*Acanthophyllum pungens*);

- Безді бозтіккен (*Acanthophyllum glandulosum*);
- Шашақты бозтіккен (*Acanthophyllum paniculatum*);
- Аққаңбақ түсті бозтіккен (*Acanthophyllum gyptophiloides regel*);
- Іле бозтіккені (*Acanthophyllum iliense*) [3,4].

Бұл өсімдік тұқымдастарында аминқышқылдарының шамамен 30%-ы еркін немесе байланысқан күйде болады (ақуызға қатысты). Өсімдіктердегі аминқышқылдарының кең таралуы және олардың жоғары биологиялық белсенділігі дәрілік шикізат пен одан алынған препараттардың ағзаға тиімді әсер етуіне ықпал етеді. Мысалы, метионин гепатопротектор ретінде, аспаргин қышқылының тұздары – жүрек-тамыр жүйесі ауруларын емдеу үшін, глутамин қышқылы – ОЖЖ ауруларын емдеуде және т.б. қолданылады [5-8].

Сондықтан дәрілік өсімдік шикізатындағы аминқышқылдарының сапалық және сандық құрамын зерттеу практикалық маңызды және ғылыми қызығушылық тудырады.

Ғылыми зерттеулерге сүйенсек, химиялық құрамы бойынша сапониндер тамырында 25-30% дейін, эфир майлары 1-2%, инсулин 12-18%, аминқышқылдары шамамен 8-10%, Тамырында сапониндер тритерпенді гликозид түрінде кездеседі. Гипсозид (тритерпенді гликозид) – орталық жүйке жүйесі, қан – тамыры ауруларын емдеу шараларында қолдануға болады [9-11]. Тікенді бозтіккен құрамында көп мөлшерде макро және микроэлементтер В тобы дәрумендер, Е дәрумені, май және амин қышқылдары, сондай-ақ екінші ретті синтезделетін заттардан сапониндер, органикалық қышқылдар мен флавоноидтар, тритерпенді гликозидтер, экдистербон бар [12].

Өсімдікте микроэлементтердің жиналуы топырақ түріне, оның физикалық қасиеттеріне және химиялық күйіне, аймақтың географиялық орналасуына, климаттық жағдайларына, өсімдік түріне, сортына және вегетация стадиясына, суару көздеріне және т.б. факторларға байланысты [13].

Ең маңызды жұмыстардың бірі шикізатты дұрыс кептіру. Өсімдіктің жер үсті мүшесін жинап-өсімдік гүлдеп тұрған кезде жер үсті мүшелерінің сабағы, жапырағын ұзындығы 10-15 сантиметр етіп кесіп алып 4-5 талдан баулап, көлеңкеде кептіреді. Кепкен соң қатты ылғал төмен бөлмеде немесе картоннан қорапты сақтайды. Сақтау мерзімі 23 жыл. Осы талап бойынша кепкен өсімдікке сараптау жұмыстары жүргізілді.

Зерттеу әдістері мен материалдары. Бұл жұмыстың мақсаты бұрын зерттелмеген Түркістан облысы Қаратау маңында өсетін, қалампыр (*Sagorophyllaceae*) тұқымдасына жататын тікенді бозтіккен (*Acanthophyllum pungens*) өсімдігінің аминқышқылдары құрамын зерттеу.

Аминқышқылдарының құрамын дәстүрлі әдістермен (молекулалық массасын анықтау), ҚХ, ГХ хроматографиялық әдістер қолданылды.

Қалампыр тұқымдас тікенді бозтіккен өсімдігінің бутонизация фазасында жиналған жер үсті бөлігін фитохимиялық зерттеулер ҚР Мемлекеттік Фармакопеясындағы I әдістемелік нұсқаулықтарға сай жүргізіп, келесі көрсеткіштер анықталды: ылғалдылығы, күлділігі, экстрактивті заттар мөлшері. Сонымен қатар, биологиялық белсенді заттардың сандық мөлшері зерттелді.

Зерттеу нәтижелері. Дәрілік өсімдік шикізатының экстрактивтілігін анықтау әдісі: диаметрі 1 мм дейін әбден ұсақталған, електен өткізілген 5 г тікенді бозтіккен (*Acanthophyllum pungens*) өсімдігінің жер үсті бөлігін конусты қолбаға саламыз. Алдын-ала дайындалған еріткіштен 25 мл құйып, 1 сағатқа тұндырылады. Кері салқындатқышқа жалғап, 2 сағат бойы баяу қайнатамыз. Алынған ерітіндіні фильтрде сүзіп, 100 – 105°C-да 3с сағат бойы кептіреді [14]. Құрғақ шикізаттағы заттардың экстрактивтілігі мәні төмендегі 1-кестеде көрсетілді.

1-кесте-Шикізат шынайылығының көрсеткіштері

Шикізат	Абсолютті құрғақ шикізатқа санағандағы % -тік үлесі	
	Ылғалдылық	Күлділігі
<i>Acanthophyllum pungens</i>	9,17	7,21

Экстракт құрамындағы аминқышқылдарын анықтау үшін, шамамен 1 г құрғақ шикізат қолбаға салып, 3 есе қатынастағы 70%-тік сулы-этанол экстрактін сулы моншада этанол экстрактін сулы моншада 30 мин қыздырамыз (температурасы 40°C), содан кейін фильтрлеп, концентрілейміз, алынған экстрактті құрамындағы аминқышқылдарына анализ жасалды. Аминқышқылдарға сапалық анализді түрлі бақылаушылар және спецификалық айқындағыштар арқылы қағазды хроматография көмегімен жүргізіледі. Хроматография келесі ерітінділерді қолданылады: бутанол-сірке қышқылы-су (БСС) (40:12,5:29). Құрғақ нингидинді БСС жүйесіне амин қышқылдарды анықтау үшін шашып, 100°C-кептіреді. Rf ұзындықтарын есептеп, сапалық реакция арқылы зерттеліп отырған экстракт құрамындағы аминқышқылдары анықталып, күлгін дақтар пайда болды.

2-Кесте - Аминқышқылдың сапалық хроматографиялық Rf мәнін анықтау

№	Дақтар	Rf мәні	№	Дақтар	Rf мәні
1	Аланин	0,37	10	Тирозин	0,50
2	Лейцин	0,73	11	Глицин	0,23
3	Лизин	0,36	12	Цистейн	0,29
4	Аргинин	0,37	13	Валин	0,41
5	Метионин	0,58	14	Треонин	0,10
6	Глутамин	0,43	15	Пролин	0,18
7	Серин	0,39	16	Фенилаланин	0,27
8	Аспарагин	0,38	17	Жапырағы	0,24; 0,4; 0,48; 0,52; 0,59; 0,69
9	Гистидин	0,35	18	Гүлі	0,24; 0,42; 0,48; 0,54; 0,59; 0,69

Аминқышқылдарын сандық мәндерін газ-хроматографиялық анализде «Карло Эрба» (Италия-АҚШ) газ хроматографында жүргізілді.

Аминқышқылдарын тұрақты төмендегі параметрлерді сақтай тырып бөліп алады:

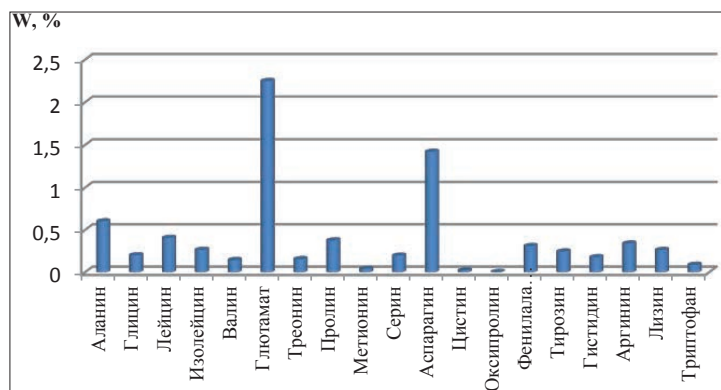
- Жалынды-ионизациялық детектордың температурасы - 300°C;
- Буландырғыштың температурасы - 250°C;
- Колонканың бастапқы температурасы- 110°C;
- Колонканың соңғы температурасы - 250°C;
- Колонканың программалау температурасының жылдамдығы - 110°C- тан 185°C-қа дейін 6 минут, 185°C-тан 250°C-қа дейін 32 минут.

Колонканың температурасы 250°C-қа жеткенде аминқышқылдары толық бөлінгенше сол температура тұрақты болып тұруы тиіс.

Аминқышқылдарын бөлу үшін өлшемі 400/3 мм, 20 м 0,31% карбонакс, 0,28% силар және 0,06% лексанның WA-W-120-140 хромосорбты сыйымдылықтағы полярлы қоспасымен толтырылған тотықпайтын құрыштан жасалған колонка қолданылады [15].

3-Кесте – Тікенді бозтіккен (*Acanthophyllum pungens*) өсімдік шикізатының аминқышқылдарының сандық құрамы

Аминқышқылдары	Мөлшері, (%)	мг\г	Аминқышқылдар	Мөлшері, (%)	мг\г
Аланин	0,602	602	Метионин	0,042	42
Глицин	0,201	201	Серин	0,196	196
Лейцин	0,407	407	Аспарагин	1,420	1420
Изолейцин	0,265	265	Цистин	0,022	22
Валин	0,144	144	Оксипролин	0,004	4
Глютамат	2,250	2250	Фенилаланин	0,310	310
Треонин	0,155	155	Тирозин	0,245	245
Пролин	0,377	377	Гистидин	0,178	178
Орнитин	0,001	1	Лизин	0,263	263
Аргинин	0,340	340	Триптофан	0,088	88
Барлығы:	6,232	7510			

1-сурет - Тікенді бозтіккен (*Acanthophyllum pungens*) өсімдігіндегі аминқышқылдар мөлшері

Нәтижелерді талдау. Жоғарыдағы 2-3 кестелерді көрсетілген нәтижелері бойынша *Acanthophyllum pungens* өсімдігінің сабағы мен гүліндегі аминқышқылдарының сапалық және сандық анықтау

бойынша 16 аминқышқылы анықталды. Олардың 9-ы алмаспайтын аминқышқыларына жатады: треонин, валин, метионин, изолейцин, гистидин, лизин, фенилаланин, аргинин, лейцин. Өсімдік құрамында көбірек глутамин қышқылы (2,25%), аспарагин қышқылы (1,42%), аланин (2,25%), лицин (2,25%), пролин (2,25%), фенилаланин (2,25%), аргинин (2,25%) табылды. Жалпы өсімдік құрамында алмасатын және алмаспайтын аминқышқылдарының мөлшері 6,232% құрайтыны анықталды.

Қорытынды. Тікенді бозтікен (*Acanthophyllum pungens*) өсімдік шикізатына сандық және сапалық талдау жүргізілді. ГСХ әдісімен 16 амин қышқылдары идентификацияланды. 9 алмаспайтын аминқышқылдары анықталды. Сонымен қатар глутамин қышқылы (2,25%), аспарагин қышқылы (1,42%), аланин (2,25%), лицин (2,25%), пролин (2,25%), фенилаланин (2,25%), аргинин (2,25%) жоғары мөлшерде табылды. Өсімдік жапыратарына қарағанда гүлінде биологиялық белсенді заттар көптеп кездесетіні байқалды. Соңғы жылдары аминқышқылдарына түрлі медицинада патологиялық ауруларды емдеуде қолдануға болатын перспективті заттар мен тағамдық құрамдастар алу үшін зерттеулерге көп көңіл бөлінуде.

Information about the authors:

Abdikarim Gulzat Galymzhanovna – PhD of the Faculty of Chemistry and Chemical Technology of Al-Farabi Kazakh National University Orcid ID 0000-0002-0116-9428. e-mail: gulzat.abdikarim@mail.ru;

Abseit Altynbek Serikbauily – PhD student of the Faculty of Chemistry and Chemical Technology of Al-Farabi Kazakh National University Orcid ID 0000-0002-4090-3808. e-mail: abseit.altynbek@bk.ru;

Yelibayeva Nazym Saidildayevna – PhD, Senior Lecturer of the Department of Chemistry and Technology of Organic Substances, Natural Compounds and Polymers of the Faculty of Chemistry and Chemical Technology of Al-Farabi Kazakh National University. Orcid ID 0000-0002-6851-3617. e-mail: Nazym_yelibayeva@mail.ru.

REFERENCES

- [1] Arifkhodzhaev A.O., Kurbanova A.D., Rakhimov D.A. (2003) Polysaccharides of Saponin-Bearing Plants. XIV. Structural Study of Glucoarabinogalactan from *Acanthophyllum pungens* Roots. *Chemistry of Natural Compounds* 39, 154–157 <https://doi.org/10.1023/A:1024849527417>.
- [2] Ghaffari S.M. (2021) Cytogeography and patterns of distribution of the genus *Acanthophyllum* (Caryophyllaceae). *Iranian journal of Botany*. Vol. 27, No 2, pp.164-176. DOI: 10.22092/ijb.2021.355676.1338.
- [3] R.N. Tabrizi, A. Javadi, A. Sharifan, K.W. Chew, C.H. Lay, P.L. Show (2020) Hydrothermally extraction of saponin from *Acanthophyllum Glandulosum* root – Physico-chemical characteristics and antibacterial activity evaluation. *Biotechnology Reports*. Vol 27. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00507>.
- [4] Satish Chandra D.S. Rawat (2015) Medicinal plants of the family Caryophyllaceae: a review of ethno-medicinal uses and pharmacological properties. *Integrative Medicine Research*. Vol 4, No 3, pp. 123-131. <https://doi.org/10.1016/j.imr.2015.06.004>.
- [5] Katane M., Kanazawa R., Kobayashi R., Oishi M., Nakayama K., Saitoh Y., Miyamoto T., Sekine M., Homma H. (2017) Structure–function relationships in human D-aspartate oxidase: characterisation of variants corresponding to known single nucleotide polymorphisms, BBA - Proteins and Proteomics, 1865: 1129-1140 DOI:10.1016/j.bbapap.2017.06.010.
- [6] Liu L., Chen Y., Yang L. (2014) Inhibition study of alanine aminotransferase enzyme using sequential online capillary electrophoresis analysis, *Analytical Biochemistry*, 467: 28-30 DOI: 10.1016/j.ab.2014.08.035.
- [7] Kaldybekova A.Zh., Amangazyeva A.T., Halmenova Z.B., Umbetova A.K. (2018) Development of technology for the complex isolation of biological active substances from plants of the genus *Haplophyllum* A. juss. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*. Vol 5, No 431, pp. 74 – 81 <https://doi.org/10.32014/2018.2518-1491>.
- [8] Meratan A.A., Ghaffari S.M., Niknam V. (2009) In vitro organogenesis and antioxidant enzymes activity in *Acanthophyllum sordidum*. *Biological Plantarum* 53:5–10 <https://doi.org/10.1007/s10535-009-0002-6>.
- [9] Battger S., Melzig M.F. (2001) Triterpenoid saponins of the Caryophyllaceae and Illecebraceae family. *Phytochemistry Letters*. Vol. 4, No 2, pp. 59-68.
- [10] Zapadnjuk V.I., Kuprash L.P., Zajka M.I. (2002) Aminokisloty v medicine. *Zdorov'e. M.*, p. 200 (In Russ).
- [11] Moldabergenova A.K. (2016) Amino and fatty acid composition of the aerial parts of *Echinops albicaulis*, growing in Kazakhstan. *International Journal of Biology and Chemistry*. Vol. 9, No 2, pp. 32–35.
- [12] Shaban A., Sahu R.P. (2017) Pumpkin seed oil: An alternative medicine. *International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research*. Vol.9, No 2, pp. 223–227.
- [13] Al'magambetov A.M. Atanbaev A.Sh. (2015) Optimal'naja tekhnologija vydelenija ehkdisterona-substancii adaptogennykh lekarstvennykh sredstv iz *Acanthophyllum gypsophyloides* Rgl. *Vestnik KarGU*. Vol 5, No 1, pp. 58-63 (In Russ).
- [14] Muzychkina R.A., Korul'kin D.Ju., Abilov Zh.A. (2004) Kachestvennyj i kolichestvennyj analiz osnovnykh grupp BAV v lekarstvennom rastitel'nom syr'e i fitopreparatov. *Almaty: Kazakh University*. p. 260 (In Russ).
- [15] Y.S. Ikhsanov, K.M. Kusainova, G.Y. Tasmagambetova, N.T. Andasova, Y.A. Litvinenko (2009) Amino acid, fatty acid and vitamin composition of *rosa canina* l (2021) *News of the National Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan*. Vol. 3, No 447, pp. 39 – 43. <https://doi.org/10.32014/2021.2518-1491.47>.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 450 (2022), 11-19

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.85>

УДК 624.01:691.535,

МРНТИ 67.09.91

А.А. Бек^{1*}, З.А. Естемесов², М.Б. Нурпеисова³, А.С. Суворов², А.Д. Дадин⁴¹Қарағандын техникалық университеті (ҚарТУ), Қарағанды, Қазақстан;²Құрылыс материалдарын сертификаттаудың орталық зертханасы, Алматы, Қазақстан;³Қазақстан Республикасының Ұлттық техникалық университеті (ҚазҰТУ),

им. К.И. Сәтбаев, Алматы, Қазақстан;

⁴С. Баишев атындағы Ақтөбе университеті, Ақтөбе, Қазақстан.

E-mail: tselsim@mail.ru

ЗАКЛАДНЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТНЯКОВЫХ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

Аннотация. Подбран состав закладных смесей на основе хвостов обогащения АО АКБК с маркой (классом) в пределах М35 (~В2,5) ... М200 (~В15). Для этого сначала приведены исследования химического и фазового состава и других свойств исходных сырьевых материалов – цемента, хвостов, СП и ДПП с помощью ХА, РФА и ИКС. Определено соответствие их физико-химических и физико-механических свойств техническим и технологическим требованиям норматива.

Установлено, что хвосты, состоящие из карбоната кальция (CaCO_3), могут стать эффективным мелкозернистым материалом – заполнителем при производстве закладных смесей, что обусловлено: активизацией составляющих цемента за счет донорно-акцепторной реакцией между активными центрами поверхности частиц цемента и известняка, сопровождающийся электронными переходами; поверхность CaCO_3 может быть центром кристаллизации и подложкой для новообразований; ионы CO_3^{2-} карбоната могут входить в состав цементирующих веществ, что способствует связыванию их с большей силой поверхностей, хвостов и цементного камня; твердение хвостосодержащих систем может осуществляться сразу топокхимическому, топотоксическому и растворному механизму, что позитивно действует на получение камня с повышенной прочностью.

Показано, что введение СП повышает подвижность закладных смесей и увеличивает прочность на сжатие на одну марку. При дополнительном введении ДПП прочность сцепления твердеющих закладных смесей возрастает в несколько раз.

Ключевые слова: хвосты, цемент, суперпластификатор, дисперсионно-полимерный порошок, закладные смеси, состав, прочность на сжатие и сцепление, рентгено – и спектрофазовые анализы.

А.А. Бек¹, З.А. Естемесов², М.Б. Нурпеисова³, А.С. Суворов², А.Д. Дадин⁴¹Қарағанды техникалық университеті (ҚарТУ), Қарағанды, Қазақстан;²Құрылыс материалдарын сертификаттаудың орталық зертханасы, Алматы, Қазақстан;³Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті (ҚазҰТЗУ),

Алматы, Қазақстан;

⁴С. Баишев атындағы Ақтөбе университеті, Ақтөбе, Қазақстан.

E-mail: tselsim@mail.ru

БАЙЫТУДЫҢ ӘКТАСТЫ ҚАЛДЫҚТАРЫ НЕГІЗІНДЕГІ ЕНДІРІЛГЕН ҚОСПАЛАР

Аннотация. М35 (~В2,5) ... М200 (~В15) аралығындағы шекте маркасы (санаты) бар «Ақжал кен-байту комбинаты» акционерлік қоғамының байыту қалдықтары негізінде салынатын қоспалардың құрамы іріктелді. Бұл үшін алдымен ХТ, РФТ және ИҚС көмегімен бастапқы шикізат материалдарының – цементтің, қалдықтардың, СП және ДПҰ химиялық және фазалық құрамы мен басқа да қасиеттерін

зерттеу келтірілген. Олардың физика-химиялық және физика-механикалық қасиеттерінің нормативтің техникалық және технологиялық талаптарына сәйкестігі анықталды.

Кальций карбонатынан (CaCO_3) тұратын қалдықтар салма қоспаларын өндіру кезінде тиімді ұсақ түйіршікті толтырғыш материал бола алатындығы анықталды, бұл цемент бөлшектері мен әктас бетінің белсенді орталықтары арасындағы электрондық өтпелермен қатар жүретін донорлық-акцепторлық реакция есебінен цемент құрамдас бөліктерінің белсенділігімен ескерілген; CaCO_3 беті кристалдану орталығы және жаңадан пайда болатын элементтерге арналған төсеніш болуы мүмкін; CO_3^{2-} карбонат иондары цементтеуші заттардың құрамына кіруі мүмкін, бұл оларды беттердің, қалдықтардың және цемент тастарының көп күшімен байланыстыруға ықпал етеді; құрамында қалдық бар жүйелердің қатаюы бірден топохимиялық, топотоксикалық және ерітінді механизммен жүзеге асырылуы мүмкін, бұл беріктігі жоғары тасты алуға оң әсерін тигізеді.

СП енгізу кепіл қоспаларының қозғалыстылығын арттырады және сығылу беріктігін бір маркаға арттырады. ДПҰ-ны қосымша енгізу кезінде қатты салма қоспаларының іліну беріктігі бірнеше есе артады.

Түйін сөздер: қалдықтар, цемент, суперпластификатор, дисперсиялық-полимерлік ұнтақтар, салма қоспалар, құрам, сығылу және іліну беріктігі, рентгендік және спектрофаздық талдаулар.

A.A. Bek¹, Z.A. Yestemesov², M.B. Nurpeisova³, A.S. Suvorov², A.D. Dadin⁴

¹Karaganda technical university (KarTU), Karaganda, Kazakhstan;

²Central laboratory for certification of building materials, Almaty, Kazakhstan;

³Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan;

⁴Aktobe University named after S. Baishev, Aktobe, Kazakhstan.

E-mail: tselsim@mail.ru

EMBEDDED MIXTURES BASED ON LIMESTONE TAILINGS

Abstract. The composition of embedded mixtures based on enrichment tailings of AKBK JSC with a brand (class) within the limits of M35 (~ V2.5) ... M200 (~ V15) was selected. To do this, first, studies of the chemical and phase composition and other properties of the initial raw materials - cement, tailings, SP and DPP using chemical analysis, X-ray phase analysis and IR spectroscopy are given. The correspondence of their physical-chemical and physical-mechanical properties to the technical and technological requirements of the standard was determined.

It has been established that tailings consisting of calcium carbonate (CaCO_3) can become an effective fine-grained material - filler in the production of embedded mixtures, which is due to: activation of cement components due to the donor-acceptor reaction between the active centers of the surface of cement and limestone particles, accompanied by electronic transitions; the surface of CaCO_3 can be a center of crystallization and a substrate for neoplasms; CO_3^{2-} -carbonate ions can be part of cementing substances, which contributes to their binding with greater strength of surfaces, tailings and cement stone; hardening of tail-containing systems can be carried out immediately by the topochemical, topotoxic and solution mechanism, which has a positive effect on obtaining a stone with increased strength.

It is shown that the introduction of SP increases the mobility of the embedded mixtures and increases the compressive strength by one grade. With the additional introduction of DPP, the adhesion strength of hardening mortgage mixtures increases several times.

Key words: tailings, cement, superplasticizer, dispersion polymer powder, embedded mixtures, composition, compressive strength and cohesion, X-ray and spectral phase analyses.

Введение. Среди всех промышленных отраслей – химической, топливно-энергетической, металлургической и горнодобывающей промышленностей редких, цветных и благородных металлов, последняя занимает особое место, заключающаяся в том, что [1]: в конечную продукцию превращается около 1...2%; для сравнения: в цветной металлургии этот показатель достигает 50%; в мире в настоящее время накоплено более 300 млрд. т. ее отходов, в том числе в Казахстане. По Казахстану – более 67 млрд. тонн; кроме того: хвосты обогащения очень мелкие (как барханные пески), сами по себе активные, поэтому наносят экологической системе большую нагрузку, занимая огромную территорию и улетающая окружающую среду в виде пыли; строительство и обслуживание хранилищ отходов очень дорогое мероприятие; - Так, например, по данным Р. Стауна [2] в США стоимость участка земли

для строительства хранилищ составляет (по ценам 70-х годов прошлого века): 27500 долл/га, само строительство – 10500 долл/га, эксплуатация – 3600 долл/мес., за хранение отходов – 25900 долл/га.

Долгое время в наших краях преобладало экстенсивное извлечение руд из природных пород, поэтому хвосты отправляли в хранилище. А пустующее подземное пространство, где извлекали рудные породы, заполняли согласно техническим требованиям соответствующих нормативных документов закладными смесями, состоящими из портландцемента, песка и воды или портландцемента, песка, щебня (гравия) и воды с заданной подвижностью и прочностью (после твердения).

Только в последнее время в наших краях начали изучать хвосты с целью получения на их основе штукатурных смесей [3] или как один из компонентов закладочных смесей 4, 5.

Однако штукатурные смеси являются относительно нематериалоёмкими. Для утилизации миллиардных хвостов обогащения необходимо масштабные, сопоставимые с их мощностью, производства. Это конечно, получение на их основе закладных смесей. Только так можно минимизировать эколого-экономический ущерб, наносимый ими окружающей среде, поскольку потребность закладных смесей в наших краях исчисляется миллиардными числами.

Причём, интересен этот факт тем, что в известных работах о закладочных смесях не исследуется сцепление их с поверхностью пород, т.е. «Прочные свойства закладочного материала оценивают обычно по пределу прочности на одноосное сжатие, иногда дополнительно на двухосное сжатие, срез, растяжение и изгиб» 5.с.6 т.е. исследуются только на прочностные характеристики самих закладочных смесей, а их сцепление с поверхностью пород – нет. Ведь – сами по себе прочностные характеристики затвердевших закладочных смесей, по большому счёту, ни чего не значат, если их сцепление с поверхностью пород не будет достаточным (не менее 0,30 МПа).

Из сказанного следует чрезвычайную актуальность научно-практических данных, приведенных в данной статье.

Цель работы. Разработка эффективных строительных закладных смесей на основе отходов обогащения для укрепления и упрочнения подземных трещиноватых массивных горных пород путём повышения их прочностных характеристик, включая особенно, сцепление.

Объект и предмет исследований. Объектом исследования являются хвосты обогащения и закладные смеси с добавкой и без, на их основе, а предметом исследования – физико-механические свойства и особенности твердения закладных смесей в естественных влажных условиях.

Методика исследования. Рентгенограммы снимали на модернизированном дифрактометре ДРОН-3М на CuK α - излучении с программным обеспечением. Рентгенограммы материалов (пробы) получены в интервале 2 θ (углов) от 10 до 70°. Дериватографический термический анализ (ДТА) проводился на модернизированной установке «Derivatograph Q-1500».

Испытания цемента осуществлялись согласно техническим требованиям ГОСТ 10178-85. Физико-механические свойства, т.е. гранулометрический состав – модуль крупности и зерновой состав, физическое свойство хвостов определяли согласно ГОСТ 8736-2015 «Песок для строительных работ». Удельная эффективная активность естественных радионуклидов определяли согласно требованиям ГОСТ 30108-94: «Материалы и изделия строительные. Определение эффективной активности естественных радионуклидов». Физико-механические свойства закладных смесей и испытания их определяли согласно ГОСТ 28013-98: «Растворы строительные. Общие технические условия» и ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний». Прочность сцепления затвердевших закладных растворных смесей определяли согласно ГОСТ 24992-2014.

Сырьевые материалы. В качестве исходных сырьевых материалов для приготовления специального закладочного строительного раствора (ССР) использованы: портландцемент ПЦ 400-Д0 (М400), производство АО «Central Asia Cement» (Карагандинская обл., Казахстан), хвосты обогащения АО «Акжальский кен-байту комбинаты» - АО «АКБК», функциональная добавка «Репаратур», производство фирмы «Адинг» (Северная Македония) и поликарбоксилатная добавка «Неолит 400» (Россия).

Характеристика портландцемента ПЦ 400 Д0 (М400): тонкость помола, прошло сквозь сито № = 008, 90...93%; сроки схватывания: начало (мин.) – 120...195 и конец (мин.) – 230-295; равномерность изменения объема - выдерживает; водоцементное отношение – 0,38...0,41; активность при пропаривании, МПа – 28,0...30,0; прочность в возрасте 28 сут., МПа, при изгибе – 6,6...7,3 и при сжатии – 41,0...45,0; портландцемент представлен алитом (C₃S – 3CaO·SiO₂, вернее - 54CaO·16SiO₂·Al₂O₃·MgO), белитом (C₂S – 2CaO·SiO₂), целитом (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃) и фелитом (3CaO·Al₂O₃); - содержание алита - около 50% по массе, C₂S – 20%, C₃A – 7%, C₄AF – около 15%, остальное стеклофаза.

Хвосты обогащения руд ОФ Акжал – в АО АКБК оксидный химический состав, которых представлен следующими индивидами: CaO – 54,3; CaO_2 – 40,5; SO_3 – 2,3; SiO_2 – 1,5; MgO – 1,4 и FeS_2 – 0,13%.

На (рис.1, а) приведена рентгенограмма этих хвостов, из неё видно, что на ней фиксируются в основном рефлексы (пики), характерные для карбоната кальция (CaCO_3), с межплоскостными расстояниями $d, \text{Å}$: 3,8665; 3,3498; 3,0404; 2,8446; 2,496; 2,2847; 2,0952; 1,9127; 1,77; 1,6287; 1,60; 1,5236; 1,4393. На (рис.1, б) показан анализ ДТА, где фиксируется эндоэффект при 950°C , показывающий диссоциацию известняка на CaO и CO_2 .

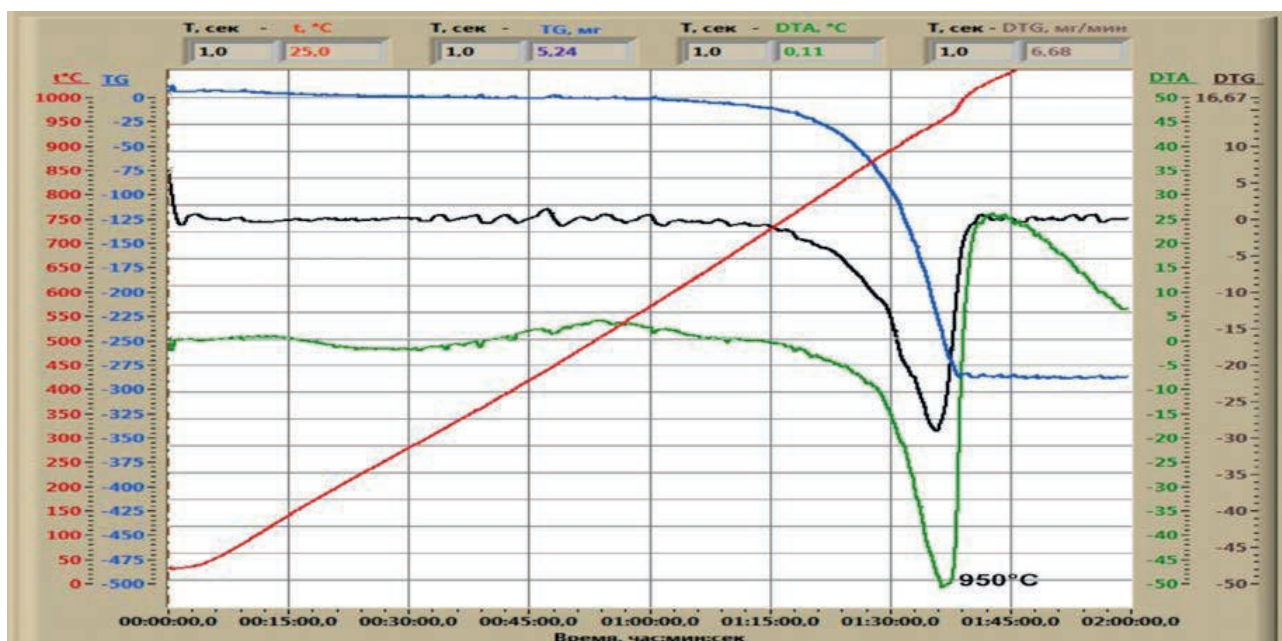
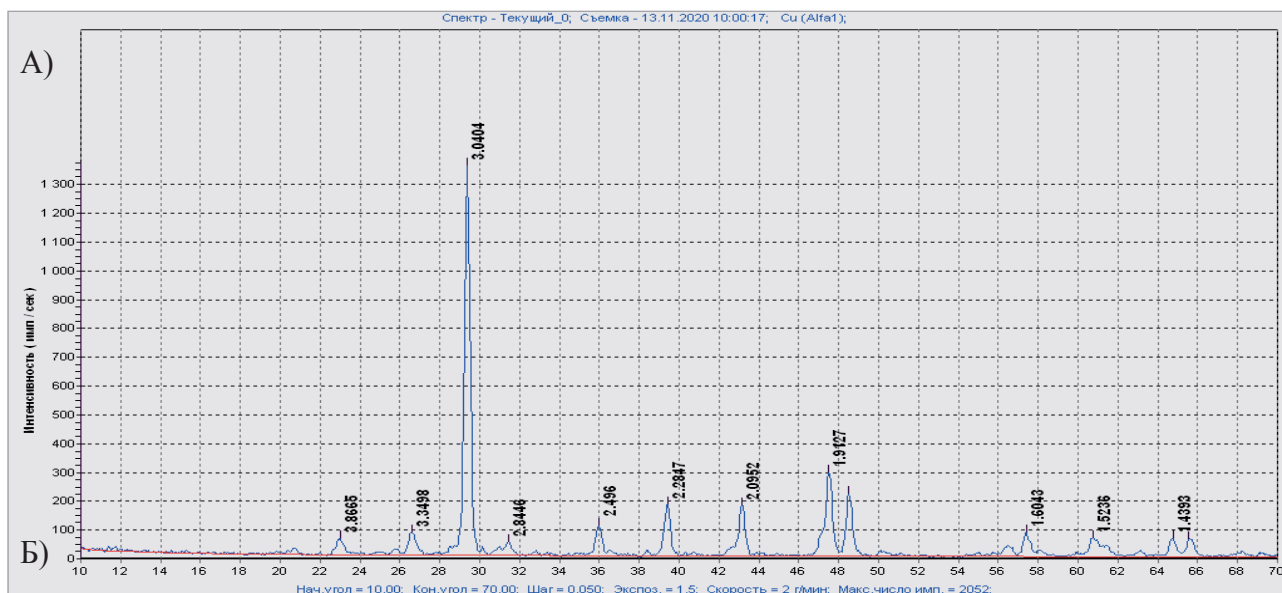


Рисунок 1 – Рентгенограмма (А) и дериватограмма (Б) хвостов обогащения АО АКБК

Гранулометрический состав, физические свойства и удельная эффективная активность естественных радионуклидов, хвостов обогащения приведены в табл. 1, из которой видно, что: модуль крупности песка 0,83, следовательно, он принадлежит к очень мелким пескам, который пригоден для приготовления штукатурных и закладочных смесей; насыпная плотность составляет 1515 кг/м^3 , истинная плотность — $2,74 \text{ г/см}^3$, а пустотность достигает 44,7%; удельная эффективная активность радионуклидов их соответствует нормативным требованиям ГОСТ 30108-94 – $120,0 \text{ Бк/кг}$ против до 370 Бк/кг по нормативу.

Таблица 1 – Физические свойства хвостов обогащения

№ п/п	Наименование показателя, единица измерения	Обозначение НД на продукцию	Норма по НД	Фактическое значение	Примечание
1	2	3	4	5	6
1	Зерновой состав:	ГОСТ 8735-88, п. 3	не норм.	полные остатки на ситах,	
	2,5 мм			%	
	1,25 мм			2,5	
	0,63 мм			4,7	
	0,315 мм			7,6	
0,16 мм	17,0				
Содержание зерен крупностью, %:	ГОСТ 8735-88, п. 3	для II класса:	класс песка – II		
свыше 10 мм					3,26
свыше 5 мм					1,96
менее 0,16 мм	46,3				
Полный остаток на сите с сеткой № 063, %	ГОСТ 8735-88, п. 3	не норм.	7,6		соотв. соотв. не соотв.
2	Модуль крупности	ГОСТ 8735-88, п. 3	св. 0,7 до 1,0	0,83 группа песка – тонкий	
3	Насыпная плотность кг/м ³	ГОСТ 8735-88, п. 9	не норм.	1515,0	
4	Истинная плотность г/см ³	ГОСТ 8735-88, п. 9	не норм.	2,74	
5	Пустотность, %	ГОСТ 8735-88, п. 9	не норм.	44,7	
6	Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг	ГОСТ 30108-94	до 370	120	I класс – для всех видов строительства

Дисперсионно-полимерный порошок (ДПП) - Репаратур. Состав его довольно сложен. РФА и ИКС показывают, что он состоит из кварца (SiO_2) и полимеров. Последние рентгеноаморфны. На РФА фиксируются преимущественно пики (рефлексы), характерные для β - SiO_2 , ИКС подтверждает это. Производство – Северная Македония.

Суперпластификатор Neolit 400 (Россия). Хорошо растворимый белый порошок. Конфигурация рефлексов рентгенограммы показывает две характерные его черты: появление гало в области 16...24° показывает о рентгено-аморфности в целом его структуры; а также, на рентгенограмме фиксируются два пика, свидетельствующие о присутствии в его составе индивида с кристаллической структурой.

Результаты исследования. Состав, средняя плотность, марка (класс) и прочность на сжатие закладных смесей, составленные при помощи расчета, а затем уточненные, после испытанные в лабораторных условиях, приведены в сводной табл. 2, из которой видно: что водоцементное отношение (далее В/Ц) составляет около 0,5; что содержание цемента и воды, а также средняя плотность растворной смеси возрастает с повышением марки (класса) затвердевшего раствора; что содержание хвостов обогащения находится почти в одном уровне – 1121...1251 кг/м³; что по показателям средней плотности мелкозернистые растворы относятся к легким.

Таблица 2 – Состав, средняя плотность, марка (класс) и прочность на сжатие закладных смесей на основе хвостов обогащения

Марка (класс) бетона	Расход исходных материалов, кг/м ³			Средняя плотность бетонной смеси, кг/м ³	Прочность образцов размером 7x7x7, МПа
	цемент	вода	хвосты		
M35 (~B2,5)	69	35	1251	1355	3,7
M75 (~B5)	92	46	1251	1389	7,4
M100 (~B7,5)	140	70	1176	1391	10,1
M150 (~B10)	191	95	1139	1425	14,1
M200 (~B15)	219	107	1121	1447	20,9

В табл. 3 представлены совместное влияние СП и ДПП на технические и технологические свойства закладных смесей и растворного камня, из которых видно, что: подвижность закладных смесей без добавки составляет 3,0...4,0 см., а в присутствии 0,3% СП – она возрастает, достигая 8,0...10,2 см., при этом в присутствии СП расход воды уменьшится, несмотря на повышение подвижности

смеси; присутствие 0,3% СП способствует повышению прочности образцов, начиная с М100 (В7,5), возрастает на одну марку (класс); например, образцы с М200(~В15) без добавки СП имеет прочность 20,9 МПа, а при введении 0,3% СП прочность образцов возрастает на одну марку, т.е. составляет М250 (~В20), хотя, при этом подвижность исходной растворной смеси возрастает от 4,0 см. до 10 см; дополнительное введение 1,5% ДПП на подвижность закладным смесей и прочность на сжатие образцов заметного влияния не оказывает; зато на прочность сцепления с поверхностью гранитной плиты размерами 10х10х2 см. оказывает существенное влияние, так, например, прочность сцепления с поверхностью полевошпатовой плиты образцов с М200 (~В15) [или М250 (~В20)] без добавки и с добавками растет в ряду: 0,93 МПа (без добавки) → 1,1 (с добавкой СП) → 2,3 МПа (с добавкой СП и ДПП).

Таблица 3 – Влияние СП и ДПП. Репаратура на расход воды, подвижность и прочность закладных смесей на основе хвостов обогащения

Марка (класс) раствора без добавки СП	Марка (класс) раствора с добавкой СП	Расход воды ¹ , кг/м ³	Подвижность ¹ , см	Прочность при сжатии ² , МПа	Прочность сцепления ² , МПа
М35 (~В2,5)	М35 (~В2,5)	35/31	3,0/8,0	3,7/4,0/4,3	0,31/0,4/0,93
М75 (~В5)	М75 (~В5)	46/41	3,2/8,2	7,4/8,2/8,7	0,52/0,58/1,1
М100 (~В7,5)	М150 (~В10)	70/63	3,5/8,9	10,1/12,1/12,5	0,61/0,72/1,6
М150 (~В10)	М150 (~В12,5)	80/72	3,5/9,4	14,1/17,7/17,8	0,81/0,91/1,9
М200 (~В15)	М250 (~В20)	107/99	4,0/10,1	20,9/26,5/27,2	0,93/1,1/2,3

Примечание*: 1) перед чертой (/) расход воды и подвижность смеси без добавки СП, а после неё расход воды и подвижность смеси с добавкой СП; 2) перед чертой (/) прочность при сжатии и сцеплении образцов без добавки СП, а после нее прочность при сжатии и сцеплении с добавкой СП, после нее прочность при сжатии и сцеплении образцов с добавкой СП и ДПП

Обсуждение результатов. О системе портландцемент – хвосты – вода. Среди всех физико-механических свойств закладных смесей (подвижность, марка, прочность сцепления) наиболее важным является – прочность сцепления их с поверхностью пород, особенно – с поверхностью их трещин. Дело в том, что обрушения в шахтах большей частью происходит по поверхностям ослабления, обусловленными дизъюнктивными нарушениями, а также наличием направленных в сторону выработанного пространства трещин.

При этом подвижность и прочность на сжатие закладных смесей могут вполне соответствовать техническим требованиям, а вот по прочному сцеплению – как правило, не дотягиваются, поскольку закладные смеси систем: портландцемент – вода или портландцемент – песок – вода по своей природе неудовлетворительно сцепляется с поверхностью породы в целом, особенно – с поверхностью их трещин в частности.

Согласно СТ РК 1168-2006 прочность сцепления затвердевших цементных растворов с основанием на отрыв должна колебаться в пределах 0,3...0,40 МПа, при этом их марка должна находиться в пределах М10...М200 (В1...В15); следовательно отрывная прочность затвердевших растворов в 33...500 раз меньше, на сжатие. Далее: прочность на сжатие затвердевших закладочных смесей, как правило, не более 5,0 МПа 4,5, следовательно – априори можно утверждать прочность сцепления их с поверхность пород не превышает 0,15 МПа – это в лучшем случае, а в худшем – между поверхностями пород и закладочными смесями и вовсе нет сцепления, т.е. оно равно нулю. Поэтому очень часто в шахтах наблюдаются обвалы – обрушение пород вместе с закладочными смесями.

Чтобы произошло сцепление между поверхностями пород и закладочными смесями, в составе последних должен быть структурообразующий индивид, типа карбонатов щелочноземельных элементов. Таким индивидом для закладных смесей являются хвосты обогащения фабрик, состоящие преимущественно из карбоната кальция, поскольку сцепление известняка, по сравнению с другими минералами выше. По сцеплению в твердеющих системах эти минералы – заполнители снижаются в ряду карбонатные > кварцевые > полевошпатовые > гранитные 6, 7. Из табл. 3 видно, что: прочность сцепления системы портландцемент – хвосты – вода при марке М35 достигает 0,31 МПа; оно существенно возрастает с повышением марки закладочной смеси, достигая 0,93 МПа при М200 (класса В20).

Следовательно, применение хвостов обогащения, состоящих из известняка, благоприятно воздействует на свойства затвердевших закладных смесей. Причем, известняк не только имеет повышенное сцепление с цементным камнем, но он позитивно влияет на все гидратационные процессы,

происходящие в затвердевших силикатных системах. Правда в известных работах известняк и другие карбонаты щелочноземельных металлов в затвердевающую силикатную систему вводили в виде порошка. Однако дисперсность этих материалов при поверхностном взаимодействии принципиального значения не имеет. Конечно, в молотом виде эти карбонаты оказывают большее влияние на гидратационные процессы, чем карбонатные щебень и песок. Главное: в любом случае происходит химическое взаимодействие между карбонатами и гидратными цементирующими веществами, что очень важно для прочности на сцепление и долговечности закладных и набрызговых растворов и бетонов на основе известняковых заполнителей.

Положительная роль карбонатов щелочноземельных материалов (кальцита, магнезита и доломита) на процессы гидратации и твердения силикатных гидратирующих систем и синтезом их прочности связана различными функциями, выполняемыми ими в затвердеющей системе. Эти функции следующие [8-10]: каталитическое действие; повышение рН затвердеющей среды; становление центром кристаллизации и подложек новообразований; улучшение гранулометрического состава затвердеющей силикатной системы путем его регулирования; позитивное изменение условий кристаллизации продуктов гидратации.

О системе портландцемент – хвосты – СП – вода. В настоящее время бетонные и растворные смеси без СП, как правило, в строительстве и строительной индустрии не производятся. Тем не менее, современные технологии производства модифицированных бетонных и железобетонных изделий конструкций прошли стороной закладных смесей, что обусловлено малой прочностью последних (считается, что СП эффективны только при больших расходах цемента).

Тем не менее, как показывают настоящие исследования, СП позитивно влияет на технические и технологические свойства закладных смесей. Например, СП может: снижать расход воды; повышать подвижность закладных смесей; повышать прочностные характеристики затвердеющих цементных смесей.

Положительные эффекты СП Неолит 400 на свойства закладных смесей объясняется тем, что; дефлокулярует зерен цемента, в результате чего агрегатное зерен последнего разрушаются, выпуская заземленно остеклованную воду наружу, что способствует повышению подвижности смеси; будучи анионоактивными СП пластифицируют положительно заряженные частицы затвердеющих систем, что СП способствует сглаживанию неровностей их поверхности, повышающую их подвижность; сульфогруппы SO_3^- , остающиеся на молекулах СП при отщеплении ионов натрия, взаимодействует с гидратными продуктами цемента, особенно с его алюминатными составляющими.

Все эти особенности СП позитивно действует на подвижность закладных смесей и прочность при сжатии при их твердении (табл. 3). Однако, как видно с этой таблицы, прочность сцепления образцов не очень растет при присутствии только СП. Чтобы повышать прочность сцепления закладных смесей до должного уровня, в них, наряду с СП, следует дополнительно вводить ДПП, обладающей повышенной способностью к адгезии.

О системе портландцемент – хвосты – СП – ДПП – вода. Повышением прочностью сцепления при введении в состав затвердеющих систем редиспергируемой добавки типа «Репаратур» обусловлено тем, что:

данный дисперсионно-полимерный порошок, как редиспергируемый индивид, при смешивании с водой (в затвердеющей системе), вновь образует водные полимерные дисперсии, которые создают «резиновые мостики» в порах закладных смесей и на границе с основой - с поверхностью массивных горных пород и с поверхностью трещин, существующих в этих породах, тем самым существенно повышает прочность сцепления между поверхностями затвердевших закладных смесей и горных пород, включая поверхность трещин;

в ДПП присутствует активный кремнезем, связанный с полимерами, который в затвердеющих закладных смесях начинает взаимодействовать с $Ca(OH)_2$, выделенной при гидратации цемента, при этом образуются особенные цементирующие вещества - гидросиликаты кальция; отличие от обычных гидросиликатов кальция, возникающие при гидратации C_3S и $\beta-C_2S$ цемента, они одной стороны химически связаны с цементирующими веществами затвердением закладной смеси, а с другой стороны – с редиспергируемыми полимерными соединениями; это также способствует повышению прочностью сцепления с основанием (с поверхностью массива и трещин в нем).

Поэтому прочность сцепления затвердевших закладных смесей в присутствии ДПП «Репаратур» в несколько раз возрастает.

Выводы. Получены закладные смеси на основе хвостов обогащения с добавками СП и ДПП,

обладающие повышенной их подвижностью, прочностью на сжатие и сцепляемостью после затвердения.

Применение хвостов обогащения в качестве мелкозернистого заполнителя способствует созданию безотходной технологии переработки минерального сырья, получению эффективных строительных закладных смесей и решению эколого-экономической проблемы окружающей среды.

В зависимости от состава закладные смеси с подвижностью около 4 см марка (класс) колеблется в пределах М35 (~В2,5) ... М200 (~В15), а прочность сцепления 0,31...0,91 МПа; далее: при введении СП их подвижность достигает 10 см, марка (класс) – М250 (~В20), прочность сцепления 0,4 ... 1,1 МПа; при дополнительном введении ДПП подвижность смесей и их прочность на сжатие несколько улучшается, но прочность сцепления при этом существенно возрастает, достигая 0,93 ... 2,3 МПа.

В результате удачного прогнозирования, каждый элемент закладных смесей при эффективных сочетаниях выполняет свою функциональную эффективность, присущую ему (их) вполне удовлетворительно: портландцемент отвечает техническим требованиям норматива; хвосты – берут на себя роль конструктивного элемента, играя положительную роль как каркас затвердевших закладок; СП – повышает подвижность смесей и прочность растворного камня; ДПП – существенно увеличивает прочность сцепления с основанием.

Information about authors:

Bek Aiman Askarkyzy – PhD student of Karaganda Technical University, Karaganda, Kazakhstan, aiman.bek.001@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1671-297X>;

Yestemesov Zatkali Airanbaevich – Director of Central certification laboratory of building materials, Doctor of technical science, Professor, Almaty, Kazakhstan, tselsim@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8725-3735>;

Nurpeisova Marzhan Baisanovna – Professor at Satbayev University, Doctor of technical science, Almaty, Kazakhstan, marzhan-nurpeisova@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3956-5442>;

Suvorov Alexander Sergeevich – Undergraduates of Kazakh Leading Academy of Architecture and Civil Engineering (KazLAACE), Almaty, Kazakhstan, alekssuvorov00@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7259-3835>;

Dadin Akilbek Dadinovich – Candidate of technical sciences, Aktobe, Kazakhstan, akilbek.dadin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0401-8390>.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник / Техногенное минеральное сырье рудных месторождений Казахстана – REFERENCE BOOK. Technogenic mineral Raw Materials of Ore Deposits in Kazakhstan. Авторы: Х.А. Беспяев, С.К. Каюпов, Ю.С. Париков. и др. (всего 11 авторов) Под ред. А.А. Абдулина, Х.А. Бес-паева и др. - Алматы: Информац.-аналитический центр геологии и мин. ресурсов РК, 2000. - 122 с.
2. Стоун Р. Аэробная стабилизация земляной засыпки вкн.: Твердые отходы: Под ред. Ч. Мантелла; Пер. с англ. Э.Г. Петерина, А.С. Скотникова. – Москва: Стройиздат, 1979. – с. 105-129.
3. Жалгасулы Н., Естемесов З.А., Саргбаев М.К., Когут А.В. Возможности использования техногенных отходов горных предприятий для получения строительных материалов. - Институт горного дела им. Д.А. Кунаева, г. Алматы, Казахстан. 2017-224.
4. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана (состояние, проблемы, решения). В 10-ти Т. Том 1. Горные науки и проблемы освоения недр Казахстана. Научное издание/- Астана: Фолиант, 2003. - 416 с.
5. Трубкин И.С., Зубков А.А. Закладочные смеси для горных выработок с применением конвертерных шлаков ММК и хвостов обогащения медно-серных руд// Вестник МГТУ им. Г.И. Носова, №3, 2007. – с. 12...14.
6. Любимова Т.Ю. Особенности кристаллизационного твердения минеральных вяжущих веществ в зоне контакта с различными твердыми фазами (заполнителями)// Физико-химическая механика дисперсных структур: Под ред. П.А. Ребиндера. – Москва: Наука, 1966. – с. 268-280.
7. Ярушкина С.Х., Ерамян А.А., Ларионова З.М. Влияние минералогического состава заполнителей на формирование структуры и механические свойства контактной зоны бетонов// Физико-механические исследования цементного камня и бетона: Труды НИИЖБ, вып. 7. – Москва: Строй издат, 1972. – с. 114-120.
8. Бутт Ю.М., Колбасов В.М., Савин Е.С. Применение карбонатных пород для производства силикатных автоклавных материалов// В кн.: Крупноразмерные изделия из различных материалов на различных вяжущих. – Вильнюс, 1966. – С. 67...71.
9. Тимашев В.В., Кожемякин П.Г. Влияние добавок карбонатов кальция и магния на процессы гидратации портландцемента// В кн.: Строение и свойства силикатных материалов. – Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, вып. 118, 1981. – С. 70...78.
10. Тимошев В.В., Колбасов В.С. Свойства цементов с карбонатными добавками// Цемент, №-10, 1981. – с. 10-12.

REFERENCES

1. Reference Book / Technogenic Mineral Raw Materials of Ore Deposits in Kazakhstan. Authors: Kh.A. Bespayev, S.K. Kayupov, Yu.S. Parilov et al. (11 authors in total) Ed. A.A. Abdulin, Kh.A. Bespayev et al. - Almaty: Information and Analytical Center for Geology and Mining Resources of the Republic of Kazakhstan, 2000. - 122 p.
2. Stone R. Aerobic stabilization of earthen backfill II in: Solid wastes: Ed. C. Mantella; Translation from English. E.G. Peterin, A.S. Skotnikov. - Moscow: Stroyizdat, 1979. - p. 105-129.
3. Zhalgasuly N., Yestemesov Z.A., Sartbaev M.K., Kogut A.V. Possibilities of using man-made wastes of mining enterprises to obtain building materials. - Institute of Mining named after D.A. Kunayev, Almaty, Kazakhstan. 2017-224.
4. Complex processing of mineral raw materials of Kazakhstan (state, problems, solutions). In 10 volumes. Volume 1. Mining sciences and problems of development of the bowels of Kazakhstan. Scientific publication / - Astana: Foliant, 2003. - 416 p.
5. Trubkin I.S., Zubkov A.A. Stowing mixtures for mine workings with the use of MMK converter slags and tailings of copper-sulfur ore dressing// Bulletin of MSTU named after G.I. Nosov, No.=3, 2007. - p. 12...14.
6. Lyubimova T.Yu. Peculiarities of crystallization hardening of mineral binders in the zone of contact with various solid phases (aggregates)// Physical and chemical mechanics of disperse structures: Ed. P.A. Rebinder. - Moscow: Nauka, 1966. - p. 268-280.
7. Yarushkina S.Kh., Eramyan A.A., Larionova Z.M. Influence of the mineralogical composition of aggregates on the formation of the structure and mechanical properties of the contact zone of concrete // Physical and mechanical studies of cement stone and concrete: Proceedings of NIIZhB, vol. 7. - Moscow: Stroyizdat, 1972. - p. 114-120.
8. Butt Yu.M., Kolbasov V.M., Savin Ye.S. The use of carbonate rocks for the production of silicate autoclave materials// In: Large-sized products from various materials on various binders. - Vilnius, 1966. - p. 67 ... 71.
9. Timashev V.V., Kozhemyakin P.G. Influence of additives of calcium and magnesium carbonates on the processes of hydration of Portland cement// In: Structure and properties of silicate materials. - Proceedings of the Moscow Chemical Technology Institute named after D.I. Mendeleev, issue 118, 1981. - p. 70 ... 78.
10. Timoshev V.V., Kolbasov V.S. Properties of cements with carbonate additives// Cement, №.-10, 1981. - p. 10-12.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 450 (2022), 20-26

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.86>

УДК: 546.211:546.74

МРНТИ 31.17.29

М.А. Дәуренбек

НАО «Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати», Тараз, Казахстан.

E-mail: mdaurenbek@mail.ru

**НЕКОТОРЫЕ СОВРЕМЕННЫЕ ЗАРУБЕЖНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ОСНОВЕ
КОМПЛЕКСНОГО СУЛЬФИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ $ZnIn_2S_4$ (СОСТОЯНИЕ
И ТЕНДЕНЦИИ)**

Аннотация. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам комплексные соединения сульфидов уже нашли широкое применение в науке и технике. Не случайно их синтезу и дальнейшему исследованию привлечено пристальное внимание мировой научной общественности. Особый интерес представляет сульфид цинк-индий. Такие соединения обладают рядом преимуществ по сравнению с другими сложными сульфидами, среди которых широкий диапазон поглощения света, регулируемая ширина запрещённой зоны, хороший отклик на облучение видимым светом. Эти обстоятельства имеют приоритетное значение в исследовании указанного сульфида с целью использования в качестве химических фотокатализаторов при получении водорода. В настоящее время такие исследования особенно актуальны, так как, по мнению большинства учёных, будущее планеты – за водородной энергетикой.

В статье приведён обзор наиболее значимых зарубежных исследований в области комплексного сульфидацинк-индий из более 200 научных работ, часть которых приведена в статье. В обзоре приведены примеры исследования сульфида цинка и индия по использованию его физико-химических свойств в основном для применения данного материала в качестве фотокатализаторов.

Рассмотрены активация выделения водорода при облучении видимым светом фотокатализаторов $ZnIn_2S_4$; влияние температуры на фотокаталитические характеристики $ZnIn_2S_4$ при генерации водорода; пути возрастания фотокаталитической активности выделения водорода $ZnIn_2S_4$; фотоэлектрохимические характеристики электродов; повышенное извлечение водорода из воды на микросферных фотокатализаторах; способы увеличения фотокаталитической генерации H_2 при облучении видимым светом; улучшенное разделение фотовозбуждённых носителей для выделения водорода в нанолитах $ZnIn_2S_4$; низкотемпературный синтез слоистого фотокатализатора Zn-In-S; получение трёхмерного иерархического $ZnIn_2S_4$ и его фотокаталитические свойства; ионотермический / гидротермальный синтез тройного халькогенида металла $ZnIn_2S_4$; низкотемпературный синтез микросфер $ZnIn_2S_4$; производство тонких нанокристаллических плёнок $ZnIn_2S_4$ и их фотоэлектрохимические свойства; синтез нанокомпозитов $ZnIn_2S_4$ с C-покрытием; применение в устройствах преобразования и хранения энергии наноструктурированных бинарных и тройных сульфидов металлов; использование в качестве сенсibilizированных красителей солнечных элементах; оптоэлектронных приложений и др. Выявлены основные тенденции и сделаны выводы.

Ключевые слова: сульфид цинк-индий, фотокатализатор, производство водорода, легирование, физические методы исследований, фотоэлектрохимические свойства.

М.Ә. Дәуренбек

КЕАҚ «М.Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті», Тараз, Қазақстан.
E-mail: mdaurenbek@mail.ru

КЕШЕНДІ СУЛЬФИДТІ ҚОСЫЛЫС $ZnIn_2S_4$ НЕГІЗІНДЕГІ КЕЙБІР ЗАМАНАУИ ШЕТЕЛДІК ЗЕРТТЕУЛЕР(КҮЙІ МЕН БЕТАЛЫСЫ)

Аннотация. Бірегей физика – химиялық қасиеттерінің арқасында сульфидтердің күрделі қосылыстары ғылым мен техникада кеңінен қолданыс тапты. Олардың синтезі мен одан әрі зерттелуі әлемдік ғылыми қоғамдастықтың назарын аударғаны кездейсоқ емес. Цинк-индий сульфидінің күрделі қосылысы ерекше қызығушылық тудыруда. Мұндай қосылыстар арасында жарықтың сіңуінің кең ауқымы, тыйым салынған аймақтың реттелетін ені бар және көрінетін жарықпен сәулеленуге жақсы жауап әсері басқа күрделі сульфидтермен салыстырғанда бірқатар артықшылықтарға ие. Бұл жағдайлар сутекті алуда химиялық фотокатализаторлар ретінде пайдалану мақсатында көрсетілген сульфидті зерттеуде басымдыққа ие. Көптеген ғалымдардың пікірінше, планетаның болашағы сутегі энергиясымен байланысты болғандықтан, мұндай зерттеулер қазіргі уақытта ерекше өзекті.

Мақалада 200-ден астам ғылыми еңбектердің цинк-индий сульфидті қосылысы саласындағы ең маңызды шетелдік зерттеулерге шолу жасалды, олардың бір бөлігі мақалада келтірілген. Шолуда мырыш сульфидін және индийді оның физика-химиялық қасиеттерін негізінен осы материалды фотокатализатор ретінде пайдалану бойынша зерттеу мысалдары келтірілген.

$ZnIn_2S_4$ фотокатализаторларын көрінетін жарықпен сәулелендіру кезінде сутегі бөлінуінің активтенуі; сутегі генерациясы кезінде $ZnIn_2S_4$ фотокаталитикалық сипаттамаларына температураның әсері; $ZnIn_2S_4$ сутегі бөлінуінің фотокаталитикалық белсенділігінің арту жолдары; электродтардың фотоэлектрохимиялық сипаттамалары; микросфералық фотокатализаторларда судан сутегі алынуының жоғарылауы; көрінетін жарықпен сәулелендіру кезінде H_2 фотокаталитикалық генерациясын арттыру әдістері; $ZnIn_2S_4$ нанопарақшаларда сутекті бөлу үшін фотокозғыш тасымалдаушылардың жақсартылған бөлінуі; Zn-In-S қатпарлы фотокатализаторының төмен температуралы синтезі; үш өлшемді иерархиялық $ZnIn_2S_4$ және оның фотокаталитикалық қасиеттерін алу; $ZnIn_2S_4$ металының үш халькогенидінің ионотермиялық / гидротермалдық синтезі; $ZnIn_2S_4$ микросферасының төмен температуралы синтезі; $ZnIn_2S_4$ жұқа нанокристалды пленкаларын өндіру және олардың фотоэлектрохимиялық қасиеттері; $ZnIn_2S_4$ нанокөпозиттерін С-жабынмен синтездеу; энергияны түрлендіру және сақтау құрылғыларында нанокұрылымды екілік және үштік металл сульфидтерін қолдану; сенсбилизацияланған бояғыш ретінде күн элементтерін пайдалану; оптоэлектрондық қосымшалар және т.б. қарастырылды. Негізгі тенденциялар анықталды және қорытындылар жасалынды.

Түйін сөздер: цинк-индий сульфиді, фотокатализатор, сутегі өндірісі, легирлеу, зерттеудің физикалық әдістері, фотоэлектрохимиялық қасиеттер.

M.A. Daurenbek

Non-profit limited company «Taraz regional university named M.KH. Dulaty», Taraz, Kazakhstan.
E-mail: mdaurenbek@mail.ru

SOME MODERN FOREIGN STUDIES BASEDON COMPLEX SULFIDE COMPOUND $ZnIn_2S_4$ (STATE AND TRENDS)

Abstract. Due to the unique physical and chemical properties complex compounds of sulfides have already found wide application in science and technology. It is no coincidence that their synthesis and further study attracted close attention of the world scientific community. Zinc-indium sulfide complex compound is of particular interest. Such compounds have a number of advantages over other complex sulfides, including a wide range of light absorption, adjustable band gap, and good response to visible light irradiation. These circumstances are of priority importance in the study of this sulfide with the aim of using it as a chemical photocatalyst in the production of hydrogen. At present, such studies are especially relevant, since, according to most scientists, the future of the planet lies with hydrogen energy.

The article provides an overview of the most significant foreign studies from more than 200 scientific

papers concerning the complex sulfide compound zinc-indium, some of which are given in the article. The review provides examples of studying the physicochemical properties of zinc and indium sulfide with the aim of using this material as a photocatalyst.

The activation of hydrogen evolution upon irradiation of ZnIn_2S_4 photocatalysts with visible light; the effect of temperature on the photocatalytic characteristics of ZnIn_2S_4 during hydrogen generation; ways to increase the photocatalytic activity of ZnIn_2S_4 ; photoelectrochemical characteristics of electrodes; increasing the extraction of hydrogen from water on microsphere photocatalysts; methods for increasing photocatalytic generation of H_2 upon irradiation with visible light; improved separation of photoexcited carriers for hydrogen evolution in ZnIn_2S_4 nanosheets; low-temperature synthesis of a layered Zn-In-S photocatalyst; obtaining three-dimensional hierarchical ZnIn_2S_4 and its photocatalytic properties; ionothermal/hydrothermal synthesis of ternary metal chalcogenide ZnIn_2S_4 ; low-temperature synthesis of ZnIn_2S_4 microspheres; production of thin nanocrystalline ZnIn_2S_4 films and their photoelectrochemical properties; synthesis of C-coated ZnIn_2S_4 nanocomposites; application of nanostructured binary and ternary metal sulfides in energy conversion and storage devices; use as sensitized dyes in solar cells, optoelectronic applications, etc. are considered. The main tendencies are revealed and conclusions have been drawn.

Key words: sulfidezinc-indium, photocatalyst, hydrogen production, doping, physical research methods, photoelectrochemical properties.

Введение. Современный научно-технический прогресс остро нуждается в создании новых материалов, отвечающих запросам самых различных отраслей науки и техники. В частности, решение экологических проблем направлено на поиск новых материалов для создания более эффективных альтернативных источников энергии, в основе которых лежит солнечная энергетика, различные энергосберегающие приборы и оборудование. В связи с этим важное значение приобретают новые материалы, полученные на основе комплексных соединений сульфидов металлов, обладающих привлекательными оптическими, электрическими, фотоэлектрическими и люминесцентными свойствами [1]. Более того, по мнению большинства учёных, будущее планеты – за водородной энергетикой. Отсюда следуют проблемы эффективного и менее затратного производства водорода в большом объёме. Заметную роль в решении этой проблемы играют координационные соединения сульфидов, на основе которых разработаны различные фотокатализаторы, значительно увеличивающие скорость образования водорода, квантовый выход и другие показатели. Исследования показывают, что наиболее приемлемыми для создания фотокатализаторов являются сложные соединения на основе ZnIn_2S_4 . Эти соединения обладают рядом уникальных физико-химических свойств, среди которых широкий диапазон поглощения света, регулируемая ширина запрещённой зоны, хороший отклик на облучение видимым светом. Указанные обстоятельства имеют приоритетное значение в функциональных особенностях фотокатализаторов. Приведём примеры.

Состояние и тенденции исследований. 1. В работе [2] исследован ряд фотокатализаторов на основе сульфида цинк-индий, легированного медью. Фотокатализаторы были синтезированы простым гидротермальным методом с концентрацией меди от 0 до 2,0 мас. %. Физические и фотофизические свойства этих фотокатализаторов были исследованы методами рентгеновской дифракции, фотолюминесцентной спектроскопией, сканирующей электронной микроскопией и спектроскопией диффузного отражения в фиолетовой области видимого спектра. Спектры диффузного отражения и фотолюминесценции этого материала монотонно смещались в сторону более длинных волн при увеличении концентрации меди от 0 до 2,0 мас. %. Это указывает на то, что оптические свойства этих фотокатализаторов сильно зависят от концентрации легирующей меди. Наибольшая фотокаталитическая активность наблюдалась при концентрации меди 0,5 мас.%. При этом скорость выделения водорода составила 151,5 мкмоль/ч при облучении видимым светом с длиной волны $\lambda > 430$ нм.

2. В исследовании [3] выявлено, что серия фотокатализаторов ZnIn_2S_4 может быть успешно синтезирована гидротермальным методом при различных температурах (120, 140, 160, 180 и 200°C), затем исследована серией методов анализа: XRD, SEM, BET и PL. Показано, что эти фотокатализаторы имеют идентичную ширину запрещённой зоны. Гидротермальная температура оказала существенное влияние на свойства фотокатализаторов, такие как площадь поверхности по БЭТ, общий объём пор, средний диаметр пор, дефекты и морфологию. Фотокаталитическая активность препарата оценивалась на основе производства водорода из воды при облучении видимым светом. Порядок активности объясняется коэффициентом морфологии и дефектами поверхности. Наилучшая эффективность производства водорода достигается при гидротермальной температуре 160°C.

3. В работе [4] отмечено, что серия фотокатализаторов ZnIn_2S_4 , легированных щелочноземельными металлами, получена гидротермальным методом с использованием микроволнового излучения и исследована различными методами анализа: XRD, спектры в УФ – видимой области, спектры фотолюминесценции и SEM. Успешное встраивание Ca, Sr и Ba в решётку ZnIn_2S_4 было подтверждено спектрами комбинационного рассеяния света. Результаты исследования показали значительное повышение фотокаталитической активности ZnIn_2S_4 при легировании Ca примерно в два раза, тогда как легирование Sr и Ba не дало ощутимых результатов.

4. В статье [5] отмечается, что микросферы сульфида цинка и индия получены гидротермальным методом. Нанокompозит палладий / сульфид цинка и индия был приготовлен с использованием метода фоторезистирования. Для исследования образцов нанокompозитов ZnIn_2S_4 и Pd / ZnIn_2S_4 применялись спектры диффузного отражения в УФ-видимой области, дифракция рентгеновских лучей, просвечивающая электронная микроскопия, спектры фотолюминесценции. Согласно результатам исследования форма ZnIn_2S_4 оказалась микросферической, тогда как легирующие примеси палладия выглядят как точки на этой поверхности. Таким образом, оптические и электронные свойства образцов нанокompозита Pd / ZnIn_2S_4 были значительно улучшены по сравнению с нелегированным материалом. Образцы нанокompозита Pd / ZnIn_2S_4 обладают более высокой фотокаталитической активностью. При этом концентрация нанокompозита в 1,5 мас. % демонстрирует наилучшую фотокаталитическую активность. Полученные результаты могут расширить использование сульфида цинка и индия в качестве фотокатализатора, работающего в видимой области света.

5. В работе [6] представлен метод получения раствора для осаждения легированных медью плёночных полупроводниковых электродов ZnIn_2S_4 . Структурные, оптические и фотоэлектрохимические свойства образцов исследовались в зависимости от содержания меди в образцах. Получена дифрактограмма кубической фазы ZnIn_2S_4 нелегированного образца. В образцах ZnIn_2S_4 , легированных медью, других соединений, содержащих медь, не было. Изображения с растрового электронного микроскопа и поэлементный анализ образцов полученных в результате энергодисперсионного анализа рентгеновских лучей, показали изменение морфологии и состава поверхности исследуемых образцов. Прямая запрещённая зона, непрямоугольная запрещённая зона и толщина образцов, использованных в исследовании, варьировались соответственно в диапазонах 2,07-2,58 эВ, 1,60-2,06 эВ и 521-879 нм. Максимальный фотоэлектрохимический отклик образцов в 0,5М водном растворе K_2SO_4 достигал 1,15 мА / cm^2 при внешнем потенциале + 1,0 В, что выше по сравнению с эталонным электродом Ag / AgCl при освещении ксеноновой лампой мощностью 300 Вт с интенсивностью света 100 мВт· cm^{-2} . Экспериментальные результаты показывают, что легирование медью с атомным соотношением Cu / (Cu + Zn) 0,08 в образцах улучшает характеристики фотопоглотителя ZnIn_2S_4 для приложений PEC.

6. В статье [7] выявлено, что микросферы ZnIn_2S_4 , легированные Ni^{2+} , могут быть получены гидротермальным методом. Оптимальное содержание легирующего никеля составляло 0,3 мас. %, при котором производство водорода достигало максимума. Более высокая концентрация допирующего Ni^{2+} вряд ли может быть встроено в решётку ZnIn_2S_4 , а просто оставаться на поверхности материала, что приводит к снижению активности. Выявлено, что Ni^{2+} , легированный в решётку ZnIn_2S_4 , доминирует по фотокаталитической активности над поверхностным содержанием образовавшегося сульфида никеля (NiS). Результаты эксперимента могут быть объяснены, если предположить, что Ni^{2+} является неглубоким центром захвата, что значительно влияет на повышение активности фотокатализаторов.

7. В работе [8] исследуется фотокаталитическое производство водорода на наноразмерных фотокатализаторах $\text{CuAg}_{0,15}\text{In}_{0,3}\text{Zn}_{1,4}\text{S}_2$, полученных осаждением и прокаливанием. Фотокатализаторы исследованы методами дифракции рентгеновских лучей, просвечивающей электронной микроскопией, сканирующей электронной микроскопией, абсорбционной спектроскопией в УФ-видимой области. Результаты исследований показали, что температура и время прокаливания значительно влияют на кристалличность фотокатализатора, его удельную поверхность и способность поглощения видимого света. Активность фотокатализатора изучалась при облучении видимым светом KI в качестве донора электронов. Показано, что фотокатализатор $\text{CuAg}_{0,15}\text{In}_{0,3}\text{Zn}_{1,4}\text{S}_2$, приготовленный при температуре 600 $^{\circ}\text{C}$ в течение 5 часов, даёт самую высокую фотокаталитическую активность (скорость образования H_2 составляет 1750 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) и квантовый выход 12,8% при длине волны $\lambda = 420 \pm 5$ нм), что примерно в шесть раз больше, чем при катализаторах, полученных без термической обработки.

8. В статье [9] отмечено, что фотокатализатор с регулируемой шириной запрещённой зоны $\text{Zn}_{0,74}\text{Cu}_{0,13}\text{In}_2\text{S}_{3,805}$ был изготовлен простым одностадийным сольвотермическим методом. Исследовано влияние легирования Cu и избытком In на фотокаталитическую активность фотокатализатора ZnIn_2S_4 .

Кроме того, оценивались оптические свойства, морфология поверхности и кристаллическая структура. Максимальная скорость выделения H_2 ($2370 \text{ мкмоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$) в видимом свете ($\lambda \geq 420 \text{ нм}$) была с $Zn_{0,74}Cu_{0,13}In_2S_{3,805}$ в пять раз выше, чем у необработанного $ZnIn_2S_4$. Ширина запрещённой зоны $Zn_{0,74}Cu_{0,13}In_2S_{3,805}$ уменьшилась до $1,95 \text{ эВ}$ за счёт увеличения максимального положения валентной зоны по сравнению с $ZnIn_2S_4$. Кроме того, эффективно уменьшалась рекомбинация электронно-дырочных пар. Это исследование способствует разработке высокоактивных фотокатализаторов в видимом свете.

9. В исследовании [10] отмечается, что фотокаталитические характеристики, ограниченные относительно медленным разделением носителей зарядов в полупроводниках, всё ещё намного ниже ожидаемых. Предлагается модель нанолистов $ZnIn_2S_4$ с кислородным легированием для выяснения более глубокого понимания роли легирующих атомов в фотокатализе. Допированные кислородом нанолисты показывают повышенную фотокаталитическую активность по сравнению с нелегированными нанолистами. Электронная динамика, проанализированная с помощью сверхбыстрой, нестационарной абсорбционной спектроскопией, показывает, что среднее время восстановления фото возбуждённых электронов увеличивается в $1,53$ раза при введении кислорода в кристаллы $ZnIn_2S_4$. Это указывает на улучшенное разделение фото возбуждённых носителей. Как и ожидалось, нанолисты $ZnIn_2S_4$, легированные кислородом, при облучении видимым светом демонстрируют заметно улучшенную фотокаталитическую активность со скоростью выделения водорода до $2120 \text{ мкмоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, что в $4,5$ раза выше, чем у нелегированных нанолистов.

10. В работе [11] отдельные композиты $ZnIn_2S_4$ были синтезированы простым низкотемпературным (80°C) способом с использованием $NaCl$. Полученные продукты были исследованы с помощью XRD, SEM, TEM, TG/DTA, ICP-AES, BET и абсорбционной спектрометрии UV-Vis. Разложение тиацетамида (ТАА) при низкой температуре исследована абсорбционной спектроскопией в УФ–видимом диапазоне. Скорость разложения ТАА и концентрация $NaCl$ влияли на состав, структуру, морфологию и размер зёрен продуктов. Полученные образцы представляют собой микросферы, похожие на ноготки, состоящие из нанолистов. При облучении видимым светом ($\lambda \geq 420 \text{ нм}$) допирование образцов Pt $0,10 \text{ мас. \%}$ путём фотовосстановления позволила оценить фотокаталитическую активность приготовленных образцов по выделению водорода из водного раствора, содержащего триэтаноламин в качестве донора электронов. Активность образца, полученного в присутствии $0,50 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $NaCl$, оказалась в пять раз выше, чем у образцов без $NaCl$. Таким образом, фотокатализатор со слоистой структурой способствует улучшенной фотоактивности.

11. В статье [12] отмечено, что гексагональные фотокатализаторы $ZnIn_2S_4$ с трёхмерной иерархической формой были успешно синтезированы с помощью сольвотермического метода с использованием олеиламина. Эксперимент по выделению водорода показал, что полученный материал обладает хорошей фотокаталитической активностью. Например, скорость производства водорода достигала $220,45 \text{ мкмоль} \cdot \text{ч}^{-1}$, а квантовый выход достигал $13,16\%$ при загрузке 3% Pt . При дальнейшей точной настройке процента открытой грани полученных кристаллов $ZnIn_2S_4$ было обнаружено, что увеличение граней, ограниченных ионами металлов, улучшило их фотокаталитическую активность. Изучена взаимосвязь между кристаллической структурой материала и его фотокаталитическими свойствами.

12. В работе [13] трёхкомпонентный халькогенид металла $ZnIn_2S_4$ был синтезирован ионотермическим / гидротермальным методом с использованием ионной жидкости [Bmim] [BF4]. Кристаллическая структура и химическое состояние поверхности материала подтверждены методами рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. При синтезе материала требовалось небольшое количество воды. Продукт $ZnIn_2S_4$ с гексагональной фазой получали в широком диапазоне соотношений. Например, в объёме $9,3 \text{ мл}$ [Bmim] [BF4] вода составляла $0,1 - 5 \text{ мл}$. Размер и морфология синтезированных образцов сильно зависели от [Bmim] [BF4], количества воды, концентрации цинка, температуры и времени реакции. Исследование соединения $ZnIn_2S_4$ показало различные диапазоны поглощения видимого света при изменении содержания воды в реакционной смеси.

13. В статье [14] микросферы $ZnIn_2S_4$ были синтезированы простым гидротермальным методом при 80°C . Результаты исследования показывают, что синтезированные образцы представляют собой микросферы с гексагональной фазой. Результаты элементного картирования и термогравиметрии подтверждают, что образец представляет собой чистый $ZnIn_2S_4$. Такой образец впервые был использован в качестве фотокатализатора, управляемого видимым светом, для селективного окисления бензилового спирта до бензальдегида в условиях окружающей среды. При этом степень селективного окисления составляет около 69% наряду с высокой селективностью (около 94%) после трёх часового облучения. Исследования XRD и XPS показывают, что $ZnIn_2S_4$ относительно стабилен в фотокаталитических реакциях.

14. В исследовании [15] показано, что тонкие нанокристаллические плёнки гексагональной фазы ZnIn_2S_4 могут осаждаться центрифугированием с использованием стабильного на воздухе раствора прекурсора. В этом процессе оксид и гидроксид металла используются в качестве источников Zn и In, чтобы избежать введения каких-либо анионных примесей в тонкие плёнки ZnIn_2S_4 . Стержневидные нанокристаллические зёрна шириной и длиной около 13 ± 3 нм и 26 ± 5 нм после отжига вырастали в парах серы при 500°C в течении 2 часов. Гладкие и компактные тонкие плёнки с различным соотношением In / Zn изготавливались путём регулирования соотношения двух источников металла в растворе прекурсора. Потенциалы плоских зон этих тонких плёнок ZnIn_2S_4 – типа находятся в диапазоне от $-0,55$ до $-0,45$ В относительно обычного водородного электрода. Фотоэлектрохимические измерения демонстрируют превосходный отклик тонких плёнок ZnIn_2S_4 на видимый свет. При освещении видимым светом фототок составляет почти 60% от фототока, получаемого при облучении полным спектром. Простой метод, основанный на растворах, представляет собой новую идею для изготовления качественных тонких плёнок мультиметаллических халькогенидов с превосходными фотоэлектрическими свойствами путём растворения оксида и гидроксида другого металла в растворе.

15. В работе [16] наноконкомпозиты ZnIn_2S_4 с C-покрытием были успешно синтезированы с помощью простого сольвотермического подхода в одном резервуаре. Их структура и свойства были исследованы с помощью дифракции рентгеновских лучей (XRD), спектров диффузного отражения в УФ-видимой области (DRS), сканирующей электронной микроскопией (SEM) и просвечивающей электронной микроскопией (TEM). Согласно полученным результатам, наноконкомпозиты равномерно покрыты углеродными слоями, а их оптические и электронные свойства были улучшены по сравнению с чистым ZnIn_2S_4 . Такие свойства можно получить, изменив количество добавляемой глюкозы. Более того, синтезированные наноконкомпозиты демонстрируют гораздо лучшие фотокаталитические характеристики, чем чистый ZnIn_2S_4 по отношению к селективному окислению бензилового спирта в видимом свете. Наилучшие результаты наблюдались при добавлении 30 мг глюкозы, что обеспечивает 95% селективность, 70% конверсию при 68% выходе. Результат объясняется синергетическим эффектом, основанным на тесных межфазных контактах между углеродными слоями и ZnIn_2S_4 . Приведённое исследование может расширить область применения ZnIn_2S_4 в качестве фотокатализатора, работающего в видимом свете.

Сложное соединение ZnIn_2S_4 используется не только в качестве материала для фотокатализаторов, но и в других целях [1]. Например, в устройствах преобразования и хранения энергии [17], сенсублизированных красителях солнечных элементов [18], оптоэлектронных приложениях [19] и др.

Из анализа работ, посвящённых синтезу, исследованию и практическому применению комплексного сульфидного соединения ZnIn_2S_4 , следует, что в их подавляющем большинстве явно прослеживается тенденция использования этого материала в качестве фотокатализаторов при производстве водорода. При этом оптимальные свойства фотокатализаторов достигаются путём легирования основного материала не только отдельными химическими элементами, не входящими в основной состав сульфида, но и внедрением в решётку целого комплекса химических элементов.

Заключение. Таким образом, приведённые примеры и ряд других литературных источников, указанных в статье, свидетельствуют о важности дальнейших исследований на основе координационного соединения ZnIn_2S_4 в целях повышения эффективности фотокатализаторов.

Information about the author:

Daurenbek Murat Amiruly – PhD student of specialty chemistry of the «Chemistry & chemical technology department», Non-profit limited company «Taraz regional university named M.KH. Dulaty», Suleimenov str., 7, Taraz, Kazakhstan, e-mail: mdaurenbek@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3275-2920>.

REFERENCES

- [1] Daurenbek M.A., Mazhibayev A.K., Bakibaev A.A. (2020) ABOUT MODERN RESEARCH IN THE FIELD OF COMPLEX SULFIDE COMPOUNDS (STATE AND TRENDS), NEWS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN-SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, 1:55-63. DOI: 10.32014/2020.2518-1491.7 (in Eng.).
- [2] Shen S.H., Zhao L., Zhou Z.H., Guo L.J. (2008) Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Cu-doped ZnIn_2S_4 under visible light irradiation, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, 112:16148-16155. DOI 10.1021/jp804525q (in Eng.).
- [3] Tian F., Zhu R.S., Song K.L., Niu M.L., Ouyang F., Cao G. (2015) The effects of hydrothermal temperature on the photocatalytic performance of ZnIn_2S_4 for hydrogen generation under visible light irradiation, MATERIALS RESEARCH BULLETIN, 70:645-650. DOI 10.1016/j.materresbull.2015.05.033 (in Eng.).

- [4] Shen S.H., Zhao L., Guan X.J., Guo L.J. (2012) Improving visible-light photocatalytic activity for hydrogen evolution over ZnIn_2S_4 : A case study of alkaline-earth metal doping, *JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS*, 73:79-83. DOI: 10.1016/j.jpcs.2011.09.027 (in Eng.).
- [5] Zhang K., Guo L.J. (2013) Metal sulphide semiconductors for photocatalytic hydrogen production, *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, 3:1672-1690. DOI: 10.1039/c3cy00018d (in Eng.).
- [6] Cheng K.W., Huang C.M., Yu Y.C., Li C.T., Shu C.K., Liu W.L. (2011) Photoelectrochemical performance of Cu-doped ZnIn_2S_4 electrodes created using chemical bath deposition, *SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS*, 95:1940-1948. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.02.026 (in Eng.).
- [7] Jing D.W., Liu M.C., Guo L.J. (2010) Enhanced Hydrogen Production from Water over Ni Doped ZnIn_2S_4 Microsphere Photocatalysts, *CATALYSIS LETTERS*, 140:167-171. DOI: 10.1007/s10562-010-0442-9 (in Eng.).
- [8] Zhang G.S., Zhang W., Crittenden J.C., Chen Y.S., Minakata D., Wang P. (2013) Photocatalytic hydrogen production under visible-light irradiation on $(\text{CuAg})_{0.15}\text{In}_{0.3}\text{Zn}_{1.4}\text{S}_2$ synthesized by precipitation and calcination, *CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS*, 34:1926-1935. DOI: 10.1016/S1872-2067(12)60675-5 (in Eng.).
- [9] Tateishi I., Furukawa M., Katsumata H., Kaneco S. (2019) Improvement of Photocatalytic H₂-Generation under Visible Light Irradiation by Controlling the Band Gap of ZnIn_2S_4 with Cu and In, *CATALYSTS*, 9. DOI: 10.3390/catal9080681 (in Eng.).
- [10] Yang W.L., Zhang L., Xie J.F., Zhang X.D., Liu Q.H., Yao T., Wei S.Q., Zhang Q., Xie Y. (2016) Enhanced Photoexcited Carrier Separation in Oxygen-Doped ZnIn_2S_4 Nanosheets for Hydrogen Evolution, *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION*, 55:6716-6720. DOI: 10.1002/anie.201602543 (in Eng.).
- [11] Xu Z.D., Li Y.X., Peng S.Q., Lu G.X., Li S.B. (2012) NaCl-assisted low temperature synthesis of layered Zn-In-S photocatalyst with high visible-light activity for hydrogen evolution, *RSC ADVANCES*, 2:3458-3466. DOI: 10.1039/c2ra01159j (in Eng.).
- [12] Shen J., Zai J.T., Yuan Y.P., Qian X.F. (2012) 3D hierarchical ZnIn_2S_4 : The preparation and photocatalytic properties on water splitting, *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*, 37:16986-16993. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.038 (in Eng.).
- [13] Li C.X., Li H.H., Han L.J., Li C.S., Zhang S.J. (2011) Ionothermal / hydrothermal synthesis of the ternary metal chalcogenide ZnIn_2S_4 , *MATERIALS LETTERS*, 65:2537-2540. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.05.052 (in Eng.).
- [14] Chen Z.X., Xu J.J., Ren Z.Y., He Y.H., Xiao G.C. (2013) Low temperature synthesis of ZnIn_2S_4 microspheres as a visible light photocatalyst for selective oxidation, *CATALYSIS COMMUNICATIONS*, 41:83-86. DOI: 10.1016/j.catcom.2013.07.016 (in Eng.).
- [15] Xie Y.A., Liu Y.F., Cui H.L., Zhao W., Yang C.Y., Huang F.Q. (2014) Facile solution-based fabrication of ZnIn_2S_4 nanocrystalline thin films and their photoelectrochemical properties, *JOURNAL OF POWER SOURCES*, 265:62-66. DOI 10.1016/j.jpowsour.2014.03.063 (in Eng.).
- [16] Chen Z.X., Wu Y., Xu J.J., Wang F.X., Wang J., Zhang J.Y., Ren Z.Y., He Y.H., Xiao G.C. (2015) Synthesis of C-coated ZnIn_2S_4 nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic selective oxidation activity, *JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A-CHEMICAL*, 401:66-72. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.02.020 (in Eng.).
- [17] Kulkarni P., Nataraj S.K., Balakrishna R.G., Nagaraju D.H., Reddy M.V. (2017) Nanostructured binary and ternary metal sulfides: synthesis methods and their application in energy conversion and storage devices, *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A*, 5:22040-22094. DOI: 10.1039/c7ta07329a (in Eng.).
- [18] Hou W.J., Xiao Y.M., Han G.Y., Zhang Y., Chang Y.Z. (2016) Titanium dioxide / zinc indium sulfide hetero-junction: An efficient photoanode for the dye-sensitized solar cell, *JOURNAL OF POWER SOURCES*, 328:578-585. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.063 (in Eng.).
- [19] Jrad A., Ben Nasr T., Turki-Kamoun N. (2015) Study of structural, optical and photoluminescence properties of indium-doped zinc sulfide thin films for optoelectronic applications, *OPTICAL MATERIALS*, 50:128-133. DOI: 10.1016/j.optmat.2015.10.011 (in Eng.).
- [20] Goswami T., Yadav D.K., Bhatt H., Kaur G., Shukla A., Babu K.J., Ghosh H.N. (2021) Defect-Mediated Slow Carrier Recombination and Broad Photoluminescence in Non-Metal-Doped ZnIn_2S_4 Nanosheets for Enhanced Photocatalytic Activity, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS*, 12:5000-5008. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.1c01203 (in Eng.).

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 450 (2022), 27-34

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.87>

УДК 60

М.Ж. Журинов¹, А.Ф. Мифтахова^{1,2}, Т.С. Бекежанова^{1,3}, М.К. Калыкбердиев¹, А.Т. Нұрғали^{1,3}

¹Акционерное общество «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»,
Алматы, Казахстан;

²КАЗНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

³Казахский Национальный медицинский университет им. С.Д. Асфендиярова, Алматы, Казахстан.

E-mail: alfira.miftakhoval@gmail.com

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА РАЗДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ
РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ARTEMISIA CINA BERG. И ARTEMISIA ANNUA L.**

Аннотация. В статье рассматривается разработка процесса получения индивидуальных соединений из растительных экстрактов, включающий комбинацию экстракции, средства подготовки и аналитические методы для выделения и характеристики биологически активных соединений из растений.

В качестве объекта исследования были выбраны полынь цитварная (*Artemisia cina Berg.*) и полынь однолетняя (*Artemisia annua L.*). Выбор основан на научных исследованиях последних лет, подтверждающих противовирусную активность выше указанного растительного сырья в отношении COVID-19 и сходных вирусных инфекций.

Для изучения оптимальных условий и разработки новых методик экстракции и получения экстрактов из полыни цитварной (*Artemisia cina Berg.*) и полыни однолетней (*Artemisia annua L.*) были определены: оптимальная степень измельчения, при которой достигается максимальное извлечение экстрактивных веществ – 1 мм; для определения максимального выхода экстрактивных и биологически активных веществ был подобран оптимальный экстрагент – 50 % этиловый спирт.

Авторами была разработана технологическая блок-схема получения густого экстракта методом мацерации.

Подобраны оптимальные условия экстракции густых экстрактов, CO₂-экстрактов в зависимости от химических свойств ФАВ в составе растительного сырья.

Анализ аминокислотного и микроэлементного состава подтверждает, что род *Artemisia L.* – полынь семейства Asteraceae L. является источником ценных биологически активных веществ.

Ключевые слова: биологически активные соединения, экстракция, *Artemisia cina Berg.*, *Artemisia annua L.*, природные соединения, фармако-технологические параметры.

М.Ж. Журинов¹, А.Ф. Мифтахова^{1,2}, Т.С. Бекежанова^{1,3}, М.К. Қалықбердиев¹, А.Т. Нұрғали^{1,3}

¹«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, Катализ және Электрохимия институты»
АҚ, Алматы, Қазақстан;

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

³С.Ж. Асфендияров атындағы Қазақ ұлттық медицина университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: alfira.miftakhoval@gmail.com

**ARTEMISIA CINA BERG. ЖӘНЕ ARTEMISIA ANNUA L. ӨСІМДІК ШИКІЗАТТАРЫНАН
БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ Қ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ БӨЛІП АЛУ ӘДІСІН ЖАСАУ**

Аннотация. Мақалада өсімдіктерден биологиялық белсенді қосылыстарды бөліп алу және сипаттау үшін экстракция, дайындау және аналитикалық әдістерді қоса алғанда, өсімдік сығындыларынан жеке қосылыстарды алу процесін әзірлеу қарастырылады.

Зерттеу нысаны ретінде дәрмене жусаны (*Artemisia cina* Berg.) және бір жылдық жусан (*Artemisia annua* L.) таңдалды. Бұл өсімдіктерді таңдау жоғарыда аталған өсімдік шикізаттарының COVID-19 және онымен байланысты вирустық инфекцияларға қарсы вирусқа қарсы белсенділігін растайтын соңғы ғылыми зерттеулерге негізделген.

Дәрмене жусанынан (*Artemisia cina* Berg.) және біржылдық жусаннан (*Artemisia annua* L.) экстракцияларды алудың және алудың оңтайлы жағдайларын зерттеу және жаңа әдістерін жасау үшін мыналар анықталды: ұнтақтаудың оңтайлы дәрежесі, бұл кезде экстрактивті заттардың максималды алынуына қол жеткізілді - 1 мм; экстрактивті және биологиялық белсенді заттардың максималды шығымдылығын анықтау үшін оңтайлы экстрагент таңдалды - 50% этил спирті.

Авторлар мацерация арқылы қою сығынды алудың блок-схемасын әзірледі.

Өсімдік шикізатының құрамындағы фармакологиялық белсенді қосылыстардың химиялық қасиеттеріне байланысты қою сығындыларды, CO₂-экстракттарды алудың оңтайлы шарттары таңдалды.

Амин қышқылы мен элементтік құрамды талдау Asteraceae L. тұқымдасына жататын жусанның *Artemisia* L. құнды биологиялық белсенді заттардың көзі екенін растайды.

Түйін сөздер: биологиялық белсенді қосылыстар, экстракция, *Artemisia cina* Berg., *Artemisia annua* L., табиғи қосылыстар, фармако-технологиялық көрсеткіштер.

M.Zh. Zhurinov¹, A.F. Miftakhova^{1,2}, T.S. Bekezhanova^{1,3}, M.K. Kalykberdiev¹, A.T. Nurgali^{1,3}

¹"D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry" JSC, Almaty, Kazakhstan;

²Al-Farabi KazNU, Almaty, Kazakhstan;

³Asfendiyarov Kazakh National Medical University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: alfira.miftakhova1@gmail.com

DEVELOPMENT OF SEPARATING WAY OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES FROM PLANT RAW MATERIALS OF ARTEMISIA CINA BERG. AND ARTEMISIA ANNUA L.

Abstract. The article discusses the development of a process for obtaining individual compounds from plant extracts, including a combination of extraction, preparation and analytical methods for the isolation and characterization of biologically active compounds from plants.

Artemisia cina Berg. and *Artemisia annua* L. were chosen as the object of study. The choice is based on scientific studies in recent years confirming the antiviral activity of the above listed plant material against COVID-19 and related viral infections.

To study the optimal conditions and develop new methods of extraction and obtaining extracts from *Artemisia cina* Berg. and wormwood *Artemisia annua* L., the following data were determined: the optimal degree of grinding- 1 mm; the optimal extractant - 50% ethyl alcohol.

The authors developed a technological block scheme for obtaining a rich extract by maceration.

The optimal conditions for the obtaining of rich extracts and CO₂-extracts were selected according to the chemical properties of BAS in the composition of plant materials.

Analysis of the amino acid and microelement composition confirm that the *Artemisia* L. genus, wormwood of the Asteraceae L. family, is a source of valuable biologically active substances.

Key words: biologically active compounds, extraction, *Artemisia cina* Berg., *Artemisia annua* L., natural compounds, pharmaco-technological parameters.

Введение. К наиболее распространенным на территории Республики Казахстан лекарственным растениям относится род *Artemisia* L. – полынь семейства Asteraceae L. [1]

Род *Artemisia* относится к семейству сложноцветных, который включает более 500 видов распространенных во всех географических зонах. На территории Казахстана произрастает 81 вид, среди них имеются эндемичные и редкие растения, которые мало изучены [2].

Растения рода полынь (*Artemisia* L.) являются ценными источниками биологически активных соединений – терпеноиды (сесквитерпеновые лактоны), флавоноиды, кумарины, ацетилены, метаболиты шикимовой кислоты и др. [3].

Известно, что род *Artemisia* L. проявляет широкий спектр биологической активности, в том числе противовирусной, противоопухолевой, противомикробной др. [4].

На основе проведенного литературного обзора [5] в качестве объекта исследования нами были выбраны полынь цитварная (*Artemisia cina* Berg.) и полынь однолетняя (*Artemisia annua* L.).

Полынь цитварная (*Artemisia cina* Berg.) распространена только на территории Южного Казахстана, является эндемиком, полностью не изученным.

В медицине сантонин широко используется для лечения воспалений, как антигельминтный препарат и др. [6]. Однако из-за токсичности его применение ограничено.

В фармацевтической промышленности сантонин используют как основу для модификаций [7].

Также к перспективным растениям, образующим достаточные запасы для заготовки на территории Казахстана относится полынь однолетняя (*Artemisia annua* L.).

В Казахстане полынь однолетняя *Artemisia annua* L. произрастает в основном на юге и юго-востоке: в предгорьях Зайсан, Чуйской и Сарысуйской долинах, вдоль реки Сырдарьи, в предгорных равнинах Прикаратая, в предгорьях Джунгарского, Илийского и Кыргызского Алатау на каменистых и скалистых склонах гор и возвышенностей, в зарослях кустарников с большой солнечной инсоляцией, что предопределяет возможность присутствия значительного количества и видов активных биологических веществ.

Полынь однолетняя (*Artemisia annua* L.) применяется в народной и экспериментальной медицине как противомаларийное, противовоспалительное, антибактериальное и др. [8, 9]. Основные компоненты полыни, обладающие наибольшей биологической активностью являются артемизинин, артеаннуин В, артеаннуиновая кислота и скополетин.

В работах двух последних лет [10–12] показано, что *Artemisia annua* L. по сравнению с другими растениями проявляет наибольшую способность ингибировать проникновение и репликацию SARS-CoV-2. В работе [13] было показано, что экстракты *Artemisia annua* L., независимо от места и времени сбора подавляют инфекцию SARS-CoV-2, при этом противовирусная эффективность не коррелировала с содержанием артемизинина и общего содержания флавоноидов в экстрактах. Был сделан вывод, что активными компонентами в экстрактах являлся не только артемизинин, но, возможно, комбинация компонентов, которые блокируют вирусную инфекцию на этапе, предшествующем проникновению вируса.

Таким образом, полынь семейства Asteraceae L. является ценным сырьем для изучения биологически активных веществ.

Целью статьи является разработка процесса получения индивидуальных соединений из растительных экстрактов, который включает комбинацию экстракции, средства подготовки и аналитические методы для выделения и характеристики биологически активных соединений из лекарственных растений.

Материалы и основные методы. Для изучения оптимальных условий и разработки новых методик экстракции и получения экстрактов из полыни цитварной (*Artemisia cina* Berg.) и полыни однолетней (*Artemisia annua* L.) были определены фармако-технологические параметры растительного сырья: удельная масса, коэффициент поглощения экстрагента, экстрактивные вещества (ГФ РК) [93, 94], потеря в массе при высушивании (ГФ РК I, т.1, 2.2.32.), общая зола (ГФ РК I, т.1, 2.4.16.), зола, нерастворимая в 10% соляной кислоте (ГФ РК I, т.1, 2.4.16.), подбор оптимальных условий и режимов экстрагирования, разработка технологии получения густых экстрактов из растительного сырья. Также проводилась CO_2 – экстракция на установке УУПЭ-5 л, экстрагент – жидкая углекислота (ГОСТ 8050-85), исследовался аминокислотный состав (МВИ МН 1363-200), изучался микроэлементный состав (Р.4.1.1672-2003, р. II, п. 3; ГОСТ 33824-2016), а также определялось содержание токсичных элементов (свинца, кадмия, мышьяка, ртути) (ГОСТ 33824-2016).

В работе использовали заготовленное в августе-сентябре 2021 г. на территории Туркестанской и Алматинской области дикорастущее растительное сырье *Artemisia cina* Berg. и *Artemisia annua* L. [5].

Основные результаты и анализ. Важными факторами, влияющими на эффективность и полноту извлечения БАВ из лекарственного растительного сырья, являются его технологические свойства: удельная масса и коэффициент поглощения экстрагента. Полученные показатели для определения оптимальных условий экстрагирования травы полыни цитварной *Artemisia cina* Berg. и полыни однолетней *Artemisia annua* L. (таблица 1) говорят о том, что рациональное применение полученных данных в технологии получения экстракционных продуктов из вышеуказанных объектов позволит повысить эффективность процесса их получения. Изучение технологических факторов и выхода экстрактивных веществ в сравнительном аспекте в зависимости от размера частиц сырья позволило выбрать оптимальную степень измельчения 1 мм.

В таблицах 1-4 представлены результаты определения фармако-технологических показателей:

удельной массы, коэффициентов поглощения экстрагента, экстрактивные вещества, потеря в массе при высушивании, общая зола и зола, нерастворимая в 10% соляной кислоте в технологическом процессе производства экстракта травы полыни цитварной и полыни однолетней. Проведено пять параллельных определений, результаты подверглись статистической обработке.

Таблица 1 – Определение фармако-технологических параметров травы полыни цитварной (*Artemisia cina* Berg.) и полыни однолетней (*Artemisia annua* L.)

Фармакопейные параметры	Полынь цитварная	Полынь однолетняя
Потеря в массе при высушивании, %	7,54	7,15
Общая зола, %	6,16	9,29
Зола, нерастворимая в 10% соляной кислоте, %	1,79	1,91
Технологические параметры	Полынь цитварная	Полынь однолетняя
Удельная масса, г/см ³	1,0316	0,9796
КП, вода очищенная, мл/г	2,7946	4,5472
КП, 30% спирт этиловый	1,5968	4,1958
КП, 50% спирт этиловый	3,2937	4,5977
КП, 70% спирт этиловый	2,7989	5,1636
КП, 96% спирт этиловый	2,5970	4,0914

Экстрагирование высушенного и измельченного сырья, является сложным физико-химическим процессом. Эффективность процесса экстрагирования зависит от многих факторов, которые учитываются при выборе условий экстракции. Нами были изучены факторы: тип экстрагента, степень измельчения сырья, соотношение сырье – экстрагент. Для определения максимального выхода экстрактивных и биологически активных веществ необходимо подобрать оптимальный экстрагент. Выбор оптимальных параметров экстрагирования сырья контролировали по содержанию суммы экстрактивных веществ. В качестве экстрагента использовали воду очищенную и этиловый спирт различных концентраций (30, 50, 70, 96%). Результаты исследований выбора оптимального экстрагента представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Определение экстрактивных веществ лекарственного растительного сырья полыни цитварной *Artemisia cina* Berg. и полыни однолетней *Artemisia annua* L.

Полынь цитварная (<i>Artemisia cina</i> Berg.)			Полынь однолетняя (<i>Artemisia annua</i> L.)		
Растворители		Результат, %	Растворители		Результат, %
Вода очищенная		16,55	Вода очищенная		36,22
Спирт этиловый	30%	30,47	Спирт этиловый	30%	38,17
	50%	37,12		50%	34,53
	70%	43,85		70%	38,80
	96%	24,25		96%	18,90

Из данных таблицы 2 следует, что наибольшее количество экстрактивных веществ извлекается 50% и 70% этиловым спиртом. Учитывая максимальный выход экстрактивных веществ из травы полыни цитварной *Artemisia cina* Berg. в качестве оптимального экстрагента для получения густого экстракта был выбран 50% этиловый спирт.

Важным фактором, влияющим на процесс экстрагирования являются размер и характер измельчения лекарственного растительного сырья. Для выбора оптимальной степени измельчения сырья исследовали выход экстрактивных веществ из сырья разной степени измельчения. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние степени измельчения сырья на выход экстрактивных веществ

№ п/п	Степень измельчения, мм	Выход экстрактивных веществ, %
1	0,5	13,76
2	1,0	16,53
3	2,0	14,65
4	3,0	15,73

Данные таблицы 3 показывают, что оптимальная степень измельчения, при которой достигается максимальное извлечение экстрактивных веществ – 1 мм.

При выборе метода экстрагирования одним из основных показателей является максимальное извлечение БАВ из растительного сырья. В ходе работы для получения основных экстрактов был

использован метод экстрагирования – мацерация с периодическим перемешиванием. Мацерация или неоднократное настаивание сырья широко применяется в фармацевтической практике. По характеру протекания ее можно отнести к статическим процессам, когда свежий экстрагент подается на постепенно истощаемое сырье, процесс протекает ступенчато и многократно.

Методика разделения биологически активных веществ из растительного сырья: *Artemisia annua* L. и *Artemisia cina* Berg. Воздушно-сухую измельченную часть, до размера частиц не менее 1 мм, растительного сырья экстрагировали гексаном (*A. annua* L. 500 г × 3 л гексана, *A. cina* Berg 1000 г × 6 л гексана) методом мацерации с периодическим перемешиванием, оставляли в течении двух дней при комнатной температуре. Процедуру повторяли дважды. Гексан отфильтровывали, концентрировали в мягких условиях (на роторном испарителе модели «RE300», температура водяной бани не более 40°C), получают экстракт №1 для двух растений в количестве из *A.annua* L – 5 г экстракта, из *A.cina* Berg – 10 г экстракта (рисунок 1).

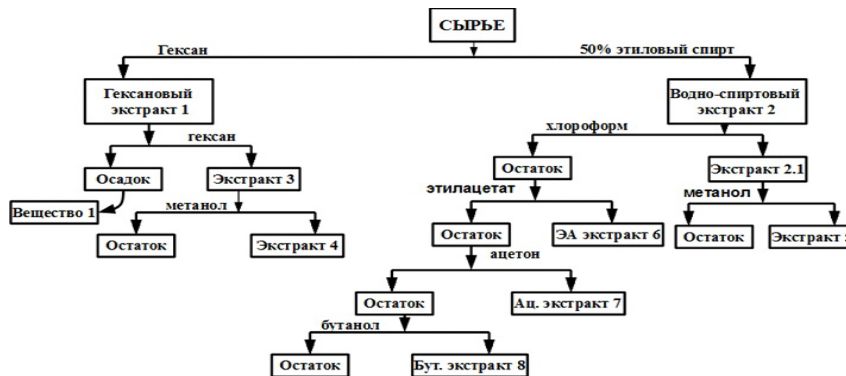


Рисунок 1 – Блок-схема разделения биологически активных веществ из растительного сырья: *Artemisia annua* L. и *Artemisia cina* Berg.

Технология получения густого экстракта методом мацерации. Проветренное сырье экстрагировали 50%-ным водным этиловым спиртом в течении 3-5 дней, при комнатной температуре методом мацерации с периодическим перемешиванием. Извлечение сливали, сырье отжимали и заливали второй порцией экстрагента и настаивали в течение 24 часов. Обе вытяжки объединяли (*A. annua* L. – 500 г × 3 л 50% водного этанола, *A.cina* Berg. – 1000 г × 5 л 50% водного этанола). Отфильтрованный водно-спиртовой экстракт концентрировали в мягких условиях (на роторном испарителе модели «RE300», температура водяной бани не более 55°C). Спиртовое извлечение упаривали под вакуумом для отгонки экстрагента. В дальнейшем полученное извлечение сгущали под вакуумом при температуре 50-55°C до консистенции густого экстракта. Таким образом получили экстракт №2 в количестве из *A.annua* L. – 50 г экстракта, из *A.cina* Berg. – 80 г экстракта.

Процесс получения густого экстракта представлен на разработанной авторами технологической блок-схеме (рисунок 2).

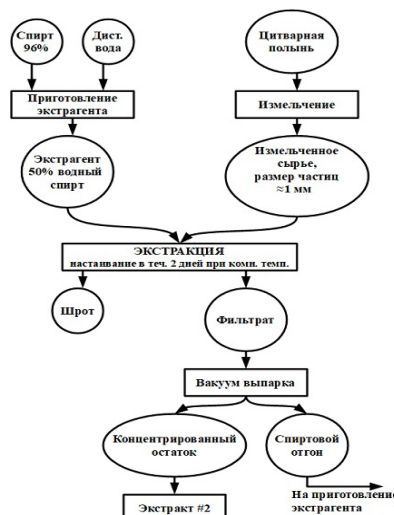


Рисунок 2 – Технология получения густого экстракта методом мацерации

Одним из эффективных способов экстракции являются методы «зеленой» экстракции. Для извлечения биологически активных веществ нами была выбрана технология углекислотной экстракции – это технология обработки сырья диоксидом углерода (CO₂), позволяющая извлекать в высокой концентрации различные липофильные вещества. Технология углекислотной экстракции – эффективный и экологически чистый способ выделения различных биологически активных веществ, содержащихся в лекарственном растительном сырье. Технология углекислотной экстракции имеет несомненные преимущества перед традиционными способами экстракции: обладает управляемой селективностью по отношению к группам БАВ, позволяет осуществлять глубокую экстракцию, максимально выделять богатые комплексы БАВ, содержащиеся в растении. Поскольку, при разработке лекарственных средств выдвигаются жесткие требования по безопасности и качеству, то углекислотные экстракты являются оптимальными, обеспечивая естественность, микробиологическую чистоту, отсутствие экстрагента в конечном продукте. Наряду с содержанием целевых компонентов, в экстрактах представлены почти все группы биологически активных липофильных соединений растения (жирные кислоты, жирорастворимые витамины, воски, терпены и терпеноиды, пигменты, алкалоиды, фитостерины и др.). Кроме того, использование диоксида углерода в качестве растворителя в процессах экстракции и выделения различных веществ, дает высокое качество получаемой продукции, экономическую эффективность и экологическую безопасность процессов [14].

Технология получения CO₂ экстрактов. Работа выполнялась на экстракционной установке УУПЭ-5 л, экстрагент – жидкая углекислота (ГОСТ 8050-85). Экстракция полыни цитварной *Artemisia cina* Berg. проводилась при следующих параметрах: экстракционная масса – 1800 г; рабочее давление – 57-65 кгс/см²; температура экстракции – 18-23°C; время экстракции – 1 загрузка – 9 ч.

Для полыни однолетней *Artemisia annua* L. – экстракционная масса – 780 г; рабочее давление – 57-65 кгс/см²; температура экстракции – 18-23°C; время экстракции – 1 загрузка – 8 ч.

Определение аминокислотного и микроэлементного состава

Аминокислоты составляют физиологически важную группу соединений, участвующих в синтезе специфических тканевых белков, ферментов, нуклеиновых кислот, сложных углеводов, жиров, гормонов и др. [1,2]. Результаты исследований аминокислотного состава полыни цитварной *Artemisia cina* Berg. и полыни однолетней *Artemisia annua* L. представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Содержание аминокислот в полыне цитварной *Artemisia cina* Berg. и полыне однолетней *Artemisia annua* L.

Аминокислотный состав, мг/100 г	Полынь цитварная <i>Artemisia cina</i> Berg.	Полынь однолетняя <i>Artemisia annua</i> L.
Аспарагиновая кислота	1248,92 ± 128,49	1405,57 ± 140,56
Глутаминовая кислота	2188,08 ± 218,81	1783,28 ± 178,33
Серин	521,42 ± 52,14	476,78 ± 47,68
Гистидин	707,64 ± 70,76	315,89 ± 31,59
Глицин	642,46 ± 64,25	749,23 ± 74,72
Треонин*	633,15 ± 63,32	631,58 ± 63,16
Аргинин	1080,07 ± 108,01	668,73 ± 66,87
Аланин	772,81 ± 77,28	811,15 ± 81,12
Тирозин	502,79 ± 50,28	538,70 ± 53,87
Цистеин	130,35 ± 13,04	191,95 ± 19,20
Валин*	679,70 ± 67,97	885,45 ± 88,55
Метионин*	288,64 ± 28,86	359,13 ± 35,91
Фенилаланин*	623,84 ± 62,38	792,57 ± 79,26
Лейцин*	1219,74 ± 121,97	1157,89 ± 115,79
Изолейцин*	754,19 ± 75,42	650,15 ± 65,02
Лизин*	949,72 ± 94,97	866,87 ± 86,69
Триптофан	167,60 ± 16,76	148,61 ± 14,86

Примечание: * – незаменимые аминокислоты.

Из данных таблицы 4 следует, что исследуемые объекты содержат 17 аминокислот, из которых 7 являются незаменимыми (треонин, валин, метионин, изолейцин, лейцин, фенилаланин, лизин).

Обсуждение. Среди идентифицированных аминокислот большинство (12 соединений) относятся к группе алифатических [15]. Алифатические кислоты представлены 8 моноаминомонокарбоновыми кислотами (глицин, аланин, валин, изолейцин, лейцин), в т.ч. содержащими оксигруппу (треонин, серин) и серосодержащими (метионин) соединениями. Моноаминодикарбоновые кислоты представлены аспарагиновой и глутаминовой кислотами, диаминомонокарбоновые кислоты – лизином и аргинином.

Из ароматических аминокислот обнаружены тирозин и фенилаланин. Гетероциклические кислоты представлены гистидином.

В полыне цитварной отмечается высокое содержание глутаминовой кислоты, серина, гистидина, аргинина, изолейцина, лизина, триптофана. Тогда как, в полыне однолетней в большом количестве содержатся: аспарагиновая кислота, гистидин, аланин, тирозин, валин, метионин, фенилаланин.

Известно, что глутаминовая кислота участвует в поддержании дыхания мозговых клеток, стимулирует окислительные процессы. Аланин представляет интерес как эффективное средство профилактики ишемических нарушений в мозге [15]. Лейцин, метионин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты оказывают положительное влияние на сердечно-сосудистую систему, также применяются при аритмиях, гипоксиях и заболеваниях центральной нервной системы [6].

Одновременно, в исследованиях по микроэлементному составу в полыне однолетней *Artemisia annua* L. отмечается высокое содержание кальция, железа, меди и цинка (таблица 6).

Таблица 6 – Содержание минеральных веществ в полыне цитварной и полыне однолетней

Минеральные вещества, мг/100 г	Полынь цитварная <i>Artemisia cina</i> Berg.	Полынь однолетняя <i>Artemisia annua</i> L.
Кальций (Ca)	790 ± 158	870 ± 174
Магний (Mg)	250 ± 50	190 ± 68
Железо (Fe)	23,4 ± 4,68	64,2 ± 12,84
Медь (Cu)	10,3 ± 3,9	22,8 ± 8,7
Цинк (Zn)	22,8 ± 8,7	63,5 ± 21

В результате исследования растительного сырья на содержание токсичных элементов (свинца, кадмия, мышьяка, ртути) определено, что наличие вышеперечисленных токсичных элементов не превышают предельно допустимых значений.

Заключение. Таким образом, при разработке методики разделения биологически активных веществ полыни цитварной и полыни однолетней было установлено:

Оптимальная степень измельчения, при которой достигается максимальное извлечение экстрактивных веществ – 1 мм.

Для определения максимального выхода экстрактивных и биологически активных веществ был подобран оптимальный экстрагент – 50% этиловый спирт.

В ходе получения основных экстрактов был использован метод экстрагирования – мацерация с периодическим перемешиванием.

Разработана технологическая блок-схема получения густого экстракта методом мацерации.

Исследование аминокислотного состава показало, что в растительном сырье отмечается высокое содержание глутаминовой кислоты, серина, гистидина, аргинина, изолейцина, лизина, триптофана, аспарагиновая кислота, гистидин, аланин, тирозин, валин, метионин, фенилаланин.

Подобраны оптимальные условия экстракции густых экстрактов, CO₂-экстрактов в зависимости от химических свойств ФАВ в составе растительного сырья.

Анализ аминокислотного и микроэлементного состава подтверждают, что род *Artemisia* L. – полынь семейства Asteraceae L. является источником ценных биологически активных веществ, которые могут быть использованы для лечения COVID-19 и сходных вирусных инфекций.

В ходе научных исследований планируются дальнейшие работы по получению экстрактов из растительного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант BR10965271).

Information about authors:

Zhurinov Murat – Academician of NAS RK, General Director of “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” JSC, Almaty, Kazakhstan. E-mail: m.zhurinov@ifce.kz, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5314-1219>;

Miftakhova Alfira Farukhovna – Candidate of Science (Chemistry), Senior Lecturer on Department of Chemistry and Technology of Organic Substances, Natural Compounds and Polymers, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan. E-mail: alfira.miftakhova1@gmail.com, ORCID ID <http://orcid.org/0000-0001-5518-7384>;

Bekezhanova Tolkyun Slyamovna – PhD, Associate Professor of the Department of Engineering Disciplines, Asfendiyarov Kazakh National Medical University, Almaty, Kazakhstan. E-mail: tolkyun1984@mail.ru, ORCID ID <http://orcid.org/0000-0002-6088-5002>;

Kalykberdiyev Maksat Kuatovich – Master of Sciences (Chemistry), junior researcher of “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” JSC, Almaty, Kazakhstan. Tel: +7(747)6237135. E-mail: mkalykberdiyev@mail.ru, ORCID ID: 0000-0002-4309-441X;

Nurgali Akbota Temirbekkyzy – Master student of Asfendiyarov Kazakh National Medical University, engineer of “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” JSC, Almaty, Kazakhstan. E-mail: akbota_nat@mail.ru, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-6550-2851>.

REFERENCES:

- [1] Gemedzhieva N.G. Analysis of species and resource potential of medicinal flora of Kazakhstan. (2020). Materials of the XIV International scientific and practical conference “Problems of botany of Southern Siberia and Mongolia. Barnaul, 173-181 (in Rus.).
- [2] Sakipova Z., Wong N.S.H., Bekezhanova T. et al. (2017) Quantification of Santonin in Eight Species of Artemisia from Kazakhstan by Means of HPLC-UV: Method Development and Validation. PLoS ONE, 12, e0173714. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0173714> (in Eng.).
- [3] Rosemary Anibogwu, Karl De Jesus, Samjhana Pradhan, Srinath Pashikanti, Sameena Mateen, Kavita Sharma. (2021) Extraction, isolation and characterization of bioactive compounds from Artemisia and their biological significance: A Review, Molecules, 26:6995. <https://doi.org/10.3390/molecules26226995> (in Eng.).
- [4] Dib I., El Alaoui-Faris F.E. (2019) Artemisia Campestris L.: Review on taxonomical aspects, cytogeography, biological activities and bioactive compounds. Biomed. Pharmacother., 109: 1884–1906. DOI: 10.1016/j.biopha.2018.10.149. (in Eng.).
- [5] Zhurinov M.Zh., Zharmagambetova A.K., Talgatov E.T., Solodova E.V., Auyezkhanova A.S. (2022) Analysis of medicinal plants of the flora of Kazakhstan containing compounds with antiviral activity, News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemical Sciences Series (in Russ.).
- [6] Chinthakindi P.K., Sangwan P.L., Farooq S., Aleti R.R., Kaul A., Saxena A.K., Koul S. (2013) Diminutive effect on T and B-cell proliferation of non-cytotoxic α -santonin derived 1,2,3-triazoles: A report, European Journal of Medicinal Chemistry, 60:365-375. (in Eng.).
- [7] Zhurinov M.J. (1984). Electrochemical alkoxylation of santonin. Electrosynthesis of physiologically active substances: studies. stipend. Karaganda: KarSU (in Rus.).
- [8] Adekenov S.M., Gabdullin E.M., Khabarov I.A., Bekeev B.B., Shaushekov Z.K. (2019). Spreading of Artemisia Annua l. and its content of artemisinin. Of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of biological and medical, 2, 42-48 (in Eng.).
- [9] Zhang X., Zhao Y., Guo L., Qiu Z., Huang L., Qu X. (2017). Differences in chemical constituents of Artemisia annua L from different geographical regions in China. PLOS ONE, 12, 1-11 (in Eng.).
- [10] Nair M.S., Huang Y., Fidock D.A., Polyak S.J., Wagoner J., Towler M.J., Weathers P.J. (2021). Artemisia annua L. extracts inhibit the in vitro replication of SARS-CoV-2 and two of its variants. Journal of Ethnopharmacology, 274, 114016 (in Eng.).
- [11] Wang X., Zheng B., Ashrafet U., Zhangal H. (2020). Artemisinin inhibits the replication of flaviviruses by promoting the type I interferon production. Antiviral Research, 179, 104810 (in Eng.).
- [12] Sehailia M., Chemat S. (2020). Antimalarial-agent artemisinin and derivatives portray more potent binding to Lys353 and Lys31-binding hotspots of SARS-CoV-2 spike protein than hydroxychloroquine: potential repurposing of artemimol for COVID-19. Journal of Biomolecular Structure and Dynamics, 1-11 (in Eng.).
- [13] Nair M.S., Huang Y., Fidock D.A., Polyak S.J., Wagoner J., Towler M.J., Weathers P.J. (2021). Artemisia annua L. extracts inhibit the in vitro replication of SARS-CoV-2 and two of its variants. Journal of Ethnopharmacology, 274, 114016 (in Eng.).
- [14] Pelipenko T.V. et al. (1999). Biologically active substances of CO₂-extracts from plant raw materials, Food Technology. 4:12-14. (in Russ.).
- [15] Drozdova I.L., Lupilina T.I. (2015). Amino acid composition of the herb gray hiccup, Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy, 1:125-128 (in Russ.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 450 (2022), 35-43

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.88>

УДК 582

М.Ж. Журинов¹, А.К. Жармагамбетова¹, Э.Т. Талгатов¹, Е.В. Солодова^{1,2*}, А.С. Ауезханова¹¹Акционерное общество «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»,
Алматы, Казахстан;²КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан.E-mail: neftgas@inbox.ru**АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ФЛОРЫ КАЗАХСТАНА, СОДЕРЖАЩИХ
СОЕДИНЕНИЯ С ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ**

Аннотация. Наибольший интерес для поиска новых лекарственных веществ с противовирусной активностью представляют природные соединения из растительного сырья.

Эколого-ботанический анализ ресурсных видов лекарственных растений на территории Республики Казахстан показал, что по количеству запасов растительного сырья лидером являются семейства Asteraceae, Lamiaceae Lindl., Hypericaceae, Fabaceae и др.

На основании литературного обзора был осуществлен подбор лекарственных трав РК с возможной противовирусной активностью: *Artemisia cina* Berg., *Artemisia annua*, *Glycyrrhiza glabra*, *uralensis*, *Origanum vulgare* L., *Melissa officinalis*, *Mentha piperita*, *Thymus vulgaris*, *Bidens tripartite*, *Hypericum*.

Отмечено, что противовирусные свойства в лекарственных растениях проявляют вторичные метаболиты – терпеноиды (глицирризин, 18β-глицирретиновая кислота); монотерпенаальдегиды (цитраль А, цитраль В, цитронеллаль); монотерпеноиды (α-пинен и β-пинен), сесквитерпеноиды (Е-кариофиллен, гермакрен-D, оксид кариофиллена, спатуленол); фенольные соединения (ментол, ментон); терпены (карвакрол, тимол, борнеол, γ-терпинен и пара-цимен); флавоноиды (аурон сульфуретин и др.); сесквитерпеновые лактоны (артемизинин, артеаннуин, сантонин и др.)

Было собрано и подготовлено растительное сырье *Artemisia cina* Berg., *Artemisia annua* для дальнейшего выделения индивидуальных веществ, их идентификации и модификации экологичными электрохимическими способами.

Ключевые слова: коронавирус COVID-19, лекарственные растения, оценка противовирусной активности, природные соединения, электрохимический синтез.

М.Ж. Журинов¹, А.К. Жармагамбетова¹, Э.Т. Талгатов¹, Е.В. Солодова^{1,2*}, А.С. Ауезханова¹¹«Д.В. Сокольский Атындағы Жанармай, Катализ және Электрохимия институты» АҚ,
Алматы, Қазақстан;²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.E-mail: neftgas@inbox.ru**ҚҰРАМЫНДА ВИРУСҚА ҚАРСЫ БЕЛСЕНДІЛІККЕ ИЕ ҚОСЫНДЫЛАРЫ БАР
ҚАЗАҚСТАН ФЛОРАСЫНЫҢ ДӘРІЛІК ӨСІМДІКТЕРІНЕ ТАЛДАУ ЖАСАУ**

Аннотация. Вирусқа қарсы белсенділікке ие жаңа дәрілік заттарды іздеуде өсімдік шикізатынан алынған табиғи қосылыстар үлкен қызығушылық тудырады.

Қазақстан Республикасының аумағындағы дәрілік өсімдіктердің ресурстық түрлеріне экологиялық-ботаникалық талдау өсімдік шикізаты қорларының саны бойынша Asteraceae, Lamiaceae Lindl., Hypericaceae, Fabaceae және т. б. тұқымдастары көшбасшы болып табылатының көрсетті.

Әдеби шолу негізінде вирусқа қарсы мүмкінді белсенділігі бар ҚР дәрілік шөптеріне іріктеу жүзеге асырылды: *Artemisia cina* Berg., *Artemisia annua*, *Glycyrrhiza glabra*, *uralensis*, *Origanum vulgare* L., *Melissa officinalis*, *Mentha piperita*, *Thymus vulgaris*, *Bidens tripartite*, *Hypericum*.

Дәрілік өсімдіктерде вирускa қарсы қасиеттерді қайталама метаболиттер – терпеноидтар (глицирризин, 18β-глицирретин қышқылы); монотерпенальдегидтер (цитраль А, цитраль В, цитронеллаль); монотерпиноидтар (α-пинен және β-пинен), сесквитерпеноидтар (Е-кариофиллен, гермакрен-D, кариофиллен оксиді, спатуленол); фенолды қосылыстар (ментол, ментон); терпендер (карвакрол, тимол, борнеол, γ-терпинен және пара-Цимен); флавоноидтар (аурон сульфуретин және т.б.); сесквитерпенді лактондар (артемизинин, артеаннуин, сантонин және т.б.) көрсететіні анықталды.

Жеке заттарды одан әрі бөліп алу, оларды анықтау және электрохимияның экологиялық әдістерімен модификациялау үшін *Artemisia cina* Berg., *Artemisia annua* өсімдік шикізаты жиналды және дайындалды.

Түйін сөздер: коронавирус COVID-19, дәрілік өсімдіктер, вирускa қарсы белсенділікті бағалау, табиғи қосылыстар, электрохимиялық синтез.

M.Zh. Zhurinov¹, A.K. Zharmagambetova¹, E.T. Talgatov¹, E.V. Solodova^{1,2}, A.S. Auyezkhanova¹

¹"D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry" JSC, Almaty, Kazakhstan;

²Al-Farabi KazNU, Almaty, Kazakhstan.

ANALYSIS OF MEDICINAL PLANTS OF THE FLORA OF KAZAKHSTAN CONTAINING COMPOUNDS WITH ANTIVIRAL ACTIVITY

Abstract. Natural compounds from plant raw materials are of the greatest interest for the search for new medicinal substances with antiviral activity.

Ecological and botanical analysis of the resource species of medicinal plants on the territory of the Republic of Kazakhstan showed that the families Asteraceae, Lamiaceae Lindl., Hypericaceae, Fabaceae, etc. are the leaders in terms of the number of stocks of plant raw materials.

Based on the literature review, the selection of medicinal herbs of the Republic of Kazakhstan with possible antiviral activity was carried out: *Artemisia cina* Berg., *Artemisia annua*, *Glycyrrhiza glabra*, *uralensis*, *Origanum vulgare* L., *Melissa officinalis*, *Mentha piperita*, *Thymus vulgaris*, *Bidens tripartite*, *Hypericum*.

It was noted that antiviral properties in medicinal plants are manifested by secondary metabolites - terpenoids (glycyrrhizin, 18β-glycyrrhetic acid); monoterpene aldehydes (citral A, citral B, citronellal); monoterpenoids (α-pinene and β-pinene), sesquiterpenoids (E-caryophyllene, germacrene-D, caryophyllene oxide, spatulenol); phenolic compounds (menthol, mentone); terpenes (carvacrol, thymol, borneol, γ-terpinene and para-cymene); flavonoids (auron sulfuretin, etc.); sesquiterpene lactones (artemisinin, arteannuin, santonin, etc.)

The plant raw materials *Artemisia cina* Berg., *Artemisia annua* were collected and prepared for further isolation of individual substances, their identification and modification by eco-friendly methods of electrochemistry.

Key words: COVID-19 coronavirus, medicinal plants, evaluation of antiviral activity, natural compounds, electrochemical synthesis

Введение. Сегодня разработка высокоэффективных лекарственных препаратов с противовирусной активностью в отношении COVID-19 и сходных вирусных инфекций является главнейшей проблемой всего мирового научного сообщества.

Растения представляют собой основной источник химического разнообразия на планете, и вполне вероятно, что можно будет найти некоторые безопасные и эффективные растительные соединения, которые могут оказаться эффективными для профилактики и, возможно, лечения COVID-19.

В последние годы наблюдается тенденция к использованию натуральных растительных экстрактов или соединений растительного происхождения в качестве альтернативы химическим или синтетическим агентам. Это связано с их меньшей токсичностью, биоразлагаемостью и совместимостью с окружающей средой. Возможность синтеза новых лекарственных препаратов, обладающих повышенной противовирусной активностью для профилактики COVID-19, стала дополнительной причиной интенсивного развития исследований в этом направлении.

Республика Казахстан обладает богатой флорой. Растительный мир представлен 5754 видами высших растений. Наблюдается высокий уровень эндемизма, который составляет до 14%. Список редких и исчезающих видов включает в себя 387 видов растений [1].

В связи с вышеизложенным, анализ и отбор лекарственных растений на территории РК является важнейшей задачей для поиска и извлечения соединений с противовирусной активностью.

Материалы и методы. Проведен литературный анализ растительного сырья, обладающего потенциальной противовирусной активностью, в том числе против коронавируса SARS-CoV-2. Сбор

и заготовку дикорастущего сырья осуществляли в соответствии с Правилами надлежащей практики сбора, обработки и хранения исходного сырья растительного происхождения и Надлежащей практикой сбора лекарственных растений (GACP) [2-4].

Результаты и их обсуждение. В научных базах данных имеется огромное количество статей о противовирусной, противогрибковой, антибактериальной, активности лекарственных трав и культур [5-10]. В частности, в рецензируемых рейтинговых журналах о лекарственных растениях и родственных им растительных веществах с противовирусной активностью обсуждаются противовирусные свойства экстрактов трав и биоактивные компоненты лекарственных растений. В традиционной медицине многие из этих растений используются при лечении болезней возможного вирусного происхождения. Вместе с тем, в этих же публикациях часто в качестве рекомендаций, предлагается проводить дополнительные исследования для получения более детализированных результатов по свойствам тех или иных лекарственных растений. Различные фитохимические вещества были выделены, очищены и идентифицированы из сырых экстрактов алкалоидов, терпенов, флавоноидов, различных гликозидов. Основные результаты, относящиеся к экстрактам противовирусных растений, собраны в виде табличных данных, основанные на опубликованные материалы в статьях [5-7].

Большой интерес представляют работы, посвященные противовирусным свойствам алкалоидов в лекарственных растениях. Отмечено, что источником алкалоидов могут быть семейства Asteraceae, Fabaceae, Solanaceae и др.

Эколого-ботанический анализ ресурсных видов лекарственных растений на территории Республики Казахстан показал, что по количеству запасов растительного сырья лидером являются семейства Asteraceae, Lamiaceae Lindl., Hypericaceae, Fabaceae и др. [11].

На основе литературных данных последних лет по травам Казахстана [5-7, 12], обладающих противовирусными свойствами, для исследования были выбраны лекарственные травы, представленные в таблице.

Таблица – Противовирусные свойства экстрактов лекарственных трав, произрастающих в РК

Растение	Вид экстракта	Вирус	Ссылка
Солодка голая <i>Glycyrrhiza glabra, uralensis</i>	Метанольный экстракт	NDV ВБН, Грипп А	[39]
Мелисса лекарственная <i>Melissa officinalis</i>	Водный экстракт, эфирное масло.	HSV-1, HSV-2 (вирус герпеса). Грипп А, ВИЧ	[24, 40]
Мята перечная <i>Mentha piperita</i>	Метанольный экстракт	HSV-1	[41, 42]
Душица обыкновенная <i>Origanum vulgare</i> L.	Эфирное масло	ВИЧ, ВНО (SIV)	[43]
Тимьян обыкновенный <i>Thymus vulgaris</i>	Метанольный экстракт	ВИЧ	[44-47]
Черёда трехраздельная <i>Bidens tripartita</i>	Эфирное масло	Вирус гриппа	[48-51]
Зверобой продырявленный <i>Hypericum perforatum</i> L.	Водный экстракт	Грипп А, ВИБ вируса инфекционного бронхита (IBV)	[52-58]
Полынь однолетняя <i>Artemisia annua</i>	Водный экстракт, эфирное масло	SARS-CoV-2	[22, 59, 60]
Полынь цитварная <i>Artemisia cina</i> Berg.	Водный экстракт, этанольный экстракт	SARS-Cov-2	[43]

Солодка голая (*Glycyrrhiza glabra, uralensis*). Многочисленные исследования выявили многие фармакологические свойства солодки, такие как противовирусные, противовоспалительные, противоопухолевые, противомикробные и другие. Среди упомянутых выше фармакологических свойств солодки чаще всего сообщалось о противовирусной и антимикробной активности.

Солодка голая содержит более 20 тритерпеноидов и почти 300 флавоноидов. Среди них основными активными компонентами, обладающими противовирусной и антимикробной активностью, являются глицирризин (GL), 18β-глицирретиновая кислота (GA), ликвиритигенин (LTG), ликохалкон А (LCA), ликохалкон Е (LCE) и глабридин (GLD) (рисунок 1) [8].

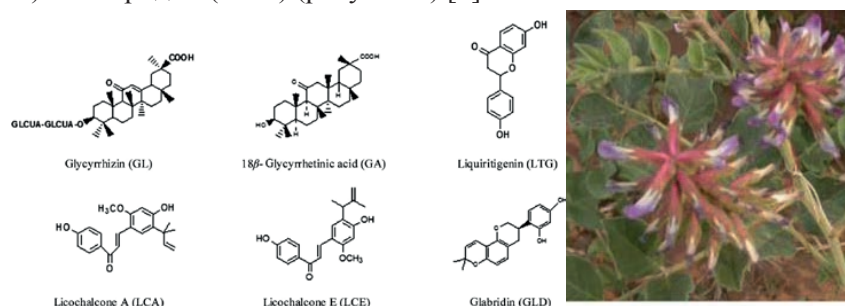


Рисунок 1 – Основные компоненты Солодки голой (*Glycyrrhiza glabra, uralensis*)

Более детальные исследования показали, что только два тритерпена, GL и GA, обладают противовирусным действием. Они могут ослаблять вирусную активность, подавляя экспрессию и репликацию вирусных генов, уменьшая силу адгезии и стресса, а также уменьшая связывание НМGB1 с ДНК. Они также могут усиливать активность клеток-хозяев, блокируя деградацию IκB, активируя пролиферацию Т-лимфоцитов и подавляя апоптоз клеток-хозяев.

Мелисса лекарственная (*Melissa officinalis*). Эфирное масло было исследовано методом газовой хромато-масс спектрометрии (ГХ-МС), в результате которого были идентифицированы основные компоненты. Наибольший интерес для исследований противовирусных свойств представляют монотерпенальдегиды: цитраль А, цитраль В и цитронеллаль (рисунок 2):

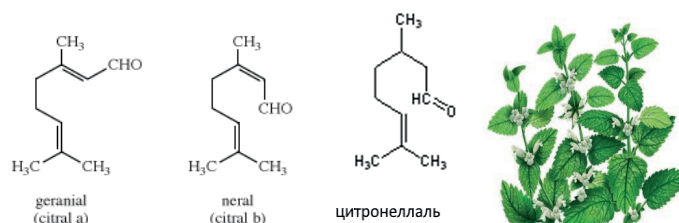


Рисунок 2 – Основные компоненты Мелиссы лекарственной (*Melissa officinalis*)

Ингибирующая активность в отношении вируса простого герпеса 1 типа (HSV-1) и вируса простого герпеса типа 2 (HSV-2) тестировали *in vitro* на клетках почек обезьяны с использованием анализа уменьшения бляшек. Было показано, что масло мелиссы лекарственной способно оказывать прямое противовирусное действие на герпесвирусы и может быть использовано для местного лечения герпетических инфекций.

Мята перечная (*Mentha piperita*). Химический состав эфирного масла мяты перечной анализировали с помощью ГХ-МС. Основными составляющими были ментол (40,7%) и ментон (23,4%) (рисунок 3):

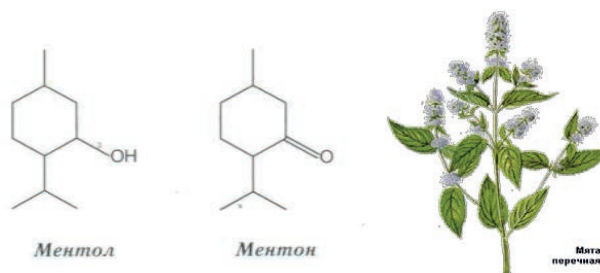


Рисунок 3 – Основные компоненты Мята перечной (*Mentha piperita*)

Другие компоненты: (+/-) - ментилацетат, 1,8-цинеол, лимонен, бета-пинен и бета-кариофиллен [13-15]. В мяте относительно высокое содержание фенольных соединений и флавоноидов.

Общее содержание фенолов – $31,40 \pm 0,80$ мг-экв. ГК/г сухого остатка: флавоноидов - $15,70 \pm 0,10$ мг-экв РЕ/г, танинов - $6,50 \pm 0,41$ мг-экв СЕ/г. Есть сведения о противовирусной активности экстрактов мяты против RSV (респираторно-синцитиальный вирус). Таким образом, полученные обнадеживающие результаты позволяют рассматривать экстракты *M. piperita* L. в качестве возможных составляющих компонентов превентивных препаратов для лечения вирусных заболеваний.

Душица обыкновенная (*Origanum vulgare* L.). Эфирное масло душицы обыкновенной представляют собой очень сложную смесь соединений, основными составляющими которых являются терпены, как правило, моно- и сесквитерпены. Основными терпенами, идентифицированными в различных видах душицы, являются карвакрол, тимол, γ -терпинен и пара-цимен (рисунок 4):

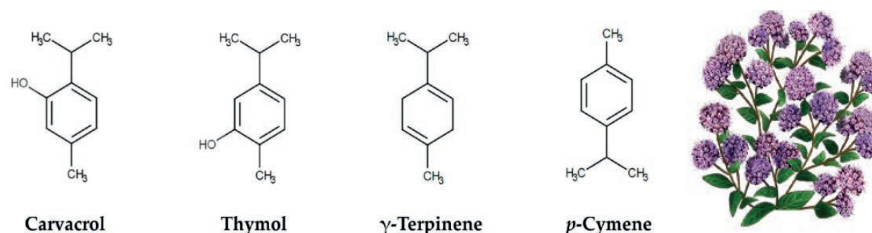


Рисунок 4 – Основные компоненты Душицы обыкновенной (*Origanum vulgare* L.)

Было обнаружено, что масло душицы обыкновенной и его составляющие (карвакрол и тимол) специфически ингибирует вирусы иммунодефицита человека и обезьян (ВИЧ и SIV). Кроме того, они обладают антимикробной активностью, а также противовирусными и противогрибковыми антиоксидантными, противовоспалительными, противодиабетическими и подавляющими рак свойствами. Эти свойства эфирных масел орегано представляют потенциальный интерес для фармацевтической промышленности. Тем не менее, отмечается их возможное негативное воздействие на организм человека. В связи с этим требуется более тщательные лабораторные и доклинические исследования, чтобы гарантировать безопасность использования этих соединений на людях.

Тимьян обыкновенный (*Thymus vulgaris*) известен традиционной медицине отхаркивающим, антибактериальным, спазмолитическим и обезболивающим действием. В работах последних лет отмечены противовирусные свойства [16-18].

Обнаруженная высокая противовирусная активность может быть связана с высоким процентным содержанием тимола, карвакрола, борнеола и других терпеноидов (рисунок 5) [47].



Рисунок 5 – Основные компоненты Тимьяна обыкновенного *Thymus vulgaris*

Эфирные масла и экстракты *Thymus vulgaris* проявляют разнообразную противовирусную активность против вируса гриппа, а также HSV-1, HSV-2 и HIV-1. Исследования *in silico* активности тимола против Sars-CoV-2 также показали высокую активность [19]. Следует отметить, что молекулярный механизм действия до конца не установлен. Необходимы дальнейшие исследования, особенно *in vivo*.

Черёда трехраздельная (*Bidentis tripartitae*). Это лекарственное растение хорошо известно, как источник природных антимикробных препаратов, противовоспалительных, гепатопротекторных [20-22]. Фитохимические скрининговые исследования череды трехраздельной показали наличие фенилпропаноидов, полиацетиленов, полифенолов, тритерпенов, сапонинов и алкалоидов (рисунок 6) [22].

В черёде трехраздельной содержится аурон сульфуретин, являющийся наилучшей природной основой для создания синтетических агентов, действующих на нейраминидазу вируса гриппа – одного из главных белковых компонентов оболочки вирусной частицы, ответственного за проникновение частиц вируса в респираторный тракт, а также за высвобождение созревших вирусных частиц из инфицированных клеток, что способствует распространению инфекции [23].

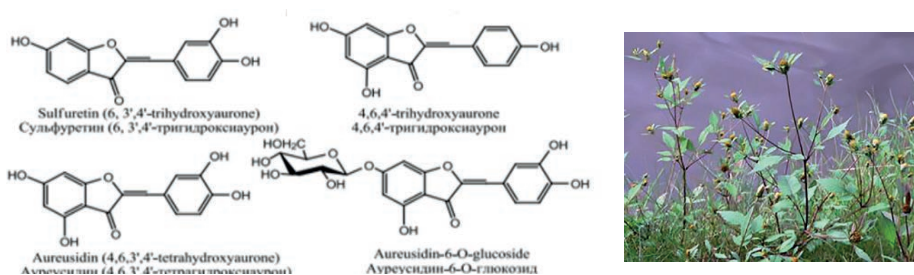


Рисунок 6 – Основные компоненты Череды трехраздельной (*Bidentis tripartitae*)

Перспективы использования в медицине стали причиной роста числа работ, посвященных исследованию ауронов.

Зверобой продырявленный (*Hypericum perforatum* L.) обладает антидепрессивными антинейралгическими и противовирусными свойствами [24-29]. Он содержит множество соединений, которые характеризуются фармакологической и биохимической активностью [26]. Основными составляющими эфирного масла зверобоя, идентифицированного у 40 видов зверобоя, были составляющие монотерпеноиды (α -пинен и β -пинен) и сесквитерпеноиды (Е-кариофиллен, гермакрен-D, оксид кариофиллена, спатуленол) (рисунок 7).

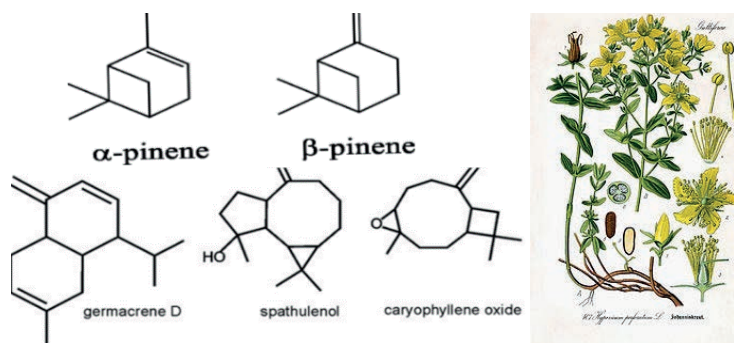


Рисунок 7 – Основные компоненты Зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L.)

В исследованиях [26, 29, 30] показано противовирусное действие экстракта зверобоя продырявленного на вирус гриппа А (IAV) (H1N1) *in vitro* и *in vivo*. Перспективное исследование по снижению токсичности зверобоя проведено в работе [29] на мышах. При дозировке ниже 2000 мг/кг/сут почти все обработанные мыши выжили, что говорит о низкой токсичности экстракта.

Chen H. с коллегами [30] впервые была оценена противовирусная активность *Hypericum perforatum* L. в отношении вируса инфекционного бронхита (IBV) *in vitro* и *in vivo*. Данное исследование впервые предоставляет четкие доказательства того, что экстракт H. perforatum обладает противовоспалительной активностью и может быть полезен для разработки новых противовирусных агентов.

Полынь однолетняя (*Artemisia annua*). На территории Республики Казахстан наиболее изучены в ресурсном отношении представители рода *Artemisia* L. среди которых полынь однолетняя (*Artemisia Annua*), применяемая в народной и экспериментальной медицине [12, 31, 32].

В Казахстане полынь однолетняя *Artemisia annua* произрастает в основном на юге и юго-востоке: в предгорьях Зайсан, Чуйской и Сарысуйской долинах, вдоль реки Сырдарья, в предгорных равнинах Прикаратау, в предгорьях Джунгарского, Илийского и Кыргызского Алатау.

Основные компоненты полыни, обладающие наибольшей биологической активностью являются артемизинин, артеаннуин В, артеаннуиновая кислота и скополетин (рисунок 8).

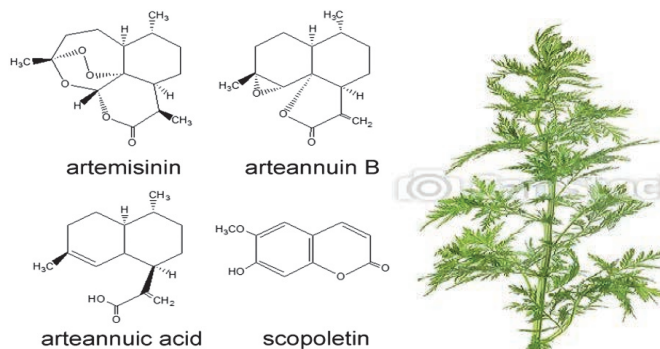


Рисунок 8 – Основные компоненты Полыни однолетней (*Artemisia annua*)

Исследование полыни однолетней, собранной из разных географических точек Китая, показало их резкое различие по составу и соотношению этих компонентов. В работах двух последних лет [15, 33, 34] показано, что *Artemisia annua* по сравнению с другими растениями проявляет наибольшую способность ингибировать проникновение и репликацию SARS-CoV-2. В [15] было показано, что экстракты *Artemisia annua*, независимо от места и времени сбора, подавляют инфекцию SARS-CoV-2, при этом противовирусная эффективность не коррелировала с содержанием артемизинина и общего содержания флавоноидов в экстрактах. На основании полученных результатов авторы пришли к выводу, что активными компонентами в экстрактах являлся не только артемизинин, но, возможно, комбинация компонентов, которые блокируют вирусную инфекцию на этапе, предшествующем проникновению вируса.

Полынь цитварная (*Artemisia sina* Berg.). Для Казахстана изучение цитварной полыни с целью получения ценных продуктов является, несомненно, актуальным. Полынь цитварная (*Artemisia sina*) широко распространена на территории Южного Казахстана и на сегодняшний день остается все еще не до конца изученным.

В [35-37] представлены результаты фитохимического анализа травы полыни цитварной, собранной в Южно-Казахстанской области, установлен широкий спектр биологически активных веществ: терпеноиды, в основном сантонин, эфирное масло, флавоноиды, следы яблочной и уксусной кислот, макро- и микроэлементы такие, как калий, кальций, магний, железо, марганец, медь, цинк, молибден, хром, алюминий, вольфрам, селен, никель, стронций, свинец и бор.

Основным компонентом *Artemisia cina* Berg. является сантонин (рисунок 9).

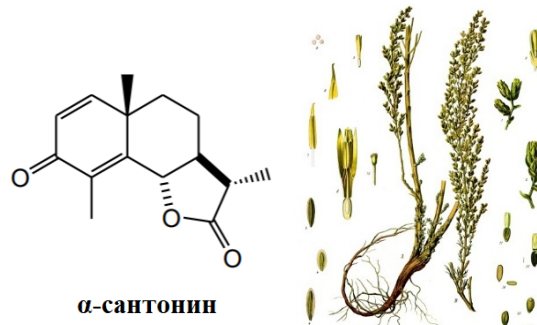


Рисунок 9 – Основной компонент Полыни цитварной (*Artemisia cina* Berg.)

В традиционной индийской и китайской медицине сантонин широко используется для лечения воспалений как антигельминтный препарат и др. [38]. Однако из-за токсичности для людей его применение ограничено.

Сантонин в фармацевтической промышленности используют как основу для модификаций. Ранние упоминания о сантонине в Казахстане встречаются в работах [39-41].

В [39] электрохимической функционализацией сантонина были получены его новые фармакологически активные производные. В результате электролиза спиртовых растворов сантонина был получен 3-меоксисантонин.

Адекеновым С.М. в обзорной статье [42,43] обобщены литературные данные и результаты собственных исследований по технологии выделения природных сесквитерпеновых лактонов, таких как арглабин, артемизинин, изоалантолактон, сантонин, и др. Рассмотрены потенциальные возможности их использования в качестве возобновляемого материала для получения новых биологически активных производных, которые являются перспективными для разработки и применения новых оригинальных лекарственных средств, обладающих противовоспалительным, противомалярийным, противоязвенным, противовирусным и иммуностимулирующим действием. В работе [43] представлены литературные данные и собственные результаты синтезов антивирусных соединений на основе терпеноидов, флавоноидов, алкалоидов. Синтезированы новые производные на основе сесквитерпеновых γ -лактонов арглабина, гроссгемина и α -сантонина. Методом молекулярного докинга изучена взаимосвязь «структура-активность» природных соединений и их производных в отношении SARS-Cov-2. Показано, что сесквитерпеновые γ -лактоны и их производные снижают действие спайк-белка и протеазы SARS-Cov-2. Рассмотренные молекулы можно применять при разработке новых лекарственных веществ с антивирусной активностью.

Местом сбора вышеперечисленных лекарственных трав выбрано предгорье Заилийского Алатау, т.к. его растительный мир характеризуется богатейшим генофондом и достаточными запасами лекарственных растений [12].

С целью поиска и выделения соединений с противовирусной активностью в 2021 г. в предгорьях Заилийского Алатау были собраны *Origanum vulgare* L. и полынь однолетняя *Artemisia annua*, в Арыском районе Туркестанской области – *Artemisia cina* Berg.

Сбор и заготовку дикорастущего сырья осуществляли в соответствии с Надлежащей практикой сбора лекарственных растений (GACP) в летний период 2021 г. в фазах цветения и плодоношения [4].

Сбор и заготовку для дальнейших исследований *Glycyrrhiza glabra*, *uralensis*, *Melissa officinalis*, *Mentha piperita*, *Thymus vulgaris*, *Bidens tripartite*, *Hypericum perforatum* L. планируется продолжить в 2022 г.

Заключение. Эколого-ботанический анализ ресурсных видов лекарственных растений на территории Республики Казахстан показал, что по количеству запасов растительного сырья лидером являются семейства Asteraceae, Lamiaceae Lindl., Hypericaceae, Fabaceae и др.

На основании литературного обзора был осуществлен подбор лекарственных трав РК с возможной

противовирусной активностью: *Artemisia cina* Berg., *Artemisia annua*, *Glycyrrhiza glabra*, *uralensis*, *Origanum vulgare* L., *Melissa officinalis*, *Mentha piperita*, *Thymus vulgaris*, *Bidens tripartite*, *Hypericum*.

Отмечено, что противовирусные свойства в лекарственных растениях проявляют вторичные метаболиты – терпениоды (глицирризин, 18 β -глицирретиновая кислота); монотерпенаальдегиды (цитраль А, цитраль В, цитронеллаль); монотерпиноиды (α -пинен и β -пинен), сесквитерпеноиды (Е-кариофиллен, гермакрен-Д, оксид кариофиллена, спатуленол); фенольные соединения (ментол, ментон); терпены (карвакрол, тимол, борнеол, γ -терпинен и пара-цимен); флавоноиды (аурон сульфуретин и др.); сесквитерпеновые лактоны (артемизинин, артеаннуин, сантонин и др.)

Было собрано и подготовлено растительное сырье *Artemisia cina* Berg., *Artemisia annua* для выделения индивидуальных веществ, их идентификации и модификации экологичными способами электрохимии.

Исследования проводились в рамках программы BR 10965271 «Разработка высокоэффективных лекарственных веществ из растительного сырья с противовирусной активностью в отношении COVID-19 и сходных вирусных инфекций».

Information about the authors:

Zhurinov Murat – Academician of NAS RK, General Director of “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” JSC, Almaty, Kazakhstan. E-mail: m.zhurinov@ifce.kz, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5314-1219>;

Zharmagambetova Alima Kaynikeyevna – Doctor of Sciences (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory of Organic Catalysis, “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” JSC, Almaty, Kazakhstan. Tel: +7(727)2916972. E-mail: a.zharmagambetova@ifce.kz, zhalima@mail.ru, ORCID ID <http://orcid.org/0000-0002-7494-6005>;

Talgatov Eldar – PhD, Associate Professor, Scientific Secretary, Director of the Department of Catalysis, “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” JSC, Almaty, Kazakhstan. E-mail: e.talgatov@ifce.kz, eldar-talgatov@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8153-4765>;

Solodova Elena – Candidate of Science (Biology), Senior Researcher «D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC; neftgas@inbox.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0136-4220>;

Auezkhanova Assemgul – Candidate of Sciences (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher of Laboratory of Organic Catalysis, “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” JSC, Almaty, Kazakhstan. E-mail: a.auezkhanova@ifce.kz, a.assemgul@mail.ru, ORCID ID <http://orcid.org/0000-0002-8999-2864>.

REFERENCES:

- [1] Bulatova L.N. (2011). Medicinal wild plants of the foothills of the Trans-Ili Alatau // Actual problems of humanities and natural sciences. Moscow. Book (in Rus.).
- [2] Approval of the Rules of Good Practice of Cultivation, Collection, Processing and Storage of Raw materials of plant Origin Decision of the Council of the Eurasian Economic Commission (2018) - URL: <https://adilet.zan.kz/rus/docs/H18EV000015> (accessed 05.11.2021) (in Rus.).
- [3] Bekezhanova T.S., Sakipova Z.B., Omarova R.A., Ibragimova L.N., Shukirbekova A.B., Nurbayuly A. (2016) Development of technology for collecting, drying and storing medicinal plant raw materials of wormwood (*Artemisia cina* Berg.). Bulletin of KazNMU, 4, 325-327 (in Rus.).
- [4] WHO Guidelines on Good Practices in the Cultivation and Collection (GACP) of Medicinal Plants. (2003). World Health Organization (in Rus.).
- [5] Sytar O., Brestic M., Hajhashemi S., Skalicky M., Kubeš J., Lamilla-Tamayo L., Ibrahimova U., Ibadullayeva S., Landi M. (2021) COVID-19 Prophylaxis Efforts Based on Natural Antiviral Plant Extracts and Their Compounds. *Molecules*, 26, 727 (in Eng.).
- [6] Panyod S., Ho C.-T., Sheen L.-Y. (2020). Dietary therapy and herbal medicine for COVID-19 prevention: A review and perspective. *Journal of Traditional and Complementary Medicine*, 10, 420-427 (in Eng.).
- [7] Ben-Shabat S., Yarmolinsky L., Porat D., Dahan A. (2019). Antiviral effect of phytochemicals from medicinal plants: Applications and drug delivery strategies. *Drug Delivery and Translational Research*, 10, 354-367 (in Eng.).
- [8] He Huang J., Tao G., Liu J., Cai J., Huang Z., Chen J. (2020) Current Prevention of COVID-19: Natural Products and Herbal Medicine. *Frontiers in Pharmacology*, 11, 1-11 (in Eng.).
- [9] Yang Y., Islam M.S., Wang J., Li Y., Chen X. (2020). Traditional Chinese Medicine in the Treatment of Patients Infected with 2019-New Coronavirus (SARS-CoV-2): A Review and Perspective. *International Journal of Biological Sciences*, 16, 1708-1717 (in Eng.).
- [10] Lyu M., Fan G., Xiao G., Wang T., Xu D., Gao J., Ge S., Li Q., Ma Y., Zhang H., Wang J., Cui Y., Zhang J., Zhu Y., Zhang B. (2021). Traditional Chinese medicine in COVID-19. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 16, 155-178 (in Eng.).
- [11] Republic of Kazakhstan. The Fourth National Report on Progress in Implementation of the Convention on Biological Diversity. Republic of Kazakhstan. Ministry of Environmental Protection. Astana (2009) (in Eng.).
- [12] Gemedzhieva N.G. Analysis of species and resource potential of medicinal flora of Kazakhstan. (2020). Materials of the XIV International scientific and practical conference “Problems of botany of Southern Siberia and Mongolia. Barnaul, 173-181 (in Rus.).
- [13] Su X.Z., Miller L.H. (2015). The discovery of artemisinin and the Nobel Prize in Physiology or Medicine. *Science China. Life sciences*, 58, 1175-1179 (in Eng.).

- [14] Miller L.H., Su, X. Artemisinin: Discovery from the Chinese Herbal Garden // Cell. – 2011. – Vol. 146. – P. 855-858 (in Eng.).
- [15] Nair M.S., Huang Y., Fidock D.A., Polyak S.J., Wagoner J., Towler M.J., Weathers P.J. (2021). Artemisia annua L. extracts inhibit the in vitro replication of SARS-CoV-2 and two of its variants. *Journal of Ethnopharmacology*, 274, 114016 (in Eng.).
- [16] Lelešius R., Karpovaitė A., Mickienė R., Drevinskas T., Tiso N., Ragažinskienė O., Kubilienė L., Maruška A., Šalomskas A. (2019). In vitro antiviral activity of fifteen plant extracts against avian infectious bronchitis virus. *BMC Veterinary Research*, 26, 1675-1683 (in Eng.).
- [17] Ma L., Yao L. (2020). Antiviral Effects of Plant-Derived Essential Oils and Their Components: An Updated Review. *Molecules*, 25, 2627 (in Eng.).
- [18] Feriotto G., Marchetti N., Costa V., Beninati S., Tagliati F., Mischiati C. (2018). Chemical Composition of Essential Oils from *Thymus vulgaris*, *Cymbopogon citratus*, and *Rosmarinus officinalis*, and Their Effects on the HIV-1 Tat Protein Function. *Chemistry and Biodiversity*, 15, 1700436 (in Eng.).
- [19] Kowalczyk A., Przychodna M., Sopata S., Bodalska A., Fecka I. (2020). Thymol and Thyme Essential Oil – new insights into selected therapeutic applications. *Molecules*, 25, 4125 (in Eng.).
- [20] Silva J.J., Cerdeira C.D., Chavasco J.M., Cintra A.B., Silva C.B., Natan de Mendonça A., Ishikawa T., Boriollo M.F.G., Chavasco J.K. (2014) In vitro screening antibacterial activity of *Bidens pilosa* Linne and *Annona crassiflora* Mart against oxacillin resistant *Staphylococcus aureus* (orsa) from the aerial environment at the dental clinic. *Rev Inst Med Trop Sao Paulo*, №56, 333-340 (in Eng.).
- [21] Pozharitskaya O.N., Shikov A.N., Makarova M.N., Kosman V.M., Faustova N.M., Tesakova S.V., Makarov V.G., Galambosi B. (2020). Anti-inflammatory activity of a HPLC-fingerprinted aqueous infusion of aerial part of *Bidens tripartita* L. *Phytomedicine*, 17 (6), 463-468 (in Eng.).
- [22] Yuan L.P., Chen F.H., Ling L., Dou P.F., Bo H., Zhong M.M., Xia L.-J. (2008). Protective effects of total flavonoids of *Bidens pilosa* L (TFB) on animal liver injury and liver fibrosis. *Ethnopharmacology*, 116, 539 (in Eng.).
- [23] Batool F., Mughal E.U., Zia K., Sadiq A. (2020). Synthetic flavonoids as potential antiviral agents against SARS-CoV-2 main protease. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 1-12 (in Eng.).
- [24] Selim S.A., Adam M.E., Hassan S.M., Albalawi A.R. (2014). Chemical composition, antimicrobial and antibiofilm activity of the essential oil and methanol extract of the Mediterranean cypress (*Cupressus sempervirens* L.). *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 14, 179 (in Eng.).
- [25] Belwal T., Devkota H. P., Singh M. K., Sharma R., Upadhyay S., Joshi C., Pande V. (2019). St. John's Wort (*Hypericum perforatum*). *Nonvitamin and Nonmineral Nutritional Supplements*, 415-432 (in Eng.).
- [26] Pu X., Liang J., Wang X., Xu T., Hua L., Shang R., Xing Y. (2009). Anti-influenza A virus effect of *Hypericum perforatum* L. extract. *Virologica Sinica*, 24, 19-27 (in Eng.).
- [27] Raziq N., Saeed M., Shahis M., Muhammad N., Khan H., Gul F. (2016). Pharmacological basis for the use of *Hypericum oblongifolium* as a medicinal plant in the management of pain, inflammation and pyrexia *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 16, 41 (in Eng.).
- [28] Butterweck V., Schmidt M. (2007). St John's wort: Role of active compounds for its mechanism of action and efficacy. *Wiener Medizinische Wochenschrift*, 157, 356-361 (in Eng.).
- [29] Jarzębski M., Smulek W., Baranowska H.M., Masewicz L., Kobus-Cisowska J., Ligaj M., Kaczorek E. (2020). Characterization of St. John's wort (*Hypericum perforatum* L.) and the impact of filtration process on bioactive extracts incorporated into carbohydrate-based hydrogels. *Food Hydrocolloids*, 104, 105748 (in Eng.).
- [30] Chen H., Muhammad I., Zhang Y., Ren Y., Zhang R., Huang X., Li G. (2019) Antiviral Activity Against Infectious Bronchitis Virus and Bioactive Components of *Hypericum perforatum* L. *Frontiers in Pharmacology*, 10, 1-22 (in Eng.).
- [31] Adekenov S.M., Gabdullin E.M., Khabarov I.A., Bekeev B.B., Shaushekov Z.K. (2019). Spreading of *Artemisia annua* L. and its content of artemisinin. *Of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of biological and medical*, 2, 42-48 (in Eng.).
- [32] Zhang X., Zhao Y., Guo L., Qiu Z., Huang L., Qu X. (2017). Differences in chemical constituents of *Artemisia annua* L from different geographical regions in China. *PLOS ONE*, 12, 1-11 (in Eng.).
- [33] Wang X., Zheng B., Ashrafet U., Zhangal H. (2020). Artemisinin inhibits the replication of flaviviruses by promoting the type I interferon production. *Antiviral Research*, 179, 104810 (in Eng.).
- [34] Sehalia M., Chemat S. (2020). Antimalarial-agent artemisinin and derivatives portray more potent binding to Lys353 and Lys31-binding hotspots of SARS-CoV-2 spike protein than hydroxychloroquine: potential repurposing of arteminol for COVID-19. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 1-11 (in Eng.).
- [35] Muravyeva D.A., Samylina I.A., Yakovlev G.P. (2007). *Pharmacognosy: Textbook for students of the Faculty of Pharmacy. Moscow: Medicine. Book* (in Rus.).
- [36] Bekezhanova T.S., Sakipova Z.B., Omarova R.A., Shukirbekova A.B., Nurbayuly A. (2016). Development of matrix tincture for homeopathic preparations from wormwood herb (*Artemisia cina* Berg.). *Journal Medicine*, 11, 14-19 (in Eng.).
- [37] Bekezhanova T.S., Ibadullayeva G.S., Sakipova Z.B., Omarova R.A., Shukirbekova A.B., Haidarova M.A., Rapilbek Zh.K. (2017). *Artemisia cina* Berg. Determination of toxicity of herb phytosubstantiation. *Medicine*, 8, 134-137 (in Kaz.).
- [38] Chinthakindi P.K., Sangwan P.L., Farooq S., Aleti R.R., Kaul A., Saxena A.K., Koul S. (2013). Diminutive effect on T and B-cell proliferation of non-cytotoxic α -santonin derived 1,2,3-triazoles: A report. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 60, 365-375 (in Eng.).
- [39] Zhurinov M.J. (1984). Electrochemical alkoxylation of santonin. *Electrosynthesis of physiologically active substances: studies. stipend. Karaganda: KarSU* (in Rus.).
- [40] Adekenov S.M. (2008). Sesquiterpene lactones of plants. Distribution in nature, features of the structure of molecules and prospects for their application. *Mater. International. Sci. Conf.: "Terpenoids: achievements and prospects of application in the field of chemistry, production technology and medicine"*. Karaganda, 39-62 (in Rus.).
- [41] Adekenov S.M. (2008). Prospects for processing plant raw materials of the republic and the creation of original medicines. *Mater. VI International Beremzhanov Congress on Chemistry and Chemical Technology. Karaganda*, 30-35 (in Rus.).
- [42] Adekenov S.M. (2013). Natural Sesquiterpene Lactones as Renewable Chemical Materials for New Medicinal Products. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 15, 163-174 (in Eng.).
- [43] Adekenov S.M. (2021). Plant substances as potential source of original anti-virus agents. *Chemical Journal of Kazakhstan*, 3, 83-96 (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 450 (2022), 44-50

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.89>

UDC 66.02.071.7

A. Issayeva, B. Korganbayev, A. Volnenko, D. Zhumadullayev*

M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: daulet_ospl@mail.ru

**ENGINEERING SOLUTIONS FOR DEVELOPING THE STRUCTURE
OF A COOLING-HYDRATION TOWER IN THE PRODUCTION OF THERMAL
PHOSPHORIC ACID**

Abstract. In recent years, in connection with a significant rise in the cost of energy resources, the concepts of innovative and industrial development are being revised in almost all countries. Most of the products turned out to be energy-intensive and therefore unprofitable, for the reason that now the priority requirement for any production is low energy consumption.

For Kazakhstan, this problem is aggravated by the lack of water resources, which requires a maximum reduction in the consumption of the main heat carrier - water for technological, energy and environmental processes.

Reducing the material consumption of equipment is also a significant factor in the innovative transformation of industrial enterprises, since for the release of any material, a certain amount of energy and water is expended.

Analysis of the design and operation parameters of the cooling-hydration tower in the production of thermal phosphoric acid allowed to identify shortcomings and propose engineering solutions for its modernization. For this, it is proposed to make the nozzle in the form of layers of annular pipes, regularly located in the section and along the height of the contact zone. Uneven and even layers of the regular nozzle are attached to collectors located outside the body of the apparatus in mutually perpendicular planes. This allows to organize the alternation of the supply of cold heat carrier in uneven and even layers due to its supply through the collectors located in mutually perpendicular planes. At that, the introduction of a larger amount of cold heat carrier is achieved at a lower height of the packed layer.

Equations are proposed to calculate the hydraulic resistance during the heat carrier movement in the pipes and with the external flow around the tubular bundle, the absorption degree and speed. According to the proposed equations and the technological regulations' data, the absorption indices of phosphoric anhydride (P_2O_5), which showed high values, were calculated. This is due to the possibility of achieving a mode of simultaneous vortex formation in the operation of the apparatus with a regular annular tubular nozzle, characterized by a highly developed interphase.

Key words: thermal phosphoric acid, cooling tower, modernization, annular tubular nozzle, heat carrier, hydraulic resistance, absorption degree.

А. Исаева, Б. Кормганбаев, А. Волненко, Д. Жумадуллаев*

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

E-mail: daulet_ospl@mail.ru

**ТЕРМИЯЛЫҚ ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫН ӨНДІРУ КЕЗІНДЕГІ ГИДРАТАЦИЯЛЫҚ
САЛҚЫНДАТҚЫШ МҰНАРАНЫ ЖОБАЛАУҒА АРНАЛҒАН ИНЖЕНЕРЛІК ШЕШІМДЕР**

Аннотация. Соңғы жылдары энергия ресурстарының құнының айтарлықтай өсуіне байланысты барлық елдерде инновациялық және индустриялық даму тұжырымдамалары қайта қаралуда. Өнімдердің көпшілігі тиімсіз, себебі олар энергияны көп қажет етеді, сондықтан қазір кез келген өндірістің бірінші кезектегі талабы – энергияны аз тұтыну.

Қазақстан үшін бұл проблема су ресурстарының жетіспеушілігімен күрделене түседі, бұл негізгі жылу тасымалдаушы - технологиялық, энергетикалық және экологиялық процестер үшін суды тұтынуды барынша азайтуды қажет етеді.

Жабдықтардың материалдық шығынын азайту өнеркәсіптік кәсіпорындардың инновациялық трансформациясының маңызды факторы, кез келген материалды шығару үшін энергия мен судың белгілі бір мөлшері жұмсалады.

Термиялық фосфор қышқылын өндіру кезіндегі салқындату-гидраттау мұнарасының конструкциясы мен жұмыс параметрлерін талдау кемшіліктерді анықтауға және оны жаңғыртудың инженерлік шешімдерін ұсынуға мүмкіндік берді. Ол үшін қаптаманы контакт аймағының биіктігі мен қимасында орналасқан сақиналы құбырлардың қабаттары түрінде жасау ұсынылады. Тұрақты қаптаманың тақ және жұп қабаттары аппараттың корпусының сыртында орналасқан коллекторларға өзара перпендикуляр жазықтықта бекітіледі. Бұл өзара перпендикуляр жазықтықта орналасқан коллекторлар арқылы берілуіне байланысты суық салқындатқыштың тақ және жұп қабаттарда берілуін кезектестіруге мүмкіндік береді.

Құбырдағы салқындатқыштың қозғалысы кезінде және құбырлы байламның айналасындағы сыртқы ағынды, сіңіру жылдамдығын, дәрежесі мен гидравликалық кедергісін есептеу үшін теңдеулер ұсынылады. Ұсынылған теңдеулер мен технологиялық регламент мәліметтеріне сәйкес жоғары мәндерді көрсеткен фосфор ангидридінің (P_2O_5) сіңіру көрсеткіштері есептелді. Бұл жоғары дамыған интерфейспен сипатталатын тұрақты сақиналы құбырлы қаптамасы бар аппараттың жұмысында бір мезгілде құйынды түзілу режиміне жету мүмкіндігімен байланысты.

Түйін сөздер: жылу фосфор қышқылы, салқындатқыш мұнара, модернизация, сақиналы құбырлы саптама, салқындатқыш, гидравликалық кедергі, сіңіру дәрежесі.

А. Исаева, Б. Корганбаев, А. Волненко, Д. Жумадуллаев*

Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан.

E-mail: daulet_ospl@mail.ru

ИНЖЕНЕРНЫЕ РЕШЕНИЯ ПРИ РАЗРАБОТКЕ КОНСТРУКЦИИ БАШНИ ОХЛАЖДЕНИЯ ГИДРАТАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация. В последние годы в связи со значительным подорожанием стоимости энергоресурсов практически во всех странах пересматриваются концепции инновационно-индустриального развития. Большинство продукции оказалась энергоемкой и поэтому нерентабельной по той причине, что сейчас приоритетным требованием к любому производству являются низкие энергозатраты.

Для Казахстана эта проблема усугубляется и недостаточностью водных ресурсов, что требует максимального снижения потребления основного теплоносителя – воды для проведения технологических, энергетических и экологических процессов.

Снижение материалоемкости оборудования также является существенным фактором инновационного преобразования промышленных предприятий, т.к. для выпуска любого материала затрачивается определенное количество энергии и воды.

Анализ конструкции и параметров работы башни охлаждения-гидратации в производстве термической фосфорной кислоты позволил выявить недостатки и предложить инженерные решения по ее модернизации. Для этого предложено выполнить насадку в виде слоев кольцевых труб, регулярно расположенных в сечении и по высоте контактной зоны. Нечетные и четные слои регулярной насадки присоединены к коллекторам, расположенным вне корпуса аппарата во взаимно перпендикулярных плоскостях. Это позволяет организовать чередование подачи холодного теплоносителя в нечетных и четных слоях за счет его подачи через коллекторы, расположенные во взаимно перпендикулярных плоскостях. При этом достигается ввод большего количества холодного теплоносителя на меньшей высоте насадочного слоя.

Предложены уравнения для расчета гидравлического сопротивления при движении теплоносителя в трубах и при внешнем обтекании трубчатого пучка, скорости и степени абсорбции. По предложенным уравнениям и данным технологического регламента рассчитаны показатели абсорбции фосфорного ангидрида (P_2O_5), показавшие высокие значения. Это связано с возможностью достижения режима одновременного вихреобразования в работе аппарата с регулярной кольцевой трубчатой насадкой, характеризующегося высокоразвитой межфазной поверхностью.

Ключевые слова: термическая фосфорная кислота, башня охлаждения, модернизация, кольцевая трубчатая насадка, теплоноситель, гидравлическое сопротивление, степень абсорбции.

Introduction. Emissions from industrial enterprises negatively affect the population of large industrial centers and the surrounding regions. In this regard, in the future, it is necessary to introduce innovative technologies, processes, apparatuses and aggregates that give minimal emissions, at which the self-cleaning ability of nature will sufficiently prevent the occurrence of irreversible environmental changes [1].

To develop one of the components of the complex of organizational and technical measures aimed at improving the process flow diagram for the production of thermal phosphoric acid in the presented work, it is proposed to modernize the design of the cooling-hydration tower [2].

For this, it is proposed to make the nozzle in the form of layers of annular pipes, regularly located in the section and along the height of the contact zone. Uneven and even layers of the regular nozzle are attached to collectors located outside the body of the apparatus in mutually perpendicular planes [3]. This allows to organize the alternation of the supply of cold heat carrier in uneven and even layers due to its supply through the collectors located in mutually perpendicular planes. At that, the introduction of a larger amount of cold heat carrier is achieved at a lower height of the packed layer.

The performed calculations showed the relevance of the proposed engineering solutions.

Materials and experimental methods (methodology). In the pursuance of the research of hydraulic resistance, the pressure is directly measured before and after the research subject using a cistern-type manometer. When studying the coefficients of mass transfer in the gas phase, a widely used technique is used, based on the study of the process of adiabatic evaporation of water into air [4]. Heat transfer coefficients are determined by the method presented in [5].

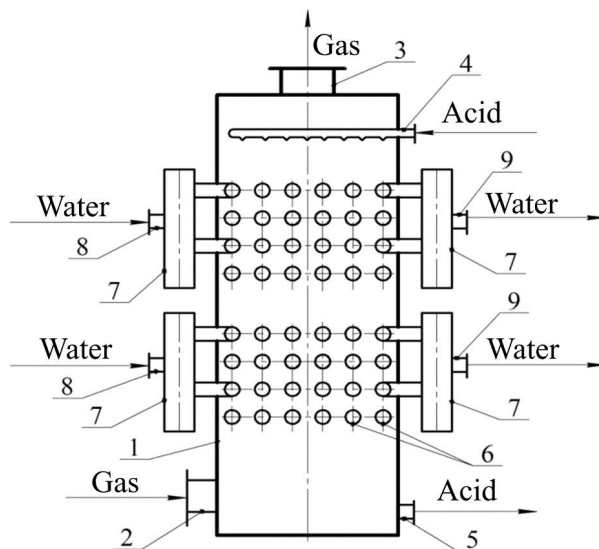
According to the technological regulations for the production of thermal phosphoric acid at Zhambul Branch of Kazphosphate LLP [6], after the phosphorus combustion tower, not captured phosphoric acid in the form of fog is carried away with the gas phase (temperature up to 150°C) through the gas duct to the cooling tower. In the cooling tower, with the help of circulating acid, there occur the capture of phosphoric anhydride and phosphoric acid fog, as well as further cooling of the exhaust gases to a temperature of 50-80°C.

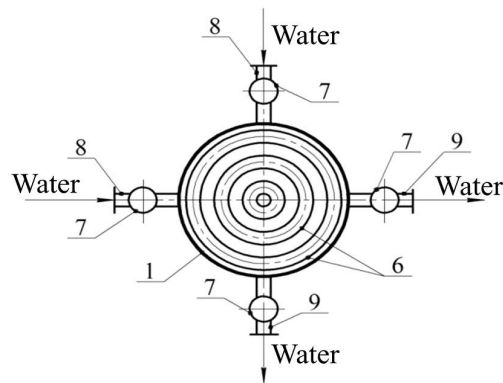
The cooling tower has two layers of nozzle and is irrigated with phosphoric acid with a concentration of 72-78% using one-piece flare burners (28 pieces) located in three rows. The diameter of the cooling-hydration tower is 5200 mm, the height is 14900 mm.

From the given data it can be seen that the existing cooling-hydration tower has significant overall dimensions, which indicates its crockness and the need to provide a large production area. The tower structure includes two layers of nozzle from Raschig rings. Apparatuses using Raschig rings have increased hydraulic resistance, and, consequently, energy consumption, low efficiency of the processes and the possibility of overgrowing of the nozzle with solid sediments entering with gas and liquid flows is not excluded.

Results and discussion. In addition, the layers of the stationary nozzle participate in the processes of heat and mass transfer inside the apparatus, but do not provide heat removal outside the apparatus.

To eliminate these shortcomings, we propose the design of the heat and mass transfer apparatus with the annular tubular nozzle of a regular structure (Figure 1) [3].





1 – body; 2 – gas inlet pipe; 3 – gas outlet pipe; 4 – burners for supplying irrigating acid; 5 – acid drain pipe; 6 – annular tubular nozzle; 7 – collectors; 8 – pipes for water supply to the collectors; 9 – hot water drain pipes.

Figure 1. The design of the cooling-hydration tower with the annular tubular nozzle of a regular structure.

The apparatus includes the body 1, the gas inlet pipe 2 and its outlet 3, the burners for supplying irrigating acid 4, the acid drain pipe 5, the annular tubular nozzle 6, the collectors 7, the pipes for cold water supply to the collectors 8 and the hot water drain pipes 9.

A feature of this nozzle design is that it is made in the form of layers of annular pipes regularly located in the section and along the height of the contact zone. Uneven and even layers of the regular nozzle are attached to collectors located outside the body of the apparatus in mutually perpendicular planes.

The proposed engineering solutions allow to organize the alternation of the supply of cold heat carrier in uneven and even layers due to its supply through the collectors located in mutually perpendicular planes. At that, the introduction of a larger amount of cold heat carrier is achieved at a lower height of the packed layer in comparison with one-way supply through one collector. In this case, the regulation of the amount of heat removal can be carried out both by the number of layers of annular pipes in the section, and by the number of sections. The amount of heat removed can be determined based on the heat balance.

The apparatus works as follows. The hot gas flow entering the cleaning is supplied through the pipe 2. The interaction of the gas and the irrigating acid supplied through the burners 4 occurs in a counter-current mode in the packed zone volume, which is a tubular nozzle, consisting of layers of the annular pipes 6, regularly located in the section and along the height of the apparatus.

The regularity of the arrangement of pipes with steps equal to 2 pipe diameters in the vertical and radial directions leads to the creation of a mode of simultaneous vortex formation (in-phase mode) of vortex interaction formed behind the pipes. In the in-phase mode, the total vortex power increases, which allows to do a lot of work on crushing the irrigating liquid and creating a highly developed interphase.

The movement of the heat carrier (water) through the tubular nozzle layers is carried out according to the scheme: the pipe 8 – the collector 7 – the annular pipes 6 – the collector 7 – the pipe 9. In the case of gas cooling, the cold heat carrier is supplied simultaneously to the uneven and even layers of the regular nozzle through the collectors 7 located outside the apparatus' body in mutually perpendicular planes, this leads to a significant decrease in the temperature of the gas-liquid layer and an increase in heat removal by the heat carrier (water) moving in the annular pipes.

The cleaned gas flow is removed from the apparatus through the pipe 3, and the acid flows down through the pipe 5.

The advantages of the proposed engineering solution:

- achievement of high heat transfer and heat removal coefficients (up to 30%) by regulating the temperature regime of the gas-liquid layer in the apparatus' contact zone with the layers of the tubular nozzle alternating in height with different temperatures;

- achievement of high rates of flow turbulization when using the regular nozzle in the form of the annular pipes;

- creating favorable conditions for reducing the amount of phosphoric acid fog formed;

- the possibility of obtaining hot water for the needs of production.

The main technical characteristics of the equipment, along with the operating parameters (gas velocity, irrigation density), are the values of the hydraulic resistance, which characterizes the energy consumption and the absorption degree.

The structure of the equation for calculating the hydraulic resistance during the heat carrier movement in the pipes depends on the heat carrier movement scheme from the entrance to the tubular bundle to its exit.

The pressure loss in local resistances associated with a change in the section and direction of the flow, the separation of one part of the flow from another or the merging of two flows into one common, etc., is calculated by the formula:

$$\Delta p_i = \zeta_i \left(\frac{\rho \cdot w_i^2}{2} \right), \quad (1)$$

where ζ_i – local resistance coefficient in the considered section of the heat exchanger [7]; w_i – liquid velocity in a narrow section of the considered section, m/s.

Friction pressure loss in the heat exchanger pipes:

$$\Delta p_{\text{TP}} = \lambda_{\text{TP}} \frac{l}{d_b} \frac{\rho w_{\text{TP}}^2}{2} \quad (2)$$

where λ_{TP} – friction coefficient; l – pipe length, m; d_b – inner diameter of the pipe, m; ρ – density of liquid, kg/m³; w_{TP} – liquid velocity in the pipes, calculated by the area of the free section of one step, m/s.

The friction coefficient depends both on the flow regime and on the roughness of the pipe or channel walls. In a laminar flow regime ($Re < 2300$), the equation:

$$\lambda_{\text{TP}} = 64/Re \quad (3)$$

In a turbulent flow regime, when the friction coefficient significantly depends on the roughness of the pipes, the value can be calculated by the formula:

$$\lambda_{\text{TP}} = 0,11 \left(\frac{10}{Re} + 1,16 \frac{\Delta}{d} \right)^{0,25}, \quad (4)$$

where Δ – the roughness of the pipes, mm.

With the external flow around the tubular bundle, the method for calculating the hydraulic resistance includes the following calculation equations.

The hydraulic resistance of the dry nozzle is calculated by the formula:

$$\Delta P_c = \xi \cdot \frac{H}{t_b} \cdot \frac{\rho_r \cdot W_r^2}{2 \cdot \varepsilon_0^2} \quad (5)$$

Here H – the packed zone height, m; ρ_r – the gas density, kg/m³.

The resistance coefficient, taking into account the pressure loss during the vortex interaction in the vertical and radial directions, is calculated by the formula:

$$\xi = A \cdot \theta_b \cdot \theta_p, \quad (6)$$

in which $A = 0.226$ was obtained as a result of processing experimental data.

The porosity of the tubular nozzle can be determined by the formula:

$$\varepsilon_0 = 1 - \frac{d}{t_p} \quad (7)$$

Coefficient characterizing the vortex interaction degree in the vertical direction for the tubular nozzle elements:

$$\theta_\varepsilon = 0,85 + 0,15 \sin \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{4t_\varepsilon \cdot Sl}{m_K} + 1 \right) \right], \quad (8)$$

where Sl – Strouhal number for the tubular elements $Sl = 0,2$; m_K – parameter that takes into account the vortex formation, the shape of streamlined elements and a decrease in the speed of vortices. For the tubular elements:

$$m_K = 0,44(1 - \exp(-t_\varepsilon)) \quad (9)$$

Coefficient characterizing the vortex interaction degree in the radial direction and taking into account the change in the vortex formation frequency θ_p can be determined by the formula:

$$\theta_p = \frac{t_p - \lambda}{t_p - d} \quad (10)$$

Pulse elements located in the same row perpendicular to the streamlined flow contribute to the vortex formation with the scales. There are two cases for discretely located bodies in one row perpendicular to the streamlined flow: at $t_p > 2d = d$; at $t_p < 2d = t_p - d$.

The hydraulic resistance of the irrigating nozzle:

$$\frac{\Delta P_L}{\Delta P_c} = 1 + B \cdot \left(\frac{L_b}{G_b}\right)^{0,8} \cdot \left(\frac{\rho_r}{\rho_{жк}}\right)^{0,4} \quad (11)$$

where $B = 8.5$ – trial coefficient.

The gas mass flow (kg/s):

$$G_b = W_r \cdot S_{an} \cdot \rho_r \quad (12)$$

The liquid mass flow (kg/s):

$$L_b = \frac{L}{3600} \cdot S_{an} \cdot \rho_{жк} \quad (13)$$

At real values of the concentration of the trapped substance, the absorption coefficient, referred to the cross-section of the apparatus, can be calculated by the equation:

$$K_{rs} = \frac{q_a}{\Delta y_{cp}}, \quad (14)$$

where q_a – absorption rate, kg/(m²s); Δy_{cp} – the driving force of the process, kg/m³.

At low equilibrium concentrations, they can be equated to zero, $y_{жк} = 0$ and $y_H = 0$, then the equation for determining the driving force of the process has the form [8]:

$$\Delta y_{cp} = \frac{(y_H - y_{жк})}{\ln \frac{y_H}{y_{жк}}}, \quad (15)$$

and the number of transfer units in the gas phase:

$$N_{or} = \ln \frac{y_H}{y_{жк}} \quad (16)$$

The absorption rate is calculated by the formula:

$$q_a = \frac{G_r}{\tau_a \cdot S_{an}} \quad (17)$$

Here G_r – the amount of absorbed gas, kg; τ_a – time, s; S_{an} – the apparatus' cross-sectional area, m².

With a known number of transfer units, the absorption degree can be calculated by the formula [9]:

$$\eta_a = 1 - e^{-N_{or}} \quad (18)$$

It is known from the technological regulations for the production of thermal phosphoric acid [6] that 3.66 t/h of phosphoric anhydride (P₂O₅) is supplied from the phosphorus combustion tower for absorption into the cooling-hydration tower. In terms of volumetric concentration – 0.119 kg/m³. The norm of P₂O₅ emissions into the atmosphere is 0.118 · 10⁻³ kg/m³. Taking these data into account, Table 1 shows the results of calculating the absorption indices of P₂O₅ according to equations (14)-(18).

Table 1 – The absorption indices of P₂O₅

№	Indices	Unit of measure	Calculation results
1.	The gas flow rate (Q _г)	m ³ /s	8.55
2.	The absorption rate (γ)	kg/(m ² ·s)	0.056
3.	The driving force of the process (ΔP)	kg/m ³	0.0172
4.	The absorption coefficient (β)	m/s	3.24
5.	The number of transfer units (N _г)	-	6.9
6.	The absorption degree (η)	%	99.9

As can be seen from the table, the absorption indices of phosphoric anhydride (P₂O₅) have high values. This is due to the possibility of achieving the mode of simultaneous vortex formation in the operation of the apparatus with the regular annular tubular nozzle, characterized by the highly developed interphase.

Conclusions. The analysis of the design and operation parameters of the cooling-hydration tower in the production of thermal phosphoric acid allowed to identify shortcomings and propose engineering solutions for its modernization. For this, it is proposed to make the nozzle in the form of the layers of the annular pipes, regularly located in the section and along the height of the contact zone. The uneven and even layers of the regular nozzle are attached to the collectors located outside the apparatus' body in mutually perpendicular planes. This allows to organize the alternation of the supply of the cold heat carrier in the uneven and even layers due to its supply through the collectors located in mutually perpendicular planes. At that, the introduction of a larger amount of cold heat carrier is achieved at a lower height of the packed layer.

The equations are proposed to calculate the hydraulic resistance during the heat carrier movement in the pipes and with the external flow around the tubular bundle, the absorption degree and speed. According to the proposed equations and the technological regulations' data, the absorption indices of phosphoric anhydride (P₂O₅), which showed high values, were calculated. This is due to the possibility of achieving the mode of simultaneous vortex formation in the operation of the apparatus with the regular annular tubular nozzle, characterized by the highly developed interphase.

Information about authors:

Issayeva Aikerim Nurlankyzy – Master, doctoral student of the Department of Ecology, M. Auezov South Kazakhstan University, e-mail: daulet_ospl@mail.ru, Orcid: 0000-0002-4833-1904;

Korganbayev Baurzhan Nogaybaevich – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Technological Machines and Equipment, M. Auezov South Kazakhstan University, e-mail: mr.bours@mail.ru, Orcid: 0000-0001-9428-2536;

Volnenko Alexandr Anatolevich – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Technological Machines and Equipment, M. Auezov South Kazakhstan University, e-mail: nii_mm@mail.ru, Orcid: 0000-0001-6800-9675;

Zhumadullayev Daulet Koshkarovich – PhD, senior teacher of the Department of Technological Machines and Equipment, M. Auezov South Kazakhstan University, e-mail: daulet_ospl@mail.ru, Orcid: 0000-0002-6552-2817.

REFERENCES

- [1] Stadnitsky G.V. Ecology. Textbook for universities. – St. Petersburg.: Khimizdat, 2007. – 294p.
- [2] Issayeva A.N., Korganbayev B.N., Volnenko A.A., Zhumadullayev D.K. Development of a system-element methodology of research and environmental modernization of technological equipment // Bulletin of Satbayev University. – No. 1, 2021. – P. 166-173.
- [3] Patent for utility model of the Republic of Kazakhstan No. 5919 according to application No. 2020/1083.2 dated 03.12.2020. IPC B01D 53/20 (2006/01); B01D 47/14 (2006/1). Apparatus with a nozzle for heat and mass transfer and dust collection / Volnenko A.A., Korganbayev B.N., Issayeva A.N., Dzhakipbekova N.O., Zhumadullayev D.K., Abzhapbarov A.A., Kamalbek D.K. Publ. 12.03.2021, bull. No. 10.
- [4] Yakushenko S.I., Nikishin P.A. Methods for studying the process of mass transfer and drop entrainment on large-scale stands // Abstracts of reports of Visiting meeting of scientific and technical commission for mass transfer column equipment of the USSR State Committee for Science and Technology. – Angarsk, 1985. – P. 28-30.
- [5] Kakorin O.Ya. Air conditioning installation. Basics of calculation and design. – M.: Mechanical Engineering, 1971. – 344 p.
- [6] Permanent technological regulations № 09 for the production of thermal phosphoric acid from phosphorus of Zhambul Branch of Kazphosphate LLP. Taraz, 2019. – 71 p.
- [7] Idelchik I.E. Handbook on hydraulic resistance / I.E. Idelchik – M.: Book on Demand, 2012. – 466 p.
- [8] Ramm V.M. Gas absorption. – M.: Chemistry, 1976. – 656 p.
- [9] Kafarov V.V. Basics of mass transfer (gas-liquid, vapor-liquid, liquid-liquid systems). 3rd ed. rev. and add. – M.: Higher school, 1979. – 439 p.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 450 (2022), 51-57

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.90>

УДК 665.63

Н.К. Надиров^{1*}, А.В. Ширинских¹, Е.В. Солодова^{1,2}, С.Б. Нуржанова^{1,2}

¹Акционерное общество «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»,
Алматы, Казахстан;

²КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан.
E-mail: Nnk32@mail.ru

**ТЕХНОЛОГИЧНОСТЬ, ЭКОЛОГИЧНОСТЬ И ЭКОНОМИЧНОСТЬ ПРОЦЕССОВ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ**

Аннотация. Ресурсные запасы легких нефтей, удобных для добычи и переработки, уже достигли пика и вступают в период спада, и в недалекой перспективе придется перерабатывать исключительно тяжелую нефть. Для решения вопроса глубокой переработки, рационального и экономного использования тяжелого нефтяного сырья необходимо изменить отношение к существующим технологиям нефтепереработки. Гораздо перспективнее приложить усилия к увеличению глубины переработки тяжелой нефти и нефтяных остатков путем интегрирования классических и нетрадиционных методов, на что и направлена идея предлагаемой статьи.

Показано, что при промышленной реализации технологических процессов в нефтеперерабатывающей промышленности можно управлять процессами формирования нефтяных надмолекулярных структур и сольватных оболочек с помощью волновых воздействий. На основе комплексного исследования физико-химических свойств тяжелого нефтяного сырья, характера изменения их фракционного состава в результате гидродинамического воздействия предложен механо-волновой метод подготовки нефти к переработке.

Разрабатываемая технология обеспечивает эффективное решение задач отрасли по углублению переработки тяжелой нефти: увеличение выхода светлых дистиллятов, снижение количество нефтяных кубовых остатков, и повышение экологической чистоты.

Ключевые слова: тяжелая нефть, нефтяные остатки, вязкость, смолы, асфальтены, механо-волновое воздействие, компаудирование, гидродинамическая обработка.

Н.К. Надиров^{1*}, А.В. Ширинских¹, Е.В. Солодова^{1,2}, С.Б. Нуржанова^{1,2}

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

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің, Алматы, Қазақстан.
E-mail: Nnk32@mail.ru

**АУЫР МҰНАЙДЫ ДАЙЫНДАУ ЖӘНЕ ҚАЙТА ӨНДЕУ ПРОЦЕСТЕРІНІҢ
ТЕХНОЛОГИЯЛЫҒЫ, ҚОРШАҒАН ОРТАҒА ЗИЯНСЫЗДЫҒЫ МЕН ҮНЕМДІЛІГІ**

Аннотация. Өндіруге және қайта өндіруге қолайлы болып келетін жеңіл мұнайлардың ресурсты қорлары өзінің шегіне жетіп, енді бәсеңдеу шағына кірді, бқлай жалғасатын болса, жақын арада тек ауыр мұнайды өндеуге тура келеді. Күрделі қайта өндеу, ауыр мұнай шикізатын тиімді және үнемді пайдалану мәселелерін шешу үшін қолданыстағы мұнай өндеу технологияларына өзгерістер керек. Классикалық және дәстүрлі емес түрлендіру арқылы ауыр мұнайдың және мұнай қалдықтарының қайта өндеу тереңдігін ұлғайтуға күш салудың анағұрлым үлкен келешегі бар, ұсынылып отырған мақаланың идеясы осыған бағытталған.

Мұнайды қайта өндеу өнеркәсібінде технологиялық процестерді өнеркәсіптік іске асыруда толқын

әсерлерінің көмегімен мұнайлы молекула үстіндегі құрылымдарды мен сольватты қабықшаны қалыптастыру процесін басқаруға болатындығы көрсетілген. Ауыр мұнай шикізатының физикалық-химиялық қасиеттерін, гидродинамикалық әсер ету нәтижесінде олардың жіктеулік құрамының өзгерту сипатын кешенді зерттеу негізінде мұнайды қайта өңдеуге дайындаудың механикалық-толқынды әдісі ұсынылған.

Жобаланып жатқан технология ауыр мұнайды тереңдетіп қайта өңдеу бойынша сала тапсырмаларын тиімді шешуді қамтамасыз етеді: таза дистилляттардың шығысын ұлғайту, мұнайлы текше қалдықтарды төмендету және экологиялық тазалықты арттыру.

Түйін сөздер: ауыр мұнай, мұнай қалдықтары, тұтқырлық, шайырлар, асфальтендер, механикалық-толқынды әсер ету, сығымдау, гидродинамикалық өңдеу.

N.K. Nadirov^{1*}, A.V. Shirinskikh¹, E.V. Solodova^{1,2}, S.B. Nurzhanova^{1,2}

¹“D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” Joint-stock Company, Almaty, Kazakhstan;

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

E-mail: Nnk32@mail.ru

FEASIBILITY, ENVIRONMENTAL FRIENDLINESS AND ECONOMICAL EFFICIENCY OF TREATMENT AND REFINING PROCESSES OF HEAVY OIL

Abstract. Suitable for production and refining the resource reserves of light oil have already reached a peak and falling into recession, and exceptionally heavy oil will have to be refined in the near future. To address the issue of advanced refining, efficient and economical use of heavy oil stock it is necessary to change the attitude toward the current oil refining technologies. Much better is to endeavour to increase the refining depth of heavy oil and oil residue by integration of conventional and non-traditional technique, which is the concept of the proposed article.

It was shown that under the industrial realization of technological processes in oil refining industry one can manage the processes of formation of oil supramolecular structures and solvation shells by means of wave actions. On the basis of comprehensive research of physical and chemical properties of oil stock, nature of its fractional composition change arising from the hydrodynamic effect the mechano- wave method of oil treatment to refining was proposed.

The emerging technology provides an efficient solution for industry target on the deepening of heavy oil refining: yield more light distillates, reduction of oil stillage residue and increase of environmental cleanliness.

Key words: heavy oil, oil residues, viscosity, resins, asphaltenes, mechano- wave action, blending, hydrodynamic machining.

Введение. В мире содержится значительное количество тяжелых и сверхтяжелых нефтей, природных битумов, асфальтитов и др., запасы которых составляют более 810 млрд т, что по объему сопоставимо, а, возможно, и превосходит традиционные запасы легких и средних нефтей.

Мировым лидером по запасам тяжелой нефти (ТН) является Канада, на втором месте – Венесуэла, на третьем – Россия, и именно эти страны одними из первых проявили интерес к переработке тяжелого нефтяного сырья [1–3].

Как известно, на территории Казахстана в большом количестве встречаются месторождения высоковязкой нефти и природных битумов (ВВН и ПБ), относящихся к категории трудноизвлекаемых. Наиболее крупными являются нефтегазовые месторождения Каражанбас, Северные Бозаши, Каламкас с общими остаточными извлекаемыми запасами порядка 160 млн т [4].

Возросший интерес к переработке тяжелых нефтей требует проведения различных исследований, в т.ч. использования альтернативных методов, базирующихся на низкотемпературном воздействии на сырье, для создания экономичных технологий нефтепереработки. В научных исследованиях все большее внимание уделяется вопросам модификации сырья путем механического воздействия (механо-химической активации) на нефтяные дисперсные системы с использованием аппаратов (реакторов) различной конструкции нетрадиционными принципами влияния на сырье. Привлекательность такого рода аппаратов заключается в том, что они способны обеспечить высокую концентрацию энергии в единице рабочего объема и значительную производительность при относительно малых габаритах [5-8].

Использование физических полей (электромагнитных, ультразвуковых и др.) как инструмента воздействия на жидкофазную среду является менее энергозатратным по сравнению с термокаталитическими методами активация сырья – более энергоемкими, требующими значительных капитальных затрат и дорогостоящих катализаторов.

Как известно, при волновом воздействии протекают реакции крекинга высокомолекулярных соединений нефти в более мягких условиях, чем в классических термических процессах крекинга или висбрекинга. т.к. волновое воздействие инициирует разрыв связей в уже возбужденных относительно небольшим подогревом молекулах, его энергия расходуется только на осуществление более мягкого процесса термомеханического крекинга, поэтому энергетические затраты невелики, а химические реагенты и катализаторы не используются [9-11].

Цель исследования: изучение термомеханического-гидродинамического воздействия на тяжелую нефть и нефтяные остатки для последующей разработки технологии переработки нефтяного сырья в моторные топлива и другие продукты.

Суть метода – применение механо-волновой активации тяжелого нефтяного сырья в гидродинамическом реакторе высокой интенсивности, с дальнейшей переработкой по существующим методам. Обработка нефтяного сырья в активаторе способствует разогреву жидкой фазы при вращении ротора, что приводит к изменению фракционного состава сырья за счет деструкции длинноцепочечных углеводородных структур [12,13]. Гидродинамическая обработка приводит к образованию нефтяной гомогенной смеси, которая в дальнейшем подается на переработку с получением нефтепродуктов.

Материалы и методы исследования. В работе применяли специально разработанную установку – гидродинамический роторный активатор, действие которого основано на гидродинамических эффектах при движении жидкой среды с большой скоростью с локальным изменением давления в процессе вращения, способствующем проявлению кавитационного эффекта, и с возможностью многократной повторной обработки сырья.

Алгоритм предлагаемого метода: интегрирование процесса подготовки нефтяного сырья (компаудирование, волновая обработка) с атмосферной или вакуумной перегонкой при заданной температуре разгонки. Тяжелые жидкие остаточные некондиционные продукты вновь отправляют в голову процесса. Перед механо-волновой активацией нефтяные смеси нагревали до текучего состояния при температуре 80 – 90°C. После гидродинамического воздействия получаемая смесь в дальнейшем может быть также отправлена на переработку в любой подходящий для этого технологический процесс. [14,15].

В лабораторных условиях была проведена атмосферная разгонка нефтяного сырья на установке согласно ГОСТ 2177-99, а также с некоторым изменением, в частности, со стабильным значением температур (°C): 190, 200, 220, 250, 260. Регулирование стабильных температур осуществлялось с помощью термостата (SSR 40 DA, работающего в диапазоне 0 – 380°C), термопары и ртутного термометра.

В качестве объектов исследования использовали тяжелую нефть месторождения Каражанбас, мазут, битум и смесь указанной нефти с битумом.

Результаты и обсуждение. В таблице 1 приведены сравнительные данные показателей разгонки исходной нефти месторождения Каражанбас на образцах, отобранных в разное время.

Отгонку жидких фракций при заданной температуре проводили в течение часа, или со скоростью истечения капель до 1/30 сек; с целью наиболее полного извлечения жидкой фракции при заданной температуре; скорость стекания капель составляла 1/50 с. После отгона фракции измеряли ее массу.

Таблица 1 – Сравнение показателей разгонки исходной нефти месторождения Каражанбас по ГОСТ (аналитическая лаборатория Oilsert) и данных хроматографического анализа (лаборатория «Метахроманалитик»).

По данным лаборатории «Oilsert»	По данным лаборатории «Метахроманалитик»		
Проба январь 2020г.	Проба июнь 2019г.	Проба август 2019г.	Проба 2018г.
Температура начала кипения, °C			
184	160,82	160,47	166,48
Фракционный состав, выход фракций до температуры °C, %			
до, °C: %	до °C: %	до °C: %	до °C: %
190 - 0,	~188,3 ~2,5	~191,1 ~2,5	~193,0~2,5
200 - 0,8	~204,8 ~3,5	~201,1 ~3,5	~ 201,0 ~3,0
220 -2,4	~219,1 ~7,0	~220,1 ~6,5	~219,8 ~5,5

240-4,2	~240,2 ~12,5	~239,7 ~11,5	~239,3 ~9,0
260 -7,6	~259,1 ~18,0	~259,9 ~17,5	~259,8 ~12,0
280-12,0	~280,5 ~26,0	~279,9 ~24,5	~279,8 ~16,5
300 -16,0	~301,0 ~35,0	~300,0~32,0	~299,8 ~25,0
320 -22,0	~320,4 ~44,0	~320,9 ~41,5	~320,0 ~31,5
340 -28,0	~340,6 ~52,5	~340,2 ~51,0	~340,5 ~38,5
360 -36,0	~360,2 ~60,5	~359,4 ~59,5	~359,8 ~46,5
Остаток после разгонки,%:			
64,0	39,5	40,5	53,5

Из данных таблицы 1 видны заметные различия показателей при обычной атмосферной разгонке и при хроматографировании, однако общая тенденция – возрастание выхода продуктов с повышением температуры одинакова для обоих типов обработки сырья. Выделение легких и средних фракций (до 260°C) осуществляется в относительно небольших количествах (7,5 – 18%), а максимальный отгон наблюдается лишь при 360°C.

С учетом этих, а также других расчетов при анализе результатов мы провели разгонку нефтяного сырья при стабильных значениях задаваемых температур.

На рисунке 1 приведены результаты атмосферной разгонки нефти, мазута и битума, при стабильных значениях задаваемых температур; фракции мазута и битума, выкипающие в интервал температур 190-200°, несколько ниже в сравнении с тяжелой нефтью, и при повышении температуры процент извлечения их также ниже показателей исходной нефти.

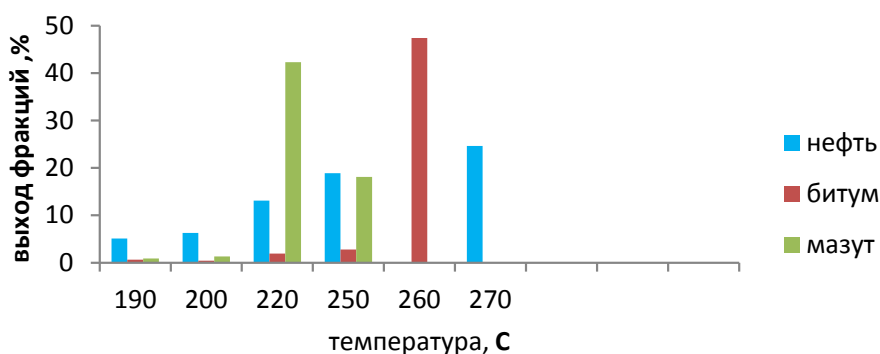


Рисунок 1– Результаты фракционной разгонки нефти, битума и мазута при заданной фиксированной температуре

В таблице 2 приведены результаты наших исследований разгонки исходной нефти и смесей ее с битумом, а также исходных битума и мазута. Во всех экспериментах при стабильной температуре основное количество извлекаемых жидких фракций происходило в основном до или при достижении 260°C, что соответствует керосиновой фракции, и значительно ниже температур при отгонке по ГОСТ (см. таблицы 1, 2)

Сравнительный анализ разгонки смесей тяжелой нефти с битумом при следующих соотношениях – 3:1; 3,06:1, 3,05:1 (таблицы 1,2) с различной продолжительностью обработки в активаторе свидетельствует, что выход жидких фракций при температуре до 260°C включительно, – выше в случае гидродинамической активации на 9% и 12% соответственно для указанных смесей. Результаты отгона смесей тяжелой нефти с битумом близки к исходной тяжелой нефти (при соотношении 2:1), некоторые различия значений в области более низких температур можно отнести к погрешности эксперимента.

В процессе отгонки при атмосферном давлении, улетучивались наиболее легкие составляющих жидких фракций, поэтому потери были относительно высокими с учетом продолжительности отгонки. Однако в данной серии экспериментов достигалась высокая степень извлечения жидкой фракции из нефтяного сырья.

Отгонка тяжелой нефти (месторождения Каражанбас) с использованием плоскодонной колбы позволила наиболее полно извлечь жидкие фракции (79,5% отгона). Проводя разгонку на оборудовании, согласно ГОСТ, но при стабильной температуре нагрева колбы мы получали жидкие фракции при более низких температурах, хотя при этом увеличивалась продолжительность отгонки.

Была проведена атмосферная отгонка тяжелых нефтяных остатков – битум, мазут, при комнатной температуре, представляющие собой не текучие массы (таблица 3). Фракции, выкипающие в интервале

температур 190 – 200°C, несколько уменьшаются в сравнении с тяжелой нефтью, при повышении температуры процент извлечения их ниже показателей исходной нефти или смесей, при значительном увеличении продолжительности отгона.

Особый интерес представляют результаты разгонки мазута (таблица 3), осуществленной до и после гидродинамической его обработки (в интервале 94-116°C в течение 15 мин). Полученные данные свидетельствуют, что наряду со снижением температуры начала кипения имеет место значительное (в разы) увеличение жидких фракций в интервале задаваемых температур 190 – 200°C, и сокращение продолжительности практически полного отгона летучих фракций при почти одинаковом проценте твердого остатка (~ 21%).

Полученные результаты свидетельствуют: после гидродинамической активации выход фракций $C_9 - C_{16}$ выше, чем до активации при существенном понижении температуры в случае гидрообработки образца. Исключение составляет фракция, отогнанная при 220°C, - температурные значения для не активированного образца мазута ниже, чем после активации. Это несоответствие объясняется тем обстоятельством, что отгонка активированного мазута проходила с большей скоростью в начальный период (190° и 200°C), – было отогнано 30,75%(5,26%+25,48 %) жидкой фракции, в то время как у не активированного образца при указанных значениях температур отогнано всего 2,22%(0,9%+1,32%), т.е. отгон фракций при температуре 220°C проходил в условиях, когда содержание жидкой фазы в активированном образце было значительно ниже. Это и обусловило более высокие значения температур на хроматограмме для не активированного образца, т.е. по консистенции он был более густой.

Наблюдаемое при отгонке исходного мазута высокое значение фракции $C_{17} - C_{36}$ (72,85%) можно объяснить значительным превышением температурного режима разгонки – более чем на 100°C по сравнению с разгонкой непосредственно индивидуальных жидких фракций.

Таблица 2 – Сравнительный анализ результатов атмосферной разгонки проб при стабильных значениях температур

t°C	Исходная нефть месторождения Каражанбас				Смесь (нефть.битум), г				Битум, г		Мазут, г	
	Форма колбы				предварительная обработка сырья				проба 1	проба 2		после активации
					активация		без активации					
	Плоско-донная	по ГОСТ			2:1	3:1	3,06:1	3,05:1				
Масса сырья, г												
	92,06	93,87	97,06	61,5	64,33	82,12	88,76	80,19	82,96	76,26	87,63	78,84
Температура начала кипения												
	88	95	110	118	109	110	112	115	155	170	160	137
Фракционный состав, г/%												
190	14,68/15,9	8,37/8,91	4,94/5,1	3,95/6,42	3,17/4,92	3,97/4,82	3,34/3,76	3,26/4,06	0,53/0,63	1,27/1,66		
200	9,85/10,69	3,59/3,82	6,1/6,28	1,38/2,24	1,63/2,5	1,92/2,34	1,74/1,96	1,47/1,83	0,35/0,42	0,86/1,13	0,79/0,9	4,12/5,26 (1ч)
220	10,0/10,86	6,11/6,58	12,73/13,12	2,74/4,46	3,0/4,66	3,51/4,27	3,54/3,99	2,67/3,32	1,61/1,94 t отгона 1 ч	28,91 /37,9 t отгона 7 ч	1,16/1,32	20,09/25,48 (3ч)
250	30,29/32,9	16,85/17,95	18,35/18,9								37,08/42,31	20,76/26,33 (3ч)
260				28,85/46,9	11,8/18,34	39,68/45,02	47,1/53,03	39,58/49,35			15,87/18,11	6,56/8,32 (1,5ч)
270	7,53/8,18		23,92/24,64								1,16/1,32 (1ч)	20,09/25,48 (3ч)
280	0,67/0,72	34,44/36,69			22,97/35,1							
Всего г/%	73,22/79,5	68,76/73,25	66,04/68,1	36,92/60,03	42,57/66,2	49,07/59,77	55,72/62,77	46,93/58,52	41,83/50,42	37,96/49,78	54,28/61,94	51,53/64,39 (8,5ч)
Остат. г/%	13,09/14,21	14,16/15,08	15,83/16,3	11,94/19,41	12,9/20,05	22,91/27,9	21,96/24,74	24,23/30,21	28,81/34,72	26,66/34,96	19,17/21,87	16,78/21,28
Потери, г/%	5,75/6,25	10,95/11,66	15,15/15,6	12,64/20,55	8,86/13,77	10,14/12,34	11,08/12,48	9,03/11,26	12,32/14,85	11/64/15,26	14,18/16,18	10,53/13,86

Таблица 3 – Анализ хроматограмм мазута и его фракций, отогнанных при стабильных температурах

Образец	Компонентный состав фракций	Интервал температур при хроматографировании °С	Доля фракций
Мазут, остаток после разгонки нефти Каражанбас до 360°C по ГОСТ	$C_{10} - C_{16}$	212,0 – 325,88	2,13
	$C_{17} - C_{36}$	335,48 – 396,1	87,54
	$C_{37} - C_{44}$	398,12 – 409,34	10,34
Мазут исходный	$C_{12} - C_{16}$	233,91 – 285,68	3,16
	$C_{17} - C_{36}$	297,73 – 393,33	72,85
	$C_{37} - C_{44}$	395,80 – 416,24	23,99

Фракции мазута , t ° const				
№№	Время разгона/ % выхода			
№1 – 190°C	1ч/0,9	C ₇ –C ₉	127,72 – 154,58	2,77
		C ₁₀ –C ₁₆	160,53 – 186,7	66,92
		C ₁₇ –C ₃₀	207,6 – 235,16	30,50
№2 – 200°C	1ч/1,32	C ₇ –C ₉	122,52 – 145,26	4,29
		C ₁₀ –C ₁₆	154,03 – 179,12	61,3
		C ₁₇ –C ₂₉	184,1 – 234,56	34,41
№3 – 220°C	8,5ч/42,31 (3 ч /14,93)	C ₆ –C ₉	100,32 – 127,41	9,4
		C ₁₀ –C ₁₅	133,84 – 158,75	57,75
		C ₁₇ –C ₂₉	162,86 – 206,24	26,04
№4 – 250°C	3,5ч/18,11	C ₆ –C ₉	103,41 – 156,09	3,34
		C ₁₀ –C ₁₆	170,73 – 217,4	4,55
		C ₁₇ –C ₃₂	220,87 – 287,01	92,11
Всего	14 ч/62,64			
Фракции активированного мазута , t ° const				
№№	Время разгона/ % выхода			
№1-190°C	1ч/5,26	C ₆ –C ₉	73,07 – 127,18	9,09
		C ₁₀ –C ₁₆	131,63 – 182,61	59,31
		C ₁₇ –C ₂₉	187,09 – 208,03	31,6
№2- 200°C	3ч/25,48	C ₆ –C ₉	73,48 – 132,7	9,94
		C ₁₀ –C ₁₆	135,43 – 167,33	50,43
		C ₁₇ –C ₂₉	171,91 – 213,8	39,63
№3-220°C	3ч/26,33	C ₅ –C ₉	70,92 – 129,11	7,31
		C ₁₀ –C ₁₆	143,58 – 179,56	34,68
		C ₁₇ –C ₃₁	189,03 – 250,34	58,01
№4-250°C	1,5ч/8,32	C ₅ –C ₉	77,57 – 142,84	6,37
		C ₁₀ –C ₁₆	152,99 – 191,42	27,31
		C ₁₇ –C ₃₃	197,83 – 268,27	66,32
Всего	8,5ч/65,39			

Атмосферная разгонка тяжелого нефтяного сырья со стабильным значением температур (Т°С): 190, 200, 220, 250, 260 может быть осуществлена при более низкой температуре (в интервале 90 – 250°С) до практически сухого остатка с получением жидких фракций, кипящих при заданных значениях температур; при этом продолжительность отгонки каждой фракции зависит от толщины нагреваемого слоя жидкости, естественно, чем меньше этот показатель, тем выше скорость отгона.

Легкие фракции атмосферной разгонки (до 190°С) тяжелой нефти и ее смеси с битумом при стабилизации температур – светлые; средние (до 250°С) – более темные, Цвет фракций, отгоняемых нефтяных остатков (битум, мазут) – от коричневатого, рубинового – до темно-коричневого, причем цветность фракций изменяется во времени, при стоянии они темнеют.

Остающийся после отгонки нефтяного сырья твердый остаток черного цвета представляет собой коксоподобный продукт, содержащий примеси, которые были в исходном сырье, в основном, это металлы; его можно подвергнуть обработке с целью извлечения ценных компонентов.

В промышленном производстве в случае неполной отгонки жидких фракций из обрабатываемого сырья (например, 45 – 50%), остающуюся текучую массу можно смешивать с исходным сырьем, обрабатывать в гидродинамическом активаторе и вновь отправлять на разгонку

Заключение (выводы). Таким образом, исследования показали, что фракционный состав нефтяного сырья существенно изменяется в процессе его гидродинамической активации по сравнению с исходным не активированным сырьем. Разгонка тяжелого нефтяного сырья в интервале заданных стабилизированных значений температур происходит с увеличением выхода легких и средних фракций, и особенно, после предварительной гидродинамической активации обрабатываемой жидкой фазы. Кроме того, процесс осуществляется при более низких значениях температур в сравнении с существующим методом разгонки.

Перечисленные факторы свидетельствуют о возможностях примененных нами методов для разработки технологий переработки тяжелого нефтяного сырья.

Полученные результаты в определенной степени являются предварительными, поскольку при проведении экспериментов возникали вопросы, ответить на которые можно только после дополнительных исследований.

Исследования проводились в рамках научно-технической программы: BR «Создание основ производства продуктов нефте- и газопереработки на базе отечественных каталитических технологий».

Information about authors:

Nadirov Nadir Karimovich – doctor of Chemical Sciences, «D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC; Nnk32@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6315-9954>;

Shirinskikh Aleksandr Vasilevich – candidate of Chemical sciences, Leading Researcher, «D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC; shirinskix40@bk.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2532-9502>;

Solodova Elena Vladimirovna – Biological candidate, Senior Researcher «D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC; neftgas@inbox.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0136-4220>;

Nurzhanova Saule Bakirovna – Chemical candidate, associate professor, Leading Researcher «D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC; nurzhanova.s@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7343-2793>.

REFERENCES

- [1] Kapustin V.M., Chernysheva E.A. (2009) Modern state and prospects of development of processes of processing of heavy oil fractions and residues. *Mir nefteproduktov* [Mir nefteproduktov] 9-10:20-24 (in Russ.).
- [2] Banerjee D.K. (2012) Oil Sands. Heavy Oil & Bitumen – From Recovery to Refinery. Penn Well. XVII. P.185.
- [3] Muslimov R.Kh., Romanov G.V., Kayukova G.P., Yusupova T.N., Petrov S.M. (2019) Prospects of heavy oils. *ECO 2012*. [ECO 2012] 1: 35-40 (in Russ.).
- [4] Kalybay A.A., Nadirov N.K., Badykov D.T., Abzhali A.K. (2019) High-viscosity oils, natural bitumen, oil residues and their processing by vacuum-wave hydroconversion. *Oil and Gas*. [Neftigas](in Russ.).
- [5] Kondrasheva N.K., Boytsova A.A. (2016) Refining heavy oil from the Yaregskoye field using external fields. *Neftegas.ru*. [Neftegas.ru] 4: 62-66 (in Russ.).
- [6] Ali M.F., Abbas S. (2006) A review of methods for the demetallization of residual fuel oils. *Fuel Processing Technology*, 87(7):573–84. Doi:10.1016/j.fuproc.2006.03.001. (in Eng.).
- [7] Ancheyta J. (2017). Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum. *Fuel Processing Technology*, 167:99–116. Doi:10.1016/j.fuproc.2017.06.015 (in Eng.).
- [8] Luis C. Castaneda, Jose A.D., Munoz, Jorge Ancheyta. (2014) Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils. *CatalysisToday*, 220:248-256(in Eng.).
- [9] Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K. (2016). Changes in the structural characteristics of resins and asphaltenes of heavy hydrocarbon raw materials in thermal processes. *Oil and Gas Technologies* [Tehnologijneftigaza] 4:24-32 (in Russ.).
- [10] Kalybay A.A. (2014) Energy-efficient ultra-deep hydroconversion of high-viscosity hydrocarbons into motor fuels. *Oil and Gas* [Nefti gas] 1:45-59 (in Russ.).
- [11] Bodykov D.U., Abdikarimov M.S., Seitzhanova M.A., Nazhipkyzy M., Mansurov Z.A., Kabdoldina A.O., Ualiyev Zh.R. (2017) Processing of oil sludge with the use of the electrohydraulic effect. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 5:90 (in Eng.).
- [12] Ongarbayev Y., Oteuli Sh., Tileuberdi Y., Maldybaev G., Nurzhanova S. (2019). Demetallization and desulfurization of heavy oil residues by adsorbents. *Petroleum Science and Technology*, 37:1045-1052. (DOI: 10.1080/10916466.2019.1570257) (in Eng.).
- [13] Nadirov N.K., Shirinskikh A.V., Nurzhanova S.B., Solodova E.V., Tanybaeva A.K., Zaitova S.T. (2019). Processing technology of heavy hydrocarbons raw by mechano-wave method. *The Eurasian Scientific Journal*, [online] 6 (11). Available at: <https://esj.today/PDF/51NZVN619.pdf> (in Russ.).
- [14] Kalybay A.A., Nadirov N.K., Shirinskikh A.V., Nurzhanova S.B., Solodova E.V., Saitova S. (2019) Modernization of heavy oil raw materials processing processes. *Bulletin of Eurasian Science* [VestnikEvraziyskoinauki] 2:6-11 (in Russ.).
- [15] Nadirov N.K., Shirinskikh A.V., Nurzhanova S.B., Solodova E.V., Abilmagzhanov A.Z. (2019) New developments in the preparation of heavy oil for processing. *Bulletin of Eurasian Science*, <https://esj.today/PDF/63NZVN319.pdf> (in Russ.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 450 (2022), 58-66

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.91>

UDC 544.25.02/.03

CSCSTI 31.25.15

U.B. Nazarbek, S.P. Nazarbekova, P.A. Abdurazova, M.B. Kambatyrov, Y.B. Raiymbekov*

M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: eplusr@bk.ru

**CHEMICAL EXPRESSION OF THE STRUCTURE OF HUMIC SUBSTANCES
IN TERMS OF COMPLEX COMPOUNDS**

Abstract. Currently, the requirements for the quality of new products are increasing. In this regard, there is a need to develop new scientific approaches, namely, process mechanisms for the development of technology and synthesis of chemical compounds necessary for various sectors of the national economy. In this regard, the task was to develop mechanisms for obtaining organomineral compounds from coal mining waste. Despite the obvious importance of the problem of obtaining organomineral humic compounds: firstly, local raw materials of industrial waste from the coal mining of the Lenger deposit of the Turkestan region are used as raw materials, secondly, the industries of the agricultural sector of the country are mainly based in the Southern region, but its solution is hindered by the absence of studies of the chemistry of formation, composition, structural features of the compounds obtained and sound technological developments. A literature review on the methods of obtaining, compositions and structures of synthesized organomineral compounds (chelate complexes) allows us to conclude that the mechanism of the process of obtaining humates from coal mining waste with treatment with an aqueous solution of sodium hydroxide remains a little-studied area in chemical technology. In addition, the synthesis of new organomineral compounds is impossible without studying the composition, properties and chemical structure of the complexes formed by them. The study of the mechanism of the complexation process (chelate complexes) of the composition of «humate - aqueous solutions of sodium hydroxide» leads to an understanding of the structure of the molecule and to the development of the theory of chemical structure. The development of the mechanism of the basics of complexation (complexones-chelates), in turn, are a prerequisite for the creation of the scientific foundations of the technology for the production of complex organomineral compounds used as feed additives from industrial waste of the Republic of Kazakhstan.

Key words: humic substances; humates; extraction; complex compounds; coal mining waste.

У.Б. Назарбек, С.П. Назарбекова, П.А. Абдуразова, М.Б. Қамбатыров, Е.Б. Райымбеков*

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

E-mail: eplusr@bk.ru

**КЕШЕНДІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ТЕОРИЯСЫ ТҮРҒЫСЫНАН ГУМИНДІ ЗАТТАРДЫҢ
ҚҰРЫЛЫМЫН ХИМИЯЛЫҚ ӨРНЕКТЕУ**

Аннотация. Қазіргі уақытта өндірілетін жаңа өнімдердің сапасына қойылатын талаптар артып келеді. Осыған байланысты жаңа ғылыми тәсілдерді, атап айтқанда, ұлттық экономиканың әртүрлі салаларына қажет химиялық қосылыстардың технологиясы мен оларды синтездеу үрдістерінің жаңа тетіктерін жасау қажет. Алдымызда көмір өндірісі қалдықтарынан органоминералды қосылыстар алу әдістерін әзірлеу міндеті тұр. Органоминералды гуминді қосылыстарды өндіру мәселесінің айқын маңыздылығына қарамастан: біріншіден, шикізат ретінде Түркістан облысының Ленгір кен орнындағы көмір өндірісі қалдықтары жергілікті шикізат ретінде пайдаланылады, екіншіден, еліміздің ауыл шаруашылығы саласының салалары негізінен оңтүстік өңірде орналасқан, алайда, гуминді қосылыстардың шекті түрде қолданылуы алынған қосылыстардың түзілу химизмі, құрамы, құрылымдық

ерекшеліктері және осыған негізделген технологиялық әзірлемелер бойынша зерттеулердің жоқтығы кедергі келтіреді. Синтезделген органоминаралды қосылыстарды (комплекс-хелаттар) алу әдістері, құрамы мен құрылымы туралы әдеби шолу натрий гидроксидінің Сулы ерітіндісімен өңделген көмір қалдықтарынан гуматтарды алу процесінің механизмі химиялық технологияда аз зерттелген аймақ болып қала береді деген қорытындыға келдік. Сонымен қатар, жаңа органоминаралды қосылыстардың синтезі олар құратын комплекстердің құрамын, қасиеттерін және химиялық құрылымын зерттеуді қажет етеді. «Натрий гидроксиді гуматының сулы ерітінділері» құрамының кешенді түзілу процесінің механизмін (комплекс - хелаттар) зерттеу олардың молекулалық құрылымын түсінуге және химиялық құрылым теориясын жасауға ықпал етеді. Кешенді құру негіздерінің (хелат кешендері) тетігін әзірлеу, өз кезегінде, Қазақстан Республикасының өнеркәсіптік қалдықтарынан тыңайтқыш қоспалары ретінде пайдаланылатын кешенді органоминаралды қосылыстар алу технологиясының ғылыми негіздерін құру үшін алғышарт болып табылады.

Түйін сөздер: гуминді заттар; гуматтар; экстракция; кешенді қосылыстар; көмір өндірісінің қалдықтары.

У.Б. Назарбек, С.П. Назарбекова, П.А. Абдуразова, М.Б. Камбатыров, Е.Б. Райымбеков*

¹Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан.

E-mail: eplusr@bk.ru

ХИМИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ СТРУКТУРЫ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Аннотация. В настоящее время возрастают требования, предъявляемые к качеству получаемых новых продуктов. В связи с этим возникает необходимость в разработке новых научных подходов, а именно механизмов процессов для разработки технологии и синтеза химических соединений, необходимых для различных отраслей народного хозяйства. В связи с чем перед нами стояла задача разработать механизмы получения органоминаральных соединений из отходов угледобычи. Несмотря на очевидную важность проблемы получения органоминаральных гуминовых соединений: во-первых, к качеству исходного сырья используется местное сырье промышленных отходов угледобычи Ленгерского месторождения Туркестанской области, во-вторых, в Южном регионе в основном базированы промышленности аграрного сектора страны, однако решение ее тормозится отсутствием исследований химизма образования, состава, особенностей строения получаемых соединений и обоснованных технологических разработок. Литературный обзор по способам получения, составам и структурам синтезированных органоминаральных соединений (комплексон-хелатов) позволяет сделать заключение, что механизм процесса получения гуматов из отходов угледобычи (Ленгерского месторождения Туркестанской области) с обработкой водным раствором гидроксида натрия остаются малоизученной областью в химической технологии. Кроме того, синтез новых органоминаральных соединений невозможно без изучения состава, свойств и химического строения образованных ими комплексон-хелатов. Изучение механизма процесса комплексобразования (комплексон-хелаты) состава «гуматводный растворов гидроксида натрия» ведет к пониманию структуры молекулы и к разработке теории химического строения. Разработка механизма основ комплексобразования (комплексон-хелаты), в свою очередь, являются предпосылкой для создания научных основ технологии получения комплексных органоминаральных соединений используемых в качестве удобрительных композиций из промышленных отходов Республики Казахстан.

Ключевые слова: гуминовые вещества; гуматы; экстракция; комплексные соединения; отходы угледобычи.

Introduction. Currently, the use of environmentally friendly and safe substances in agriculture is becoming relevant. One of the directions of the future is the use of humic substances. Humic substances are high-molecular compounds of natural origin, which are formed as a result of oxidation of coal or changes in dead biomass and are shapeless formations with a chaotic structure of dark brown color, which can dissolve or swell in water [1]. These compounds do not have a single chemical formula, but it is known that their main structures are aromatic rings and functional groups (hydroxyl, carboxyl, carbonyl, alkyl and methoxyl) [2]. In addition to aromatic rings, the substance may contain polypeptide and polysaccharide fragments. Even simple compounds, such as fulvic acids, have a complex chemical structure.

Since the structure of the humic acid molecule cannot be quantified by traditional methods, researchers have developed a classification method based on solubility in alkalis and acids. Thus, humic substances are classified into three categories: humins - substances insoluble neither in acids nor in alkalis; humic acids - substances insoluble in acids, but soluble in alkalis; fulvic acids - substances soluble in acids and alkalis [3]. Humic acids are fractions of humic substances that are soluble in an alkaline medium, semi-soluble in water and insoluble in an acidic medium. This classification parameter may vary depending on the content of humic acids, pH and ionic bonds. Due to their amphiphilic nature, humic acids form micelle-like structures called false micelles in a neutral and acidic environment. This property is used for use in water treatment plants and to increase the solubility of hydrophobic preparations in water [4-5]. Humic substances contain various functional groups, the amount of which depends on the origin, seasons, climate and environmental conditions during the production of humic acids [6]. The various functions of humic substances mainly relate to the functional groups of phenols and carboxylic acid. These properties provide humic acids with many positive properties, such as improved plant growth, complex formation with heavy and variable metals, which means that they can remove heavy metals from the body and form chelated compounds. In addition, their antiviral and anti-inflammatory activity has been proven [7]. It has been proved that the presence of phenols, carboxylic acids and quinones in the structure of humic acids is associated with their antioxidant, fungicidal and bactericidal activity [8]. The chemical composition of humic substances can vary depending on geographical origin, timing, climate and biological conditions, which makes it difficult to determine its exact definition [9].

In the literature, a number of authors have a common opinion about the chemical composition of humic acids obtained from various sources [10-11]. Thus, substances prepared on the basis of humic acids contain 50% carbon, 35% oxygen and 5% hydrogen, and the remaining percentage is nitrogen and sulfur [12]. The largest amount of carbon is contained in coal and brown coal, and its content can reach 60-65%. The ability of humic acids to bind cationic metals and complexes makes them useful in various fields. Thus, they ensure the transfer of micronutrients from soil to plants and from feed additives to the body of farm animals [13]. In addition, humic acids reduce the content of heavy metals in soil, water and living organisms [14].

The main source of humic acids is brown coal. Its reserves in Kazakhstan amount to 34 billion tons [15]. It was found that brown coal differs in chemical composition compared to other sources of humic acids. It contains various trace elements that can be used in the production of animal feed additives [16].

The main methods of isolation of humic substances include alkaline extraction with ammonia solutions or potassium / sodium hydroxides. Such methods convert humic substances into water-soluble salts, that is, potassium or sodium humates with high biological activity. This method is practically waste-free, therefore it is widely used in many countries [17]. Analyzing the literature data on the chemical composition of humates, it can be noted that the most effective method of their application is the isolation of humic acids and their bases from brown coal, including humates. Humates obtained from brown coal allow them to be used in small quantities, everywhere and regardless of the time of year, due to the high concentration of nutrients and biologically active substances in them [18]. Most humic substances are chemically added to inorganic components (clay and oxides). An important feature of humic substances is that they can combine with metal ions, oxides, clay minerals and interact with organic compounds such as alkenes, fatty acids, capillary active substances and pesticides [19].

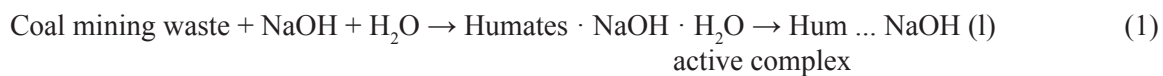
Methods and Materials. Extraction of humic substances was carried out according to the following method: weighed the bulk of coal mining waste from the Lengersky deposit of 1.0 g. The bulk is placed in a conical flask A with a capacity of 250 cm³, 100 cm³ of an alkaline solution of sodium pyrophosphate is poured and stirred for 1 hour using a mechanical shaker. The suspension is centrifuged for 15 minutes. The solution is decanted by collecting in a conical flask with a capacity of 1000 cm³. The insoluble residue is washed twice with 100 cm³ of sodium hydroxide solution. The suspension is centrifuged after each washing, collecting the washing solution into the flask B. The washed precipitate is transferred to flask A, 100 cm³ of sodium hydroxide solution is added and heated for 2 hours in a boiling water bath. After cooling to room temperature, the contents of the flask A are centrifuged for 15 minutes. The solution is decanted and collected into a flask B. The undissolved residue is washed twice with 100 cm³ of sodium hydroxide solution. The suspension is centrifuged after each washing, collecting the washing solution into the flask B.

Ultimately, sodium humate with the following chemical composition was used to chemically express the structural features of synthesized humic substances from coal mining waste from the point of view of the theory of complex compounds (Table 1).

Table 1 – Elemental composition of sodium humate synthesized from coal mining waste

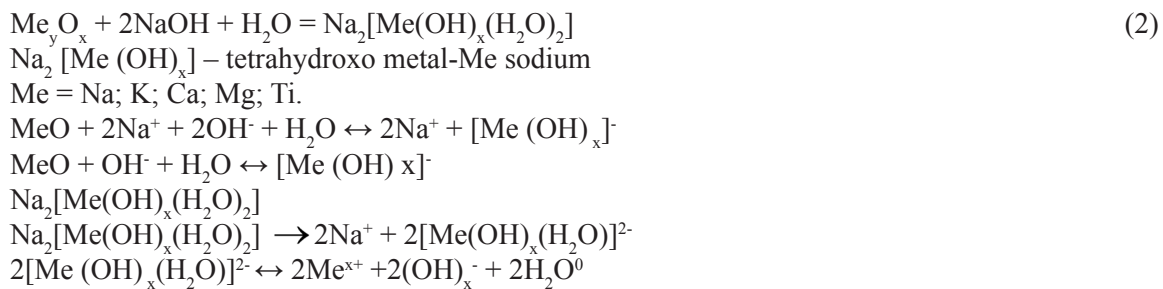
Element	Weight, %	In terms of oxides, %
C	42,72	-
O	38,17	-
Na	17,14	23,10
Al	0,34	0,64
Si	0,79	1,68
Ca	0,23	0,32
Fe	0,49	0,70
Ti	0,12	0,20

Results and Discussion. To describe the experimental data obtained and the established regularities, the mechanism of chemical reactions under selected optimal conditions is proposed. At the first stage, a mechanism is proposed for the process of interaction of coal mining waste according to their experimentally established composition, with an aqueous solution of sodium hydroxide in order to obtain Humates (Hum.), where the process can be described by the following general chemical equation:



Agreement with experimental data can be obtained if we assume that the process of formation of humates is carried out by reactions (1), under the condition of formation of an active complex Hum ... NaOH (I), the chemical structure and composition of which is the formation of intra-complex compounds (chelates). Experimental data can be explained that some nonmetals containing double-charged metal ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...) in coal mining waste: Si, S, N... and p-Al..., d-Ti, Fe.... - elements, as well as containing several organic functional groups form strong complexes that are of great practical importance, i.e. complexons are polydentant ligands.

The proposed mechanism at the first stage corresponds to the formation of an active complex (1), which are intra-complex organic compounds (chelates). According to the established composition of coal mining waste, their following possible chemical reactions with an aqueous solution of sodium hydroxide are proposed in order to obtain humates, which are characterized by the following equations:



where, the stability of complex compounds is determined by the instability constant, according to the theory of complex compounds [20], the smaller this constant, the more stable the complex compound. A detailed scheme of the formation of a complex compound is presented in the Figure 1.

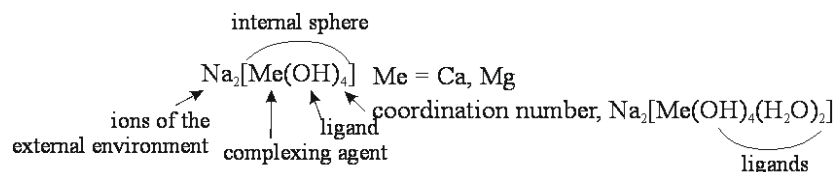


Figure 1. The structure of the complex compound

According to the theory of complex compounds, the coordination number (c.n.) of the complexing agent reflects the number of bonds that the complexing agent forms with ligands. The coordination number can vary from 2 to 12 [21]. The most common c.c. are 4 and 6. In most cases, the rule is fulfilled: the coordination number is twice its charge.

In this case: $Me^{2+}(Ca, Mg) = c.n. - 4, 6$; $Me^{3+}(Al, Fe) = c.n. - 6$; $Me^{4+}(Ti) = c.n. - 8$.

It is known [22] that metals in the composition of humic substances indicate the formation of simple or complex salts with the participation of various organic groups in their composition:

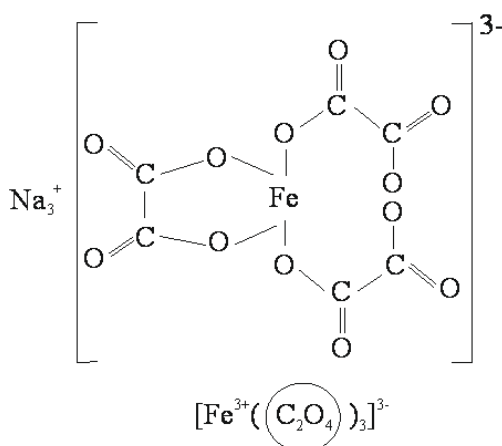
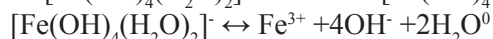
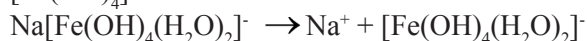
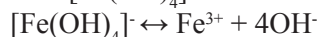
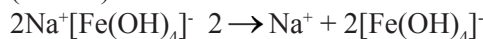
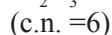
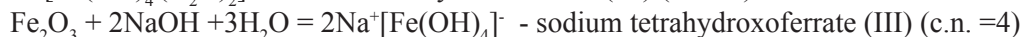
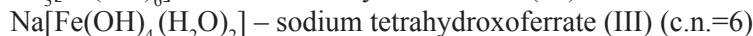
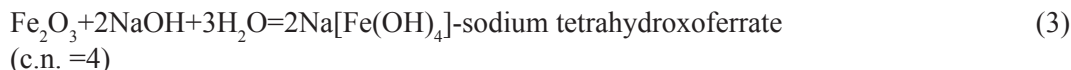


Figure 2. The structure of the sodium tetrahydroferrate

The ability of individual chemical elements in the composition of synthesized humic substances to form complex compounds is determined by the structure of the electron shell of their atoms, ionic radii and valence. For example, one of the compounds in the composition of humic substances is silicon dioxide. Below is the mechanism of formation of a complex compound - sodium disilicatodiaquanaty:

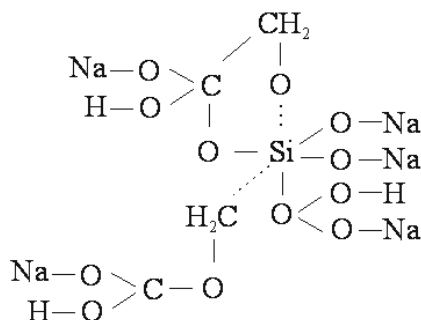
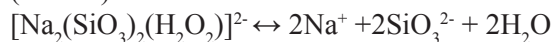
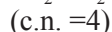
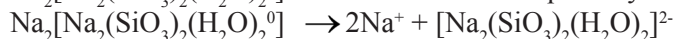
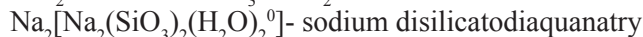
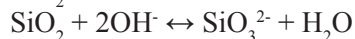
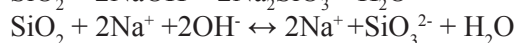


Figure 3. The structure of $Na_2[Na_2(SiO_3)_2(H_2O)_2^0]$

Polydentant ligands - they consist of several donor atoms and have several positions in the coordination sphere. Polydentant ligands often form chelates in which the ligand and the central atom form cycles (Figure 4).

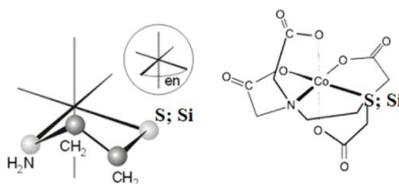


Figure 4. Structure of polydentant ligands

When considering the ability of complexation of humic substances, it is necessary to take into account the interaction of the organic part of humates with various metal cations can be carried out under conditions of hydrogen substitution of carboxyl groups, adsorption and sedimentation.

The substitution of hydrogen ions in the interaction with metals can occur with the cationic and anionic part of humic substances. If the metal enters the anionic part into the structure of humates, then it is connected by means of coordination chemical bonds and leads to the formation of chelate-containing compounds [23].

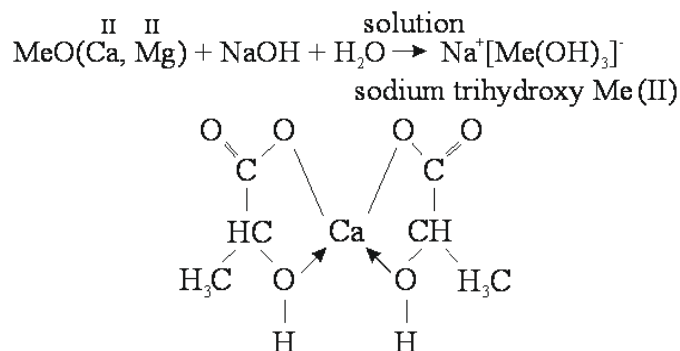
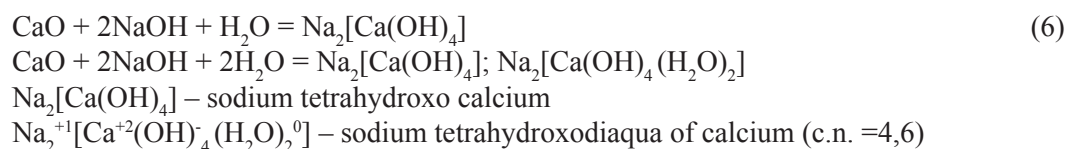
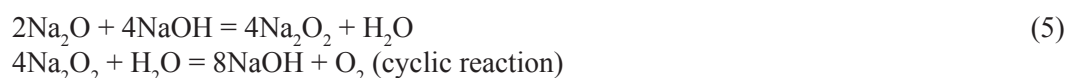


Figure 5. Calcium-lactate - chelates complex

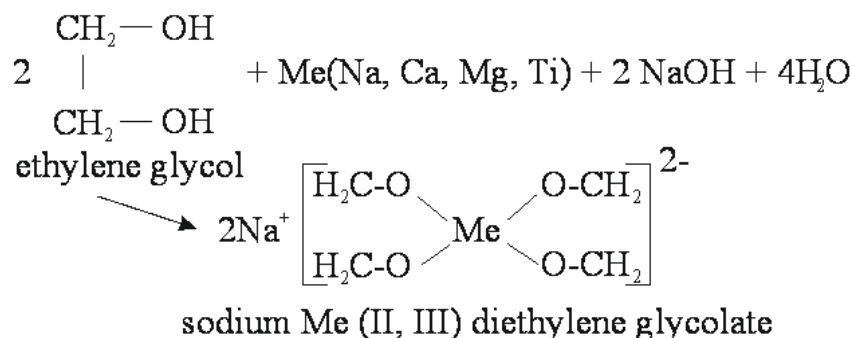
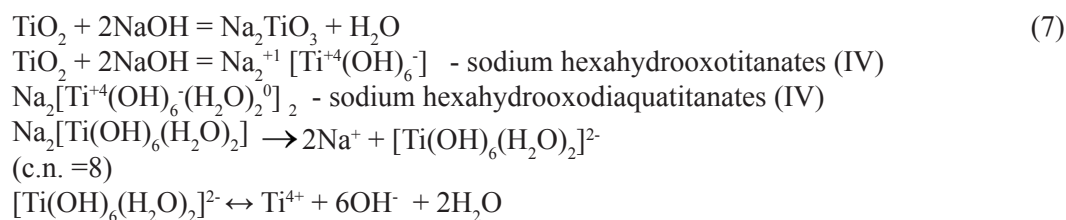


Figure 6. Intra-complex salt $\text{Me}(\text{Na}^I, \text{Ca}^{II}, \text{M}^{II}, \text{Ti}^{IV})$ with ethylene glycol

Conclusion. For the first time it was proposed that during the chemical interaction of coal mining waste (Lenger deposit, Turkestan region) and 1% aqueous solution of sodium hydroxide at the first stage of the formation of humates occurs by the mechanism of formation of an active complex, which in composition and chemical structure is an internal complex organic compounds - complex chelates. In accordance with the proposed mechanisms, the central atom - double-charged metal ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , et al.) enriched with additives contained in the formed sodium humate form a cyclic (chelated) complex compound that is part of one or more cycles of covalent bonds by donor-acceptor/exchange mechanisms Si, S, Al, Ti, Fe, organic functional groups and are an integral part of the central atomic cyclic structure. The internal complex organic compound contains polydentant ligands. In the cyclic (chelated) structure, metals and nonmetals form the main product, entering into a chemical bond with the complexing agent by means of stable complex compounds with polydentate ligands, several atoms with a coordination number of 3, 4, 6 and functional organic compounds.

Acknowledgment. *This research is funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP09057884).*

Information about the authors:

Ulzhalgas Nazarbek – PhD, Associate Professor, Director of the Department of Academic Science, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan; unazarbek@mail.ru; ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4557-529X>;

Abdurazova Perizat – PhD, Associate Professor, Leading Researcher in the Project AP09057884, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan; abdurazova-p@mail.ru; ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-5244-7678>;

Saule Nazarbekova – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department “Chemistry and Foundations of Chemical Technology”, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan; nazarbek.s.p@mail.ru; ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2126-944X>;

Maksat Kambatyrov – PhD-student, Junior Researcher in the Project AP09057884, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan; maksat-kambatyrov@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-5791-8627>;

Yerkebulan Raiymbekov – PhD-student, Junior Researcher in the Project AP09057884, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan; eplusr@bk.ru; ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-2119-2406>.

REFERENCES:

- [1] Steinberg C.E.W., Timofeyev M.A. & Menzel R. (2009). Dissolved Humic Substances: Interactions with Organisms. Cambridge, USA: Academic Press. Books. <https://doi.org/10.1016/B978-012370626-3.00116-2>.
- [2] Gautam R.K., Navaratna D., Muthukumaran S. & Singh A. (2021). Humic Substances: Its Toxicology, Chemistry and Biology Associated with Soil, Plants and Environment. London, UK: IntechOpen. Books. <https://doi.org/10.5772/intechopen.98518>.
- [3] Santos L.L., Lacerda J.J.J., Zinn Y.L. (2013). Partição de substâncias húmicas em solos brasileiros. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 37:955-968. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832013000400013> (in Port.).
- [4] Stevenson J.F. (1994). Humus chemistry: genesis, composition, reactions. New York, USA: John Wiley&Sons INC. Books. <https://doi.org/10.1021/ed072pA93.6>.
- [5] Drosos M., Piccolo A. (2018). The molecular dynamics of soil humus as a function of tillage. Land Degradation & Development, 29:1792-1805. <https://doi.org/10.1002/ldr.2989>.
- [6] Ghabbour E.A., Davies G. (2001). Humic substances: Structures, models and functions. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry. Books. <https://doi.org/10.1039/9781847551085>.
- [7] Baigorri R., Fuentes M., González-Gaitano G., García-Mina J.M., Almendros G., González-Vila F.J. (2009). Complementary multianalytical approach to study the distinctive structural features of the main humic fractions in solution: Gray humic acid, brown humic acid, and fulvic acid. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 57:3266-3272. <https://doi.org/10.1021/jf8035353> (in Eng.).
- [8] Tikhonov V.V., Yakushev A.V., Zavgorodnyaya Y.A. (2010). Effects of humic acids on the growth of bacteria. Eurasian Soil Sc., 43:305–313. <https://doi.org/10.1134/S1064229310030087>.
- [9] MacCarthy P. (2001). The principles of humic substances. Soil Science, 166:738-751. <https://doi.org/10.1097/00010694-200111000-00003> (in Eng.).
- [10] Filella M., Buffle J., Parthasarathy N. (2005). Humic and fulvic compounds. Encyclopedia of Analytical Science. Netherlands: Elsevier. Books. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00260-0>.
- [11] Schnitzer M. (2005). Organic Matter. Principles and Processes. Encyclopedia of Soils in the Environment. Netherlands: Elsevier. Books. <https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00208-3>.
- [12] Abakumov E.V., Rodina O.A., Eskov A.K. (2018). Humification and Humic Acid Composition of Suspended Soil in Oligotrophous Environments in South Vietnam. Applied and Environmental Soil Science, 2018, Article ID 1026237. <https://doi.org/10.1155/2018/1026237> (in Eng.).
- [13] Wang H-C., Chou C-Y., Chiou C-R., Tian G., Chiu C-Y. (2016). Humic Acid Composition and Characteristics of Soil Organic

Matter in Relation to the Elevation Gradient of Moso Bamboo Plantations. PLoS ONE, 11(9):e0162193. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0162193> (in Eng.).

[14] Sharaf A., Wu J., Fan W., Hu J., Opoku-Kwanowaa Y., Abd El-Rahim M., Moussa A. A. (2021). Changes in Soil Humic Acid Composition after Nine Years of Repeated Application of Organic Wastes in Black Soil: a Study Using Solid-State FT-IR and (13C-NMR) Analysis. Polish Journal of Environmental Studies, 30(6):5211-5223. <https://doi.org/10.15244/pjoes/131978> (in Eng.).

[15] Alekseeva O. (2012). History of Lenger mines. Tolebijskij jekspress, 25:25. (in Rus.).

[16] Galip N., Polat U., Biricik H. (2010). Effects of supplemental humic acid on ruminal fermentation and blood variables in rams. Italian Journal of Animal Science, 9:4. <https://doi.org/10.4081/ijas.2010.e74> (in Eng.).

[17] Zou J., Zhang H., Yue D., Huang J. Is the traditional alkali extraction method valid in isolating chemically distinct humic acid? Chemical Engineering Journal Advances, 6: 100077. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100077> (in Eng.).

[18] Janzen H. (2019). The Future of Humic Substances Research: Preface to a Debate. J. Environ. Qual., 48(2):205-206. <https://doi.org/10.2134/jeq2019.01.0001c> (in Eng.).

[19] de Melo B.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A. (2016). Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. Materials Science and Engineering: C, 62:967-974. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001> (in Eng.).

[20] Sharma R.K. (2007). Text Book of Coordination Chemistry. New Delhi, India: Discovery Publishing House. Books. (in Eng.).

[21] Jeżowska-Trzebiatowska B. (1964). Theory and Structure of Complex Compounds. Netherlands: Elsevier. Books. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-12088-0> (in Eng.).

[22] Zhou P., Yan H., Gu B. (2005). Competitive complexation of metal ions with humic substances. Chemosphere, 58(10):1327-1337. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.017> (in Eng.).

[23] Zhou S., Chen S., Yuan Y. (2015). Influence of Humic Acid Complexation with Metal Ions on Extracellular Electron Transfer Activity. Sci Rep. 5:17067. <https://doi.org/10.1038/srep17067> (in Eng.).

[24] Eshwar M. (2017). Complexation Behavior of Humic and Fulvic Acids with Metal Ions and their Assessment by Stability Constants. Indian Journal of Pure & Applied Biosciences, 5(4):9 (in Eng.).

[25] Kim J., Czerwinski K. (1996). Complexation of Metal Ions with Humic Acid: Metal Ion Charge Neutralization Model. Radiochimica Acta, 73(1):5-10. <https://doi.org/10.1524/ract.1996.73.1.5> (in Eng.).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 450 (2022), 67-72

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.92>

UDC 547.551.2:621.352

IRSTI 31.15.28

S.M. Naurzkulova¹, M.V. Arapova², B.K. Massalimova¹, M.S. Kalmakhanova¹¹M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan;²Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia.

E-mail: Simbat_3@mail.ru

INFLUENCE OF THE PREPARATION METHODS ON THE STRUCTURAL AND REDUCIBILITY PROPERTIES OF NEW Ni CONTAINING COMPOSITES BASED ON COMPLEX OXIDES FOR FUEL-CELL APPLICATION

Abstract. In this research, influence of the preparation methods on the structural, morphological features and reducibility properties of the catalyst's precursors have been investigated. Catalysts precursors with the general formula $[\text{LaMn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{3+\delta}/\text{Ln}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_2]$ (1:1 by mass), B = Ni, Ru, Ln = Pr, Sm, Ce were synthesized by the sequential polymeric (assigned as Sim1), ultrasonic dispersion (assigned as Sim2) and one pot synthesiz (assigned as Sim3) methods. The prepared catalysts precursors were characterized by N_2 adsorption/desorption isotherms (BET), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and temperature-programmed reduction (H_2 -TPR) techniques. The N_2 adsorption/desorption isotherms, XRD patterns and high resolution transmission electron microscopy (TEM) images of the calcined catalysts precursors confirmed that, ultrasonic dispersion and sequential polymeric methods - lead to the formation of a composite perovskite-fluorite system with the specific surface area up to $50 \text{ m}^2/\text{g}$. The sample obtained from one-pot Pechini method can be described as a mixture of fluorite, Zr oxides and NiO oxide crystallized phases. The H_2 -TPR analysis revealed that the Sim1 and Sim2 samples have a similar behavior under reduction, Sim1 being more reactive in general. The H_2 -TPR profile for Sim3 looks typical for a mixture of Mn_xO_y and NiO oxides (all reduction peaks are below 500°C).

Key words: perovskite, fluorite, nanocomposite, biofuel, ethanol steam reforming, hydrogen.

С.М. Наурзкулова^{1*}, М.В. Арапова², Б.К. Масалимова¹, С.М. Калмаханова¹¹М.Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз, Қазақстан;²Боресков атындағы Катализ институтының федералдық зерттеу орталығы, Новосибирск, Ресей.

E-mail: Simbat_3@mail.ru

ОТЫН ЭЛЕМЕНТТЕРІНДЕ ҚОЛДАНУҒА АРНАЛҒАН КҮРДЕЛІ ОКСИДТЕРГЕ НЕГІЗДЕЛГЕН ЖАҢА Ni ҚҰРАМДЫ КОМПОЗИТТЕРДІҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЖӘНЕ ТОТЫҚСЫЗДАНУ ҚАСИЕТТЕРІНЕ АЛУ ӘДІСТЕРІНІҢ ӘСЕРІ

Аннотация. Бұл зерттеуде катализатор прекурсорларын дайындау әдістерінің құрылымдық, морфологиялық ерекшеліктері мен тотықсыздану қасиеттеріне әсері зерттелді. Жалпы формуласы $[\text{LaMn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{3+\delta}/\text{Ln}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_2]$ (массасы бойынша 1:1), B=Ni, Ru, Ln=Pr, Sm, Ce катализатор прекурсорлары сатылы полимерлерлеу (Sim1 деп белгіленді), ультрадыбыстық диспергирлеу (Sim2 деп белгіленді) және «one pot» синтез (Sim3 деп белгіленді) әдістерімен синтезделді. Дайындалған катализаторлар прекурсорлары N_2 адсорбция/десорбция изотермалары (БЭТ), рентгендік фазалық (РФА), мөлдір электронды микроскопия (МЭМ) және температуралық-бағдарламаланатын тотықсыздандыру (H_2 -ТПВ) әдістерімен зерттелді. Қақталған катализатор прекурсорларының N_2 адсорбция/десорбция изотермалары, РФА дифрактограммалары және жоғары рұқсатты электронды микроскопиядан (ПЭМ) алынған суреттері ультрадыбыстық диспергирлеу және сатылы полимерлеу әдістері меншікті беті

50 м²/г дейін болатын перовскит-флюоритті композиттік жүйенің түзілуіне әкелетінін растады. «One-pot» әдісімен алынған үлгіні флюорит, Zr оксидтері және NiO оксидінің кристалданған фазаларының қоспасы ретінде сипаттауға болады. H₂-ТПВ талдауы көрсеткендей, Sim1 және Sim2 үлгілері сутегімен тотықсыздандыру кезінде ұқсас нәтиже көрсетті, ал жалпы алғанда Sim1 үлгісі реактивті. Sim3 үшін H₂-ТПВ профилі Mn_xO_y және NiO оксидтерінің қоспасына тән (барлық қалпына келтіру шындары 500°C-тан төмен).

Түйін сөздер: перовскит, флюорит, наноккомпозит, биоотын, этанолдың булы айналымы, сутегі.

С.М. Наурзулова^{1*}, ²М.В. Арапова, ¹Б.К. Масалимова, ¹С.М. Калмаханова

¹Таразский региональный университет им. М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан;

²Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. А.А. Борескова,

Новосибирск, Россия.

E-mail: Simbat_3@mail.ru

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ Ni-СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Аннотация. В данном исследовании было изучено влияние методов приготовления на структурные, морфологические особенности и свойства восстанавливаемости предшественников катализаторов. Предшественники катализатора с общей формулой [LaMn_{1-x}B_xO_{3+δ}/Ln_{1-y}Zr_yO₂] (1:1 по массе), B = Ni, Ru, Ln = Pr, Sm, Ce были синтезированы методами последовательного полимерного (отмечено как Sim1), ультразвукового диспергирования (отмечено как Sim2) и «one-pot» (отмечено как Sim3). Полученные предшественники катализатора были охарактеризованы методами изотерм адсорбции/десорбции N₂ (БЭТ), рентгеновской дифракцией (РФА), просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) и температурно-программируемого восстановления водородом (H₂-ТПВ). Изотермы адсорбции/десорбции N₂, дифрактограммы РФА и снимки полученные на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ) прокаленных предшественников катализаторов подтвердили, что ультразвуковое диспергирование и последовательные полимерные методы приводят к образованию перовскит - флюоритной композитной системы с удельной поверхностью до 50 м²/г. Образец, полученный методом «one-pot», можно описать как смесь кристаллизованных фаз флюорита, оксидов Zr и оксида NiO. Анализ H₂-ТПВ показал, что образцы Sim1 и Sim2 имеют сходное поведение при восстановлении, причем Sim1 в целом более реактивен. Профиль H₂-ТПВ для Sim3 выглядит типичным для смеси оксидов Mn_xO_y и NiO (все пики восстановления ниже 500°C).

Ключевые слова: перовскит, флюорит, наноккомпозит, биотопливо, паровой риформинг этанола, водород.

Introduction. Steam reforming is most widely used to generate hydrogen not only with nonrenewable fossil fuels (coal, natural gas, petroleum) but also with renewable raw materials such as ethanol, methanol and glycerol [1]. To date, ethanol derived from several biomass resources (corn, sugar, wheat, wood, agricultural waste) considered as an important raw material for the production of hydrogen and syngas, which are easily stored and low-toxic [2]. Hydrogen (H₂) has been identified as a suitable fuel for sustainable energy production. It can be used in fuel cells to generate electricity with high efficiency, in addition to producing water as the only product [3]. To obtain the highest possible hydrogen yield, numerous catalysts including noble metals and non-noble metals supported on variety of oxides (γ-Al₂O₃, SiO₂, CeO₂, ZrO₂, TiO₂ etc.) have been developed and used [4]. Noble-metal (Ru, Rh, Pd, Pt) catalysts were reported as excellent catalysts for ethanol steam reforming (ESR) [4, 5], however, their prices are very high in comparison with non-noble metals. The most cost-effective and used non-noble metals (Co, Cu, and Ni) have comparable to noble metals activity in the ESR process. Among the non-noble metals, Ni is the most often used in ESR due to its high activity, efficiency, and inexpensiveness [6]. The main disadvantage of Ni catalysts is their deactivation by carbon deposition and sintering of the active phase under process conditions. Many researchers have reported that increasing the stability and activity of these catalysts can be achieved by using Ni-containing complex oxide precursors (perovskites) [7-9]. On the other hand, fluorite-like oxide supports (doped ceria-zirconia, etc.) with a high oxygen mobility are well-known effective catalyst's supports, especially being modified with rare earth elements (La, Sm, Pr) [2,10-

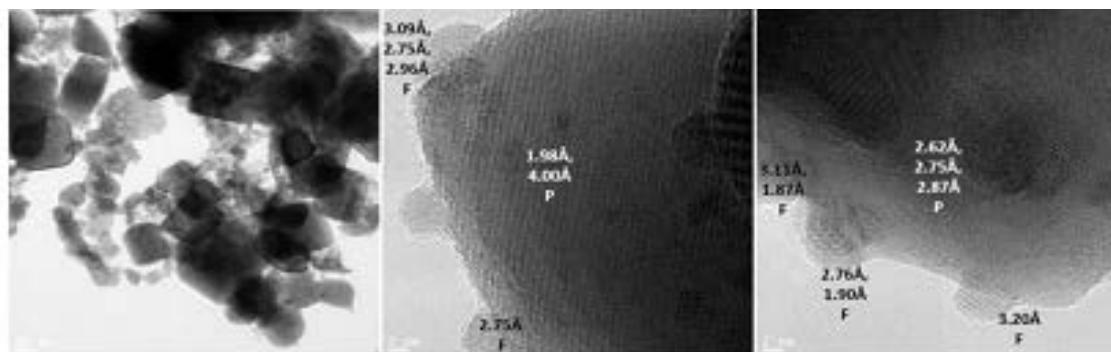
12]. Moreover, in connection with the development of an extremely promising green technology of fuel cells with internal and external reformers of fuels, including bio-renewable ones, researchers are interested in composite materials based on rare earth oxides as catalyst's precursors, which performance strongly depends upon their microstructure [12]. To date, synthesis of such systems is an urgent unsolved problem and requires a complex approach to be solved. In this work, influence of the preparation methods on the structural features and reducibility properties of three catalyst's precursors - complex oxides with the general formula $[\text{LaMn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{3+8}/\text{Ln}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_2]$ have been investigated for the reaction of steam reforming of ethanol.

Materials. Synthesis of complex oxides $\text{Pr}_{0.15}\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ (assigned as PSCZ) and $\text{LaMn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ (assigned as LMNR) were carried out by the modified Pechini method, that was described in detail [11] work. To obtain an oxide whose composition corresponds to the desired composite's formula $[\text{Pr}_{0.15}\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2 + \text{LaMn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3]$ (1:1 mass), three synthesis methods were used: sequential polymeric (assigned as Sim1), ultrasonic dispersion (assigned as Sim2) and one-pot synthesis (assigned as Sim3). Details about preparation methods was described in our previous work [13].

Methods. The specific surface area of the synthesized samples was measured by the express version of the BET method for thermal desorption of argon on a SORBI-M device. The phase composition of the samples was determined by x-ray phase analysis (XRD) using a Bruker Advance D8 diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation. Identification of the phases obtained and quantitative calculations were obtained using the ICDD X-ray file database. The structure of the powders was studied using high resolution transmission electron microscopy using a JEM-2010 electron microscope (Jeol, Japan) with an accelerating voltage of 200 kV and a resolution of 1.4 Å. Properties of the materials under reducing conditions (H_2 -TPR) were studied on a flow kinetic setup with a quartz U-shaped reactor equipped with a Tsvet-500 chromatograph and a thermal conductivity detector.

Results. Structural and morphological features. In our previous [13] work, we reported results of XRD and BET methods of the complex oxides $\text{Pr}_{0.15}\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ and $\text{LaMn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ and their composites. The data are summarized below. Specific surface area of $\text{LaMn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ has a typical for perovskites quite low value of 8 m^2/g , and grows to 40-60 m^2/g for the mixed oxides with addition of high dispersed $\text{Pr}_{0.15}\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ component, which is satisfied values for the application as catalysts precursor.

According to XRD methods results, the complex oxide $\text{Pr}_{0.15}\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ crystallizes in the structural type of cubic fluorite ($\text{F}_{\text{m}3\text{m}}$) with insignificant impurities of tetragonal and monoclinic ZrO_2 oxides. The pattern of the $\text{LaMn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ oxide corresponds to a perovskite with orthorhombic symmetry $\text{LaMnO}_{3.11}$. The XRD of the $[\text{Pr}_{0.15}\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2 + \text{LaMn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3]$ samples indicate formation of perovskite-fluorite composite system in the cases of ultrasonic dispersion and impregnation of $\text{Pr}_{0.15}\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ with La-, Mn-, Ni- and Ru-containing polymeric jell synthesis methods. For the sample obtained from ultrasonic dispersion, more intense and slightly shifted to the smaller angles peaks of perovskite phase can suggest a less defective perovskite structure in this composite. The TEM images (Fig. 1, a), b)) for these samples confirm the formation of well-crystallized phases of perovskite and fluorite and show a developed interphase between them. In the images of Sim1 (Fig. 1, a) sample, where the perovskite structure was formed in the presence of a fluorite phase, nanoscale particles of nickel oxide are observed, which were not found in Sim2 (Fig. 1, b) sample. The sample obtained from one-pot Pechini method (Fig. 1, c)) can be described as a mixture of crystallized phases - fluorite phase nanoparticles, Zr oxides, NiO oxide, layered particles with perovskite structure - as well as amorphous phases.



a)

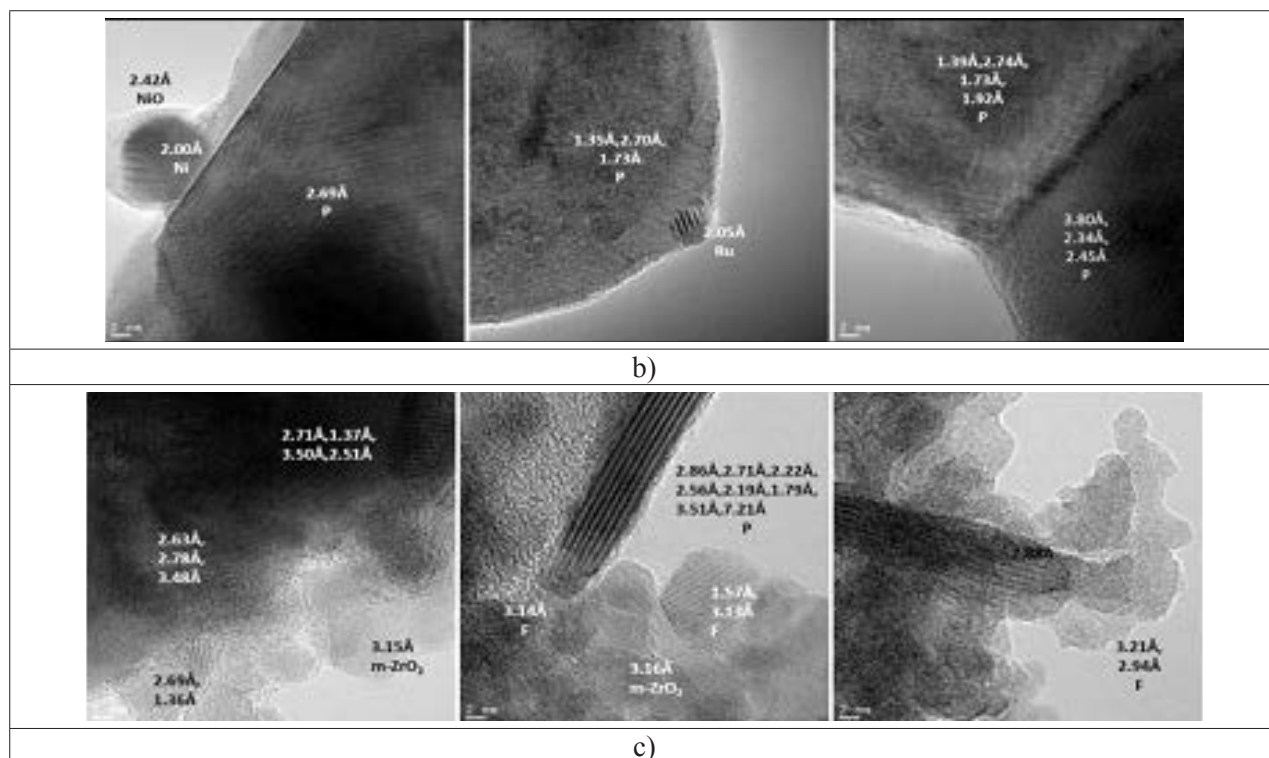


Figure 1. HR TEM images of a) Sim1, b) Sim2, c) Sim3, (P- perovskite, F - fluorite).

Reducibility. LMNR perovskite reduction curve has three main regions. At the temperatures below 300°C, there are three overlapping peaks correspond to the reduction of Ru^{3+} to Ru^0 , Ni^{3+} to Ni^{2+} and Mn^{4+} to Mn^{3+} . The broad peak with a maximum at 562°C corresponds to the reduction of Ni^{2+} to metallic nickel. The high-temperature peak at 860°C can be attributed to the Mn^{3+} to Mn^{2+} reduction. According to the literature, a complete reduction of Mn^{2+} cation into metallic manganese would not happen in the reduction process under 900°C for manganese oxides [14]. PSCZ pattern shows the reduction profile typical for this type of oxides: there are broad shoulder at 450° associated with the removal of surface forms of oxygen, and a broad peak at 580° followed by a plateau up to the highest temperatures indicates the reduction of bulk oxygen.

Discussion. Sim1 and Sim2 samples have consimilar behavior under reduction conditions. The ruthenium reduction begins at a temperature of 202°C. This peak overlaps with peaks of Ni^{3+} to Ni^{2+} and Mn^{4+} to Mn^{3+} reduction with the maxima at 235°C for Sim1 and 262°C for Sim2, respectively [15]. The high temperature peaks for Sim1 and Sim2 samples, as for LMNR, located in the high-temperature area at 775 and 795°C, respectively, correspond to the typical reduction of Mn^{3+} to Mn^{2+} in perovskite structure [16]. The reduction of Ni^{2+} to metallic nickel occurs in the temperature range 400-500°C as evidenced by the wide peak in this area.

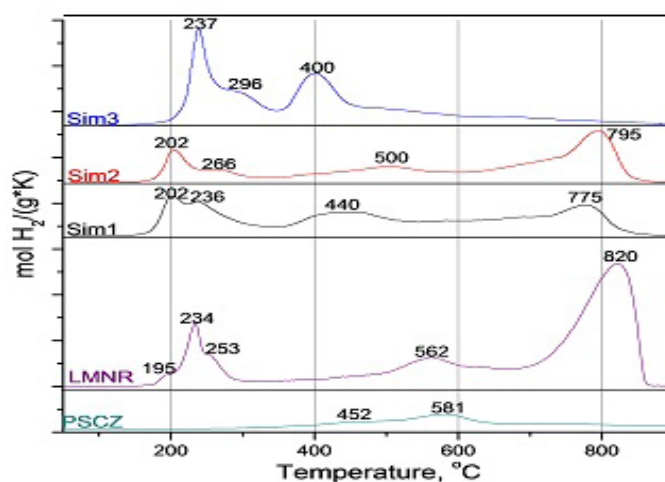


Figure 2. The H_2 -TPR profiles of the LMNR and PSCZ, Sim1, Sim2 and Sim3.

The H₂-TPR profile for Sim3 looks typical for a mixture of Mn_xO_y and NiO oxides (all reduction peaks are below 500°C). There are two overlapped peaks with maxima at 234 and 290°C that can be attributed to the two-step reduction of MnO₂: the first step corresponds to the reduction of MnO₂ to Mn₃O₄ and the second step indicates the further reduction of Mn₃O₄ to MnO. This result is in good agreement with the H₂-TPR results of MnO₂ reported in the literature [17]. At temperature higher than 400 degrees, the behavior is similar to fluorite, where at these temperatures the reduction plateau corresponds to the reduction of bulk oxygen of the oxide.

Conclusions. In this study, influence of the synthesis methods on the structural, morphological features and reducibility properties of the catalyst's precursors have been investigated. Catalysts precursors with the general formula [LaMn_{1-x}B_xO_{3+δ}/Ln_{1-y}Zr_yO₂] (1:1 by mass), B = Ni, Ru, Ln = Pr, Sm, Ce were synthesized by three different methods. It was shown that using two synthesis methods leads to the formation of a nanocomposite perovskite-fluorite system with cations uniformly distributed within the phases and with a developed interphase between phases: ultrasonic dispersion of two as-prepared complex oxides and sequential polymeric method (formation of Ni- and Ru-containing perovskites-structured oxide from a polymer matrix in the presence of already formed fluorite oxide). The study of the samples under reducing conditions showed that the formation of active particles of metallic nickel and ruthenium occurs at temperatures below 450°C. The nature of the reduction curves, as well as the XRD and TEM data of the samples after the reduction treatment show the formation of finely dispersed Ni and Ru metallic particles firmly bound to the oxide support, which retains the perovskite structure.

Information about the authors:

Naurkulova Symbat Muratbekovna – 3-year PhD student of specialty chemistry, M.Kh. Dulati Taraz State University, Tole bi str. 60, Taraz, Kazakhstan, simbat_3@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2144-233X>;

Arapova Marina Vasilievna – candidate of chemical sciences, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia, arapova@catalysis.ru; <https://orcid.org/0000-0003-3103-904X>;

Massalimova Bakytgul Kabykenovna – candidate of chemical sciences, associate professor, manager of the department of “Chemistry and chemical technology”, M.Kh. Dulati Taraz State University, Tole bi str. 60, Taraz, Kazakhstan, massalimova15@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0135-9712>;

Kalmakhanova Marzhan Seitovna – PhD, M.Kh. Dulaty Taraz Regional University. marjanseitovna@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8635-463X>.

REFERENCES

- [1] C. Pirez, W. Fang, M. Capron, S. Paul, H. Jobic, F. Dumeignil, L. Jalowiecki-Duhamel. (2016) Steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming for hydrogen production from ethanol over cerium nickel based oxyhydride catalyst. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 518. P. 78-8690(in Eng).
- [2] X. Hu, D. Dong, X. Shao, L. Zhang, G. Lu. (2017) Steam reforming of acetic acid over cobalt catalysts: Effects of Zr, Mg and K addition. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.42.P. 4793-4803. (in Eng).
- [3] V. Sadykov, S. Pavlova, E. Smal, M. Arapova, M. Simonov, N. Mezentseva, V. Rogov, T. Glazneva, A. Lukashevich, A.C. Roger. (2017) Structured catalysts for biofuels transformation into syngas with active components based on perovskite and spinel oxides supported on Mg-doped alumina. *Catalysis Today*, Vol.293–294.P.176-185 (in Eng).
- [4] S. Ogo, Y. Sekine. (2020) Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. *Fuel Processing Technology* –Vol.199 (in Eng).
- [5] F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez. (2002)Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. *Catalysis Communications*. Vol. 3(6).P. 263-267(in Eng).
- [6] T. Phung, T. Pham, A. Nguyen, K. Vu, H. Giang, T. Nguyen, T. Huynh, H. Pham. (2020). Effect of Supports and Promoters on the Performance of Ni-Based Catalysts in ESR. *Chemical Engineering Technology*, Vol. 4.P.11-18.
- [7] Chen S.Q., Liu Y. (2009). LaFe_yNi_{1-y}O₃ supported nickel catalysts used for steam reforming of ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*. V.34. – P.4735. (in Eng).
- [8] Chen S.Q., Wang H., Liu Y. (2009). Perovskite La–St–Fe–O (St = Ca, Sr) supported nickel catalysts for steam reforming of ethanol: The effect of the A site substitution. *International Journal of Hydrogen Energy*.V. 34. – P. 7995. (in Eng).
- [9] Zhao L., Wei Y., Huang Y., Liu Y. (2016). La_{1-x}K_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃ catalyst for ethanol steam reforming – The effect of K-doping. *Catalysis Today*. V. 259. – P. 430–437. (in Eng).
- [10] J. Shao, G. Zeng, Y. Li. (2017) Effect of Zn substitution to a LaNiO_{3-δ} perovskite structured catalyst in ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.42.P.17362–17375(in Eng).
- [11] Sadykov V.A., Pavlova S.N., Alikina G.M., Sazonova N.N., Mezentseva N.V., Arapova M.V., Rogov V.A., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Gulyaev R.V., Zadesenets A.V., Roger A.-C., Chan-Thaw C.E., Smorygo O. (2013) Perovskite-Based Catalysts for Transformation of Natural Gas and Oxygenates into Syngas. Chapter in book *Perovskite: Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance*, ed. J. Zhang and H. Li. Nova Science Publishers, Inc, New York, P.1. (in Eng).
- [12] V. Sadykov, G. Alikina, A. Lukashevich, V. Muzykantov, V. Usoltsev, A. Boronin, S. Koscheev, T. Krieger, A. Ishchenko, A. Smirnova, O. Bobrenok, N. Uvarov, (2011) Design and characterization of LSM/ScCeSZ nanocomposite as mixed ionic–electronic conducting material for functionally graded cathodes of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* Vol.192.P. 540–546.

[13] Naurzkulova S.M., Massalimova B.K., Arapova M.V., Shorayeva K.A., Dzhenbaeva G.M., Sadykov V.A. (2020). Synthesis and study of structural properties of composites based on Ni-Ru for steam conversion of ethanol. News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan- SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, Vol.2, (440). P. 138 – 144(in Eng).

[14] K. Ramesh, L. Chen, F. Chen, Y. Liu, Z. Wang, Y.-F. Han, (2008). Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported MnO, Mn₂O₃ and MnO₂ catalysts. Catalysis Today V. 131. P. 477–482. (in Eng).

[15] C. Zhang, K. Zeng, C. Wang, X. Liu, G. Wu, Z. Wang, D. Wang, (2020) LaMnO₃ perovskites via a facile nickel substitution strategy for boosting propane combustion performance. Ceramics International 46 6652–6662(in Eng).

[16] X. Xin, L. Liu, Y. Liu, Q. Zhu, (2018) Novel perovskite-spinel composite conductive ceramics for SOFC cathode contact layer. International Journal of Hydrogen Energy. V. 43. – P. 23036-23040. (in Eng).

[17] H. Chen, J. Li, W. Cui, Z. Fei, Q. Tian, Q. Liu, X. Chen, M. Cui, Z. Zhang, J. Tang, X. Qiao, (2020) Precise fabrication of surface-reconstructed LaMnO₃ perovskite with enhanced catalytic performance in CH₄ oxidation. Applied Surface Science 505 144112 (in Eng).

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 450 (2022), 73-78

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.93>

IRSTI 31.17.15

A. Niyazbekova, T. Shakirov*, M. Almagambetova, G. Gubaidullina, D. Salimova

Zhangir Khan West Kazakhstan Agrarian Technical University, Uralsk, Kazakhstan.

E-mail: shakirov_1985@mail.ru

**CORROSION AND PROTECTION OF ST-3 STEEL BY INORGANIC INHIBITORS
IN A MODEL RESERVOIR WATER SOLUTION**

Abstract. The problem of corrosion of metal pipes is particularly acute in the field of drilling and operation of oil wells. Technical progress is slowed down due to a number of unresolved problems with corrosion. As a result of corrosion, tens of millions of tons of metals are lost every year, and a huge amount of equipment, instruments and tools become unusable.

Natural produced water contains many different salts and their compounds. These salts can settle on the walls of pipes. Salt formation is a deposition that clogs the perforation channels, casing and production string tubing, valves, thus clogging the well and preventing the flow of liquid. The protective properties of phosphate inhibitors in relation to steel in a solution of produced water containing hydrogen sulfide were studied by gravimetric corrosion tests. It is shown that corrosion inhibition is caused by the combined action of the inhibitor and the surface membrane of the resulting corrosion products. The effect of a number of inhibitors on the corrosion resistance of carbon steel in a model solution of produced water saturated with H₂S was studied. The studied inhibitors slow down the diffusion of hydrogen into steel and help preserve its properties.

Key words: corrosion, inhibitor, orthophosphates, degree of protection, depth index, oil.

А.Б. Ниязбекова, Т.А. Шакиров*, М.Ж. Алмагамбетова, Г.М. Губайдуллина, Д.К. Салимова

Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті, Орал, Қазақстан.

E-mail: shakirov_1985@mail.ru

**СТ-3 БОЛАТЫНЫҢ КОРРОЗИЯҒА ҰШЫРАУЫ ЖӘНЕ ҚАБАТТЫҚ СУДЫҢ МОДЕЛЬДІК
ЕРІТІНДІСІНДЕ БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ИНГИБИТОРЛАРМЕН ҚОРҒАЛУЫ**

Аннотация. Болатты химиялық реагенттердің теріс әсерінен қорғау агрессивті орталарда өндірістік объектілер мен мұнай құбырларының ұзақ мерзімділігін арттырудың неғұрлым тиімді әдістерінің бірі болып табылады. Жылуэнергетикасына, мұнай-газ өнеркәсібін сумен жабдықтауға айтарлықтай залал келтірілді. Органикалық емес ингибиторларды қолдану тотығу ингибиторлары әртүрлі факторлардың коррозиялық процестерге әсерін баяулатуына немесе азаюына байланысты, СО₂ және Н₂С болған кезде агрессивті ортада болатты тиімді сақтау мақсатында тау-кен өнеркәсібінде жалпы қабылданған тәжірибе болып табылады. Тежеуші әдіс жоғары тиімділікпен, төмен құнмен және іске асырудың қарапайымдылығымен сипатталады. Ингибиторларды қолдану металл беттерін қорғағыш эмальдармен және мастикалармен өңдеуден аулақ болуға, сондай-ақ қоспаланған болаттан жасалған қымбат тұратын құбырларға тапсырыс беруге мүмкіндік береді. Коррозияның алдын алу үшін коррозия процестерін бейтараптандыру немесе бәсеңдету үшін химиялық қосылысты агрессивті ортаға салу жеткілікті.

Түйін сөздер: коррозия, ингибитор, ортофосфаттар, қорғау дәрежесі, терендік көрсеткіші, мұнай.

А.Б. Ниязбекова, Т.А. Шакиров*, М.Ж. Алмагамбетова, Г.М. Губайдуллина, Д.К. Салимова

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана, Уральск, Казахстан.
E-mail: shakirov_1985@mail.ru

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА СТАЛИ СТ3 НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ В МОДЕЛЬНОМ РАСТВОРЕ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

Аннотация. Защита стали от негативного воздействия химических реагентов является одним из наиболее эффективных методов повышения долговечности производственных объектов и нефтепроводов в агрессивных средах. Коррозия металла причиняет значительный ущерб теплоэнергетике, водоснабжению и нефтегазовой промышленности. Применение неорганических ингибиторов является общепринятой практикой в горнодобывающей промышленности с целью эффективного сохранения стали в агрессивной среде при наличии CO_2 и H_2S в связи с замедлением или уменьшением воздействия различных факторов на коррозионные процессы. Метод применения фосфатов для коррозионной защиты характеризуется высокой эффективностью, низкой стоимостью и простотой реализации. Использование ингибиторов позволяет избежать обработки металлических поверхностей защитными эмалями и мастиками. Для предотвращения коррозии достаточно внести химическое соединение в агрессивную среду для нейтрализации или замедления процессов коррозии.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, фосфаты, степень защиты, глубинный показатель, нефть

Introduction. Technological equipment and pipelines of the oil and gas complex operate under the impact of highly aggressive fluids containing a large amount of mineralized water, hydrogen sulfide and carbon dioxide [1]. The corrosion processes of underground equipment of wells and oil pipelines are intensified under the influence of these fluids. An effective and widely used method of protection against corrosion is the usage of inhibitors [2]. Corrosion inhibitors are chemical compounds or their compositions that, when present in a system in sufficient concentration, reduce the rate of metal corrosion without significantly changing the concentration of any corrosive reagent [3].

Inhibition is the most technological and effective way to combat corrosion of oil-producing equipment, therefore it has found wide application in the oil and gas industry [4]. Significant practical experience in the use of corrosion inhibitors has been developed. However, the difference in the corrosion aggressiveness of oil and reservoir water from different fields and changes in the operating conditions of equipment put forward new requirements for the selection of inhibitors and improvement of inhibitor protection technology [5].

Despite the wide range of available reagents, there is a constant search for new inhibitors and inhibiting compositions that can provide a comprehensive protective effect [6]. In this regard, the relevance of this work is to find and implement complex inhibitors to ensure efficient and reliable operation of industrial equipment. Inhibitors are substances that can slow down or stop chemical processes in small amounts [7]. A number of inorganic and organic substances have an inhibitory effect on metals, especially steel, therefore they are often added to the corrosive environment in order to prevent corrosion. Inhibitors have the property of creating a very thin membrane on the metal surface that protects the metal from corrosion [8]. Inhibitors are substances that can slow down or stop chemical processes in small amounts [9]. A number of inorganic and organic substances have an inhibitory effect on metals, therefore they are often added to the corrosive environment, in order to protect metals from corrosion, especially steel [10]. Inhibitors have the property of creating a very thin membrane on the metal surface that protects it from corrosion [11].

The aim of this work is to study the effectiveness of protection of St₃ steel with phosphate inhibitors: Na_2HPO_4 (sodium hydrogen phosphate), $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (sodium pyrophosphate), Na_3PO_4 (sodium phosphate), $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ (sodium trimetaphosphate), NaH_2PO_4 (sodium dihydrogen phosphate), $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (sodium hexametaphosphate) with a concentration of 0.01 mol/l.

Materials and methods. 7 samples of St₃ steel were taken for corrosion tests. A model reservoir water solution was prepared. Its composition: $C_{(\text{NaCl})} = 2,215 \text{ mol/l}$, $C_{(\text{KCl})} = 2,215 \text{ mol/l}$, $C_{(\text{CaCl}_2)} = 0,422 \text{ mol/l}$. The research was conducted in an aggressive environment with hydrogen sulfide content in the solution. The concentration of H_2S varied from 3,3 to 6,9 %.

The rate of corrosion is estimated by the mass loss of samples from seven parallel experiments.

The rate of corrosion is determined by the formula [12]:

$$K = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (1)$$

$$\Delta m = m_0 - m_1, \quad (2)$$

K-corrosion rate, g / m² * h;

Δm - sample loss mass;

m₀ – mass before corrosion, g;

m₁-mass after corrosion, g;

t - time, h;

S-the surface of the sample, m².

$$S = 2 \left[\left(a \times b - \frac{\pi \times d^2}{4} \right) + h \left(a + b + \frac{\pi \times d}{2} \right) \right], \quad (3)$$

a – length of sample, m;

b – sample width, m;

h – sample depth, m;

d – diameter of the hole.

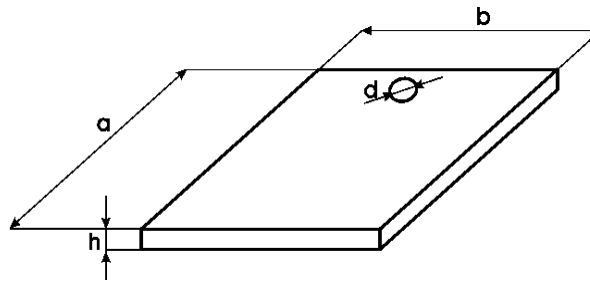


Figure 1. Test sample

The protective effect Z and the braking coefficient Y are estimated by the formula [13]:

$$Z = \left(\frac{K_0 - K_1}{K_0} \right) \cdot 100\% \quad (4)$$

$$Y = K/K_0, \quad (5)$$

C₀ - rate of corrosion in the background solution;

K - is the rate of corrosion in the presence of an inhibitor.

Results and discussion. It was found that the pH of the solution decreases, while the concentration of hydrogen sulfide is increasing. This correlation is shown in table 1.

Table 1 - Dependence of the pH of model reservoir water solution on the concentration of hydrogen sulfide.

№	C _{H₂S} , % Inhibitor	3,3	4,0	5,0	6,0	6,9
1	0,01 M Na ₂ HPO ₄	8,71	8,56	8,24	8,16	8,02
2	0,01M Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	9,01	8,99	8,84	8,56	8,24
3	0,01 M Na ₃ PO ₄	7,25	7,12	7,06	6,99	6,78
4	0,01 M Na ₃ P ₃ O ₉	11,68	11,46	11,39	11,28	11,01
5	0,01 M NaH ₂ PO ₄	6,08	5,96	5,74	5,68	5,21
6	0,01 M Na ₆ P ₆ O ₁₈	10,10	10,05	9,94	9,72	9,61
7	Without inhibitor	7,16	7,06	6,98	6,79	6,62

The surface of the samples evaluated visually changes after 24 hours of testing in an uninhibited solution. It gets darker and it is covered with a red coating, that binds more strongly to the surface with increase of the concentration of hydrogen sulfide. Subsurface corrosion appears in 10-and 30- day experiments. The nature of this type of corrosion depends on concentration of H₂S [14]. The usage of inhibitors prevents the development of these types of corrosion.

Table 2 - Corrosion Rate (K, g / m²×h), protective efficiency (Z, %) of St₃ steel inhibitor in inhibited solutions (τ = 24 hours)

Inhibitor	C _{H₂S} , %	Na ₂ HPO ₄	Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	Na ₃ PO ₄	Na ₃ P ₃ O ₉	NaH ₂ PO ₄	Na ₆ P ₆ O ₁₈	-
3,3	K	0,0776	0,4340	0,0096	0,2983	0,3564	0,0892	0,4318
	Z	89,83	48,2	92,17	27,34	34,8	87,2	-
4,0	K	0,09863	0, 4836	0,0099	0,3124	0,3745	0,9963	0,5236
	Z	85,23	43,1	90,26	26,32	30,2	85,3	-
5,0	K	0,1023	0, 5265	0,0112	0,3265	0,4025	0,1023	0,5645
	Z	84,23	39,8	89,65	25,36	29,63	83,6	-
6,0	K	0,1123	0, 5856	0,0127	0,3586	0,4456	0,1128	0,6254
	Z	83,65	37,3	88,35	24,26	27,39	81,1	-
6,9	K	0,1235	0, 6852	0,0254	0,3785	0,4867	0,1254	0,6288
	Z	82,48	32,1	87,56	22,01	26,21	79,9	-

The rate of corrosion increases with the increase of concentration of hydrogen sulfide. The usage of inhibitors reduces the rate of dissolution of steel [15]. According to daily tests, the protective effect of Na₂H₂P₂O₇ (sodium pyrophosphate), Na₃P₃O₉ (sodium trimetaphosphate), NaH₂PO₄ (sodium dihydrogen phosphate) is low (does not exceed 75% in the presence of hydrogen sulfide). Na₂HPO₄ (sodium hydrogen phosphate), Na₃PO₄ (sodium phosphate), and Na₆P₆O₁₈ (sodium hexametaphosphate) are characterized by a higher protective effect in the three model systems.

With an increase in the concentration of hydrogen sulfide from 3,3 to 6,9%, the protective effectiveness of inhibitors decreases by 5-16 % during the experiment in corrosive environment for 24 hours.

During the 240 hours of exposure (Table 3) the relation between corrosion rate and concentration of H₂S remains the same. The rate of corrosion grows with increase of concentration of hydrogen sulfide. Increasing the test duration to 240 hours is accompanied by an increase in the protective effect of all inhibitors.

Tables 2 and 3 show that the rate of corrosion in both non-inhibited and inhibited solutions decreases over time and depends on the concentration of hydrogen sulfide. The pH of the solutions declines with an increase of the hydrogen sulfide concentration in the model reservoir water solution.

This suggests that the protective membrane of corrosion products in the model solutions are formed in the absence of an inhibitor, that is modified in its presence, which causes lower corrosion losses of steel [16]. The calculation of the protective effect of the membrane of corrosion products Z was conducted according to the method described in [17]. According to the results, the highest value of Z is achieved during the usage of the following inhibitors: Na₃PO₄ (sodium orthophosphate), and Na₂HPO₄ (sodium hydrophosphate) with 0.01 M concentration in the presence of H₂S.

Table 3 - Corrosion rate (K, g/m²×h), protective efficiency (Z, %) of St₃ steel inhibitors (0.01 m) in inhibited solutions (τ = 240 hours), corrosion resistance (CR)

Inhibitor	C _{H₂S} , %	Na ₂ HPO ₄	Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	Na ₃ PO ₄	Na ₃ P ₃ O ₉	NaH ₂ PO ₄	Na ₆ P ₆ O ₁₈	-
3,3	K	0,0668	0,4125	0,0078	0,2753	0,3124	0,0832	0,3965
	Z	90,14	50,25	93,56	30,25	37,56	88,35	-
	CR	5	6	3	6	6	5	6
4,0	K	0,0698	0, 4526	0,0085	0,2956	0,3245	0,08935	0,4238
	Z	88,53	46,52	92,35	29,56	35,32	86,53	-
	CR	5	6	3	6	6	5	6
5,0	K	0,07985	0, 5127	0,0110	0,3324	0,3965	0,09658	0,4596
	Z	86,24	42,35	90,38	26,35	33,29	84,39	-
	CR	5	6	4	6	6	5	6
6,0	K	0,0953	0, 5963	0,0119	0,3345	0,4123	0,1023	0,4758
	Z	83,49	40,25	88,57	24,77	31,46	82,84	-
	CR	5	6	4	6	6	6	6
6,9	K	0,1023	0, 6124	0,0214	0,3563	0,4523	0,1127	0,5035
	Z	81,24	38,39	86,54	23,51	29,53	79,12	-
	CR	6	7	4	6	6	6	6

The increase of protective efficiency in solutions with H₂S with a test duration of 240 hours may be caused by synergism [18]. The growth of concentration of hydrogen sulphide from 3,3 to 6,9% does not change the dynamic of the corrosion rate (tables 2 and 3). Protective efficiency in the presence of sodium hydrogen phosphate is slightly lower (by 1-2%) than in the presence of sodium phosphate with H₂S.

The high Z value in alkaline media is obviously caused by protonation of inhibitors that simplifies their adsorption on the surface of steel, coated with a membrane of corrosion products and adsorbed surface-active chlorine-ions [19].

The requirements to the usage of phosphate inhibitors are very high. Coatings must have good adhesion to the protected surface; they are also supposed to be non-porous and elastic. Inhibitors of corrosion should have high mechanical strength and high heat resistance.

Model reservoir water solutions are highly corrosive due to the presence of chlorine ions. The rate of corrosion of St₃ steel in these solutions depends on the duration of experiment, the composition and concentration of hydrogen sulphide. The biggest corrosion losses are observed at 240 hours of exposure. It is 36 g/m² per day when using a NaH₂PO₄ as an inhibitor and 40 g/m² per day during the usage of Na₂HPO₄ as an inhibitor. This is 1,7-1,9 times more than corrosion losses in reservoir water in the absence of an inhibitor. As the test time increases, due to the formation of a membrane of corrosion products on the corroding metal surface, the process speed decreases. The corrosion becomes steady. In this case, the time of establishment of dynamic equilibrium also depends on the presence of the inhibitor in the solution. Thus, dynamic equilibrium occurs after 240 hours of experiment during usage of the Na₂HPO₄ as an inhibitor, and after 48 hours during usage of the NaH₂PO₄ as an inhibitor.

Inhibitory effect occurs in NaH₂PO₄, Na₂H₂P₂O₇ and Na₃P₃O₉ solutions. However, the use of these substances is complicated by the need of constant monitoring of the solution and maintaining the initial pH value. Also, their protective effect is relatively small. Thus, with a corrosion test duration of 240 hours during the usage of sodium hydrogen phosphate as an inhibitor, corrosion losses are reduced by 3,6 times. The usage of sodium dihydroxyphosphate with the same concentration leads to decrease corrosion losses by 1,5 times with a degree of protection of almost 81,24 and 38,39%, respectively. The implication of Na₃PO₄ with the same concentration in the reservoir water solution increases the corrosion protection of steel, and a positive effect occur during the duration of corrosion experiments of 120 hours. For example, when Na₃PO₄ is applied into the solution, corrosion losses are reduced by 2,5 times, and the degree of protection does not exceed 86,54 %. However, a significant increase in the pH of the medium (pH = 12- 12,2 with inhibitors) can complicate the process of corrosion protection.

Conclusion. Based on the experimental data obtained, the following conclusions can be drawn:

1. Using gravimetric measurements, the corrosion process of St3 steel in a model solution of reservoir water and phosphate inhibitors with H₂S was studied. The influence of the pH and the duration of the experiment and the concentration of H₂S is considered.
2. The effectiveness of sodium phosphate and sodium hydrogen phosphates inhibitors in the reservoir water solution containing H₂S increases with expansion of duration of the experiment. At 24-240 hour experiment time and the application of inhibitors with concentration of 0.01 M, steel is characterized as "resistant" and corresponds to 4 points of corrosion resistance at a corrosion rate of 0,01-0,05 mm/year.
3. The effect of usage of studied inhibitors in steel corrosion and the total protective effect were estimated according to gravimetric measurements. The contribution of the inhibitor in corrosion protection is significantly high.

Information about authors:

Niyazbekova Aktoty – Candidate of chemical sciences, Associate Professor of the Higher School of oil, gas and chemical engineering WKATU named after Zhangir Khan, e-mail: abnyazbekova@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9388-9715;

Shakirov Timur – magister of engineering and technology, senior lecturer at the Higher School of oil, gas and chemical engineering WKATU named after Zhangir Khan, e-mail: shakirov_1985@mail.ru, ORCID: 0000-0002-2504-1357;

Almagambetova Maira – Candidate of technical sciences, Associate Professor of the Higher School of oil, gas and chemical engineering WKATU named after Zhangir Khan, e-mail: maira0815@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8355-1956;

Gubaidullina Gulkhan – Candidate of technical sciences, Associate Professor of the Higher School of oil, gas and chemical engineering WKATU named after Zhangir Khan, e-mail: ggulkhan@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8125-0567;

Salimova Dinara – magister of engineering and technology, researcher of the chemical laboratory of the scientific center of West Kazakhstan agrarian technical University named after Zhangir Khan, e-mail: salimova.dinara98@gmail.com, ORCID: 0000-0003-3197-6586.

REFERENCES

- [1] Mandal S., Singh J.K., Lee D., Park T. (2020) Effect of phosphate-based inhibitor on corrosion kinetics and mechanism for formation of passive film onto the steel rebar in chloride-containing pore solution // *Materials*. Vol. 13. №16. P.36-42. (in Eng.).
- [2] Calado L.M., Taryba M.G., Morozov Y., Carmezim M.J., Montemor M.F. (2020) Novel smart and self-healing cerium phosphate-based corrosion inhibitor for AZ31 magnesium alloy // *Corrosion Science*. Vol.170. №108. P. 64. (in Eng.).
- [3] Ning L., Wang D., Wang L., Wu L., Yang J., Wang X., Ma H., Feng S., Lu H. (2020) Interesting Corrosion Inhibition Performance and Mechanism of Two Silanes Containing Multiple Phosphate Group // *Silicon*. Vol.12. № 6. P. 1455-1468. (in Eng.).
- [4] Feng Z., Li J., Yang Z., Buchheit R. (2020) The effect of vanadate, phosphate, fluoride compounds on the aqueous corrosion of magnesium alloy AZ31 in dilute chloride solutions // *Materials*. Vol. 13. № 6. P.1325. (in Eng.).
- [5] Zhu Q., Li E., Liu X., Song W., Zhao M., Zi L., Wang X., Liu C. (2020) Synergistic effect of polypyrrole functionalized graphene oxide and zinc phosphate for enhanced anticorrosion performance of epoxy coatings // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Vol. 130 № 105752. (in Eng.).
- [6] Irvani D., Arefina R. (2020) Effectiveness of one-to-one phosphate to chloride molar ratio at different chloride and hydroxide concentrations for corrosion inhibition of carbon steel // *Construction and Building Materials*. Vol.233. №117200. (in Eng.).
- [7] Sail L., Benbrahim A. (2020) Comparative behavior study of steel corrosion inhibition kinetics by three phosphate inhibitors with mass loss measurements // *Journal of Adhesion Science and Technology*. Vol.34. №1. P.48-66. (in Eng.).
- [8] Qian K., Li W., Lu X., Han X., Jin Y., Zhang T., Wang F. (2020) Effect of phosphate-based sealing treatment on the corrosion performance of a PEO coated AZ91D mg alloy // *Journal of Magnesium and Alloys*. Vol. 34. №1. P.88-99. (in Eng.).
- [9] Laourayed M., Moudane M., Khachani M., Boudalia M., Guenbour A., Bellaouchou A., Zarrouk A. (2020) Thermal, structural and corrosion inhibition performances of a new phosphate glasses on mild steel in HCl medium // *Chemical Data Collections*. Vol.24. №100305. (in Eng.).
- [10] Kwolek P., Dychton K., Pytel M. (2020) Orthophosphoric acid solutions of sodium orthovanadate, sodium tungstate, and sodium molybdate as potential corrosion inhibitors of the Al₂Cu intermetallic phase // *Journal of Solid State Electrochemistry*. Vol. 23. №11. P.3019-3029. (in Eng.).
- [11] Morozov Y., Calado L.M., Shakoov R.A., Raj R., Kahraman R., Taryba M.G., Montemor M.F. (2020) Epoxy coatings modified with a new cerium phosphate inhibitor for smart corrosion protection of steel // *Corrosion Science*. Vol.159. №108128. (in Eng.).
- [12] Krasnoyarskij V.V., Frenkel' G.Y.A., Nosov R.P. (1969) Corrosion and protection of metals [Korroziya i zashchita metallov. M.: Metallurgiya, pp. 290] (in Russ).
- [13] Ulig G.G., Revi R.U. (1989) Corrosion and its control. Introduction to corrosion science and technology [Korroziya i bor'ba s nej. Vvedenie v korrozionnyu nauku i tekhniku. M.: Himiya, pp. 451] (in Russ).
- [14] Ojovan M.I., Lee W.E. (2007) New Developments in Glassy Nuclear Wasteforms // Nova Science Publishers. ISBN 1600217834 pp. 100 ff. (in Eng.).
- [15] Saakiyan L.S., Efremov A.P., Soboleva I.A. (1988) Improving the corrosion resistance of oil and gas field equipment [Povyshenie korrozionnoj stojkosti neftegazopromyslovogo oborudovaniya. M.: Nedra, pp.229] (in Russ).
- [16] Abdullaev T.A. (1999) Development of corrosion inhibitors for comprehensive protection of gas field equipment on the raw material base of the Republic of Uzbekistan [Razrabotka ingibitorov korrozii dlya kompleksnoj zashchity oborudovaniya gazovyh promyslov na syr'evoy baze respubliki Uzbekistan. Tashkent: TashGU, pp. 22] (in Russ).
- [17] Cabrini M., Fontana F., Lorenzi S., Pastore T., Pellegrini S. (2015) Effect of Organic Inhibitors on Chloride Corrosion of Steel Rebars in Alkaline Pore Solution // *Journal of Chemistry*. Vol.2015. №521507. (in Eng.).
- [18] Girciene O., Ramanauskas R., Gudaviciute L., Martusiene A. (2011) Inhibition effect of sodium nitrite and silicate on carbon steel corrosion in chloride-contaminated alkaline solutions // *Corrosion*. Vol 67. №125001. (in Eng.).
- [19] Gaidis J.M. (2012) Chemistry of corrosion inhibitors // *Cement and Concrete Composites*. Vol. 26. №3. P. 181-189. (in Eng.).

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 450 (2022), 79-85

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.94>

UDC 678.744.335

IRSTI 31.25.15

A.N. Nurlybayeva, E.I. Rustem*, M.S. Kalmakhanova, K.K. Tortayev, M.N. Omarova

Taraz University named after Dulati, Kazakhstan, Taraz.

E-mail: rustem_ergali@mail.ru

SYNTHESIS OF METHACRYLIC COPOLYMER AND ITS APPLICATION IN PAINTS

Abstract. Copolymerizations of unsaturated compounds with different ratios of acrylic monomers were synthesized. The synthesized copolymers exhibit good adhesion, flexibility and waterproofing performance may be used in the paint industry. The present study deals with the physico-mechanical properties of acryl syrups paint, which are made from copolymer powder and MMA-monomer. Copolymer powders were used based on methyl methacrylate (MMA) and butyl methacrylate (BMA). The effect of copolymer powder to MMA monomer ratio on the physico-mechanical properties acryl syrup mixes for paint applications was investigated. Testing included curing process, pot-life and curing time, compressive strength, water absorption. The results showed that, not only monomer composition of the copolymer but also the ratio of copolymer to MMA-monomer affected the physico-mechanical properties of acrylic films. Copolymer latexes based on methyl methacrylate (MMA) and butyl methacrylate (BMA) using macroradical initiator technique. Different ratios of acrylic monomers were designed to investigate the effect of monomer compositions on physico-mechanical properties of acrylic films for paint application. The results showed that the physico-mechanical properties improve with an increase in the proportion of MMA in the copolymer. The work was further extended to include the application of the obtained copolymer latexes to make acrylic syrups containing varying content of MMA-monomer to be self curing and modify physico-mechanical properties of paint solvent free.

Key words: methyl methacrylate, butyl methacrylate, copolymers, paint, pot-life and curing time, compressive strength, water absorption.

А.Н. Нурлыбаева, Е.И. Рустем*, М.С. Калмаханова, К.К. Торгаев, М.Н. Омарова

Дулати атындағы Тараз университеті, Қазақстан, Тараз.

E-mail: rustem_ergali@mail.ru

МЕТАКРИЛ СОПОЛИМЕРІНІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОНЫҢ БОЯУЛАРҒА ҚОЛДАНЫЛУЫ

Аннотация. Акрил мономерлерінің қатынасында әртүрлі қанықпаған қосылыстарды сополимерлеу арқылы синтезделді. Синтезделген сополимерлер жақсы адгезияға, иілгіштікке және су өткізбейтін қасиеттерге ие, бұл оларды бояу және лак өнеркәсібінде қолдануға мүмкіндік береді. Бұл зерттеу сополимер ұнтағы мен MMA мономерінен жасалған акрил сірнесі негізіндегі бояудың физика-механикалық қасиеттерін зерттеуге арналған. Метилметакрилат (MMA) және бутилметакрилат (BMA) негізіндегі сополимер ұнтақтары қолданылды. Бояуға арналған акрил сірне қоспаларының физикалық-механикалық қасиеттеріне сополимер ұнтағы мен MMA мономерінің қатынасының әсері зерттелді. Сынақ жүргізу барысында қызмет ету мерзімі мен қатаю уақыты, сығылу беріктілігі, суды сіңіру қасиеттері зерттелді. Алынған нәтижелер бойынша акрил үлдірлері физикалық-механикалық қасиеттеріне сополимердің мономерлік құрамы ғана емес, сонымен қатар MMA мономері сополимердің қатынасы да әсер ететінін байқалды. Метилметакрилат (MMA) және бутилметакрилат (BMA) негізіндегі сополимер қосылыстары макрорадикалды инициатор әдісін қолдану арқылы алынды. Акрилді бояу үлдірлердің физикалық және механикалық қасиеттеріне мономерлі композициялардың әсерін зерттеу үшін акрил мономерлерінің әртүрлі қатынасы дайындалды. Алынған нәтижелер бойынша сополимердегі MMA

үлесінің жоғарылауымен физика-механикалық қасиеттердің жақсарғанын көрсетті. Одан кейін физикалық-механикалық қасиеттерін өзгертетін, өздігінен қататын және еріткішсіз бояулар үшін әртүрлі қатынаста MMA мономері бар акрил сироптарын өндіру үшін алынған сополимер латекстерін пайдалану арқылы жұмыс кең ауқымды түрде зерттелді. Бұл зерттеуде шайыр ретінде MMA мономеріне (MMA:ВМА) сополимер ерітіндісі бар акрил сірненің физика-механикалық қасиеттері қарастырылды.

Түйін сөздер: метилметакрилат, бутилметакрилат, сополимерлер, бояу, қызмет ету мерзімі және қатаю уақыты, сығылу беріктілігі, суды сіңіру.

А.Н. Нурлыбаева, Е.И. Рустем*, М.С. Калмаханова, К.К. Торгаев, М.Н. Омарова

Таразский университет имени Дулати, Казахстан, Тараз.

E-mail: rustem_ergali@mail.ru

СИНТЕЗ МЕТАКРИЛОВОГО СОПОЛИМЕРА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В КРАСКАХ

Аннотация. Были синтезированы сополимеры ненасыщенных соединений с различными соотношениями акриловых мономеров. Синтезированные сополимеры обладают хорошей адгезией, гибкостью и гидроизоляционными свойствами и могут быть использованы в лакокрасочной промышленности.

Настоящее исследование посвящено физико-механическим свойствам акриловой сиропной краски, изготовленной из порошка сополимера и MMA-мономера. Также использовались сополимерные порошки на основе метилметакрилата (MMA) и бутилметакрилата (BMA).

В работе исследовано влияние соотношения порошка сополимера к мономеру MMA на физико-механические свойства смесей акрилового сиропа для лакокрасочных покрытий. Испытания включали процесс отверждения, срок годности и время отверждения, прочность на сжатие, водопоглощение. Результаты показали, что на физико-механические свойства акриловых пленок влияет не только мономерный состав сополимера, но и соотношение сополимера к MMA-мономеру. Сополимерные латексы на основе метилметакрилата (MMA) и бутилметакрилата (BMA) с использованием технологии макрорадикального инициатора. Различные соотношения акриловых мономеров были разработаны для исследования влияния мономерных композиций на физико-механические свойства акриловых пленок для нанесения красок.

Результаты показали, что физико-механические свойства улучшаются с увеличением доли MMA в сополимере. Работа была дополнительно расширена, включив применение полученных сополимерных латексов для получения акриловых сиропов, содержащих различное содержание MMA-мономера, для самоотверждения и изменения физико-механических свойств краски без растворителей.

В этом исследовании были оценены акриловые сиропы с раствором сополимера MMA (MMA/BMA) в качестве смолы и физико-механические свойства сиропов.

Ключевые слова: метилметакрилат, бутилметакрилат, сополимеры, краска, срок службы и время отверждения, прочность на сжатие, водопоглощение.

Introduction. Acrylic polymer is a strong, stiff, and transparent plastic material. Acrylic polymers are available in various colors and finishes. The major monomers of acrylic polymers belong to two families of ester-acrylate ($R=H$) and methacrylate ($R=CH_3$) as shown in Figure 1. The nature of the R and R' groups determines the properties of monomers and their polymers [1].

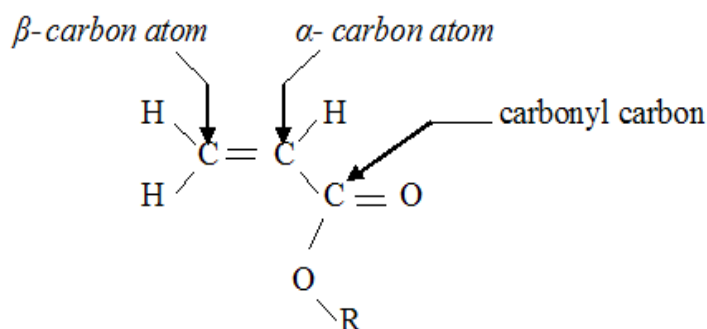


Figure 1. Structure of acrylic polymers

Acrylic monomers are esters containing vinyl groups, i. two carbon atoms are linked to each other by two double bonds and are directly bonded to the carbonyl carbon atom.

Poly(methyl methacrylate) (PMMA) is by far the most common acrylic polymer. PMMA is hard, optically clear and has excellent weather resistance as well as high thermal stability and heat resistance. Most commercial acrylic polymers have excellent UV stability. Despite of its hydrogen atoms that are susceptible to oxidation, PMMA oxidizes under the exposure of shorter-wavelength UV but not under solar UV. Considering both thermal and thermally oxidative decomposition temperatures of PMMA, it can hardly decompose at temperature below 200°C. This contributes to its weather resistance properties as well. [2,3]

PMMA has superior scratch resistance when compared to other transparent plastics such as polycarbonate. It exhibits low moisture absorption capacity, good chemical resistance and superior dimensional stability.

Acrylic polymers, which are derivatives of acrylic or methacrylic acid, are synthesized by chain growth mechanisms, primarily free radical initiation. Acrylic ester polymers typically have good plasticity, which is a merit for pavement.

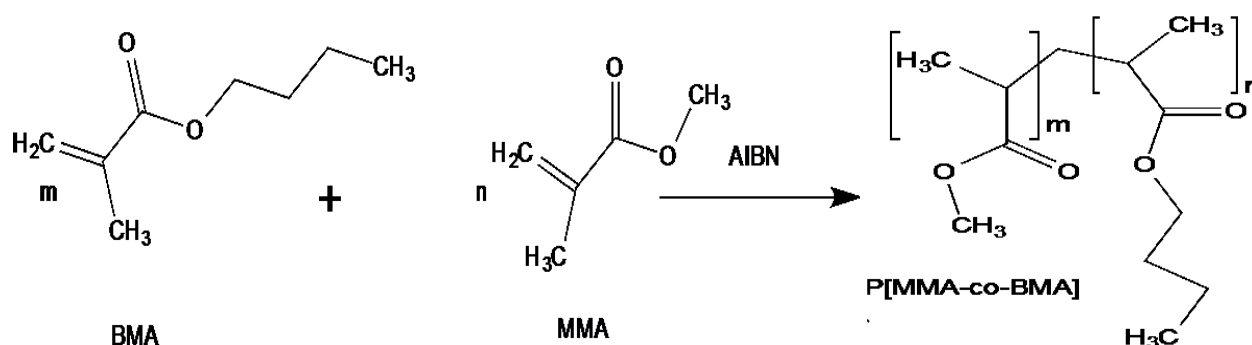
Thus, modification of PMMA has attracted a great amount of attention from researchers all over the world, and the study of poly (methyl methacrylate) (PMMA) is a representative work in this research field. In order to enhance its mechanical properties, scientists have developed various methods to prepare different types of PMMA through the copolymerization of MMA monomer with various types of vinyl monomers [4-6].

Authors [7] prepared copolymer latexes based on methyl methacrylate (MMA) and butyl methacrylate (BMA) using macroradical initiator technique. Different ratios of acrylic monomers were designed to investigate the effect of monomer compositions on physico-mechanical properties of acrylic films for paint application. The results showed that, physico-mechanical properties increased with increasing the ratio of MMA in the copolymer. The work was further extended to include the application of the obtained copolymer latexes to make acrylic syrups containing varying content of MMA-monomer to be self curing and modify physico-mechanical properties of paint solvent free.

Materials and methods. Methyl methacrylate, butyl methacrylate, Azobisisobutyronitrile acid production company «Aldrich Chemical Co.» USA was used without further purification and other chemicals as ethanol and acetone used in this experiment. Benzoyl peroxide (BPO) (supplied by Melbourne), N,N-dimethyl-p-toluidine (DMPT) (supplied by Fluka) and hydroquinone (HQ) (supplied by Merck) were used as purchased.

Main results and analysis. Synthesis of copolymers. In the ground-glass prepared monomer mixture of 450g methyl methacrylate (MMA) mixed with 50g butyl methacrylate (BMA) and a molar ratio of 90:10 after assembly of the device in a three-necked reaction flask was charged with a stirred mixture of 100 g and the reaction mixture was stirred for 10 minutes at stirring heated air bath to 80°C. When the temperature reached 50°C, the supply of nitrogen or argon that extends almost to the surface of the reaction mass. Gas flow rate was controlled clamp so that the bottle was held through an intermediate air bubbles. To the residue was added a mixture of the dinitrile 0,5gr azobisisobutyronitrile acid (AIBN) and the stirrer and dissolve with vigorous stirring. After dissolving the mixture and stirring the cooling slowly drop wise over 1 hr through the addition funnel administered initiator.

The structure of the copolymer latexes based on methyl methacrylate (MMA) and butyl methacrylate (BMA) is shown in Scheme 1. The copolymer latexes were synthesized with different ratios (M1=10/90, M2=50/50 and M3=90/10 respectively) using azobisisobutyronitrile (AIBN) as free radical initiator. The properties of the prepared copolymer latexes have been previously reported by authors [8]. The results showed that physico-mechanical properties of the copolymer were increased by increasing the ratio of MMA in the copolymer latexes.



Scheme 1. General reaction for the synthesis of MMA:BMA copolymer [8]

Copolymerization is carried out to syrup state. The mixture was then cooled in cold water, carefully opened, and dissolved in acetone. Copolymers transferred to a beaker dissolved in acetone, the contents of the solution was purified by precipitation in ethanol. This occurs because the copolymer is not soluble in ethanol. Then they were dried in a pre-weighed Petri dish, first in air and then vacuum circuit drier.

Preparation of floor paint. First, a copolymer was synthesized from the monomer MMA and BMA in various MMA:BMA ratios (M1 (10:90), M2 (50:50), M3 (90:10)). Then a syrup was prepared from them, which is shown in the table 1. below. Copolymer syrup was produced by dissolving copolymer (MMA/BMA) and BPO into MMA monomer at normal temperature (25°C). Then, a liquid component was produced using MMA monomer, DMPT and HQ. BPO and DMPT were added at 1.5 and 0.75 parts per hundred (pph) to syrup to act as initiator and accelerator, respectively. HQ was added in the syrup as an inhibitor. Paraffin wax was as added 1% wt. of syrups. This copolymer syrup was then placed into the liquid component mixed with ratio 10/90, 15/85 and 25/75% wt/wt to maintain the mixing ratio at 100% as shown in Table 1.

Table 1. Formulation of copolymer syrup for acrylic paint

Group	Syrups	Copolymer (Powder, gm)	MMA (Liquid, gm)
Group 1	Syp10/M1, M2, M3	10	90
	Syp15/M1, M2, M3	15	85
	Syp25/M1, M2, M3	25	75

Floor paint mixes were used to examine the influence of kinds of monomer and polymer with different ratio of monomer and amount of polymer on physical and mechanical properties of paint. Details of mixes are given in Table 2.

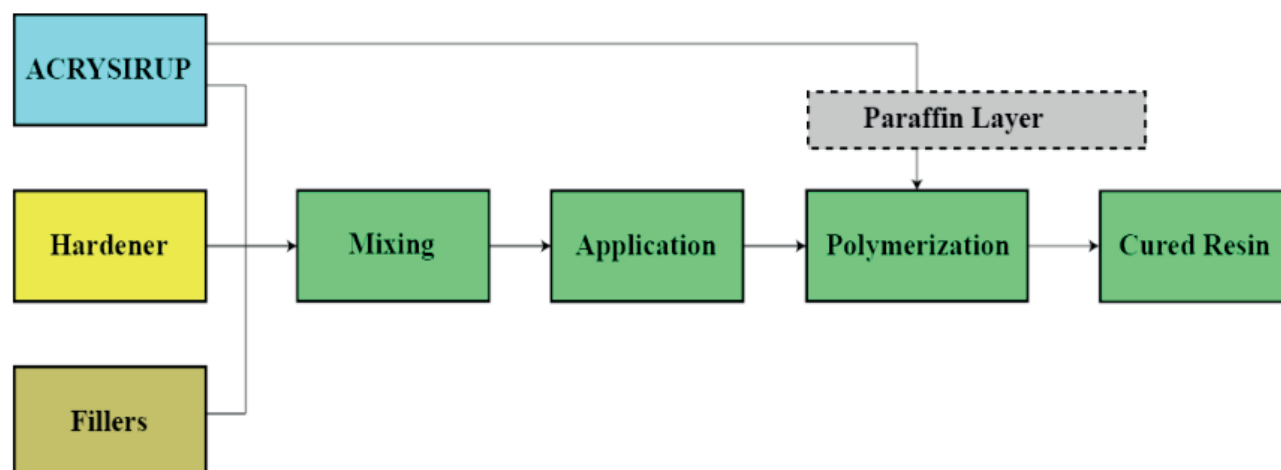
Acryl syrups were mixed manually with calcium carbonate, sand and pigment in room temperature. The viscosity of mixtures increases noticeably in few minutes due to the viscosity of acryl syrups. Adding to the mixture BO and mixed slowly for 2 minutes followed by adding DMPT. When the dough state was reached, the pastes were poured and placed in the glass mold with size 200 mm x 110 mm x 3 mm and allowed to cure in room temperature.

Table 2. Formulation of floor paint

Group	Name of mix	Syrups (gm)	Sand (gm)	Calcium carbonate (gm)	BPO (gm)	DMPT (gm)	Pigment (gm)
Group 1	F-Syp10/M1,M2,M3	100	150	100	1	0.75	5
	F-Syp15/M1,M2,M3						
	F-Syp25/M1,M2,M3						

Tests. The pot-life of fresh copolymer syrup was determined at 25°C according to the finger-touching method prescribed in KS F 2484. The curing time of acrylic films was determined according to ASTM D5895. Compressive strength of the floor paint was measured according to KS F 2483 where the test specimens were prepared by placing the floor paint mixes in a 5x5x5cm mold (per KS F 2419), curing it at 20°C. Water absorption test was according to BS 1881-122:2011.

Results: 1. Curing process. Acrylic syrups consist mainly of copolymer (MMA:BMA), the mechanism of curing process is shown in scheme 2.



Scheme 2. Curing process of floor paint

Hardener (benzoyl peroxide), filler (calcium carbonate), and sand are mixed into the acrylic syrups to make a paste before applying. In the paste hardener reacts with another catalyst (N,N-dimethyl-p-toluidine) that is added in advance which decomposes to form free radicals. As soon as the paste is spread on a substrate to make a coating layer, paraffin wax migrates and forms a thin film on the surface. The paraffin wax film shuts off oxygen going into the coating layer. Free radicals react first with the inhibitor and oxygen, then with MMA monomers. The monomers start to polymerize and the compound cures in 30 to 60 min. As acrylic polymer contains poly-functional-monomers, cured films are very tough and have excellent physical performance.

2. Pot-life and curing time. Pot-life and curing time of floor paints are illustrated in Figures 2. As a result of the increased MMA content in copolymer MMA:BMA syrups, pot-life and curing time are decreased as shown in Figure 2.

This is attributed to the increase of hard segment (MMA) in floor paint. Floor paint containing copolymer MMA:BMA showed lowest pot-life. The decreased in curing time and pot-life is due to the increased hard segment and crosslinking in the floor paint. From results, it can be seen that, the pot-life and curing time of floor paint that containing F-Syp25/M1 (10% MMA) was longer than those of that containing F-Syp25/M3 (90% MMA), while the floor paint that containing F-Syp25/M2 (50% MMA) copolymer syrups reduced the pot-life and curing time.

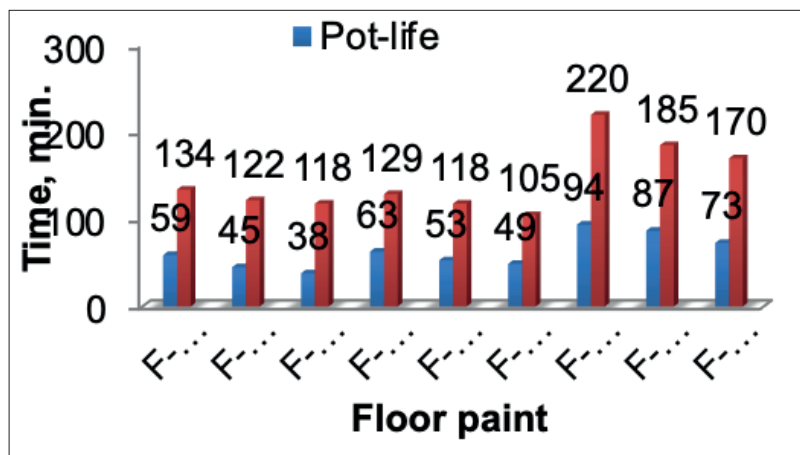


Figure 2. Pot-life and curing time of floor paint containing different content of copolymers (MMA:BMA), M1, M2 and M3.

It is well know that pot-life and curing time of floor paint is affected by the kind of polymers and monomers, and thickness of paint, temperature and humidity [9-13]. However, pot-life and curing time of floor paint that containing copolymer syrups F-Syp25/M3 (90:10 MMA:BMA) is lower those containing copolymer syrups F-Syp25/M1 (10:90 MMA:BMA) and copolymer F-Syp25/M2 (50:50 MMA:BMA) syrups respectively.

3. Compressive strength. The compressive strength of floor paints using copolymer syrups (MMA/BMA) is illustrated in Figures 3.

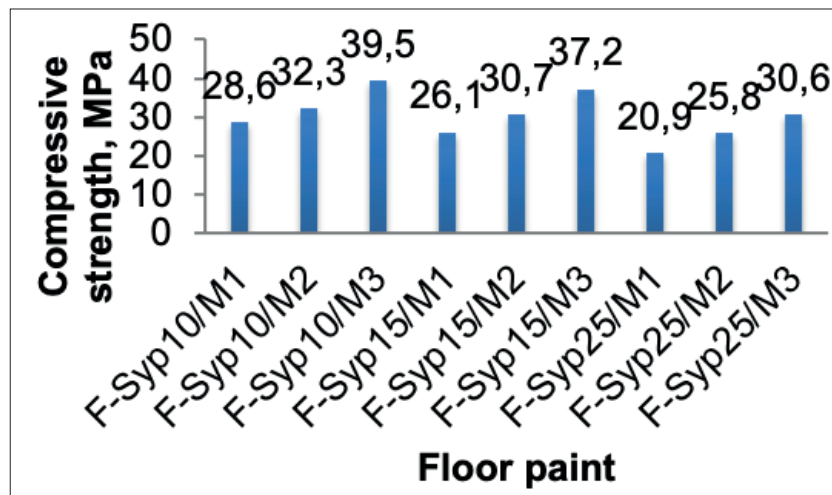


Figure 3. The compressive strength of floor paint based on copolymer syrups (MMA:BMA).

It can be seen in Figure 38 that there is increase in compressive strength of floor paint as the content of MMA in copolymer syrup (MMA:BMA) is increased. However, the compressive strength of floor decreased with increasing the amount of copolymer in acrylic syrups that mixed in floor paints. Based on Figure 3, it was observed that floor paint that containing copolymer syrup (MMA:BMA) with ratio (90/10%) indicated the highest strength, 39,5 MPa for F-Syp10/M3, 37,2 MPa for F-Syp15/M3 and 30,6 MPa for F-Syp25/M3. The compressive strength of floor paint containing copolymer syrup increased with increasing BMA. The compressive strength values of floor paint premixed with copolymer F-Syp10/M3 are higher than those of paints premixed with copolymer F-Syp25/M3. The increased in compressive strength is due to the low viscosity of copolymer syrup (MMA:BMA), high tensile strength and hardness.

Generally, compressive strength of floor paint affected by physico-mechanical properties of polymers, including tensile strength and hardness [14].

In addition, COO groups copolymer (MMA:BMA) played important role in increasing the compressive strength where made complexation with SiO_4^{2-} from sand and Ca^{2+} from CaCO_3 as shown in scheme 3 [15].

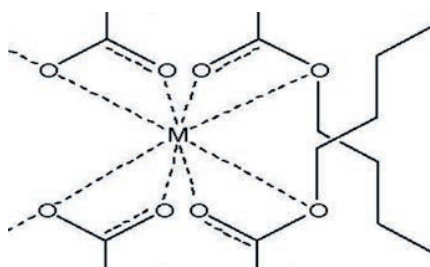


Figure 3. Compressive strength of sand and calcium ions in acrylic syrup

4. Water absorption. Dynamic wetting tests were performed on a Camtel CDCA-100F dynamic adsorption apparatus (Camtel, UK). Each sample was cut to a size of 1 cm × 5 cm with sharp scissors. When the specimen was immersed into water for 2 months, the weight of adsorbed water was detected and recorded. The dynamic water adsorption was plotted as a function of feed composition of acrylic syrups of floor paints. The results of the water adsorption tests reveal the dynamic wetting behavior of the floor paints. The floor paints based on copolymer syrups (MMA:BMA) show a very low adsorption, as shown in Figure 4.

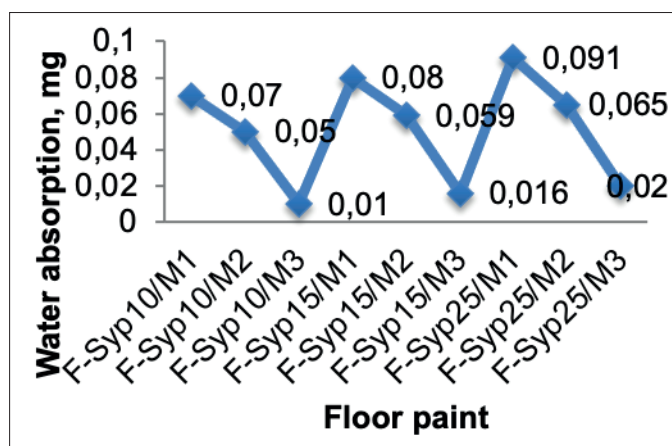


Figure 4. The water absorption of floor paint based on copolymer syrups (MMA:BMA)

Discussion. However, the water absorption of floor paint decreased with increasing the amount of MMA in copolymer backbone of acrylic syrup. For example, the water absorption for F-Syp10/M3 (90% MMA) is 0.01mg and for F-syp10/M1 (10% MMA) is 0.07 mg in-group 1. However, the water absorption increased with increasing the amount of copolymer (MMA:BMA) in acrylic syrups. F-Syp10/M3 showed lowest water absorption. The decrease of water absorption may be due to the decrease in bubbles content, which in turn decrease the porosity and reduce in pore size of floor paints. On the other hand, the water absorption of floor paint decreased with increasing the content of MMA in acrylic syrups. However, the water absorption of floor paint based on copolymer F-Syp10/M3 is lower than those that of floor paint based on copolymer syrups F-Syp25/M1 respectively [16].

Conclusion. In this study, acrylic syrups with an MMA solution of copolymer (MMA:BMA) as a resin and

physico-mechanical properties of the syrups were evaluated. The results obtained in this study are summarized as follows:

1. However, pot-life and curing time of floor paint that containing copolymer syrups F-Syp25/M3 (90:10 MMA:BMA) is lower those containing copolymer syrups F-Syp25/M1 (10:90 MMA:BMA) and copolymer F-Syp25/M2 (50:50 MMA:BMA) syrups respectively. This is attributed to the increase of hard segment (MMA) in floor paint.

2. The compressive strength of floor paint containing copolymer syrup increased with increasing BMA. The compressive strength values of floor paint premixed with copolymer F-Syp10/M3 are higher than those of paints premixed with copolymer F-Syp25/M3.

3. F-Syp10/M3 showed lowest water absorption. The decrease of water absorption may be due to the decrease in bubbles content, which in turn decrease the porosity and reduce in pore size of floor paints. On the other hand, the water absorption of floor paint decreased with increasing the content of MMA in acryl syrups.

Information about the authors:

Nurlybayeva Aisha Nurlybayevna – PhD doctor of chemical Sciences, associate Professor, Taraz University named after M.Kh. Dulati, rustem_ergali@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9904-9979>;

Rustem Ergali Ilesbekuly – 2 year doctoral student Taraz University named after M.Kh. Dulati, rustem_ergali@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8158-6290>;

Kalmakhanova Marzhan Seitovna – PhD of chemical Sciences, M.Kh. Dulati Taraz State University, marjanseitovna@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8635-463X>;

Tortaev Kazybek Kalibekovich – master of Chemistry 2 courses, M.Kh. Dulati Taraz State University, Kazybek_941904@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4185-8727>;

Omarova Malika Nuriddinovna – master of Chemistry 2 courses, M.Kh. Dulati Taraz State University, otynshieva.uldana@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6560-2155>.

REFERENCES

- [1] Jalal Uddin, A. (2020), Coatings for technical textile yarns. In: Alagirusamy, R., Das, A. (Eds.), Technical Textile Yarns. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, pp. Elsevier Copyright, pp.140-184.
- [2] Achilias D.S. and Sideridou I., (2002), Study of the effect of two BPO/amine initiation systems on the free-radical polymerization of MMA used in dental resins and bone cements // Journal of Macromolecular Science A: Pure and Applied Chemistry. Vol.39, №12. pp. 1435–1450.
- [3] Ozlem Akina (2004), Synthesis and characterization of waterborne Silane coupling agent containing Silicone-acrylic resin. – Middle East Technical University, pp. 5-16.
- [4] Bhattacharya A., Rawlins W.J., Ray P. (2009), Polymer grafting and crosslinking // Wiley, A John Wiley&Sons, Inc. Publication. Vol. 5, №3. pp.81–112.
- [5] Zhou F., Gupta S.K., Ray A.K. (2001), Fracture properties of an acrylic bone cement Fracture properties of an acrylic bone cement // J. Appl. Polym. Sci., pp. 81.
- [6] Peyser P.J., Brandrup E.H. (2001), Immergut Dynamic creep behavior of acrylic bone cement // Eds. Polymer Handbook, 3rd ed. Wiley–Interscience, New York., V.2, pp. 219.
- [7] Nurlybayeva A., Mussylmanbek S., El-Sayed Negim, Rustem E., Shinibekova A., (2015), Synthesis and research of copolymers on the basis of methyl methacrylate with buthyl methacrylate and their application in paint and varnish coverings // International Journal of Chemical Sciences, Udaipur, India, №13(2), pp. 922-932 // <http://www.sadgurupublications.com>.
- [8] Nurlybayeva A.N., Rustem E.I., Sadiyeva H.R., Seitbekova G.A., Darmenbayeva A.S., Kalmakhanova M.S., Eginisova A.M., Otinshieva U.T., (2020) Synthesis and application of acrylic films in paint and varnish materials // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan Series chemistry and technology, №2 (440), pp. 14-22.
- [9] Abdul Samad H. and Jaafar M., (2009), Effect of polymethyl methacrylate (PMMA) powder to liquid monomer (P/L) ratio and powder molecular weight on the properties of PMMA cement // Polymer-Plastics Technology and Engineering. Vol. 48, №5. pp. 554-560.
- [10] Peterson J.D., Vyazovkin S., Wight C.A. (2001), Action polymers reagents // Journal of Physical Chemistry, Vol. 103, pp. 8087-8092.
- [11] Dunne N.J. and Orr J.F. (2001), Thermal characteristics of curing acrylic bone cement // ITBM-RBM. Vol. 22, № 2. pp.88–97.
- [12] Pathak V., Saxena H., Agrawal A. and Bhardwaj K.K., (2009), Synthesis and characterisation of MMA-STY-AN terpolymer films // Oriental Journal of Chemistry. Vol. 25. pp. 847–850.
- [13] Hill L.W., K. Kozlowski, (2001), The Relationship between Dynamic Mechanical Measurements and Coatings Properties // in Proceedings of the 12 th International Conference in Organic Coatings Science and Technology, Advances in Organic Coatings Science and Technology, ed. A.V. Patsis, Technomic Inc., Lancaster, PA, Vol. 10. pp.56-67.
- [14] Rezvani E., Schleining G., Sümen G., Taherian A.R. (2013), Assessment of physical and mechanical properties of sodium caseinate and stearic acid based filmforming emulsions and edible films // J. Food Eng. Vol. 16. pp. 598-605.
- [15] Achilias D.S. and Sideridou I., (2002), Study of the effect of two BPO/amine initiation systems on the free-radical polymerization of MMA used in dental resins and bone cements // Journal of Macromolecular Science A: Pure and Applied Chemistry. Vol.39, №12. pp. 1435–1450.
- [16] Mohamed Kutty C.P., Muraleedharannair T., Unnikrishnan G. and Jahfar M., (2013), Tensile bond strength between polymerized acrylic resin // Sci. Revs. Chem. Commun. №3(1). pp. 62-66.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 450 (2022), 86-93

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.95>

ӘОЖ 547.995.12:544.7

FTAMP 31.25.19

Л.К. Оразжанова¹, Б.Х. Мұсабаева², Б.С. Гайсина^{1*}, А.Қ. Қазбекова¹, А.Н. Сабитова¹

¹«Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті» КеАҚ, Семей, Қазақстан;

²Астана халықаралық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

E-mail: balzhan-1982@mail.ru

**ХИТОЗАН МЕН НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА НЕГІЗІНДЕ
КРИОГЕЛЬ АЛУ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІН АНЫҚТАУ**

Аннотация: мақаладағы зерттеу объектілері биополимерлердің – хитозан, карбоксиметилцеллюлоза натрий тұзы интерполиэлектrolиттік комплекс негізіндегі криогель болып табылады.

Жұмыстың мақсаты - макрокеуекті биоүйлесімді және биологиялық ыдырайтын криогельді синтездеу үшін реакциялық ортаны қалыпты мұздату кезінде қарама-қарсы зарядталған полиэлектролиттер (хитозан, карбоксиметилцеллюлоза натрий тұзы) арасында интерполиэлектrolиттік реакция жүргізу арқылы макрокеуекті криогельді алу әдісін әзірлеу.

Алынған жұмыс нәтижелері және олардың жаңалығы: криогель интерполиэлектrolиттік биополимерлер – хитозан және натрий карбоксиметилцеллюлоза кешенінің негізінде - 12°C температурада биополимерлердің концентрацияланған ерітінділерін араластыру арқылы алынды. Криогельдің Хит-Na-КМЦ морфологиялық бағалауы нәтижесінде пайда болған криогельдің байланыс кеуектер жүйесі бар, кеуекті матрица екенін және оның құрылымы ламилярлы пішінді екенін көрсетті. Гравиметриялық әдіспен анықталған синтезделген криогельдің ісіну дәрежесі 9,43 г/г құрады.

Әр түрлі рН (3, 4, 6, 7, 8) мәні бар сұйықтықтар хитозан-натрий карбоксиметилцеллюлоза криогельі арқылы өтіп, ағу жылдамдығы зерттелді. Сұйықтықтардың максималды жылдамдығы рН= 3-ке тең екені анықталды. рН осы мәннен ауытқыған кезде полимер торының ісінуі және тарылуы орын алады. Метил қызғылт сары және метилен көк бояғыштарын криогельмен сорбциялау процестері зерттелді. Сорбциялық изотерм анализі криогель Хит-Na-КМЦ бояғыштарда төмен сорбциялық қабілеті бар екенін көрсетті, ең жоғары адсорбция метил қызғылт үшін 16,8±0,1 мг/г және метил көк үшін 7,5±0,41 мг / г құрайды.

Алынған эксперименттік мәліметтер биосәйкес табиғи полимерлер – хитозан және натрий карбоксиметилцеллюлоза негізінде жаңа криогельді медицинада, биотехнологияда, катализде және басқа салаларда қолдану мүмкіндігін көрсетеді.

Қолдану саласы: экология, биотехнология, медицина, фармацевтика.

Түйін сөздер: криогель, интерполиэлектrolит кешені, полиэлектролит, биополимер, хитозан, натрий-карбоксиметилцеллюлоза.

Л.К. Оразжанова¹, Б.Х. Мұсабаева², Б.С. Гайсина^{1*}, А.Қ. Қазбекова¹, А.Н. Сабитова¹

¹НАО «Университет имени Шакарима города Семей», Семей, Казахстан;

²Международный университет Астана, Нур-Султан, Казахстан.

E-mail: balzhan-1982@mail.ru

**ПОЛУЧЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ КРИОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА
И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Аннотация. Объектом исследования является криогель на основе биополимеров – хитозана и карбоксиметилцеллюлозной натриевой соли.

Целью работы является получение макропористого криогеля путем проведения интерполи-

электролитной реакции между противоположно заряженными полиэлектролитами – хитозаном и натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы при умеренном замораживании реакционной среды.

Полученные результаты работы и их новизна: криогель на основе комплекса интерполиэлектролитических биополимеров – хитозана и натрийкарбоксиметилцеллюлозы получен путем смешения концентрированных растворов биополимеров при температуре – 12°C. Исследованы свойства синтезированного криогеля – морфология, степень набухания, скорость протекания жидкостей через объем криогеля и адсорбция красителей. Морфологическая оценка криогеля Хит-Na-КМЦ показала, что полученный криогель представляет собой характерную пористую матрицу с системой сообщающихся пор, а его структура имеет ламинарную форму. Степень набухания синтезированного криогеля, определенная гравиметрическим методом, составила 9,43 г/г.

Изучена скорость протекания жидкостей с различным значением pH (3, 4, 6, 7, 8) через хитозан-натрий карбоксиметилцеллюлозный криогель. Установлено, что максимум скорости протекания жидкостей приходится на pH 3. При отклонении pH от этого значения происходит набухание полимерной сетки и сужение пор. Исследованы процессы сорбции криогелем красителей метилового оранжевого и метиленового синего. Анализ изотерм сорбции показал, что криогель Хит-Na-КМЦ обладает невысокой сорбционной способностью в отношении красителей, максимальная адсорбция составляет $16,8 \pm 0,1$ мг/г для метилового оранжевого и $7,5 \pm 0,41$ мг/г для метиленового синего.

Полученные экспериментальные данные показывают возможность использования нового криогеля на основе биосовместимых природных полимеров – хитозана и натрийкарбоксиметилцеллюлозы в медицине, биотехнологии, катализе и других областях.

Область применения: экология, биотехнология, медицина, фармация.

Ключевые слова: криогель, интерполиэлектролитный комплекс, полиэлектролит, биополимер, хитозан, натрий-карбоксиметилцеллюлоза.

O.K. Orazzhanova¹, B.Kh. Musabayeva², B.S. Gaysina^{1*}, A.K. Kazbekova¹, A.N. Sabitova¹

¹Shakarim University of Semey, Semey, Kazakhstan;

²Astana International University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

E-mail: balzhan-1982@mail.ru

PREPARATION AND DETERMINATION OF CRYOGEL PROPERTIES BASED ON CHITOSAN AND SODIUM-CARBOXYMETHYLCELLULOSE

Abstract. the object of the study is a cryogel based on biopolymers - chitosan and carboxymethylcellulose sodium salt.

The aim of the work is to obtain a macroporous cryogel by conducting an interpolyelectrolyte reaction between oppositely charged polyelectrolytes - chitosan and sodium salt of carboxymethylcellulose with moderate freezing of the reaction medium.

The obtained results of the work and their novelty: Cryogel based on a complex of interpolyelectrolytic biopolymers - chitosan and sodium carboxymethylcellulose was obtained by mixing concentrated solutions of biopolymers at a temperature of - 12°C. The properties of the synthesized cryogel - morphology, degree of swelling, rate of flow of liquids through the volume of cryogel and adsorption of dyes - are investigated. Morphological evaluation of the Hit-Na-CMC cryogel showed that the resulting cryogel is a characteristic porous matrix with a system of communicating pores, and its structure has a lamellar shape. The degree of swelling of the synthesized cryogel, determined by the gravimetric method, was 9,43 g/g.

The flow rate of liquids with different pH values has been studied (3, 4, 6, 7, 8) through chitosan-sodium carboxymethylcellulose cryogel. It is established that the maximum flow rate of liquids is at pH 3. When the pH deviates from this value, the polymer mesh swells and the pores narrow. The processes of cryogel sorption of methyl orange and methylene blue dyes have been investigated. Analysis of the sorption isotherms showed that the Hit-Na-CMC cryogel has a low sorption capacity for dyes, the maximum adsorption is $16,8 \pm 0,1$ mg/g for methyl orange and $7,5 \pm 0,41$ mg/g for methylene blue.

The experimental data obtained show the possibility of using a new cryogel based on biocompatible natural polymers - chitosan and sodium carboxymethylcellulose in medicine, biotechnology, catalysis and other fields.

Scope of application: ecology, biotechnology, medicine, pharmacy.

Key words: cryogel, interpolyelectrolyte complex, polyelectrolyte, biopolymer, chitosan, sodium-carboxymethylcellulose.

Кіріспе. Полимерлі криогельдер - бұл ерітінділерді немесе тиісті прекурсорлардың коллоидтық дисперсияларын криогендік өңдеу (қалыпты мұздату-еріту) нәтижесінде пайда болған гель жүйелері [1].

Қазіргі уақытта жеке полимерлер негізінде емес интерполиэлектролитті комплекстерге (ИПЭК) негізделген криогельдер ерекше қызығушылық тудырады. ИПЭК негізіндегі криогельдерді биотехнология, катализ, регенеративті медицина, суды тазарту сияқты әртүрлі салаларда белсенді қолдануға болады.

Табиғи полимерлер негізінде алынған криогельдерге көп көңіл бөлінеді. Табиғи полимерлер, атап айтқанда полисахаридтер, синтетикалық полимерлерден айырмашылығы, биоүйлесімді және тірі ағзамен байланыста болған кезде жанама уытты әсерлерді көрсетпейді және сонымен бірге биожетімділігі мен ұзартылған әсерін арттыруы мүмкін [2]. Биополимерлі криогельдер - бұл полимерлі немесе мономерлі қосылыстардың таяз мұздатылған ерітінділерінде түзілген гельдік материалдар. Полимерлі криогельдерге тән қасиет-олардың гетерофазалы және макрокеуекті морфологиясы. Сонымен қатар, пайда болған макрокеуектер кристалдардың шеткеріден орталыққа дейін басқа кристалдың бетімен жанасуына дейін өсу ерекшелігімен түсіндіріледі.

Гельдерді алудың екі негізгі жолы бар: біріншіден, полимердің (блок, пленка, ұнтақ) немесе ксерогельдің (еріткішсіз тігілген полимерлі тор) қолайлы төмен молекулалық сұйықтықта, екіншіден, сұйық ортада гель қалыптастыру арқылы (ерітінді немесе сәйкес гель жасаушылардың коллоидтық дисперсиясы). Екінші нұсқа-гельдерді қалыптастырудың ең көп таралған тәсілі. Криотропты гель түзілу-бірнеше кезеңнен тұратын күрделі процесс. Бастапқы кезеңде еріткіште қолайлы прекурсорлық заттар ерітіледі, еріткіш ретінде жиі суды, сондай-ақ бірқатар органикалық еріткіштерді пайдаланады. Криогельдің жоғары молекулалық прекурсорлары ретінде қолданылатын биополимерлерді екі топқа бөлуге болады: ақуыздар мен полисахаридтер [3, 4].

Криогельдердің полимерлі материалдардың басқа түрлерінен басты айырмашылығы-олардың морфологиясы. Криогельдің кеуекті құрылымы ісіну, коллапс, жылу және рН сезімталдығымен бірге осы нысандарды әртүрлі салаларда қолдануға кең перспективалар ашады [2, 15].

Полисахаридтердің ішінде хитозан кең таралған биополимер – хитиннің оң зарядталған туындысы болып табылады. Натрий гидроксиді әсерінен хитиннің N-ацетил-глюкозамин бірліктері өзгертіледі және деацетилденеді. Деацетилденуде N-ацетил-глюкозамин бірліктері 50% -дан асқанда, хитин қышқылдық ортада ери бастайды және оны хитозан деп атайды. Хитозан құрамында сызықтық тізбекте кездейсоқ бөлінген D-глюкозамин мен N-ацетил-D-глюкозаминнің (1, 4) байланысқан мономерлері бар. Сонымен қатар, D-глюкозамин блогының амин топтары еруге өте бейім және деацетилдену 50%-дан асқанда хитин оң зарядқа ие болады. Сондықтан ол теріс зарядталған функционалды топтармен оңай байланысады.

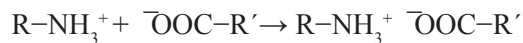
Хитозан - бұл табиғи биополимер, ол физиологиялық белсенді зат болумен қатар өзінің функционалдық және технологиялық қасиеттерімен де белгілі: құрылым түзуші және микробқа қарсы, антиоксидант. Бұл катиондық полисахаридтің пайдалы қасиеттері табиғи анионды полимерлермен комплекс түзілу кезінде сақталады және көбейеді. Хитозан практикалық мәселелерді шешу үшін жоғары әлеуетке ие функционалды топтары бар интерполиэлектролитті комплекстерді құруға қабілетті [5, 14].

Хитозанмен комплекс түзетін аниондықполимерлер теріс зарядтың жеткілікті жоғары тығыздығына ие болуы керек, улы емес, биоүйлесімді болуы және биодеградациялана алуы керек. Көрсетілген сипаттамаларға натрий алгинаты, целлюлоза туындылары (мысалы, натрий-карбоксиметилцеллюлоза) сияқты табиғи аниондық полимерлер сәйкес келеді. Натрий альгинаты хитозанмен бірге белгілі медициналық бағыттарда қолданысқа ие [5, 13].

Тағы бір полисахарид, натрий-карбоксиметилцеллюлоза - суда жақсы еритін целлюлоза туындысы. Бұл туынды 2, 3 және 6 орындағы гидроксиметил топтарын карбоксиметил топтарымен алмастыру реакциясы арқылы алынады. NaКМЦ құрамында 1,4-байланысқан гликандардан тұратын сызықтық полимер тізбегі бар және молекулалық негіздегі әлсіз қышқыл топтарға байланысты полиэлектролиттік қабілет көрсетеді. NaКМЦ физика-химиялық құрамына әсер ететін негізгі факторлардың бірі -NaКМЦ бірлігіне карбоксиметил топтарының санымен (орташа есеппен) анықталатын алмастыру дәрежесі болып табылады. Бұл полимер қоюландырғыш, эмульсия тұрақтандырғышы, байланыстырушы және қабықша түзе алу сияқты көптеген алуан түрлі қасиеттерге ие. Сонымен қатар, адам денсаулығы мен қоршаған ортаның қауіпсіздігіне қатысты NaКМЦ биоүйлесімді, биологиялық ыдырайтын және улы емес зат [6, 12].

Хитозан мен натрий карбоксиметилцеллюлозаның интерполиэлектролитті комплексінің пайда болуы осы полимерлердің полиэлектролитті табиғатымен қамтамасыз етіледі. Бұл полисахаридтердің құрылымының ерекшелігі - хитозан макромолекулаларының құрылымында протонды амин топтарының және натрий карбоксиметилцеллюлозаның құрылымында карбоксил топтарының болуы. Бастапқы амин топтарының протондануы қышқылдық ортадағы хитозан макромолекулаларының оң заряды мен ерігіштігін, сондай-ақ олардың синтетикалық полианиондармен және анионды биополимерлермен электростатикалық әрекеттесу қабілетін қамтамасыз етеді [6, 7].

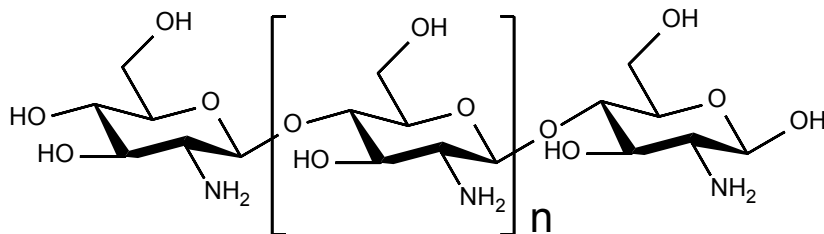
Макромолекулалардың ионгенді топтарының өзара әрекеттесуіне байланысты қышқылдық ортада хитозан-натрий карбоксиметилцеллюлоза интерполиэлектролитті комплексінің түзілуін келесі сызба арқылы көрсетуге болады [8]:



Әдебиетте хитозанның биополимерлермен комплекстері негізінде кригельдер алу бойынша бір-неше жұмыс жарияланған [2]. Хитозан мен гиалурон қышқылы негізінде құрамы әр түрлі кригельдер алынған, олардың кеуектігі 90-95% құраған. Таза хитозан кригеліне қарағанда алынған кригельдің механикалық қасиеттері әлдеқайда берігірек болған, сондықтан олар тіндік инженерияда қолдануға ұсынылған [9]. Хитозан мен 2-гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ) комплексі олардың сулы ерітінділерін криогенді өңдеу және мұздатылған күйінде УК-индукциялы тігу арқылы алынған. Фотоинициатор ретінде сутек пероксиді, ал тігуші агент ретінде N,N'-метиленбисакриламид қолданылған [10]. Хитозан мен пектин негізіндегі кригельді алу үшін хитозан мен CaCl₂ ерітінділерінің қоспасын мұздатып, 1% пектин ерітіндісімен қаптаған [11].

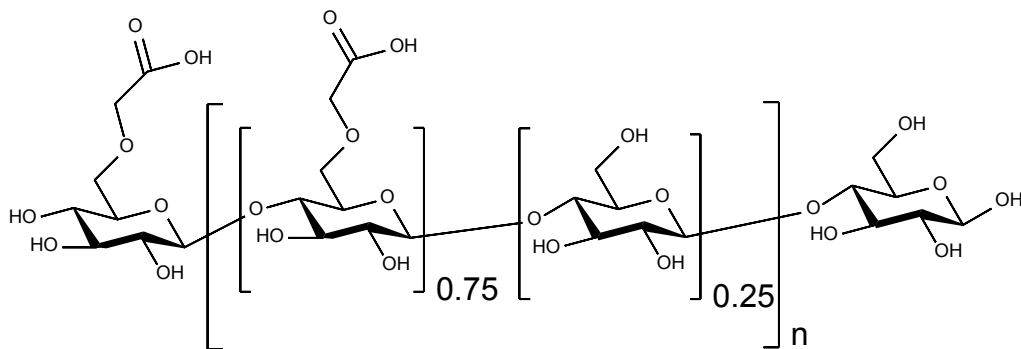
Ұсынылып отырған жұмыстың мақсаты - реакциялық ортаны қалыпты мұздату кезінде қарама-қарсы зарядталған полиэлектролиттер (хитозан, натрий-карбоксиметилцеллюлоза) арасында интерполиэлектролиттік реакция жүргізу арқылы биоүйлесімді және биологиялық ыдырайтын макрокеуекті кригельді алу және қасиеттерін анықтау.

Материалдар мен әдістер. Материалдар. Sigma – Aldrich (USA) өндірген Хитозан (Хит), молекулалық массасы 161 г/моль, қосымша тазартусыз қолданылды.



Сурет 1 - Хитозанның құрылымдық формуласы

Sigma-Aldrich (USA) өндірген карбоксиметилцеллюлозаның натрий тұзы (Na-CMC), қайталанатын буынның молекулалық массасы 223 г/моль, қосымша тазартусыз қолданылған.



Сурет 2 - Натрий карбоксиметилцеллюлозаның құрылымдық формуласы

Сірке қышқылы (мұзд) қосымша тазартусыз қолданылды.

Лимон қышқылы (аут) қосымша тазалаусыз қолданылды.

ГОСТ 4919.2-2016 бойынша буферлік ерітінділер.

Зерттеу әдістері. Полимерлер ерітінділерін дайындау. Хитозан ерітіндісін дайындау үшін концентрациясы 3% лимон қышқылының ерітіндісі дайындалды. Ол үшін 3 г құрғақ лимон қышқылына 97 г тазартылған су қосылды. Алынған ерітінді хитозанды еріту үшін қолданылды.

NaКМЦ ерітіндісін дайындау үшін хитозан ерітіндісіндегідей қатынастар алынды, тек лимон қышқылы ерітіндісінің орнына дистильденген су қолданылды. Полимерлер ерітіндісі бөлме температурасында дайындалды, араластырғаннан кейін ерітінділер толығымен ерігенше бір тәулікке қалдырылып, келесі күні магниттік араластырғышта 2-3 сағат араластырылды.

Криогельдерді алу. Криогельді дайындау үшін Хит-NaКМЦ 20 мг/мл концентрациялы 5 мл хитозан ерітіндісін 20 мг/мл концентрациялы 6,92 мл NaКМЦ ерітіндісімен араластырылды, алынған ерітінді шайқалды, ерітінді 2 мл-лік Эппендорф типті қақпақтары бар пластик ыдыстарға құйып -12°C температурада бір күн бойы мұздатылды. Содан кейін мұздатылған ерітінділер лиофильді кептірілді. Алынған криоструктураттар шамамен 5 мм биіктікке кесіліп, зерттеу үшін пайдаланылды.

Криогельдің морфологиясын анықтау. Криогель морфологиясы сканерлеуші электронды микроскопия әдісімен зерттелді. Криогель микрофотографиясы «JEOL» (Жапония) фирмасының «JSM-6390 LV» төмен вакуумді растрлы электрондық микроскопында алынды.

Криогельдің ісіну дәрежесін анықтау. Алынған криогельдің ісіну дәрежесі гравиметриялық әдіспен анықталды. Аналитикалық таразыда 0,0001 г дәлдікпен өлшенген криогель үлгілері таза химиялық стаканға салынып, 10 мл дистильденген су қосылды, содан кейін белгілі бір уақыт аралығында ісінген криогель үлгілерінің массасы өлшенді (5,10,15 және 30 минут аралығында), артық ылғал сүзгі қағазымен сорылып, ісінген гель массасы анықталды.

Ісіну дәрежесі (1) формула бойынша есептелді:

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (1)$$

мұндағы m_0 - құрғақ криогельдің массасы, г; m_t - біраз уақыттан (t) кейін криогельдің массасы, г.

Криогель арқылы сұйықтықтың ағу жылдамдығын анықтау. Криогель арқылы сұйықтықтың ағу жылдамдығын анықтау үшін шыны түтіктің төменгі бөлігінде криогель үлгісі орналастырылды, ол ісінген күйде криогель түтіктің қабырғаларына мықтап жабысып, бірақ сонымен бірге қысылмайтын етіп орнатылды. Жоғарғы жағында перистальтикалық сорғыны қолдана отырып, биіктігі 30 см болатын сұйықтық бағанасы жасалды. Сұйықтықтың 30 см биіктігінде тұрақты болған жылдамдықты орнатқаннан кейін, астына бос стакан қойылып, секундомер іске қосылды. 1 минуттан кейін стаканға ағып шыққан сұйықтықтың көлемі өлшенді.

Криогельдің сорбциялау қасиетін зерттеу. Құрғақ, өлшенген криогель үлгісі рН 5,3 тең буферлік ерітінді қосылған концентрациясы 1 мг/мл метилоранж ерітіндісіне салынды. Сонан соң 1, 2, 3, 12, 24, 48, 72 сағат аралығында ерітіндінің оптикалық тығыздығы 505 нм толқын ұзындығында өлшенді. Дәл осы әдіспен метилен көгі бояғышының ерітіндісіне құрғақ криогель салынып, рН 2,8 тең буферлік ерітінді қосылып, 668 нм толқын ұзындығында оптикалық тығыздығы өлшенді.

Меншікті адсорбция төмендегі формула бойынша анықталды:

$$Q_e = \frac{C(\text{бояғыш})_0 * V(\text{бояғыш}) - C(\text{бояғыш})_t * V(\text{бояғыш})}{m(\text{криогель})} \quad (2)$$

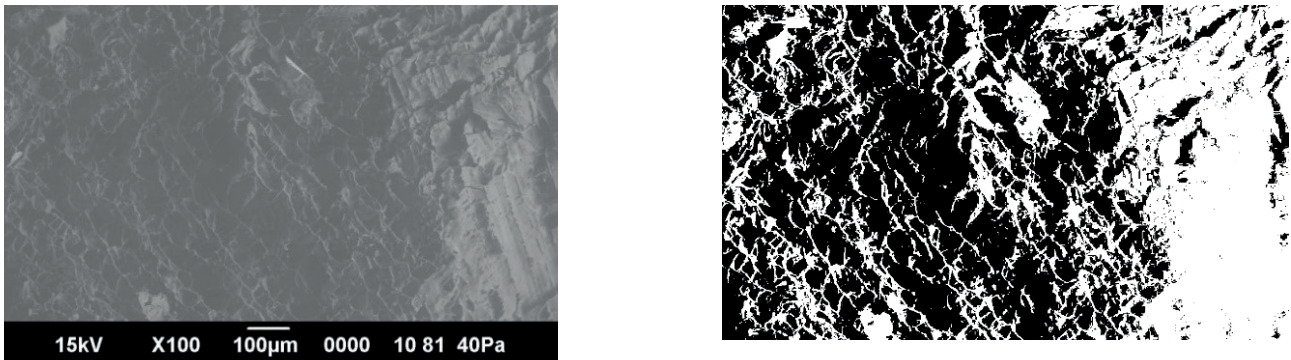
Нәтижелер және оларды талқылау. Хитозан-NaКМЦ ерітінділері негізінде криогель алу техникасын пысықтау. Криогельдерді алу реакциялары криотропты гель түзу немесе криожелирлеу деп аталады [1]. Синтез тұрғысынан криогельдердің пайда болуына қабілетті кез-келген жүйеде алуға болады, ең бастысы, бастапқы жүйелерде әртүрлі сипаттағы күштердің (химиялық байланыстар, Ван дер Ваальс күштері, электростатикалық өзара әрекеттесулер) нәтижесінде мүмкіндік беретін құрылымдық элементтер болуы керек.

Криогель синтезі үшін бастапқы жүйелер ретінде құрылымында қарама-қарсы зарядталған байланыстары бар Хит-NaКМЦ жүйесі таңдалды.

Синтезделген криогельдердің қасиеттерін зерттеу. Синтезделген криогельдің морфологиясын зерттеу. Криогель морфологиясын зерттеу үшін сканерлейтін электрондық микроскопия әдісі қолданылды. 3-суретте ImageJ бағдарламасымен өңдеуге дейінгі (сол жағында) және өңдеуден кейінгі (оң жағында) криогель фотографиясы берілген.

3-суреттен көрініп тұрғандай, кеуектер морфологиясы біршама күрделі болып табылады. Кеуектердің

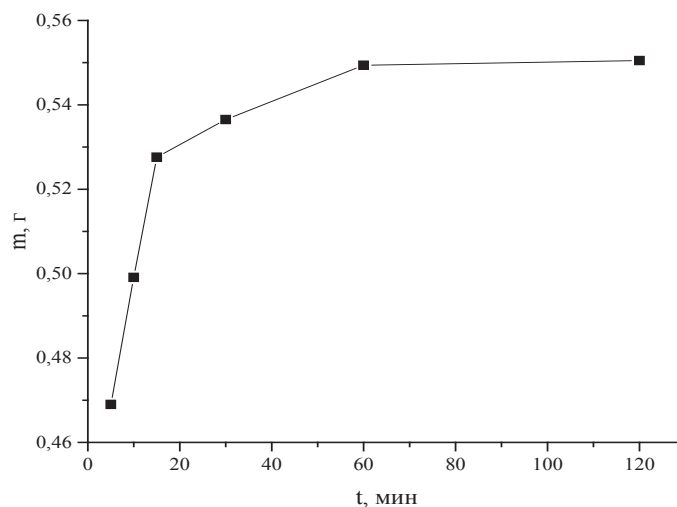
формасы әр түрлі. ImageJ бағдарламасы кеуектер ауданын есептеуге мүмкіндік береді. Алайда, кеуектер мөлшерін жуықтап бағалау үшін әрбір кеуек шеңбер формасында деп болжам жасалды. Соның нәтижесінде кеуектер диаметрлері жуықтап есептеліп, диаметрдің орташа шамасын қорытып шығаруға мүмкіндік туды. Хит-НаКМЦ криогелі үшін кеуектердің орташа диаметрі 20,54 мкм болып шықты.



Сурет 3- Хит-НаКМЦ негізінде түзілген криогельдің ImageJ бағдарламасында өңдеуден бұрын (сол жақта) және өңдеуден кейін (оң жақта) микрофотографиясы

Криогельдің ісіну дәрежесін зерттеу. Гель материалдарының ісіну дәрежесін анықтау материалдардың осы түрін сипаттайтын негізгі зерттеулердің бірі болып табылады. Белгілі бір уақыт аралығында еріткіштегі үлгінің массасының өзгеруін өлшеу ісіну дәрежесін бағалауға мүмкіндік береді.

Алайда, криогельдердің ісінуін зерттеу белгілі бір қиындық тудырады, өйткені су тек полимер матрицасының ісінуінен ғана емес, сонымен қатар макрокеуектердегі капиллярлық күштердің әсерінен де сақталады.

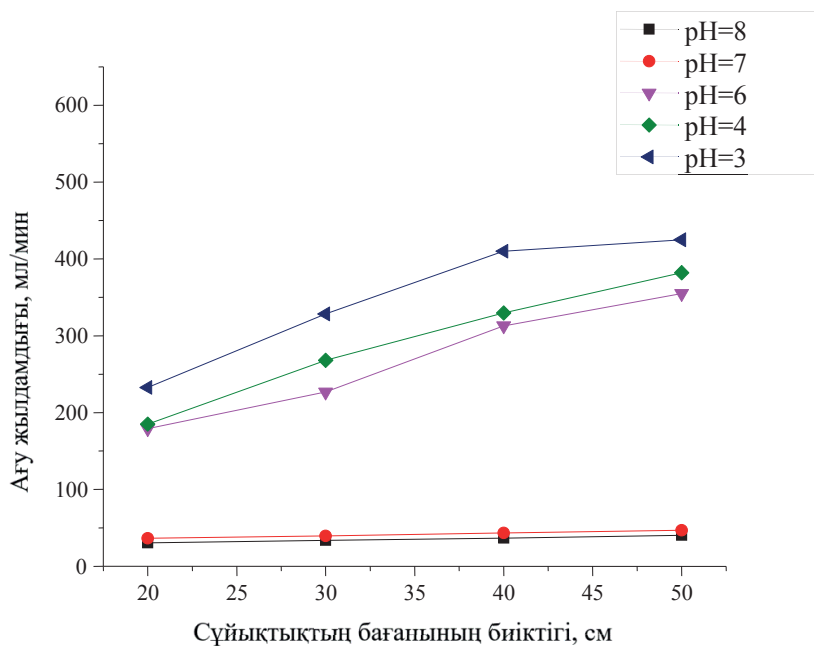


Сурет 4 - Криогельдің ісіну кинетикасы

$$\alpha = \frac{0,5228 - 0,0501}{0,0501} = 9,43 \text{ г/г}$$

Алынған криогельдің ісіну дәрежесі 9,43 г/г екені анықталды. Ісіну кинетикасын зерттеу нәтижелері бойынша 4-суретте көрсетілгендей Хит-НаКМЦ криогелі бастапқы уақытта суды өзіне жақсы сіңіретіні байқалды.

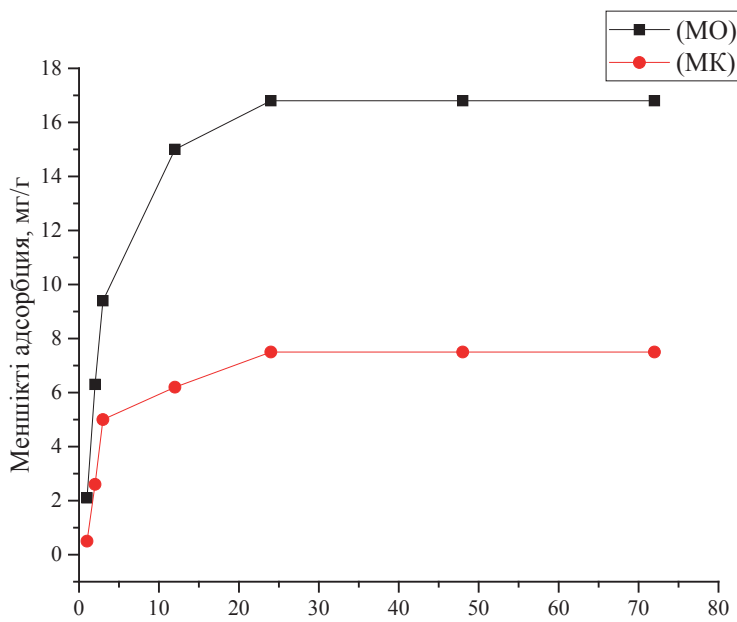
Криогель көлемі арқылы сұйықтықтардың ағу жылдамдығын анықтау. Криогельдердің кеуекті құрылымы оларды әртүрлі заттардың сорбенттері, ағынды типті катализаторлар, хроматографиялық материалдар ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Сұйықтық үшін криогельдердің өткізгіштігін бағалаудың маңызды сипаттамасы-сұйықтықтың криогель арқылы өту жылдамдығын анықтау. Ерітінділер мен криогель арасы 20,30,40,50 см қашықтықтағы шыны түтік арқылы өткізілді және сұйықтықтың криогель арқылы өту уақыты анықталды. Ағу жылдамдығын анықтау үшін рН шамасы 3,4,6,7,8 болатын сұйықтықтар қолданылды. Криогель арқылы сұйықтықтың ағу жылдамдығын анықтау нәтижелері 5-суретте берілген.



Сурет 5 -рН-тың әр түрлі мәніндегі сұйықтықтардың Хит-НаКМЦ криогелі арқылы ағу жылдамдығы

Криогельдің бояғыштарды сорбциялауын зерттеу. Криогельдермен әртүрлі қосылыстардың сорбция процестерін зерттеу оларды практикалық қолдану перспективаларын анықтау мақсатында жүргізілді.

Біздің жұмысымызда бояғыштардың-метилоранж (МО) және метилен көк (МК) сорбциясын зерттеу жүргізілді. Сорбция процестерін зерттеу сорбенттердің статикалық сиымдылығын анықтауға негізделген. Криогельдердің сорбциялық сиымдылығы 1-кестеде берілген. Метилоранж (МО) және метилен көк (МК) бояғыштарының сорбциясы 6- суретте көрсетілген.



Сурет 6 - Метилоранж (МО) және метилен көк (МК) бояғыштарының сорбциясы
Кесте 1- Криогельдердің сорбциялық сиымдылығы

Криогель	Сіңірілетін зат	Максималды адсорбция, мг / г
Хит-НаКМЦ	МО	16,8±0,1
	МК	7,5±0,4

Сорбция изотермаларын талдау криогельдің сорбциялық сиымдылығы үлкен емес және 7-ден 16,8 мг/г-ға дейін ауытқитынын көрсетті.

Қорытынды. Қорыта келгенде, -12°C температурада полимерлердің концентрлі ерітінділері арасында интерполиэлектролиттік реакция жүргізу арқылы криогель алу әдісі әзірленді, алғаш рет осы әдіспен Хит- NaKM Ц табиғи полимерлерінің интерполиэлектролитті комплексінегізінде криогель алынды. Криогельдің морфологиясы, ісіну дәрежесі және криогель көлемі арқылы сұйықтықтың ағу жылдамдығы анықталды, сорбциялық қасиеті зерттелді.

Алынған криогельді экологияда, катализде, медицинада - сүйек және шеміршек тіндерін қалпына келтіруде, дәрі-дәрмектерді жеткізу жүйелерінде, биотехнологияда қолдану мүмкіндігін анықтау үшін зерттеулерді жалғастыру көзделуде.

Information about authors:

Orazzhanova Lazzat – NAO “Shakarim Semey University”, Semey, Kazakhstan, candidate of Chemical Sciences, associate Professor, tel. +7 747 648 69 28, e-mail: lyazzat.7070@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7881-0589>;

Musabayeva Binur – Astana International University, Nursultan, Kazakhstan, candidate of Chemical Sciences, Professor, tel. +77076208586, e-mail: binur.mussabayeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2209-1209>;

Gaisina Balzhan – NAO “Shakarim Semey University”, Semey, Kazakhstan, doctoral student of NAO “Shakarim Semey University”, Semey, tel. +7 775 984 99 50, e-mail: balzhan-1982@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8468-2744>;

Kazbekova Alua – NAO “Shakarim Semey University”, Semey, Kazakhstan, master’s student of NAO “Shakarim Semey University”, Semey, tel. +7 708 950 05 86, e-mail: alua_kazbekova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7642-3657>;

Sabitova Alfira – NAO “Shakarim Semey University”, Semey, Kazakhstan, Ph.D. Chemistry, associate Professor, tel. +7 700 717 18 40, e-mail: alfa-1983@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3360-7998>.

REFERENCES

- [1] Lozinsky V.I. (2014) A Brief History of Polymeric Cryogels. Springer International Publishing. Switzerland, p.48.
- [2] Klivenko A.N., Mussabayeva B.Kh., Gaisina B.S., Sabitova A.N. (2021) Biocompatible cryogels: preparation and application. Bulletin of the University of Karaganda – Chemistry. № 3 (103) pp. 4-20.
- [3] Lozinsky V.I. (2002) Cryogels on the basis of natural and synthetic polymers: preparation, properties and application. Russian Chem. Reviews, vol.71, no 6, pp. 559-585. (in Russian).
- [4] Konstantinova N.R., Lozinsky V.I. (1997) Cryotropic gelation of ovalbumin solutions. Food Hydrocoll, vol. 11, no 2, pp. 113-123.
- [5] Izumrudov V.A., Mussabayeva B.Kh., Kassymova Zh.S., Klivenko A.N., Orazzhanova L.K. (2019) Interpolyelectrolyte complexes: advances and prospects of application. Chemical Reviews. Russian, vol.88(10), pp.1046-1062.
- [6] Jagadish Chandra Roy, Ada Ferri, Stéphane Giraud, Guan Jinping, Fabien Salaün (2018) Chitosan–Carboxymethylcellulose-Based Polyelectrolyte Complexation and Microcapsule Shell Formulation. International Journal of Molecular Sciences, 19, 2521.
- [7] Izumrudov V.A., Volkova I.F., Grigoryan E.S., Gorshkova M.Yu. (2011) Water-soluble nonstoichiometric polyelectrolyte complexes of modified chitosan. High molecular weight compounds, vol. 53, no 4, pp.515-524.(in Russian).
- [8] Suvorova A.I., Tyukova I.S., Borisova T.S., Pletneva L.V. (2005) Sorption of water vapor by chitosan-carboxymethylcellulose interpolyelectrolyte complexes prepared from solutions. High molecular weight compounds, vol. 47, no 12, pp. 2111-2117.(in Russian).
- [9] Kutlusoy T., Oktay B., Apohan N.K., Süleymanoğlu M., Kuruca S.E. (2017) Chitosan-co-Hyaluronic acid porous cryogels and their application in tissue engineering. International Journal of Biological Macromolecules. vol.103, pp. 366-378.
- [10] Stoyneva V., Momekova D., Kostovs B., Petrov P. (2014) Stimuli sensitive super-macroporous cryogels based on photocrosslinked 2-hydroxyethylcellulose and chitosan. Carbohydrate Polymers, vol. 99, pp. 825-830.
- [11] Konovalova M.V., Kurek D.V., Litvinets S.G., Martinson E.A., Varlamov V.P. (2016) Preparation and characterization of cryogels based on pectin and chitosan. Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivative, vol.21, pp. 114-121.
- [12] Mussabayeva B.Kh., Klivenko A.N., Kassymova Zh.S., Orazzhanova L.K. (2018) The use of interpolymer complexes for environmental purposes. Chemical Journal of Kazakhstan. no 4, pp.187-204.(in Russian).
- [13] Kassymova Zh.S., Orazzhanova L.K., Klivenko A.N., Mussabayeva B.Kh., Asserganov D.K. (2019) Preparation and Properties of Interpolymer Complexes Capable of Soil Structuring. Russ. J. Appl. Chem. No92 (2). pp. 208 – 217.
- [14] Popova E.V., Domnina N.S., Kovalenko N.M., Borisova E.A., Kolesnikov L.E., Tyuterev S.L. (2017) Biological activity of chitosan with different molecular weight. Bulletin of Plant Protection, no 3(93), pp. 28–33.(in Russian).
- [15] Cole D.M., Ringelberg D.B., Reynolds C.M. (2012) Small-Scale Mechanical Properties of Biopolymers. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering. vol. 138. no 9. pp. 1063-1074.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 450 (2022), 94-99

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.96>

ӘОЖ: 637.1

ҒТАМАТ 65.63.33

А.Б. Токтамысова¹, Э.К. Асембаева², Г.Т. Тулеева¹, Б.Т. Тнымбаева², Ш.Б. Егемова¹

¹Қазақстан-Ресей медициналық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: a.toktamys@mail.ru

ҚҰРҒАҚ ҚЫМЫЗДАҒЫ ЛИПИДТЕРДІҢ ТОТЫҒУ ДӘРЕЖЕСІ

Аннотация. Қазіргі уақытта әлемде коронавирустық инфекция (COVID-19) пандемиясынан және басқа да аурулардың таралуынан туындаған күрделі жағдайға байланысты, ауруларды халық медицинасы әдістерімен емдеу, оның ішінде дәстүрлі сүтқышқылды сусындарды қолдану ерекше маңыздылыққа ие. Емдік сусындардың ішіне дәстүрлі түрде бие сүтінен жасалатын қымыз кіреді. Ол туберкулез, цинга, гастрит және ұйқы безі ауруларын қоса алғанда, түрлі ауруларды емдеуде қолданылады.

Қымыз ұзақ уақыт сақтауға келмейді, 3-4 күннен кейін ашып кетіп, пайдалануға жарамсыз болып қалады. Сондықтан қымыз өндірісіндегі ең өзекті мәселелердің бірі жарамдылық мерзімі ұзақ қымыз алу болып табылады. Бұл мәселені шешу қымызды пайдалану мерзімін ұзартуға және қажеттілігі бар басқа өңірлерге тасымалдауға жағдай жасайды.

Бие сүті қанықпаған липидтерге бай екені көптеген ғалымдардың зерттеулерінен белгілі. Олар қымыздың жоғары сауықтыру және емдік қасиеттерін анықтайтын жартылайқанықпаған және қанықпаған май қышқылдарының көп мөлшерін қамтиды. Сонымен қатар бұл қышқылдар оттегімен және басқа тотықтырғыштармен оңай тотығады. Тотыққан липидтер қымыздың дәмін нашарлатып, ол жарамсыз болып қалады.

Бұл жұмыста ұзақ уақыт сақтауға болатын, сублимациялық әдіспен кептірілген қымыз алынды. Сақтау кезінде қымыздың құрамындағы липидтерде тотығу реакциялары пайда болуы мүмкін, олар құрғақ өнімдердің сапасын төмендетеді. Табиғи антиоксидант кверцетинді қосу арқылы құрғақ қымыз ұнтақтарының сақтау мерзімін 6 айға дейін ұзартуға болады.

Түйін сөздер: бие сүті, құрғақ қымыз ұнтағы, сублимациялық әдіс, тотығу дәрежесі, кверцетин.

А.Б. Токтамысова^{1*}, Э.К. Асембаева², Г.Т. Тулеева¹, Б.Т. Тнымбаева², Ш.Б. Егемова¹

¹Казахстанско-Российский медицинский университет, Алматы, Казахстан;

²Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан.

E-mail: a.toktamys@mail.ru

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ В СУХОМ КУМЫСЕ

Аннотация. В связи со сложившейся сложной ситуацией в мире, вызванной пандемией коронавирусной инфекции (COVID-19) и распространением других заболеваний, большое значение приобретают народные средства, в том числе употребление традиционных молочнокислых напитков. К лечебным напиткам относится кумыс, который традиционно готовят из кобыльего молока. Его применяют при лечении различных заболеваний, в том числе туберкулеза, цинги, гастрита и панкреатита.

Кумыс долго не может храниться, через 3-4 дня скисает и становится непригодным к употреблению. Поэтому одним из самых актуальных проблем при производстве кумыса является получение кумыса с длительным сроком хранения. Решение этой проблемы поможет продлить время использования кумыса и транспортировать его в другие регионы, где он понадобится.

Многие ученые обнаружили, что кобылье молоко богато ненасыщенными липидами. В них

содержится большое количество ненасыщенных и ненасыщенных жирных кислот, которые определяют высокие оздоровительное и лечебные свойства кумыса. Кроме того, эти кислоты легко окисляются кислородом и другими окислителями. Окисленные липиды ухудшают вкус кумыса, делая его непригодным для использования.

В данной работе был получен сублимированный сухой кумыс, который может храниться длительное время. При хранении в липидах кумыса могут происходить реакции окисления, что снижает качество сухих продуктов. Срок годности сухих порошков кумыса можно продлить до 6 месяцев, добавив в него природный антиоксидант кверцетин.

Ключевые слова: кобылье молоко, сухой кумыс, сублимационный метод, степень окисления, кверцетин.

A.B. Toktamyssova^{1*}, E.K. Assembayeva², G.T. Tuleeva¹, B.T. Tnymbaeva¹, Sh. B.Ygemova¹

¹Kazakhstan-Russian Medical University, Almaty, Kazakhstan;

²Kazakhstan Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: a.toktamys@mail.ru

LEVID OXIDENESS IN DRY KUMYSE

Abstract. Due to the current difficult situation in the world caused by the pandemic of coronavirus infection (COVID-19) and the spread of other diseases, folk remedies, including the use of traditional lactic acid drinks, are of great importance. Medicinal drinks include koumiss, which is traditionally prepared from mare's milk. It is used in the treatment of various diseases, including tuberculosis, scurvy, gastritis and pancreatitis.

Koumiss cannot be stored for a long time, after 3-4 days it turns sour and becomes unusable. Therefore, one of the most urgent problems in the production of koumiss is the production of koumiss with a long shelf life. The solution to this problem will help to extend the time of using koumiss and transport it to other regions where it is needed.

Many scientists have found that mare's milk is rich in unsaturated lipids. They contain a large amount of unsaturated fatty acids, which determine the high health and therapeutic properties of koumiss. In addition, these acids are easily oxidized by oxygen and other oxidizing agents. Oxidized lipids worsen the taste of koumiss, making it unusable.

In this work, freeze-dried koumiss was obtained, which can be stored for a long time. When stored in the lipids of koumiss, oxidation reactions can occur, which reduces the quality of dry products. The shelf life of dry koumiss powders can be extended up to 6 months by adding the natural antioxidant quercetin to it.

Key words: mare's milk, dry kumis, freeze-drying method, oxidation state, quercetin.

Кіріспе. Адамның дұрыс тамақтанбауы адам денсаулығына қауіп төндіретін метаболикалық бұзылуларға әкелетіні белгілі. Осыған байланысты, бүгінде бүкіл әлем бойынша өзекті мәселе – тамақтану сапасын жақсарту болып табылады.

Сүт пен сүт өнімдерінің құрамында толыққанды ақуыздардың, минералды заттардың, дәрумендердің, микроэлементтердің болуына байланысты, олар жоғары биологиялық құндылық пен жақсы сіңімділік қасиеттеріне ие. Қазіргі уақытта бие сүті мен қымыз адамдарға көптеген аурулар мен патологиялық жағдайларды емдеуге тиімді күшті микробқа қарсы құрал және биостимулятор ретінде медицинада қолданылады. Сондықтан бүгінгі таңда бие сүті мен оның өнімдеріне қызығушылық артуда [1,2]. Қымыз сүт қышқылы мен спирттік ашу нәтижесінде алынады. Қымыз күнделікті өмірде Қазақстан, Қырғызстан, Моңғолия, сонымен қатар Ресей Федерациясының түркі және моңғол аймақтарының тұрғындары арасында кеңінен таралған [3].

Бие сүтінен дайындалған қымызды қолдану – иммунитетті жоғарылату және денсаулықты жақсарту мәселелерін шешудің тиімді әдісі [4].

Қымыздың емдік қасиеттері көбінесе майының құрамында холестеринді еритетін қанықпаған май қышқылдарының көп болуымен байланысты және олар бұл қосылыстың қантамырларының қабырғаларына түсуіне кедергі келтіреді. Сондықтан қымыз атеросклерозға және онымен байланысты ауруларға қарсы профилактикалық құрал болып табылады [5,6].

Сонымен қатар, бие сүтінің майының тағы бір керемет қасиеті бар: ол туберкулез бактерияларының өсуі мен дамуын тежейді. Қымызда адамға қажетті барлық дәрумендер бар – В₁, В₂, В₁₂, С, D, РР және

тағы басқалары, олардың мөлшері сиыр сүтіне қарағанда бірнеше есе көп. Сондықтан қымыз – бұл күшті антибиотикалық құрал және дәрумендердің әр түрлі жетіспеушілігі кезінде жақсы көмектеседі. Асқазан-ішек жолдарының бездеріне жағымды әсер етеді, тәбетті арттырады, асқазан сөлінің бөлінуін айтарлықтай жақсартып, ас қорытуды жақсартады, қан түзуге, жүйке жүйесіне жақсы әсер етеді, қабынуды жеңілдетеді [6,7]. Бие сүті құнды тағамдық және емдік қасиеттерге ие және иммунитеті әлсіреген адамдарға, оның ішінде қарттар мен емделушілерге тағам рационында қолдануды ұсынады [8].

Қымыз әдетте қолданылатын ашытқыға, ашыту процесінің ұзақтығы мен жағдайына, құрамындағы ферментация кезінде бөлінетін антибиотик заттардың болуына байланысты микробқа қарсы айқын белсенділік көрсетеді. Бұл заттар ағзаның инфекцияға төзімділігін арттырады. Ағзаға қолайлы ішек микрофлорасының сүт қышқылды бактерияларын түзеді, олар адам ағзасындағы өзін-өзі улануына әкелетін шіріту процестерін басады. Қымыздың тағамдық құндылығы адам ағзасындағы биологиялық процестерді ынталандырады [9].

Сүт және сүт өнімдері тез бұзылады, себебі олар микроорганизмдерге қолайлы жағдай жасайды. Сүт өнімдерінің жарамдылық мерзімін ұзарту үшін және оларды әр түрлі себептермен табиғи сүттің жеткіліксіздігі бар аймақтарды қамтамасыз ету үшін өнеркәсіпте консервіленген сүттің кең ассортименті шығарылады. Өз кезегінде сүт өнімдерін консервілеу өнімнің бұзылуына әкелетін микроорганизмдерден арылуға мүмкіндік береді. Осы себепті консервіленген қымыз алу әр түрлі мақсатта жыл бойы тұтыну үшін үлкен қызығушылық тудырады.

Сүт өнімдерін кептірудің әр түрлі әдістері бар, олар сусыздандыру кезінде энергиямен қамтамасыз ету әдісіне байланысты [10,11].

Қазіргі уақытта кеңінен қолданылатын кептірудің сублимациялық әдісі белгілі, ол процесті күшейтуге және жоғары сапалы кептірілген өнімді алуға мүмкіндік береді.

Сублимация – төмен қысым мен төмен температурада құрғату тәсілі. Қысымды төмендеткен кезде сұйық тез булана бастайды, соның нәтижесінде температура жедел төмендейді де, сүт мұз болып қатып қалады. Одан әрі кептіру мұзды сұйық күйге келтірместен бірден суға айналдыру жолымен жүзеге асырылады. Сүт бу түзуге арналған энергияны сәуле түрінде алады. Сублимиленген тағам суға еріткен кезде санаулы минуттардың ішінде алғашқы қалпына келіп, жұғымдылығын да, дәмін де жоймайды [8,12].

Зерттеу жұмысының мақсаты құрғақ қымыздағы липидтердің тотығу дәрежесін анықтау.

Зерттеу нысаны мен әдістері. Бұл зерттеу жұмысын жүзеге асыру үшін зерттеу нысаны ретінде Алматы облысының «Ажар» шаруа қожалығынан алынған жаңа сауылған жинақталған бие сүті мен қымыз алынды. Бұл шаруа қожалығының тұрақты жем-шөп базасы бар. Сауын биелері зоотехникалық стандарттарға сәйкес жем-шөппен, сұлымен қамтамасыз етілген. Жануарлар үнемі ветеринарлық және зоотехникалық бақылауда болады.

Биенің сүтін ашыту үшін бастапқы қышқыл ретінде сүт қышқылды бактериялардың таза дақылдары (болгар таяқшасы) мен Торула түріндегі сүт ашытқылары қолданылады.

Құрғақ бие сүті үлгілерінің органолептикалық көрсеткіштері стандарт әдістерімен зерттелді [13].

Сүт өнімдеріндегі липидтердің тотығу дәрежесі колориметриялық әдіспен анықталды. Тотығу дәрежесін (E_o) есептеу мына формула бойынша жүргізіледі:

$$= \frac{A}{P} \cdot 100$$

мұндағы:

P - өнімнің салмағы, г;

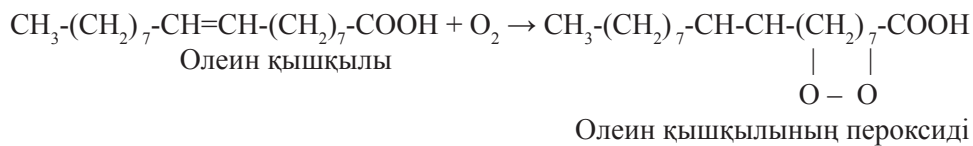
A - өнімдегі майдың мөлшері, %;

E - өлшенген оптикалық тығыздық.

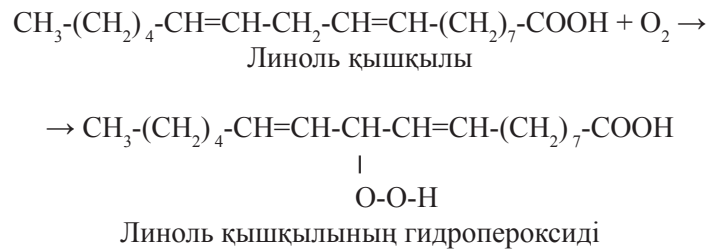
Зерттеу нәтижелері және оны талдау. Ұзақ сақтау кезінде құрғақ қымыз ұнтағының сапасын сақтау өте маңызды. Бие сүті, демек одан алынатын қымыз қанықпаған липидтерге бай, олар сақтау кезінде оттегімен оңай тотығады. Тотығу өнімдері, пероксидтер, гидропероксидтер, альдегидтер, кетондар, гидроксид қышқылдары және басқалары құрғақ қымызға жағымсыз және ащы дәм береді, бұл өнімнің бұзылуына әкеледі және ол тұтынуға жарамсыз болып қалады.

Сублимациялық кептіру жоғары температуралық әсерлерді және атмосфералық оттегімен қанықтыруды қоспағанда, өнімге жұмсақ әсер етеді. Соған қарамастан, сублимациялық кептірілген өнімде жартылайқанықпаған липидтердің жоғары концентрациясына байланысты сақтау мен өнімнің бұзылуы кезінде липидтердегі тотығу реакциялары байқалады.

Негізгі тотықтырғыш – атмосфералық оттегі, оның әсерінен қанықпаған қышқылдар оттегі атомдарын қос байланыспен байланыстырады және пероксидтер түзіледі. Мұны олеин қышқылының тотығу мысалында келтіруге болады.



Бұл түрдегі пероксидтер негізінен егер ортаның температурасы 50°C жоғары болса липидті тотығу кезінде түзіледі. Егер тотығу 50°C -тан төмен температурада жүрсе, әдетте гидропероксидтер түзілетіні дәлелденді:



Бұл реакциядан гидропероксидтердің қос байланыс орнында емес, оған іргелес көміртек атомы орнында түзілетінін көруге болады. Бұл процесті егжей-тегжейлі зерттеу қос байланыстар арасында орналасқан метилен тобының молекулалық оттегімен салыстырғанда, метил тобының қос байланысқа іргелес белсенді екенін көрсетті. Бұл екі, үш және одан да көп қанықпаған қосылыстар оттегіні бір қанықпаған қышқылға қарағанда әлдеқайда көп сіңіретінін көрсетеді. Сонымен қатар қосарланған қос байланысы бар жартылайқанықпаған қышқылдар айтарлықтай тұрақсыздықпен сипатталады. Олар атмосфералық оттегімен өте оңай тотығады, әртүрлі гидропероксидтерді түзеді, олар өз кезегінде тізбекті радикалды тотығу реакцияларының процестерін бастайды. Бір немесе бірнеше қос байланысы бар қышқылдар толық транс-изомерлерге қарағанда әлдеқайда тез тотығады.

Пероксидтерде гидропероксидтер пайда болғаннан кейін әр түрлі қайталама реакциялар жүре бастайды, нәтижесінде альдегидтер, кетондар, гидроксид қышқылдары және басқа да органикалық қосылыстар түзіледі [14, 15].

Липидтерді тотығудан қорғау және құрғақ сүттің сақталу мерзімін ұзарту үшін ғалымдар липидтердің тотығуына қарсы табиғи кверцетин антиоксиданттарын қолдануға болатынын анықтады.

Кверцетин (3, 5, 7, 3', 4' - пентаоксифлавоноид) молекулалық массасы 302, флавоноидтарға жатады, Р дәрумені болып есептеледі. Адам үшін Р дәруменінің тәуліктік қажеттілігі 0,06 - 1,0 г. Бұл иіссіз, түссіз суда ерімейтін сары ұнтақ жылы этанолда ғана ериді.

Құрғатуға дейін әр 100 г майға шаққанда 0,02г кверцетин ертіндісін сүтке қосады. Мысалы, майлылығы 1,5% сүтке 0,003 г кверцетин қосады. Кверцетиннің есептеліп алынған мөлшерін 20 мл су мен спирт қоспасында (3:7) сүтке араластырады.

Кверцетин антиоксидантын қолдану құрғақ сүттегі липидтің құрамын тұрақтандыруға, пероксидті тотығудың жылдамдығын төмендетуге және оның дәмдік сапсын сақтауға мүмкіндік береді [16,17]. Кептіру үшін қышқылдығы 100-110 °Т болатын қымыз қолданылды. Зерттеуге алынған қымыз үлгілері екі нұсқаға бөлінді: бірінші бақылау үлгісі, ал екінші антиоксидант кверцетин ертіндісі қосылған зерттелетін үлгі.

Бұл жұмыста қымыздың екі үлгісінде сублимациялық әдіспен кептірілді. Қымыздың әр үлгісі жеке кептіргіштің сублиматорына салынған 1,5-2,0 см қабаты бар контейнерлерге құйылды. Кептіру бос ылғалдылық толық жойылғанға дейін, құрғақ қымыздағы ылғалдың массалық үлесі 3,7% болғанша жүргізілді. Қымыздың екі үлгісінің де құрғақ ұнтақтары (бақылау және кверцетинмен) біртекті борпылдақ, ақшыл-сары реңді ақ түсті; дәмі жағымды, қышқыл-тәтті болды. Құрғақ қымызда барлық қоректік және емдік компоненттер сақталды. Құрғақ қымыз ұнтақтары температурасы 25-26 °С суда толық оңай ериді, 11 г ұнтаққа 89 мл су қосып, араластырғаннан кейін 100 мл сұйық біртекті қымыз алуға болады.

Қымыз ұнтақтары 0,50 л шыны ыдыстарға салынып, герметикалық жабылады және 2-6°C температурада сақталады.

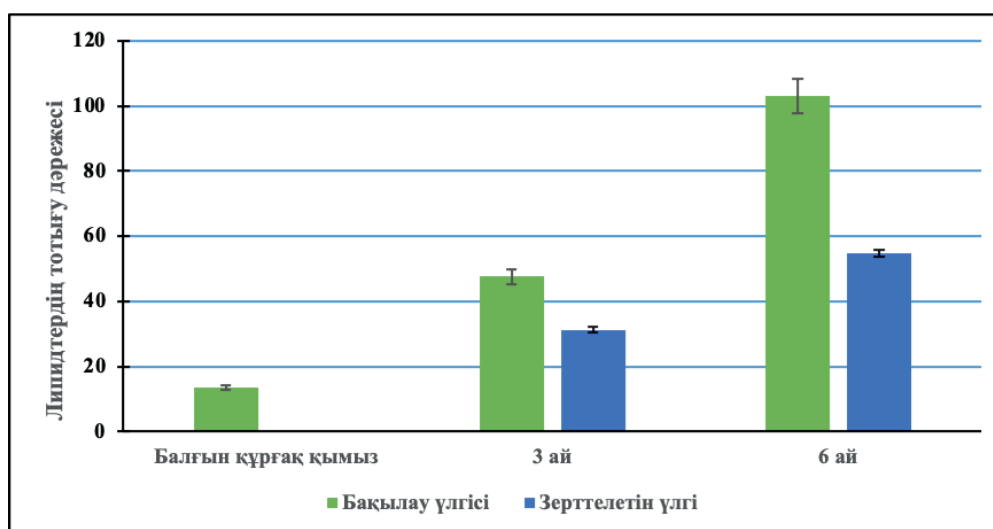
Зерттеу жұмысы барысында антиоксидант қосылған және бақылау үлгісіндегі қымыз ұнтақтарының сапасы үш және алты ай сақталғаннан кейін органолептикалық көрсеткіштері мен липидтердің тотығу дәрежесінің өсуі бойынша бағаланды. Қымыз үлгілерінің органолептикалық көрсеткіштері төмендегі 1-кестеде келтірілген.

Кесте 1 – Құрғақ қымыз үлгілерінің органолептикалық көрсеткіштері

Органолептикалық көрсеткіштері	3 ай сақталған қымыз үлгілері		6 ай сақталған қымыз үлгілері	
	Бақылау үлгісі	Зерттелетін үлгі	Бақылау үлгісі	Зерттелетін үлгі
Дәмі	қымызға тән жағымды қышқыл-тәтті дәмі бар.		қышқыл, сабынды дәмге ие болды	қымызға тән жағымды қышқыл-тәтті дәмі бар
Иісі	қышқылдан, спирттен және ароматтайтын заттардан құралған жағымды хош иісі бар		ащы майдың иісі бар	хош иісті
Түсі	сәл ақшыл реңі бар ақ түсті		сары түсті	сәл ақшыл реңі бар ақ түсті

Кестедегі алынған нәтижелерден үш ай сақтағаннан кейін құрғақ қымыз ұнтақтарының екі үлгісі де қалыпты органолептикалық сипаттамалар көрсетті: сәл ақшыл реңі бар ақ түсті, жағымды қышқыл-тәтті дәмі мен хош иісі бар, балғын өнімдегідей болды. Ал кверцетин антиоксиданты қосылған құрғақ қымыз 6 ай сақталғаннан кейін дәмі, иісі мен түсін өзгертпей қалыпты органолептикалық көрсеткіштерін сақтады, ал 6 ай сақтағаннан кейін бақылау үлгісіндегі құрғақ қымыз қышқыл, сабынды дәмге ие болып, ащы майдың иісі сезілді, сары түсті болды.

Сублимациялық әдіспен алынған құрғақ қымыз ұнтақтарындағы липидтердің тотығу дәрежесінің динамикасын талдау нәтижелері 1-суретте келтірілген.



Нәтижелер орташа стандартты қатені есептеу негізінде алынды, $n=7$, $p \leq 0,05$

Сурет 1 - Сублимациялық әдіспен алынған құрғақ қымыз ұнтақтарындағы липидтердің тотығу дәрежесінің динамикасы.

Алынған нәтижелерден бастапқы алынған құрғақ қымызда липидтердің тотығу дәрежесі $13,42 \pm 0,70$ болғанын көруге болады. Үш айдан соң бақылау мен кверцетин қосылған қымыз үлгілерінің липидтердің тотығу дәрежесі бойынша аз ерекшеленді, тиісінше $47,58 \pm 1,28$ және $31,33 \pm 0,53$ құрады.

6 ай сақтағаннан кейін бақылау үлгісіндегі құрғақ қымыздың тотығу дәрежесі жүз градустан жоғары көтерілді, яғни $103,06 \pm 3,87$ болды. Бақылау үлгісіндегі қымыз жарамсыз болып қалды. Ал кверцетин антиоксиданты қосылған құрғақ қымызда липидтердің тотығу дәрежесі елеусіз өсті, $54,69 \pm 2,53$.

Қорытынды. Құрғақ қымыз құрамында көп мөлшерде қанықпаған май қышқылдары бар, олар тез тотығады. Бұл жұмыста сублимацияланған құрғақ қымыз ұнтақтарын $2-6^{\circ}\text{C}$ температурада 3 айға дейін сақтауға болатыны дәлелденді. Бұл жағдайда липидтердің тотығуы болмайды. Содан кейін сақтау кезінде олардың біртіндеп тотығуы байқалады және 6 айға дейін құрғақ қымыз жарамсыз болып қалады.

Табиғи антиоксидант кверцетинді қосу арқылы құрғақ қымыз ұнтақтарын сақтау мерзімін 3 айдан 6 айға дейін ұзартуға болады. Бұл сүт шикізатын үнемдеу мәселесін шешеді, қымыздың қауіпсіздігі қамтамасыз етіледі және қымызды азық-түлікке пайдалану уақытын ұзартады, жылдың кез келген уақытында оның қажеттілігі бар басқа аймақтарға тасымалдауға мүмкіндік туады.

Information about the authors:

Toktamyssova Aiman Baybatyrovna – Candidate of biological sciences, acting associate professor, Kazakh Russian Medical University Almaty, Kazakhstan; e-mail: a.toktamys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9215-8291>;

Assembayeva Elmira Kuandykovna – PhD, Senior Lecturer, Almaty Technological University, Department of Food Biotechnology, Almaty, Kazakhstan; e-mail: elmiraasembaeva@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7964-7736>;

Tuleeva Gulmira Toregazitvna – master of sciences, Kazakh Russian Medical University Almaty, Kazakhstan; tuleeva.gulmira@bk.ru; <https://orcid.org/0000-0003-3830-6155>;

Tnymbaeva Bagimkul Temirkhanovna – Candidate of technical sciences, acting associate professor Almaty Technological University, e-mail: bagim_76@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-0695-8688>;

Ygemova Shynar Batybekovna – PhD, acting associate professor, Kazakh Russian Medical University Almaty, Kazakhstan; e-mail: shinar_86@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-0951-9795>.

ӘДЕБИЕТТЕР

[1] Faccia M., Alessandro A.G.D., Summer A., Hailu Y. Milk products from minor dairy species: A review // *Animals*. – 2020. – № 10. – P. 1260.

[2] Baibkonov D., Yang Y., Tang Y., Hosain M.S. Understanding the traditional mares' milk industry's transformation into a creative industry: Empirical evidence from Kazakhstan. // *Growth Chang*. – 2021 – №52 (2). – P. 1172-1196.

[3] Тимурбекова А.К. и др. Совершенствование технологии сушки национальных молочных напитков – кумыса и шубата // «Научное сообщество студентов XXI столетия. Технические науки»: материалы X студенческой международной заочной научно-практической конференции. – Новосибирск: Изд. «СибАК», 2013, 138 с.

[4] Czyzak-Runowska G., Wójtowski J.A., Danków R., Stanisławski D. Mare's Milk from a Small Polish Specialized Farm-Basic Chemical Composition, Fatty Acid Profile, and Healthy Lipid Indices // *Animals*. – 2021. – №11. – P. 1590. <https://doi.org/10.3390/ani11061590>.

[5] Salimei E., Fantuz F. Equid milk for human consumption-Review // *Int. Dairy J*. – 2012. – №24. – P. 30–142.

[6] Канарейкина С.Г., Канарейкин В.И. Разработка кумысного продукта с пребиотиком // *Известия ОГАУ*. – 2016. – № 2 (58). – С. 110-111.

[7] Гладкова Е.Е. Характеристика культур, входящих в состав кумысной закваски // *Коневодство и конный спорт*. – 2011. – № 3. – С. 26–27.

[8] Monti G., Viola S., Baro C., et al. Tolerability of donkey's milk in 92 highly-problematic cow's milk allergic children // *Journal of Biological Regulators and Homeostatic Agents*. – 2012. – № 26(3). – С. 75-82. PMID: 23158519.

[9] Сеитов З.С. Кумыс. Шубат. – Алматы, 2005. – 210 с. ISBN 9965-749-26-4.

[10] Усупкожоева А.А. К вопросу сублимационной сушки национального кисломолочного напитка «Кумыс» многократного омоложения // *Вестник ВГУИТ*. – 2018. – Т. 80. № 1. – С. 30-36. doi:10.20914/2310-1202-2018-1-30-36.

[11] Semenov G.V., Bulkin M.S., Budantsev E.V. Resource-efficient processes of vacuum dehydration of multicomponent thermolabile materials in applied biotechnology // *Workshop of scientists of Russia and members of ASEAN «Application of modern biotechnologies in food industry»*. – 2010. – P.145–155.

[12] Семенов Г.В., Касьянов Г.И. Вакуумная сублимационная сушка. Основы теории и практическое применение – Учеб. пособие. – Москва, Краснодар.: КубГТУ, 2001. – 108 с.

[13] ГОСТ 52974- 2008 Koumiss. Technical conditions. - М.: Standartinform, 2009. - 11s.

[14] Murray R., Grenner D., Meyes P. [et al.]. Human biochemistry. In 2 vols. - М.: Mir. BINOM. L3, 2009. -Vol.1. - 381s.

[15] Seitov Z. Biochemistry: a textbook for universities. - Almaty: Akbar, 2011– 795 p.

[16] Valiev A.G. Ways to increase the antioxidant activity of dry mare's milk // *Medical Bulletin of Bashkortostan*. - 2012. - No. 3. - pp. 56-60.

[17] Valieva T.A., Valiev A.G. Lipid and fatty acid composition and state of lipid peroxidation of freeze-dried mare's milk // *Nutrition issues*. - 1991. - No. 5. - pp. 62-65.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 450 (2022), 100-105

<https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.97>

UDC 661:632.73

IRSTI 61.31.41

G.S. Shaimerdenova*, K.T. Zhantasov, T.S. Bazhirov, A.A. Kadirbayeva, M.T. Baizhanova

M. Auezov South Kazakhstan University, Kazakhstan, Shymkent.

E-mail: danel01kz@gmail.com

**EFFECT OF FLUORINE CONTENT ON THE MECHANICAL PROPERTIES
OF DIAMMONIUM PHOSPHATE GRANULES**

Abstract. This article claims that diammonium phosphate can be obtained not only from thermal phosphoric acid, but also from extraction phosphoric acid, for which extraction phosphoric acid undergoes a two-stage purification process. Diammonium phosphate (DAP) is a salt containing two nutrients, phosphorus and nitrogen, used as a concentrated feed. DAP fertilizer contains diammonium phosphate and monoammonium phosphate, as well as several additives containing primary phosphoric acid. Extraction phosphoric acid differs not only in the concentration of P_2O_5 , but also in the content of impurities. The main additives in the extraction phosphoric acid are sulfuric acid, calcium, magnesium, iron, fluorine, aluminum, silicon, sodium, potassium and dimensional substances. Almost all of them affect the composition and technology of diammonium phosphate. During the ammonification process, some impurities from the extracted phosphoric acid are converted into a form insoluble in water, which affects the rheological properties of the reservoir, solubility and absorption of nutrients. The main component of the extraction phosphoric acid is sulfuric acid, which, when neutralized, turns into ammonium sulfate. Ammonium sulfate is a stable azigroscopic salt that can be used as a fertilizer on its own. The presence of ammonium sulfate stabilizes the granulation process, therefore, it is recommended to add sulfuric acid from thermal phosphoric acid to the composition of diammonium phosphate. DAP can also be used instead of fertilizers. In addition, DAP is used in food, medical and many other industries.

Key words: fertilizer, extraction phosphoric acid, diammonium phosphate, evaporation, off-balance phosphorite.

Г.С. Шаймерденова*, К.Т. Жантасов, Т.С. Бажиров, А.А. Кадырбаева, М.Т. Байжанова

Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Казахстан, Шымкент.

E-mail: danel01kz@gmail.com

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФТОРА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГРАНУЛ ДИАММОНИЙФОСФАТА**

Аннотация. В статье утверждается, что диаммонийфосфат может быть получен не только из термической фосфорной кислоты, но также из экстракционной фосфорной кислоты, для которой экстракционная фосфорная кислота проходит двухступенчатый процесс очистки. Диаммонийфосфат (ДАФ) – это соль, содержащая два питательных вещества, фосфор и азот, используемая в качестве концентрированного корма. Удобрение ДАФ содержит диаммонийфосфат и моноаммонийфосфат, а также несколько добавок, содержащих первичную фосфорную кислоту. Экстракционная фосфорная кислота отличается не только концентрацией P_2O_5 , но и содержанием примесей. Основными добавками в экстракционную фосфорную кислоту являются серная кислота, кальций, магний, железо, фтор, алюминий, кремний, натрий, калий и размерные вещества. Практически все они влияют на состав и технологию диаммонийфосфата. В процессе аммонизации некоторые примеси из экстрагированной фосфорной кислоты превращаются в нерастворимую в воде форму, что влияет на реологические свойства резервуара, растворимость и поглощение питательных веществ. Основным компонентом

экстракционной фосфорной кислоты является серная кислота, которая при нейтрализации превращается в сульфат аммония. Сульфат аммония – это стабильная азигроскопическая соль, которую можно использовать как удобрение самостоятельно. Наличие сульфата аммония стабилизирует процесс гранулирования, поэтому в состав диаммонийфосфата рекомендуется добавлять серную кислоту из термической фосфорной кислоты. ДАФ также можно использовать вместо удобрений. Кроме того, ДАФ используется в пищевой, медицинской и многих других отраслях промышленности.

Ключевые слова: удобрение, экстракционная фосфорная кислота, диаммонийфосфат, выпаривание, забалансовых фосфорит.

Г.С. Шаймерденова*, Қ.Т. Жантасов, Т.С. Бажиров, А.А. Қадырбаева, М.Т. Байжанова

М. Ауезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан.

E-mail: danel01kz@gmail.com

ДИАММОНИЙ ФОСФАТ ТҮЙІРШІКТЕРІНІҢ МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ФТОР ҚҰРАМЫНЫҢ ӘСЕРІ

Аннотация. Бұл мақалада диаммонийфосфатты тек термиялық фосфор қышқылынан ғана емес, сонымен қатар экстракциялық фосфор қышқылы алуға болатынын және ол үшін экстракциялық фосфор қышқылы екі сатылы тазалау процесінен өткізіледі. Диаммонийфосфат (ДАФ) – шоғырлы жем ретінде қолданылатын екі қоректік фосфор және азот элементтері бар тұздарға жатады. Тыңайтқыш ДАФ құрамына диаммонийфосфат және моноаммонийфосфат, сонымен қатар бастапқы фосфор қышқылының құрамындағы бірнеше қоспалар кіреді. Экстракциялық фосфор қышқылы тек қана P_2O_5 шоғырымен ғана ерекшеленіп қоймайды, сонымен қатар құрамындағы қоспалармен де ерекшеленеді. Экстракциялық фосфор қышқылы құрамындағы негізгі қоспалар күкірт қышқылы, кальций, магний, темір, фтор, алюминий, кремний, натрий, калий және өлшемді заттар болып табылады. Олардың барлығы дерлік диаммонийфосфат құрамы мен технологиясына әсер етеді. Аммонизациялар үрдісі кезінде Экстракциялық фосфор қышқылы құрамынан қоспалардың бір бөлігі суда ерімейтін формаға өтіп, қоймалжыңның реологиялық қасиетіне, қоректік заттардың ерігіштігі мен сіңірімділігіне әсер етеді. Экстракциялық фосфор қышқылы құрамындағы негізгі қоспа күкірт қышқылы, ол бейтераптау кезінде аммоний сульфатына өтеді. Аммоний сульфаты тұрақты азигроскопиялы тұз, ол өздігінен тыңайтқыш ретінде пайдалануға болады. Аммоний сульфатының қатысуы түйіршіктеу үрдісін тұрақтандырады, сондықтан термиялық фосфор қышқылынан алынатын диаммонийфосфаттың құрамына күкірт қышқылын қосу ұсынылады. Одан басқа ДАФ-ты тамақ өндірісінде, медицинада саласында және басқа да көптеген өндірістерде қолданысын тапқан.

Түйін сөздер: тыңайтқыш, экстракциялық фосфор қышқылы, диаммонийфосфат, буландыру, баланстан тыс фосфорит.

Introduction. One of the directions of the chemical treatment of phosphorite is its decomposition with sulfuric acid by the dihydrate method to obtain phosphoric acid [1]. Extractive decomposition of phosphorite with sulfuric acid is a process that occurs with the formation of phosphogypsum and release into the gas phase in the form of HF and SiF_4 and processing it to silicic acid. A certain amount of fluorine remains in the composition of phosphoric acid obtained from phosphorite [2]. This affects the quality of the products obtained from it.

The influence of fluorine on the strength and tightness of diammonium phosphate obtained from extraction phosphoric acid is considered.

For a better manifestation of the effect in determining the compaction of DAP granules from off-balance phosphorites [3,4], they were preliminarily moistened to 2,0%, since DAP belongs to the number of fertilizers with a low density.

As a result of the study, it was found that during ammonization containing fluorine-containing EPA, fluorine forms amorphous gel-like compounds, as a result of which celluloses become thick and viscous. To ensure their mobility, it is necessary to maintain high humidity [5]. High humidity reduces the overflow of solutions, which leads to a decrease in the number of nuclei, a decrease in the rate of crystallization and an increase in crystal size.

In addition, the presence of ammonium fluoride in ammonium phosphate solutions prevents the crystallization

of diammonium phosphate and shifts the pH value upward [6,7]. An increase in the fluorine content in current EPA increases the solubility of the products of the ammonization process.

Materials and methods. Samples of DAP granules homogeneous in grain composition, native ratio, water content, and content of various fluorine were prepared from a mixture of steamed and unpaired EPA obtained from off-balance phosphorites [8]. The pressing of the manufactured samples was shown in (according to the method) and the static strength of the granules was determined [9]. The phase composition of diammonium phosphate obtained in the study is presented in Table 1.

Table 1. Phase composition of DAP

Compounds	Composition, wt%	
	sample №1	sample №2
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	77.0	78.0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	9.9	8.5
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	<0.5	4.0
$\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	1.0
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ amorph.	4.0	2.5
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	3.45	0.6
Na_2SiF_6	0.7	0.6
K_2SiF_6	0.30	0.20
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.45	1.25
$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.2	1.4
$\text{LnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.5	0.6
H_2O	1.3	1.3

It was found that an increase in the mass fraction of fluorine in DAP reduces the strength of the granules and increases their elasticity (Figure 1-2).

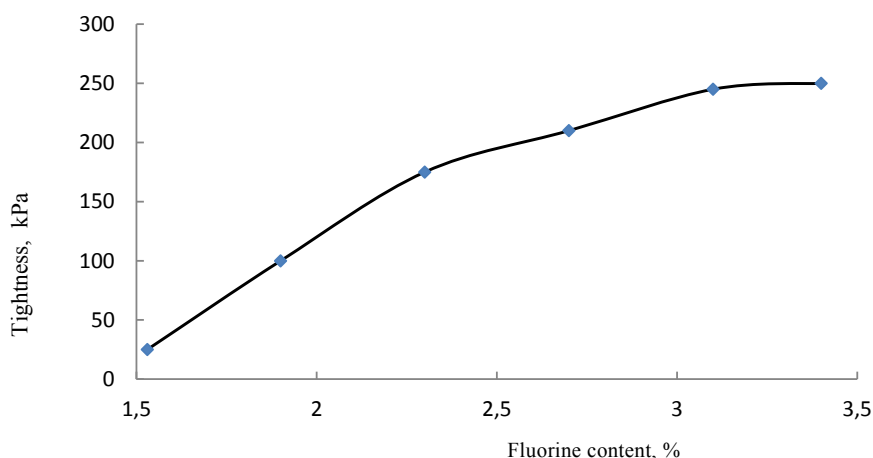


Figure 1. Dependence of the caking of DAP (with an increase in humidity up to 2%) on the fluorine content

Results. What we see when analyzing figure-1 is that as the fluorine content increases, the tightness of the product increases [10]. With a fluorine content of 1.5%, the compaction value is about 25 kPa, and with a fluorine content of more than 3.3%, the yield reaches 250 kPa. That is, this means that the fluorine content in the extraction phosphoric acid, obtained from off-balance phosphorite of the Zhanatas deposit, affects the quality of the finished product and its consumption. In order for it not to have a negative effect [11], it is necessary to clean the EPA.

At the current moisture content (0.75-1.35%), all samples showed a high strength of the granules (however, it decreased due to an increase in the volume of fluorine) and the absence of compaction (the static strength of the granules was determined according to GOST 21560.2-82, and compaction according to the method indicated in work) [12].

Figure-2. Shows the strength indicators of a product with a fluorine-containing composition. That is, as the fluorine content decreases, a decrease in the product strength from 4.8 to 2 kPa can be observed. In order for the strength and tightness of the product to meet the standard, special attention must be paid to the composition

of the extraction phosphoric acid used in the production of diammonium phosphate. That is, it is necessary to go through the process of purification of extraction phosphoric acid obtained from off-balance phosphorite of the Zhanatas deposit.

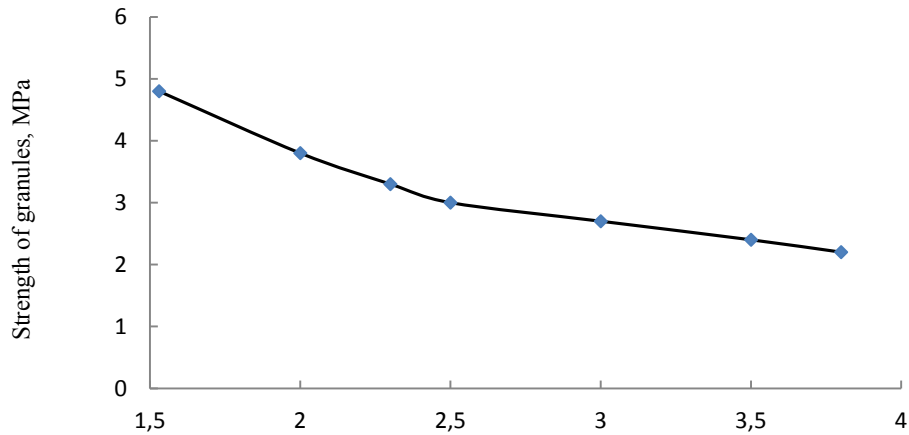


Figure 2. Dependence of the static strength of DAP granules on the fluorine content

At the same time, the dependence of the density and static strength of DAP granules on fluorine obtained in technological systems with the installation of drum granulating dryers of unevaporated EPA (36-38% P_2O_5) and evaporated EPA (52% P_2O_5) from off-balance phosphorite of the Zhanatas deposit was investigated. The results are shown in Figures 3-4.

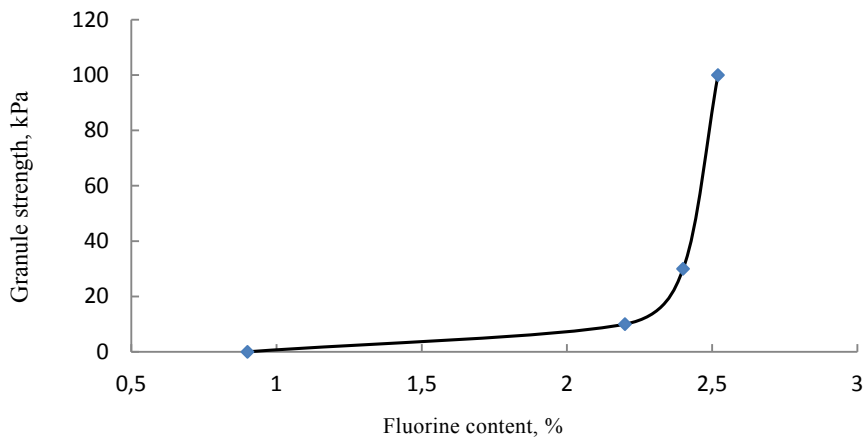


Figure 3. Dependence of the caking of DAP (with an increase in humidity up to 2%), obtained under production conditions, on the fluorine content

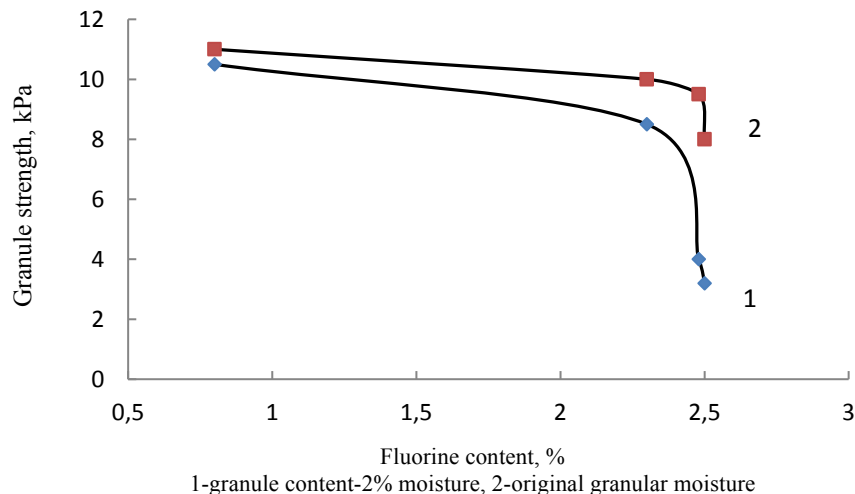


Figure 4. Dependence of the static strength of DAP granules obtained under industrial conditions on the fluorine content

Discussion. Subsequently, all samples were moistened with a mass fraction of water of about 2.0% (1.9-2.2%) and stored in a sealed container for two days to drain water throughout the volume of the product.

After moistening, the strength of the sample with a low fluorine content slightly decreased and did not become compacted [13,14]. The rest of the samples when moistened in most cases have a reduced strength and increased tightness, the deterioration of their physical properties is explained by an increase in the fluorine content of DAP.

At the same time, microscopic studies of the surface layers and sections of granules with different fluorine content were carried out, the results of which are shown in Figures 5 and 6. As shown in the figure, the structure of DAP granules with a fluorine content below 1% is dense, the granule surface is uniform, smooth, shiny [15]. The granular cut is also uniform in volume, one smooth, without any build-up.

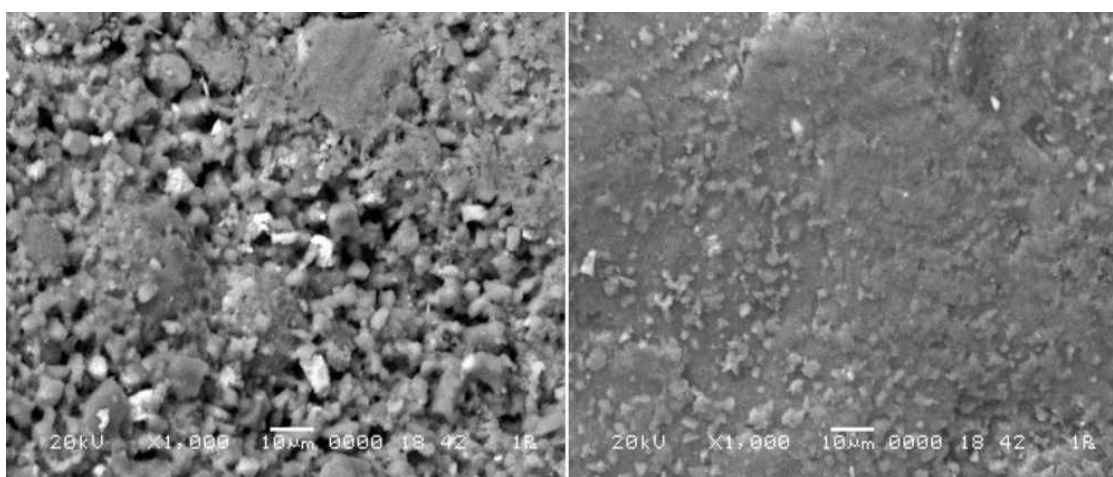
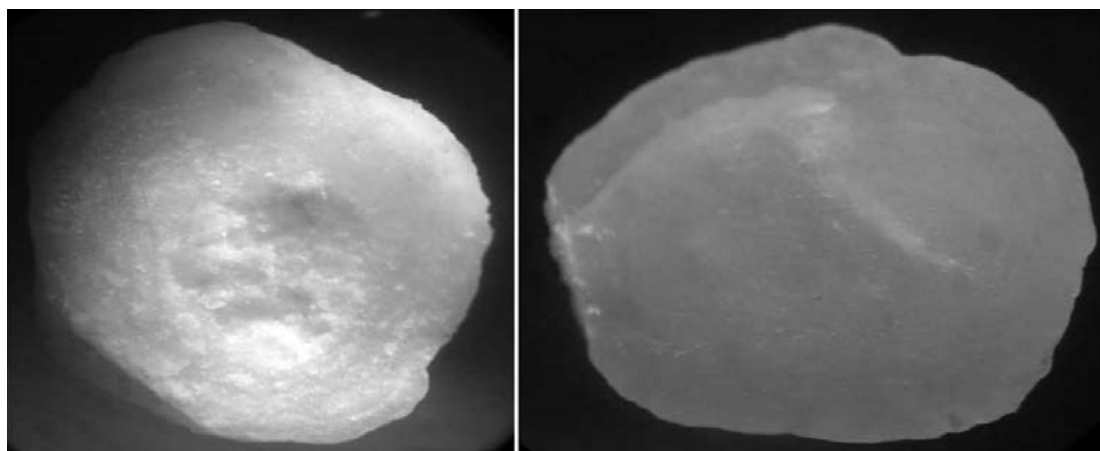


Figure 5. Surface of DAP granules with different fluorine content (Increased up to 1000 times)



The fluorine content is 2% more than DAP

Fluorine content is 1% less than DAF

Figure 6. Sections of DAP granules with different fluorine content

(Increased up to 25 times)

Conclusion. DAP granules with a fluorine content of 2% are uneven over the surface and volume of the granules. The surface of the granule is uneven, uneven, there are uneven areas, which, in turn, form a porous structure. The granular cut is also uneven, uneven. In some places of the granular volume, crystalline processes are found, the granular-forming structure (core, surface layer) is clearly visible.

An increase in the fluorine content and a decrease in the concentration of the current EPA (in the process of ammonization) impede the process of general crystallization during granulation, increase the crystallization time and the size of the resulting crystal. As a result, the number of phase contacts between crystals decreases, the granular structure becomes more porous and less durable, and the mobility of water-salt complexes in the granules is ensured. This, in turn, leads to a decrease in the strength of the granules and the compaction of the fertilizers. As shown in Figures 5 and 6, DAP granules with a high fluorine content (more than 2%) have larger crystals in comparison with a lower fluorine content, higher porosity, and lower density. As already noted, as a result of ammonization in the production of DAP, silica gel also negatively affects the structure of the granules.

Information about authors:

Shaimerdenova Guldana Smakhulovna – PhD doctoral student, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan, E-mail: danel01kz@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-8685-7125>;

Zhantasov Kurmanbek Tazhmakhanbetovich – Doctor of technical sciences, professor, laureate of the State Prize in the field of science, technology and education of the Republic of Kazakhstan, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan, E-mail: k_zhantasov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6867-1204>;

Bazhirov Tynlybek Saifutdinovich – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Director of the Department of Scientific Projects and Commercialization of M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan, E-mail: tynlybek.bazhirov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3496-3601>;

Kadirbayeva Almagul Akkopeyevna – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan, E-mail: diac_2003@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2057-8101>;

Baizhanova Madina Tursunbekovna – Teacher, Master, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan, E-mail: madyna_bayzhanova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6022-1820>.

REFERENCES

- [1] Zhantasov K.T., *Tehnologii dobychi i obogashhenija fosfatno-kremnistogo syr'ja Karatau* [in Russian: Technologies of extraction and enrichment of phosphate-siliceous raw materials in Karatau]. Taraz, 2018, 366, p.
- [2] Bishimbaev V.K., Moldabekov Sh., Zhantasov K.T., Anarbaev A.A., Besterekov U. *Chemical technology of inorganic substances. Volume-III. Chemical technology of mineral fertilizers.* - Almaty: Book, 2007. - 544p.
- [3] Akhmetova T.G. *Chemical technology of inorganic substances.* / Ed.–M.: Chemistry, 2012. 1 kn., 2 kn.
- [4] Norov A.M. *Razrabotka tehnologii diammonijfosfata iz nekoncentrirovannoj jekstrakcionnoj fosfornoj kisloty s ispol'zovaniem barabannogo granuljatora-sushilki* [in Russian: Development of the technology of diammonium phosphate from concentrated extraction phosphoric acid using a drum granulator-dryer]. Doctoral Thesis, Moscow, 2014, 130. (in Russ.).
- [5] Abdel-Khalek Nagui A., Selim K.A., Abdallah M.M. *Flotation of Egyptian newly discovered fine phosphate ore of Nile Valley.* Proceedings of the International Conference on Mining, Material and Metallurgical Engineering, Prague, Czech Republic, 2014, pp. 150-1-150-8.
- [6] Zainal A.S., Ling G.K.F., Abdullah L.C., Ahmad S., Yunus R., Choong T., *Effects of temperature and cooling modes on yield, purity and particle size distribution of dihydroxystearic acid crystals.* Eur. J. Sci. Res., 33(3), 2009, 471 – 479pp.
- [7] Grishaev I.G., Grinevich V.A., *Osobennosti poluchenija diammonijfosfata po sheme s barabannym granuljatorom –sushilkoj* [in Russian: Features of obtaining diammonium phosphate according to the scheme with a drum granulator-dryer]. Proceedings of Research Institute of Fertilizers and Insectofungicides, 37, 2009, 100-103.pp.
- [8] Alosmonov M.S. *Investigation of the process of obtaining superphosphate based on a mixture of apatite concentrate and Mazydag phosphorite.* Himicheskaja promyshlennost' [Chemical industry], 2010, no.2, pp.59-62. (in Russ.).
- [9] Skorobogatov V.A. *Mineral fertilizers of the European Union. Directory. Physicochemical properties. Determination methods.* Tallinn, 2009.- 577 p.
- [10] Doniyarov N.A., Tagayev I.A. *Obtaining a new kind of organic fertilizer on the basis of low-grade phosphorite of Central Kyzylkum.* Materials and Geoenvironment, 2018, no. 65(3), pp. 157-165. DOI: 10.2478/rmzmag-2018-0016.
- [11] Rjashko A.I. *Razrabotka resursosberegajushhej tehnologii jekstrakcionnoj fosfornoj kisloty iz fosforitov Koku* [Development of resource-saving technology of extraction of phosphoric acid from Koku phosphorites]: abstract of the dissertation of the Candidate of technical sciences. Moscow, 2015. (in Russ.).
- [12] Chen M., Graedel T.E. *A half-century of global phosphorus flows, stocks, production, consumption, recycling, and environmental impacts.* Global Environmental Change, 2016, no.36, pp. 139-152. DOI:10.1016/j.gloenvcha.2015.12.005.
- [13] Salas B.V., Wiener M.S., Martinez J.R.S. *Phosphoric Acid Industry: Problems and Solutions, Phosphoric Acid Industry-Problems and Solutions.*//London: IntechOpen Limited, 2017. DOI:10.5772/intechopen.70031.
- [14] Kiperman Yu.A. *Phosphates in the XXI century: Monograph/Ed. Almaty-Taraz-Zhanatas: The science, 2006.220p.*
- [15] Geissler B., Hermann L., Mew M.C., Steiner G. *Striving Toward a Circular Economy for Phosphorus: The Role of Phosphate Rock Mining.* Minerals, 2018, no.8, pp. 395.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

А.С. Абсейт, Н.С. Елибаева, Г.Г. Абдикарим ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ В СОСТАВЕ РАСТЕНИЯ КОЛЮЧЕЛИСТНИКА (<i>ACANTHOPHYLLUM PUNGENS</i>).....	6
А.А. Бек, З.А. Естемесов, М.Б. Нурпеисова, А.С. Суворов, А.Д. Дадин ЗАКЛАДНЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТНЯКОВЫХ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ.....	11
М.А. Дэуренбек НЕКОТОРЫЕ СОВРЕМЕННЫЕ ЗАРУБЕЖНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОГО СУЛЬФИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ $ZnIn_2S_4$ (СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ).....	20
М.Ж. Журинов, А.Ф. Мифтахова, Т.С. Бекежанова, М.К. Калыкбердиев, А.Т. Нурғали РАЗРАБОТКА СПОСОБА РАЗДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ <i>ARTEMISIA CINA BERG.</i> И <i>ARTEMISIA ANNUA L.</i>	27
Журинов М.Ж., Жармагамбетова А.К., Талгатов Э.Т., Солодова Е.В., Ауезханова А.С. АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ФЛОРЫ КАЗАХСТАНА, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ С ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ.....	35
А. Исаева, Б. Корганбаев, А. Волненко, Д. Жумадуллаев ИНЖЕНЕРНЫЕ РЕШЕНИЯ ПРИ РАЗРАБОТКЕ КОНСТРУКЦИИ БАШНИ ОХЛАЖДЕНИЯ ГИДРАТАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ.....	44
Н.К. Надиров, А.В. Ширинских, Е.В. Солодова, С.Б. Нуржанова ТЕХНОЛОГИЧНОСТЬ, ЭКОЛОГИЧНОСТЬ И ЭКОНОМИЧНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ.....	51
У.Б. Назарбек, С.П. Назарбекова, П.А. Абдуразова, М.Б. Камбатыров, Е.Б. Райымбеков ХИМИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ СТРУКТУРЫ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	58
С.М. Наурзкулова, М.В. Арапова, Б.К. Масалимова, С.М. Калмаханова ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ Ni-СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ.....	67
А.Б. Ниязбекова, Т.А. Шакиров, М.Ж. Алмагамбетова, Г.М. Губайдуллина, Д.К. Салимова КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА СТАЛИ СТЗ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ В МОДЕЛЬНОМ РАСТВОРЕ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ.....	73
А.Н. Нурлыбаева, Е.И. Рустем, М.С. Калмаханова, К.К. Торгаев, М.Н. Омарова СИНТЕЗ МЕТАКРИЛОВОГО СОПОЛИМЕРА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В КРАСКАХ.....	79
Л.К. Оразжанова, Б.Х. Мусабаева, Б.С. Гайсина, А.К. Казбекова, А.Н. Сабитова ПОЛУЧЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ КРИОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....	86
А.Б. Токтамысова, Э.К. Асембаева, Г.Т. Тулеева, Б.Т. Тнымбаева, Ш.Б. Егемова СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ В СУХОМ КУМЫСЕ.....	94
Г.С. Шаймерденова, К.Т. Жантасов, Т.С. Бажиров, А.А. Кадырбаева, М.Т. Байжанова ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФТОРА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛ ДИАММОНИЙФОСФАТА.....	100

МАЗМҰНЫ

ХИМИЯ

А.С. Әбсейт, Н.С. Елибаева, Г.Ф. Әбдікәрім БОЗТІКЕН (<i>ASANTHOPHYLLUM PUNGENS</i>) ӨСІМДІГІНІҢ ҚҰРАМЫНДАҒЫ АМИНҚЫШҚЫЛДАРЫН АНЫҚТАУ.....	6
А.А. Бек, З.А. Естемесов, М.Б. Нурпеисова, А.С. Суворов, А.Д. Дадин БАЙЫТУДЫҢ ӘКТАСТЫ ҚАЛДЫҚТАРЫ НЕГІЗІНДЕГІ ЕНДІРІЛГЕН ҚОСПАЛАР.....	11
М.Ә. Дәуренбек КЕШЕНДІ СУЛЬФИДТІ ҚОСЫЛЫС $ZnIn_2S_4$ НЕГІЗІНДЕГІ КЕЙБІР ЗАМАНАУИ ШЕТЕЛДІК ЗЕРТТЕУЛЕР (КҮЙІ МЕН БЕТАЛЫСЫ).....	20
М.Ж. Журынов, А.Ф. Мифтахова, Т.С. Бекежанова, М.Қ. Қалықбердиев, А.Т. Нұрғали <i>ARTEMISIA CINA BERG.</i> ЖӘНЕ <i>ARTEMISIA ANNUA L.</i> ӨСІМДІК ШИКІЗАТТАРЫНАН БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ Қ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ БӨЛІП АЛУ ӘДІСІН ЖАСАУ.....	27
М.Ж. Журинов, А.К. Жармагамбетова, Э.Т. Талгатов, Е.В. Солодова, А.С. Ауезханова ҚҰРАМЫНДА ВИРУСҚА ҚАРСЫ БЕЛСЕНДІЛІККЕ ИЕ ҚОСЫНДЫЛАРЫ БАР ҚАЗАҚСТАН ФЛОРАСЫНЫҢ ДӘРІЛІК ӨСІМДІКТЕРІНЕ ТАЛДАУ ЖАСАУ.....	35
А. Исаева, Б. Корганбаев, А. Волненко, Д. Жумадуллаев ТЕРМИЯЛЫҚ ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫН ӨНДІРУ КЕЗІНДЕГІ ГИДРАТАЦИЯЛЫҚ САЛҚЫНДАТҚЫШ МҰНАРАНЫ ЖОБАЛАУҒА АРНАЛҒАН ИНЖЕНЕРЛІК ШЕШІМДЕР.....	44
Н.К. Надиров, А.В. Ширинских, Е.В. Солодова, С.Б. Нуржанова АУЫР МҰНАЙДЫ ДАЙЫНДАУ ЖӘНЕ ҚАЙТА ӨНДЕУ ПРОЦЕСТЕРІНІҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҒЫ, ҚОРШАҒАН ОРТАҒА ЗИЯНСЫЗДЫҒЫ МЕН ҮНЕМДІЛІГІ.....	51
У.Б. Назарбек, С.П. Назарбекова, П.А. Абдуразова, М.Б. Қамбатыров, Е.Б. Райымбеков КЕШЕНДІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ТЕОРИЯСЫ ТҰРҒЫСЫНАН ГУМИНДІ ЗАТТАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫН ХИМИЯЛЫҚ ӨРНЕКТЕУ.....	58
С.М. Наурызкулова, М.В. Арапова, Б.К. Масалимова, С.М. Калмаханова ОТЫН ЭЛЕМЕНТТЕРІНДЕ ҚОЛДАНУҒА АРНАЛҒАН КҮРДЕЛІ ОКСИДТЕРГЕ НЕГІЗДЕЛГЕН ЖАҢА Ni ҚҰРАМДЫ КОМПОЗИТТЕРДІҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЖӘНЕ ТОТЫҚСЫЗДАНУ ҚАСИЕТТЕРІНЕ АЛУ ӘДІСТЕРІНІҢ ӘСЕРІ.....	67
А.Б. Ниязбекова, Т.А. Шакиров, М.Ж. Алмагамбетова, Г.М. Губайдуллина, Д.К. Салимова СТ-3 БОЛАТЫНЫҢ ҚОРРОЗИЯҒА ҰШЫРАУЫ ЖӘНЕ ҚАБАТТЫҚ СУДЫҢ МОДЕЛЬДІК ЕРІТІНДІСІНДЕ БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ИНГИБИТОРЛАРМЕН ҚОРҒАЛУЫ.....	73
А.Н. Нурлыбаева, Е.И. Рустем, М.С. Калмаханова, К.К. Торгаев, М.Н. Омарова МЕТАКРИЛ СОПОЛИМЕРІНІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОНЫҢ БОЯУЛАРҒА ҚОЛДАНЫЛУЫ.....	79
Л.К. Оразжанова, Б.Х. Мұсабаева, Б.С. Гайсина, А.Қ. Қазбекова, А.Н. Сабитова ХИТОЗАН МЕН НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА НЕГІЗІНДЕ КРИОГЕЛЬ АЛУ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІН АНЫҚТАУ.....	86
А.Б. Токтамысова Э.К. Асембаева, Г.Т. Тулеева, Б.Т. Тнымбаева, Ш.Б. Егемова ҚҰРҒАҚ ҚЫМЫЗДАҒЫ ЛИПИДТЕРДІҢ ТОТЫҒУ ДӘРЕЖЕСІ.....	94
Г.С. Шаймерденова, Қ.Т. Жантасов, Т.С. Бажиров, А.А. Қадырбаева, М.Т. Байжанова ДИАММОНИЙ ФОСФАТ ТҮЙІРШІКТЕРІНІҢ МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ФТОР ҚҰРАМЫНЫҢ ӘСЕРІ.....	100

CONTENTS

CHEMISTRY

A.S. Abseyt, N.S. Yelibayeva, G.G. Abdikarim DETERMINATION OF AMINO ACIDS IN THE ACANTHOPHYLLUM PUNGENS PLANT COMPOSITION.....	6
A.A. Bek, Z.A. Yestemesov, M.B. Nurpeisova, A.S. Suvorov, A.D. Dadin EMBEDDED MIXTURES BASED ON LIMESTONE TAILINGS.....	11
M.A. Daurenbek SOME MODERN FOREIGN STUDIES BASED ON COMPLEX SULFIDE COMPOUND $ZnIn_2S_4$ (STATE AND TRENDS).....	20
M.Zh. Zhurinov, A.F. Miftakhova, T.S. Bekezhanova, M.K. Kalykberdiev, A.T. Nurgali DEVELOPMENT OF SEPARATING WAY OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES FROM PLANT RAW MATERIALS OF ARTEMISIA CINA BERG. AND ARTEMISIA ANNUA L.	27
Zhurinov M.Zh., Zharmagambetova A.K., Talgatov E.T, Solodova E.V., Auyezkhanova A.S. ANALYSIS OF MEDICINAL PLANTS OF THE FLORA OF KAZAKHSTAN CONTAINING COMPOUNDS WITH ANTIVIRAL ACTIVITY.....	35
A. Issayeva, B. Korganbayev, A. Volnenko, D. Zhumadullayev ENGINEERING SOLUTIONS FOR DEVELOPING THE STRUCTURE OF A COOLING-HYDRATION TOWER IN THE PRODUCTION OF THERMAL PHOSPHORIC ACID.....	44
N.K. Nadirov, A.V. Shirinskikh, E.V. Solodova, S.B. Nurzhanova FEASIBILITY, ENVIRONMENTAL FRIENDLINESS AND ECONOMICAL EFFICIENCY OF TREATMENT AND REFINING PROCESSES OF HEAVY OIL	51
U.B. Nazarbek, S.P. Nazarbekova, P.A. Abdurazova, M.B. Kambatyrov, Y.B. Raiymbekov CHEMICAL EXPRESSION OF THE STRUCTURE OF HUMIC SUBSTANCES IN TERMS OF COMPLEX COMPOUNDS.....	58
S.M. Naurzkulova, M.V. Arapova, B.K. Massalimova, M.S. Kalmakhanova INFLUENCE OF THE PREPARATION METHODS ON THE STRUCTURAL AND REDUCIBILITY PROPERTIES OF NEW Ni CONTAINING COMPOSITES BASED ON COMPLEX OXIDES FOR FUEL-CELL APPLICATION.....	67
A. Niyazbekova, T. Shakirov, M. Almagambetova, G. Gubaidullina, D. Salimova CORROSION AND PROTECTION OF ST-3 STEEL BY INORGANIC INHIBITORS IN A MODEL RESERVOIR WATER SOLUTION.....	73
A.N. Nurlybayeva, E.I. Rustem, M.S. Kalmakhanova, K.K. Tortayev, M.N. Omarova SYNTHESIS OF METHACRYLIC COPOLYMER AND ITS APPLICATION IN PAINTS.....	79
O.K. Orazzhanova, B.Kh. Musabayeva, B.S. Gaysina, A.K. Kazbekova, A.N. Sabitova PREPARATION AND DETERMINATION OF CRYOGEL PROPERTIES BASED ON CHITOSAN AND SODIUM-CARBOXYMETHYLCELLULOSE.....	86
A.B. Toktamyssova, E.K. Assembayeva, G.T. Tuleeva, B.T. Tnymbaeva, Sh. B. Ygemova LEVID OXIDENESS IN DRY KUMYSE.....	94
G.S. Shaimerdenova, K.T. Zhantasov, T.S. Bazhirov, A.A. Kadirbayeva, M.T. Baizhanova EFFECT OF FLUORINE CONTENT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF DIAMMONIUM PHOSPHATE GRANULES.....	100

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://www.nauka-nanrk.kz)

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

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

Редакторы: *М.С. Ахметова, А. Ботанқызы, Д.С. Аленов, Р.Ж. Мрзабаева*
Верстка на компьютере *Г.Д.Жадыранова*

Подписано в печать 10.03.2022.

Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
4,6 п.л. Тираж 300. Заказ 1.