

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



«ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ
АКАДЕМИЯСЫ» РҚБ

«ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫ» РҚБ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

РОО «НАЦИОНАЛЬНОЙ
АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН»

N E W S

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF
KAZAKHSTAN

SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

3 (460)

JULY – SEPTEMBER 2024

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 4 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK

Бас редактор:

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

Редакция алқасы:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы»

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

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

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

Мерзімділігі: жылына 4 рет.

Тиражы: 300 дана.

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

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

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы РҚБ, 2024

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

Главный редактор:

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

Редакционная коллегия:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

«Известия НАН РК. Серия химии и технологий».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

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

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

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

Периодичность: 4 раз в год.

Тираж: 300 экземпляров.

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

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

© РОО Национальная академия наук Республики Казахстан, 2024

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

Editor in chief:

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

Editorial board:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

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

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

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

Periodicity: 4 times a year.

Circulation: 300 copies.

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

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

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

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

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 3, Number 460 (2024), 5–26

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.233>

UDC 669.2.02/.09

MRNTI 53.37.13

**K.Sh. Akhmetova, B.K. Kenzhaliev, S.V. Gladyshev*, N.K. Akhmadieva,
L.M. Imangalieva, 2024.**

Satbayev University, JSC” Institute of metallurgy and ore dressing”,
Almaty, Kazakhstan.

E-mail: gladyshev.sergey55@mail.ru

GLOBAL INNOVATIONS IN EXTRACTIVE METALLURGY OF TITANIUM

Akhmetova Kuralay Shakenovna – Candidate of technical sciences, Leading Researcher at the laboratory of alumina and aluminum, Satbayev University. JSC Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, Kazakhstan, E-mail: kuralai-1950@mail.ru , <https://orcid.org/0000-0002-8725-8105>;

Kenzhaliev Bagdaulet Kenzhalievich – Doctor of technical sciences, professor, director, Satbayev University. JSC Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, Kazakhstan, E-mail: bagdaulet_k@mail.ru , <https://orcid.org/0000-0003-1474-8354>;

Gladyshev Sergey Vladilenovich – Candidate of technical sciences, Leading researcher of the laboratory of Alumina and Aluminum, Satbayev University. JSC Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, Kazakhstan. Candidate of technical sciences, Leading researcher at the Laboratory of alumina and aluminum, Satbayev University, JSC Institute of Metallurgy and Enrichment, Almaty, Kazakhstan, E-mail: gladyshev.sergey55@mail.ru , <https://orcid.org/0000-0002-4939-7323>;

Akhmadieva Nazim Kanatovna – PhD, Researcher at the laboratory of alumina and aluminum, Satbayev University. JSC Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, Kazakhstan, E-mail: naz-anak@inbox.ru , <https://orcid.org/0000-0003-3154-9816>;

Imangalieva Leila Manarbekovna – Master of technical sciences, Junior Researcher at the Laboratory of alumina and aluminum Satbayev University. JSC Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, Kazakhstan, E-mail: leila.imangalieva@mail.ru , <https://orcid.org/0000-0002-0159-9970>.

Abstract. An analytical review of the world market and world resources of titanium, methods of processing difficult-to-process ilmenite concentrates with a very complex material composition, and the achievements of world manufacturers of high-tech titanium products are presented. The results of the activities of the Australian company Austpac Resources, which created the best, preferably used, universal technology for the production of high-purity synthetic rutile from ilmenite sand concentrates, are highlighted; the Canadian company QIT-Fer & Titane Inc., which has developed a technology for the production of modified titanium slag, comparable in quality to synthetic rutile, smelted from a hemoilmenite concentrate poor in titanium dioxide with a high content of closely associated gangue minerals of the host anorthosite rock

and interspersed with isomorphic impurities of many siderophile microelements; the South African company Richards Bay Minerals, which supplies the market with 85% titanium slag and 94% synthetic rutile obtained by processing high-chromium fine sand dune ilmenite using adapted technology from the Canadian company QIT; The Ust-Kamenogorsk titanium-magnesium plant of Kazakhstan provides the production of titanium sponge, titanium ingots and alloys for aerospace purposes by one-stage reduction smelting of a coal charge mixture of low- and high-grade ilmenite concentrates. The successes of scientific organizations in solving current problems related to reducing the cost of production of titanium pigments and titanium metal, expanding the raw material base of valuable metal and improving the environment are reflected.

Key words: ilmenite concentrate, pyro- and hydrometallurgical processes, synthetic rutile, titanium slag, cast iron, titanium sponge, titanium ingots and alloys.

**К.Ш. Ахметова, Б.К. Кенжалиев, С.В. Гладышев*, Н.К. Ахмадиева,
Л.М. Имангалиева**

Satbayev University. «Металлургия және кен байыту институты» АҚ,
Алматы, Қазақстан.

* E-mail: gladyshev.sergey55@mail.ru

ТИТАН МЕТАЛЛУРГИЯСЫНДАҒЫ ӘЛЕМДІК ИННОВАЦИЯЛАР

Ахметова Құралай Шәкенқызы – техника ғылымдарының кандидаты, алюминий және алюминий зертханасының жетекші ғылыми қызметкері, Satbayev University. «Металлургия және кен байыту институты» АҚ, Алматы, Қазақстан., E-mail: kuralai-1950@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2410-670X>;

Кенжалиев Бағдаулет Кенжалиұлы – техника ғылымдарының докторы, профессор, директор, Satbayev University. «Металлургия және кен байыту институты» АҚ, Алматы, Қазақстан, E-mail: bagdaulet_k@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1474-8354>;

Гладышев Сергей Владиленович – техника ғылымдарының кандидаты, алюминий және алюминий зертханасының жетекші ғылыми қызметкері, Satbayev University. «Металлургия және кен байыту институты» АҚ, Алматы, Қазақстан, E-mail: gladyshev.sergey55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4939-7323>;

Ахмадиева Назым Қанатқызы – PhD докторы, алюминий және алюминий зертханасының ғылыми қызметкері, Satbayev University. «Металлургия және кен байыту институты» АҚ, Алматы, Қазақстан, E-mail: naz-ank@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3154-9816>.

Имангалиева Лейла Манарбекқызы – техника ғылымдарының магистрі, алюминий және алюминий зертханасының кіші ғылыми қызметкері, Satbayev University. «Металлургия және кен байыту институты» АҚ, Алматы, Қазақстан, E-mail: leila.imangalieva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0159-9970>.

Аннотация. Титанның әлемдік нарығы мен әлемдік ресурстарына аналитикалық шолу, өте күрделі материалдық құрамы бар өңделуі қиын ильменит концентраттарын өңдеу әдістері және жоғары технологиялық титан өнімдерін әлемдік өндірушілердің жетістіктері берілген. Ильменит құм концентраттарынан жоғары таза синтетикалық рутилді алудың ең жақсы, жақсырақ қолданылатын әмбебап технологиясын жасаған австралиялық Austrac Resources компаниясы қызметінің нәтижелері ерекше атап өтілді; Канадалық QIT-Fer & Titane Inc.

компаниясы, сапасы жағынан синтетикалық рутилмен салыстыруға болатын модификацияланған титан қожын өндіру технологиясын әзірледі, титан диоксидінде нашар гемоилменит концентратынан, құрамында тығыз байланысты ганга минералдары көп, негізгі анортозит жынысы және көптеген сидерофильді микроэлементтердің изоморфты қоспаларымен қиылысады; канадалық QIT компаниясының бейімделген технологиясын пайдалана отырып, жоғары хромды ұсақ құм төбе ильменитін өңдеу арқылы алынған 85% титан шлактары мен 94% синтетикалық рутилді нарыққа жеткізетін оңтүстік африкалық Richards Bay Minerals компаниясы; Қазақстанның Өскемен титан-магний комбинаты төмен және жоғары сұрыпты ильменит концентраттарының көмір шихтасының қоспасын бір сатылы редуциялық балқыту арқылы аэроғарыштық мақсатқа арналған титан губкасын, титан құймаларын және қорытпаларын өндіруді қамтамасыз етеді. Титан пигменттері мен титан металын өндірудің өзіндік құнын төмендетуге, бағалы металдың шикізат базасын кеңейтуге және қоршаған ортаны жақсартуға байланысты өзекті мәселелерді шешудегі ғылыми ұйымдардың табыстары көрсетілген.

Түйін сөздер: ильменит концентраты, пиро- және гидрометаллургиялық процестер, синтетикалық рутил, титан шлактары, шойын, титан губка, титан құймалары мен қорытпалары.

**К.Ш. Ахметова, Б.К. Кенжалиев, С.В. Гладышев*, Н.К. Ахмадиева,
Л.М. Имангалиева**

Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения»,
Алматы, Казахстан.

E-mail: gladyshev.sergey55@mail.ru

МИРОВЫЕ ИННОВАЦИИ ЭКСТРАКТИВНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ТИТАНА

Ахметова Қуралай Шакеновна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории глинозема и алюминия, Университет Сатпаева, АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан, E-mail: kuralai-1950@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2410-670X> ;

Кенжалиев Багдаулет Кенжалиевич – доктор технических наук, профессор, директор, Университет Сатпаева, АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан, E-mail: bagdaulet_k@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1474-8354>;

Гладышев Сергей Владиленович – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории глинозема и алюминия, Университет Сатпаева, АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан, E-mail: gladyshev.sergey55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4939-7323>;

Ахмадиева Назым Канатовна – PhD, научный сотрудник лаборатории глинозема и алюминия, Университет Сатпаева, АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан, E-mail: naz-ank@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3154-9816>;

Имангалиева Лейла Манарбековна – магистр технических наук, младший научный сотрудник лаборатории глинозема и алюминия, Университет Сатпаева, АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан, E-mail: leila.imangalieva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0159-9970>.

Аннотация. Представлен аналитический обзор мирового рынка и мировых ресурсов титана, методов переработки труднообогатимых весьма сложных по вещественному составу ильменитовых концентратов, достижений мировых производителей высокотехнологичной продукции титана. Освещены результаты деятельности австралийской компании Austpac Resources, создавшей лучшую, предпочтительно используемую, универсальную технологию производства высокочистого синтетического рутила из концентратов ильменитовых песков; канадской компании QIT-Fer & Titane Inc., разработавшей технологию производства сопоставимого по качеству с синтетическим рутилом модифицированного титанового шлака, выплавляемого из бедного по диоксиду титана гемоильменитового концентрата с высоким содержанием тесно ассоциированных жильных минералов вмещающей анортозитовой породы и вкраплениями изоморфных примесей множества сидерофильных микроэлементов; южноафриканской компании Richards Bay Minerals, поставляющей на рынок 85% титановый шлак и 94% синтетический рутил, получаемых переработкой высокохромистого мелкодисперсного ильменита песчаных дюн адаптированной технологией канадской компании QIT; Усть-Каменогорского титаномагниевого комбината Казахстана обеспечивающего производство титана губчатого, титановых слитков и сплавов аэрокосмического назначения одностадийной восстановительной плавкой угольной шихты смеси низко- и высокосортного ильменитовых концентратов. Отражены успехи научных организаций в решении актуальных проблем, посвященных сокращению себестоимости производства титановых пигментов и металлического титана, расширению сырьевой базы ценного металла и улучшению экологии окружающей среды.

Ключевые слова: ильменитовый концентрат, пиро- и гидрометаллургические процессы, синтетический рутил, титановый шлак, чугун, титановая губка, титановые слитки и сплавы

Введение

Титан, широко используемый с начала 40-х годов XX века, играет важную роль в стратегически важных областях мировой экономики. Титановые сплавы являются ключевыми и во многих случаях безальтернативными материалами в авиа-, ракетно- и судостроении, атомной энергетике, химической, нефтехимической, оборонной промышленности, медицине и электронике. Авиакосмическая индустрия потребляет 75% общего объема производства титана. Оставшиеся 25% используются в кораблестроении, химической промышленности, энергетике, медицине, спорте и бытовой сфере.

Металлический титан, стабильно устойчивый к воздействию чрезвычайно агрессивных сред, является важным компонентом геотермальных технологий зеленой энергетики. Экологически безопасная и неиссякаемая энергия недр Земли является объектом повышенного внимания во всем мире. Разведка и эксплуатация геотермальных месторождений для генерации дешевой электроэнергии ведется во многих странах мира (Boyd, 2015, 12). Доказанные запасы геотермальных источников в Казахстане на порядок больше суммарных ресурсов нефти и газа

вместе взятых (Мендебаев, 2017, 57-67). По прогнозам, к 2050 году почти 64% титана будет использоваться в геотермальной энергетике (Madhumitha Jaganmohan, 2024).

Спектр наукоемких отраслей промышленности, использующих в экстремально жестких условиях эксплуатации устойчивые к температурным перепадам (от -196 до +600 °С) титановые суперсплавы, активно расширяется. Весомым вкладом в реализацию Международного мегапроекта ITER по созданию гигантского экспериментального управляемого термоядерного реактора мощностью 500 МВт, перешедшего из стадии строительства на юге Франции в стадию сборки, является разработанная специалистами Ульбинского металлургического завода (АО «УМЗ») технология получения крупногабаритных заготовок и изделий из бериллида титана, завоевавшая 2-е место на Международном симпозиуме *по технологии термоядерного синтеза SOFT2020*. Впервые изготовленный и успешно протестированный теплофизическими испытаниями нейтронного облучения полноразмерный блок бериллида титана в реакторе ВВР-К международными экспертами единогласно признан уникальным (Аринова, и др, 2022; Сайранбаев и др., 2023, 65-71).

Производство компактного металлического титана, получаемого из титановой губки, дорогостоящий, энергоемкий и трудозатратный процесс, этим объясняются малые объемы производства стратегически важного металла и потребление основной массы, до 95%, ежегодно добываемого минерального сырья преимущественно лакокрасочной индустрией, а также полимерной и целлюлозно-бумажной промышленностью.

Мировой рынок титана

Американской компанией **MarketWatch** корпорации Dow Jones прогнозируется дальнейший рост мирового рынка титана, отраженный в финансовом эквиваленте в миллиардах (B) долларов США (рисунок 1).

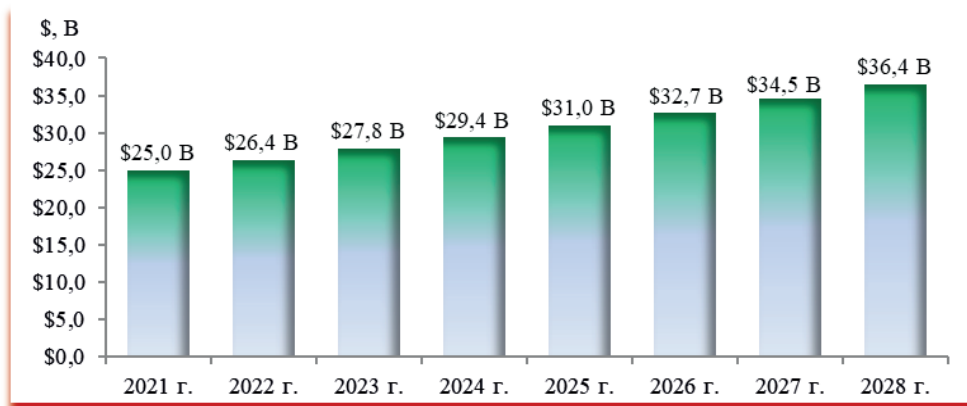


Рисунок 1 – Прогноз динамики мирового рынка титана

Объем рынка аэрокосмического титана (CAGR) оценивался в 1 миллиард долларов США в 2021 году и как ожидается, составит более 5% в годовом выражении с 2023 по 2032 год, стимулируемый восстановлением авиаперевозок, расширяющимся проектами по строительству коммерческих авиалайнеров и возрастающим использованием титановых материалов космической промышленностью (Kiran Pulidindi и др., 2023, 355). По оценке международной компании MetalResearch, лидирующие позиции на мировом рынке титана (титановой губки) занимают Япония, Казахстан и США (Рынок титана, 2024 эл. ресурс). По объему продаж Китай в 2023 году превзошел Нидерланды, Малайзию, Германию и Канаду, несмотря на прекращение деятельности нескольких предприятий из-за низкого качества титановой продукции (рисунок 2).

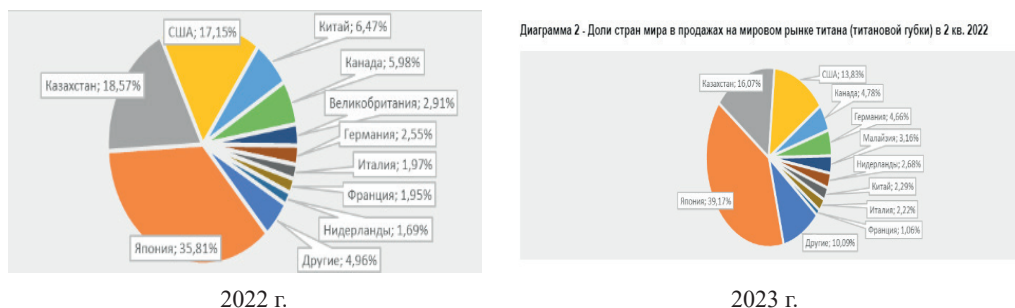


Рисунок 2 – Долевое участие стран на мировом рынке титана (титановой губки) в 2022-2023 гг.

Среднегодовой темп роста рынка диоксида титана, поставляемого производителям белых титановых пигментов в прогнозируемый период (2023-2032 гг.) составит 8,9% (рисунок 3). Ключевые факторы, способствующие развитию рынка диоксида титана – растущий спрос на легкие автомобили, краски и покрытия в строительной промышленности, особенно в Азиатско-Тихоокеанском регионе (Priya Naqrале, 2024, 185).

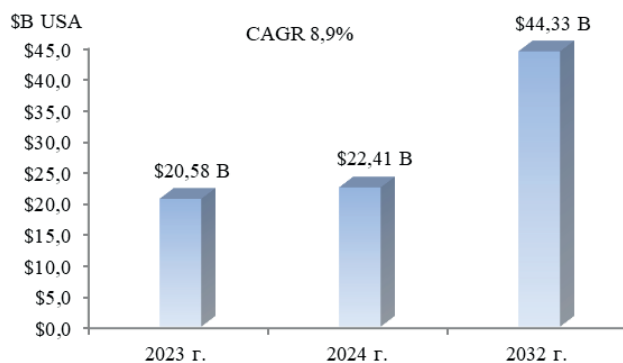


Рисунок 3 – Прогноз динамики мирового рынка диоксида титана

Минеральные ресурсы титана

Титан литофильный элемент с сильным сродством к кислороду, предопределяющим присутствие его в земной коре обычно в оксидных минералах. Наиболее важными минералами титана являются ильменит (FeTiO_3) и полиморфные модификации диоксида титана (TiO_2) – рутил, анатаз и брукит (Global titanium minerals reserves, 2024). Менее употребительны субхозяиственные минералы: псевдобрукит (Fe_2TiO_5), перовскит (CaTiO_3), гейкелит (Mg,FeTiO_3), пирофанит (MnTiO_3) и титанит или сфен (CaTiSiO_5).

Ильменит – широко распространенный минерал в основных и ультраосновных породах, рутил – высокостабильный аксессуарный минерал в метаморфических породах, часто встречающийся в минерализованных зонах и ореолах изменения многих гидротермальных и метаморфизованных месторождений полезных ископаемых. Анатаз и брукит являются продуктами низкотемпературных изменений ильменита или титанита.

Месторождения титана огромны, однако запасы наиболее экономически ценных песчаных рутиловых руд и высококачественных ильменитовых песков ограничены в объеме. По текущим оценкам, общие мировые запасы титана в ильмените и рутиле, вместе взятых, составили примерно 745 миллионов метрических тонн в 2023 году. На ильменит приходится 94% мировых запасов титана, на рутил всего около 4%. Главные мировые резервы рутила сосредоточены в Австралии (31 млн тонн, 63%). Самыми большими запасами титановых минералов обладает Китай, примерно 210 миллионов метрических тонн ильменит-титаномагнетитового сырья в пересчете на диоксид титана.

Уровень мировой добычи ильменита составляет 9 млн. тонн в год в пересчёте на диоксид титана. Страны-лидеры – Китай (38%), Мозамбик (13%) и ЮАР (10%). В 2023 году добыча ильменита на рудниках в КНР достигла примерно 3,1 миллиона метрических тонн в пересчете на диоксид титана, что почти вдвое больше объема добычи Мозамбика, второго по величине мирового производителя минерального сырья титана (рисунок 4).

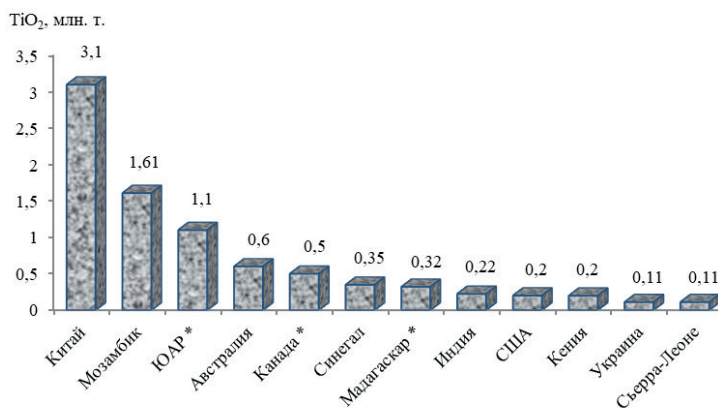


Рисунок 4 – Уровень мировой добычи минерального сырья титана в 2003 году

Рутил добывается в объеме 590 тыс. тонн в основном в Австралии (32%), Сьерра-Леоне (22%) и ЮАР (16%). Добываемый на рудниках ЮАР, Канады и Мадагаскара ильменит используется, в основном, для производства титанового шлака.

На территории Казахстана распространены практически все основные промышленно-генетические месторождения титана: магматогенные, метаморфогенные и экзогенные (Омирсериков М.Ш. и др., 2016, 42-47). Отдельную группу составляют техногенные месторождения титана, локализирующиеся в отходах горнодобывающих и перерабатывающих предприятий. Запасы титана заключены преимущественно в трех геолого-промышленных месторождениях. Ведущую роль играют древние и современные речные и прибрежно-морские россыпи, в которых сосредоточено 55% мировых запасов титана. Второе место занимают ильменит-магнетитовые, ильменит-гематитовые и ильменит-рутиловые месторождения в габбро-анортозитах (25%) и анатаз-перовскит-рутиловые разновидности в корах выветривания карбонатных массивов (19%). Широко развиты магматические титаномagnetитовые руды с содержанием свыше 10% TiO_2 и около 45% оксидов железа, связанные с щелочными базит-ультрабазитовыми интрузиями. Крупное титаномagnetитовое месторождение Тымлай разведано в Жалаир-Найманской зоне, подобные проявления обнаружены в Восточно-Мугоджарском антиклинарии, Кокшетауском срединном массиве, Сарымсактинской области на Рудном Алтае. Богатое ильменитом (до 400 кг/м³) Караобинское месторождение титаносодержащей коры выветривания верхнепалеозойских габбро-пироксенитов расположено в Восточно-Мугоджарском антиклинарии. Подавляющее большинство месторождений комплексных ильменит-циркон-рутиловых россыпей кластогенно-осадочных формаций с массовой долей от 14 до 64% тяжелой фракции, содержащей от 37 до 57% TiO_2 в ильмените, сосредоточено в Западном (Шокашское), Северном (Обуховское) и Восточном (Сатпаевское) Казахстане. Богаты титаном бокситы Наурзумского алюминиевого мелового комплекса, в которых запасы TiO_2 оцениваются в 2,5 млн. т при среднем содержании в бокситах 4,5%. В бокситах Краснооктябрьского месторождения содержится 1,89% TiO_2 . В крупнотоннажных красных шламах Павлодарского алюминиевого завода (ПАЗ АО «Алюминий Казахстана»), образующихся в процессе Байер-спекания бокситов, массовая доля диоксида титана около 4-5% соизмерима с содержанием его в ильменитовом сырье. Осадочные тяжеломинеральные пески Казахстана, отнесенные геологической службой США по генетическому происхождению к депозитному классу S, содержат 0,3 миллиона метрических тонн рутила с соотношением ильменита и титаномagnetита ~ 3.

Мировые процессы производства синтетического рутила

Минерал ильменит представляет собой прежде всего титанат железа с широкой вариацией массового соотношения TiO_2 , FeO и Fe_2O_3 и множества изоморфных примесей сидерофильных микроэлементов. Проблематичность переработки ильменитовых концентратов, используемых для производства синтетических

рутилов и электротермических титановых шлаков, усугубляют плотное срастание зерен гематита Fe_2O_3 с пластинками ильменита FeTiO_3 и вкрапления тесно ассоциированных разнообразных жильных минералов вмещающей породы. Известный Summit процесс оказался коммерчески неосуществимым из-за высоких капитальных и эксплуатационных затрат. Isihara процесс, характеризующийся образованием большого объема сульфатного железа, неприемлем для сернокислотного выщелачивания лейкоксеновых ильменитовых концентратов, содержащих нерастворимый в кислотах рутил. Процессы Murso, Лапорта, TSR солянокислотного выщелачивания не были коммерциализованы из-за низкой эффективности и недостатка финансирования.

Синтетический рутил в Западной Австралии в течение многих лет производился с применением Бехер (Becher) процесса, разработанного в первую очередь для повышения содержания TiO_2 в западноавстралийском ильмените примерно с 55 до 92-95% (Е.А. Walpole и др., 2002, 1-13). Это двухэтапный процесс, включающий металлизацию ионов двух- и трехвалентного железа при температуре свыше 1100°C во вращающейся обжиговой печи с использованием в качестве восстановителя и топлива химически активного угля. Восстановленный ильменит выщелачивали воздушной аэрацией в водном растворе хлорида аммония (NH_4Cl) для удаления металлического железа, выделяемого в осадок в виде гидроксида. Синтетический рутил дополнительно очищали от остаточного железа сернокислотным выщелачиванием.

Becher process пригоден для облагораживания концентрата ильменитовых песков с высоким содержанием диоксида титана и низким оксидов железа. При превышении допустимой концентрации магния и хрома процесс становится технически неприемлемым из-за подавления медленной скорости аэрационного выщелачивания, длительностью 14-20 часов при переделе 20 тонн восстановленного ильменита.

Компания Austrac Resources N.L. в 1988 году приняла участие в разведке и освоении крупных месторождений ильменитового песка Вестпорт на западном побережье Южного острова Новой Зеландии. Вестпортский ильменит известен многочисленными силикатными минеральными включениями, а концентрат значительной долей отдельных зерен свободного граната - силикатного минерала разнообразного состава. Гранат по плотности и магнитно-электрическим свойствам аналогичен ильмениту, поэтому его трудно удалить обычными методами обогащения минеральных песков.

Обширными испытаниями на лабораторных и пилотных установках инновационных изобретений компания Austrac Resources запатентовала процессы «Усиленного обжига и магнитной сепарации» (ERMS), непрерывного выщелачивания и «Улучшенной кислотной регенерации» (EARS). Технология ERMS SR компании Austrac, сочетающая энергоэффективные процессы окислительно-восстановительного обжига, выщелачивания и кислотной регенерации, позволяет по конкурентоспособной цене получать высокочистый синтетический рутил ($> 97\% \text{TiO}_2$) для производства хлоридным методом белого пигмента диоксида титана и металлического титана.

ERMS процесс – двухстадийный контролируемый обжиг концентрата тяжелых минералов в псевдоожигенном слое, проводимый вначале в окислительной атмосфере при температуре ~ 950 °С для усиления магнитной восприимчивости ильменита за счет перевода двухвалентного железа в трехвалентное состояние и отделения его магнитной сепарацией от слабомагнитных жильных минералов, таких как хромит и гранат с высокой, более 90%, степенью очистки. На второй стадии обжига при температуре свыше 1000 °С с использованием углеводородного топлива (обычно угля) окисленное железо восстанавливается до двухвалентного состояния, в котором оно очень легко выщелачивается в небольшом избытке 25% суперazeотропной соляной кислоты при атмосферном давлении совместно с некремнеземистыми оксидами кальция, магния, марганца и алюминия. Основная масса диоксида титана становится при этом практически нерастворимой, частично растворившая фракция выделяется в осадок в виде гидратированных оксихлоридов, преобразующихся в TiO_2 на заключительном этапе прокаливания. Общее время выдержки окислительно-восстановительного обжига составляет от 2 до 3 часов. Восстановленный ильменит подвергается анаэробному охлаждению и магнитной сепарации в мощном барабанном магнитном сепараторе для отделения оставшейся пустой породы и мелких частиц обуглившегося материала. Выщелачивание восстановленного ильменита в псевдоожигенном слое осторожным перемешиванием, минимизирующим образование шламов, ранее проводилось в реакторах периодического действия, обогреваемых острым паром. Заменой реакторов периодического действия на запатентованный реактор непрерывного действия увеличена производительность процесса.

Кек фильтрации пульпы отработанного солянокислого раствора железа и примесей промывается, высушивается и прокаливается в псевдоожигенном слое при температуре ~ 800 °С в течение ~ 20 минут. Полученный синтетический рутил соломенного цвета очищается от остаточной (номинально 2-3%) фракции породных минералов, включая хромит, высокоинтенсивной магнитной сепарацией.

Новизна EARS процесса кислотной регенерации заключается в полном обезвоживании отработанного выщелачивающего раствора в испарителе с псевдоожигенным слоем при температуре 140 °С, исключаяющей спекание гранул хлорида железа, перерабатываемых пирогидролитическим обжигом в псевдоожигенном слое. Преимуществом процесса EARS по сравнению с известным способом термического разложения разбрызгиванием травильной кислоты сталелитейной промышленности в пирогидролитическом реакторе является получение 25%-ной по массе суперazeотропной кислоты, использование которой увеличивает скорость выщелачивания железа и других примесей и уменьшает объем выпариваемой воды во время кислотной регенерации.

Двухступенчатый окислительно-восстановительный обжиг в настоящее время считается предпочтительным процессом производства синтетического рутила. Универсальность технологии ERMS SR подтверждена успешной переработкой на мини заводе более 70 ильменитов из разных стран. Нынешние разработки сосредоточены на ильменитах из штата Орисса в Индии и

разведанных месторождениях крупнейшего речного бассейна Мюррей-Дарлинг в Западной Австралии. Разработчики процесса Austrac ERMS SR награждены престижной премией номинации «Прикладная технология года» австралийской горнодобывающей промышленностью.

Мировые процессы производства титановых шлаков

Крупнейшим продуцентом титанового шлака в Северной Америке является канадская компания QIT-Fer & Titane Inc., (кратко QIT) (Michel Guéguin и др., 2007, 1-58). Титановые шлаки плавильного завода Sorel-Tracy – дочерней компании QIT составляют около 37% мирового уровня сырья, используемого в основном в Европе для производства диоксида титана сернокислотным методом. Объем производства титанового шлака с 1950 года увеличился в 4,4 раза с 250 000 тонн примерно до 1 100 000 т. Многолетними исследованиями качество низкосортного титанового шлака под торговой маркой Sorelslag с массовой долей 70-72% TiO_2 , производившегося с 1950 по 1983 год, улучшено очисткой от примесей до 80% диоксида титана. С 1997 года, повторным обогащением кислоторастворимого Sorel шлака, получают модернизированный титановый шлак (UGS slag – Upgraded titania slag), сопоставимый по качеству (94%-95% TiO_2) с синтетическим рутилом.

Сырьем является труднообогатимый бедный концентрат (34,5 мас % TiO_2) первичного ильменита с высоким содержанием серы из-за наличия пирита (FeS_2), получаемый гравитационной сепарацией гемоильменитовой руды, добываемой на анортозитовом месторождении Лак Тио на востоке Квебека. Гемоильменитовой называют обычно руду с плотным срастанием зерен гематита Fe_2O_3 с пластинками ильменита FeTiO_3 . Наряду с зернами гемоильменита присутствуют жильные минералы вмещающей анортозитовой породы: силикаты, оксиды, сульфиды и сульфосоли. Основную массу кремнезема, глинозема и кальция в руде представляют такие жильные минералы, как плагиоклаз, полевой шпат, андезин. Другими важными силикатными минералами являются слюда флогопит, хлорит, энстатит и, в меньшей степени, титанит CaTiOSiO_4 . Основной оксидный минерал – феррошпинель. Микроэлементы никель, кобальт и медь придаются миллеритом NiS , кобальтитом CoAsS , линнеитом $\text{Co}_2+\text{Co}_3+2\text{S}_4$ и халькопиритом CuFeS_2 .

Поскольку гравитационная сепарация не позволяет удалить пирит из рудного сырья, десульфурацию первичного ильменитового концентрата осуществляют окислительным обжигом в воздушной атмосфере во вращающейся электропечи с максимальной внутренней температурой 1090 °С. Топливом для нагрева является газ и пылевидный уголь. Окислительным разложением сульфидных и сульфосолевых минералов содержание серы в огарке концентрата снижают с 0,25-0,30% до 0,02-0,03%. Процесс обжига сопровождается образованием больших ободков магнетита вокруг ильменита и ферромагнитных доменов внутри зерен гемоильменита в результате переупорядочения атомов кристаллической решетки ильменита и гематита и взаимодействия оксидов двух- и трехвалентного железа на границах ильменит-гематитовых сростков. Второстепенные элементы Al^{3+} , V^{3+} и Cr^{3+} вместе с некоторым количеством магния и титана перераспределяются из окисленных зерен ильменита в зерна магнетита. В зернах ильменита остается

большая часть марганца и магния. Следы ванадия и хрома в виде крошечных включений содержатся, в основном, в зернах гематита. Новообразованный в огарке магнетитовый минерал представляет собой твердый раствор между чистым магнетитом и минералами, имеющими структуру шпинели, такими как магнезиоферрит $MgFe_2O_4$, ульвошпинель $FeTi_2O_4$ и в меньшей степени хромит $FeCr_2O_4$, герцинит $FeAl_2O_4$, кульсонит FeV_2O_4 , феррит марганца $MnFe_2O_4$, треворит $NiFe_2O_4$ и феррит кобальта $CoFe_2O_4$.

Охлажденный до температуры 100-200 °С, просеянный и отделенный от нежелезных примесей (в основном SiO_2 , Al_2O_3 , CaO) сухой высокоинтенсивной магнитной сепарацией, ферромагнитный материал подвергают карботермической плавке при температуре около 1700 °С в электродуговой печи с использованием антрацита, реагирующего с водяным паром с образованием плавильного газа – смеси CO и H_2 . Оксиды железа, восстанавливаясь реакционными газами, образуют плотные ($\rho = 6800 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$) жидкотекучие при высокой температуре капли железоуглеродистого расплава, которые под действием силы тяжести оседают на дно ванны печи. Титановый шлак, обладающий более низкой плотностью, в среднем $3500 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, и низкой динамической вязкостью, около 30 мПа·с, всплывает на поверхность расплавленного железа. По мере накопления расплав обогащенного титаном шлака периодически выпускают через верхнюю летку печи, железоуглеродистый расплав через нижнюю летку.

Полученный Sorelslag с содержанием 80 масс.% TiO_2 характеризуется особым химическим и минералогическим составом, поскольку в процессе шлакообразования диоксид титана частично восстанавливается до полутороокиси Ti_2O_3 . Массовая доля TiO_2 в шлаке составляет 62%, Ti_2O_3 – 8%. Второстепенные металлы такие как V^{3+} , Cr^{3+} и Mn^{3+} , а также Si^{4+} , частично восстанавливаясь, распределяются между расплавленным титановым шлаком и железоуглеродистым расплавом. Большинство микроэлементов с сидерофильными свойствами, в частности кобальт и никель, переходят в жидкий металл. Остаточное количество серы также переходит либо в шлак, либо в железоуглеродистый расплав. Дополнительной очисткой железоуглеродистого расплава от примесей запатентованным QIT процессом, получают чугун высокой чистоты (Sorelmetal) или высококачественную сталь (Sorelsteel).

Часть Sorel шлака продается производителям диоксида титана серноокислотным методом, другая часть повторно обогащается запатентованным QIT процессом с получением очищенного от примесей UGS шлака с массовым содержанием 94%-95% TiO_2 для производства карбохлорированием тетрахлорида титана и последующим его окислением высококачественного синтетического рутила.

Для сокращения объема отходов, образующихся в процессе карбохлорирования, эффективность которого сильно зависит от уровня вредных примесей, блоки Sorel шлака дробят, измельчают, сортируют, подвергают термической окислительной и восстановительной обработке, затем кислотным выщелачиванием удаляют примеси магния, кальция, железа, алюминия, марганца, ванадия и хрома.

Окислительной обработкой в токе сухого воздуха при температуре около 1000

°C весь восстановленный титан переводят из три- и монооксидного состояния в высшую диоксидную форму, нерастворимую при кислотном выщелачивании под высоким давлением. Совместно с титаном окисляются Fe^{3+} , V^{5+} , и Mn^{3+} , валентность других второстепенных элементов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , и Cr^{3+} не меняется.

Восстановительным обжигом с использованием плавильного газа с массовой долей 85 об.% CO и 15 об.% H_2 при температуре 800°C оксид трехвалентного железа переводят в легкорастворимый в соляной кислоте монооксид FeO. При этом диоксид титана остаётся неизменным. Полученный продукт, называемый термообработанным шлаком, состоит в основном из смеси рутила и железистого карруита. Хромофорные элементы, главным образом ванадий и хром, равномерно распределяются между этими фазами.

Этот двойной процесс термического окисления-восстановления является обязательным, поскольку он значительно улучшает кислотное выщелачивание примесей, содержащихся в Sorel шлаке, с минимальным потреблением соляной кислоты и минимальными потерями диоксида титана без измельчения частиц.

При выщелачивании термообработанного и охлажденного шлака под высоким давлением и умеренной температуре раствором азеотропной соляной кислоты большая часть железа, магния, алюминия, марганца, кальция, ванадия и хрома растворяется в виде хлоридов (например, FeCl_2 , MgCl_2 , AlCl_3 , MnCl_2 , CaCl_2 , CoCl_2 и CrCl_3) или оксихлоридов металлов. Выщелоченный шлак промывают, сушат и прокаливают с получением обогащенного диоксидом титана UGS шлака с массой долей не менее 94,5% TiO_2 и менее 1,1% MgO и 0,1% CaO. Удаление примесей из шлака Sorel с помощью пиро-гидрометаллургического процесса позволяет получить самый чистый синтетический рутил на рынке, пригодный для хлоридного производства белого пигмента диоксида титана.

Отработанную кислоту регенерируют непрерывной подачей горячих газов в пирогазификатор со слоем оксидов металлов в качестве затравки, способствующей зарождению и росту новых кристаллов.

В Южной Африке ведущим производителем титанового шлака, чугуна высокой чистоты, рутила и циркона является компания Richards Bay Minerals (RBM) австралийско-британского концерна Rio Tinto Group и австралийской компании BHP Billiton Ltd (BHPB) (G.E. Williams и др., 2006, 181-188). Она производит добычу и обогащение обширных запасов полезных ископаемых песчаных дюн, протяженностью 17 км и шириной в два километра на побережье Зулуленда в северной зоне провинции Квазулу-Натал, было начато в 1977 году.

Компания RBM с момента основания производила около 400 000 тонн диоксида титана в год с одной установкой добычи руды земснарядом и двух плавильных печей. Строительством дополнительной горнодобывающей установки и плавильной печи производство титанового шлака в 1986 году увеличено до 750 000 тонн в год. Крупнейшими инвестициями в производственные мощности в начале 1990-х годов построена четвертая печь и горнодобывающий цех, благодаря чему годовое производство титанового шлака возросло до 1 млн, а чугун до 550 000 тонн. В настоящее время мощности RBM позволяют производить около 2 млн

тонн продукции ежегодно, включая приблизительно 100 000 тонн рутила и 250 000 тонн циркона. Из этого объема 95% идет на экспорт, что обеспечивает долю мирового рынка диоксида титана и рутила в размере около 25%, мирового объема производства циркона 33% и мирового объема производства чугуна высокой чистоты 25%.

Основными видами коммерческой продукции RBM являются титановый шлак с содержанием 85% TiO_2 , 94% синтетический рутил и диоксид циркония. Наибольшее применение рутил находит в качестве белого пигмента, на долю которого приходится от 95 до 98% мирового потребления TiO_2 . Остальная часть используется в качестве флюса для электродвигательных сварочных стержней, а также в некоторых металлургических и электронных установках. Очищенный диоксид циркония используется в широком спектре современной керамики, огнеупоров, ювелирных изделий, в электронике и во многих других промышленных и бытовых изделиях. Циркониевый песок применяется также в литейной промышленности в качестве формовочной смеси, поскольку он устойчив к высоким температурам. Высокая температура плавления циркона делает его пригодным в качестве огнеупорной футеровки.

Для извлечения и разделения тяжелых минералов - ильменита, рутила и циркона (около 5% по объему) из песка компания RBM использует экскаваторную технологию, впервые разработанную в Голландии и Австралии. Отделением песка многоступенчатой магнитной сепарацией получают коллективный концентрат тяжелых минералов. Полученный концентрат на плавильном заводе перемешивают на установке подготовки сырья и последовательной магнитной сепарацией низкой и высокой интенсивности получают ильменитовый концентрат, отделенный от немагнитных материалов, в том числе от циркона и рутила. Разделение и обогащение этих минералов, обладающих разной электронной проводимостью, проводят электростатической сепарацией высокого напряжения, магнитной сепарацией, гравитационной сепарацией и грохочением.

Ильменитовый концентрат песчаных дюн Зулуленда не приемлем для выплавки титанового шлака из-за высокого содержания оксида хрома Cr_2O_3 . Магнитная восприимчивость минералов хрома и ильменита почти идентична. Поэтому ильменитовый концентрат вначале подвергают окислительному обжигу псевдоожиженным слоем в двух-трехступенчатых печах в температурном диапазоне от 730 до 800 °С. После охлаждения до температуры окружающей среды окисленный ильменит отделяют от слабомагнитных минералов хрома пропусканием через барабанный магнитный сепаратор низкой интенсивности. Затем непрерывной плавкой в четырех шестирядных крупнейших в мире электродуговых печах переменного тока окисленный ильменит частично восстанавливают с применением антрацита. Расплав титанового шлака с содержанием около 85% TiO_2 и высокочистого чугуна с низким содержанием марганца периодически выпускают из печи при температуре приблизительно 1700 °С.

Технология карботермической плавки, используемая компанией RBM, была первоначально разработана и апробирована на заводе Sorel-Tracy канадской

компании QIT, где выплавкой крупнозернистого ильменита в аналогичных печах получают обогащенный диоксидом титана шлак и передельный чугу́н. Эта технология была адаптирована для переработки мелкодисперсного ильменита с высоким содержанием оксида хрома, добываемого из песчаных дюн Зулуленда в северной зоне Квазулу-Натал.

Южно-Африканским Советом по научным и промышленным исследованиям создан инновационный низкотемпературный (~ 200 °C) CSIR процесс производства тетрахлорида титана $TiCl_4$, сокращающий потребление дорогостоящего хлора, энергетические затраты и объем образующихся канцерогенных отходов (Jaco Johannes Swanepoel, 2010, 151). В промышленных масштабах тетрахлорид титана, получаемый хлорированием синтетического рутила и титанового шлака при температуре ~ 900 °C для производства белого пигмента и металлического титана, сопровождается образованием хлоридных и оксихлоридных возгонов множества сопутствующих титану вредных примесей. Ключевой операцией CSIR процесса является азотирование необоженного низкосортного ильменита карботермической конверсией под действием газообразного азота при температуре примерно 1325 °C в течение 6 часов. Азотированный ильменит, содержащий около 45-46% металлического железа, 38-40% нитрида титана TiN , 5,4% TiO_2 , охлаждается в атмосфере газообразного азота и отделяется от остаточного полукокса сухой магнитной сепарацией. Затем без дополнительного помола выщелачивается раствором соляной кислоты. Выщелачивание 25% соляной кислотой при мольном отношении кислоты к железу 2:1 в реакторе периодического действия с обратным холодильником в течение 60 минут при температуре 90 °C позволяет удалить 97-98% металлического железа и увеличить содержание нитрида титана (TiN) до 70%, TiO_2 до 10% (J.J. Swanepoel и др., 2011, 137-140). Нитрид титана, как известно, очень легко образуется при высокотемпературном восстановлении ильменита в присутствии азота воздуха. Нитрид титана, несмотря на то что титан в нем трехвалентен, стабильно устойчив при пропускании хлора даже при температуре 270 °C. Любые оставшиеся компоненты в азотированном ильмените при низкотемпературном методе производства тетрахлорида титана $TiCl_4$ не реагируют с хлором.

В Казахстане Усть-Каменогорский титаномагние́вый комбинат (АО «УК ТМК») является одним из крупнейших вертикально интегрированных мировых производителей титана губчатого марки ТГ-100, титановых слитков и сплавов марки Grade 5 системы Ti-6Al-4V, 6-4, 10-2-3, 6-2-4-2 и 553-3, магния марки МГ-90, пентоксида ванадия марки ВНО-0, ВНО-1, ВНО-2. Качество титановой продукции аэрокосмического назначения предприятия сертифицирована всеми ведущими компаниями отрасли: Airbus, Safran, Boeing, TIMET, RMI, General Electric, Pratt & Whitney, SNECMA в соответствии с международными стандартами ASTM, ISO серии 9000, AS 9100, Nadcap.

Первый казахстанский губчатый титан получен в 1963 году, магний в 1965 г., производство пентоксида ванадия начато в 1970 г., титановых слитков и сплавов в 2010 г., титанового сляба в 2014 г.

Производственная деятельность комбината успешно развивается модернизацией технологических процессов и оборудования в творческом содружестве с научными организациями и реализацией совместных проектов с зарубежными партнерами.

Колоссальный технико-экономический эффект получен заменой многооперационной, трудоемкой и малорентабельной технологии производства пентоксида ванадия (V_2O_5) на высокоскоростной процесс противоточной селективной экстракции в ящичном аппарате непрерывного действия с автоматизированной системой управления, разработанный в Институте металлургии и обогащения (АО «ИМиО») (Ахметова К.Ш. и др., 2007, 5). Применяемая свыше 40 лет экстракционная технология производства коммерческой продукции ванадия чистотой свыше 99,5% V_2O_5 позволила увеличить прямой выход дефицитного металла с 65-67% до 94-96%. Специалисты АО «УК ТМК» и АО «ИМиО» награждены Государственными премиями СССР (1988) и Казахстана (2001).

Коренной реорганизацией процесса ректификации улучшено качество технического тетрахлорида титана ($TiCl_4$), получаемого хлорированием титанового шлака, благодаря сокращению содержания в нем ванадия в 11 раз, свободного хлора в 7 раз, твердых взвесей более, чем в 1,6 раза (Akhmetova K.Sh. и др., 2020, 567-570). Следует пояснить, что очистке технического тетрахлорида титана – сложной поликомпонентной смеси неорганических и органических примесей, присутствующих в газообразном, жидком и твердом агрегатном состоянии, придается исключительно большое внимание. Крайне вредной, трудноудаляемой примесью из $TiCl_4$ является окситрихлорид ванадия ($VOCl_3$). Основная масса ванадия ~ 85% в процессе восстановительной плавки ильменитовых концентратов переходит в титановый шлак. При хлорировании титанового шлака в смеси с нефтяным коксом в расплаве отработанного хлоркалийевого электролита магниевого производства около 75% ванадия концентрируется в возгонах парогазовой смеси технического $TiCl_4$, в основном, в виде окситрихлорида $VOCl_3$. Неограниченная смешиваемость и весьма близкая температура кипения $VOCl_3$ и $TiCl_4$, соответственно 127 и 136 °C, обуславливают трудность очистки технического $TiCl_4$. Поэтому тонкая очистка $TiCl_4$ от $VOCl_3$ является одной из важнейших задач в производстве губчатого титана. Вместе с тем, ванадий, традиционно используемый в качестве легирующей добавки в сталелитейной промышленности, необходим для производства ванадиевых редокс- проточных (VRFB) аккумуляторов, обеспечивающих накопление и хранение энергии в больших масштабах, особенно в сочетании с источниками солнечной и ветровой энергии. Аналитическое агентство Research and Markets в связи с возрастающим спросом на возобновляемые источники энергии прогнозирует рост мирового рынка VRFB с 237,5 млн долларов США в 2022 году до 1,3 млрд долларов США к 2030 году (Vanadium Redox Flow Battery (VRB) Global Market Report, 2024).

Другим крупнейшим достижением, влияющим на формирование себестоимости производства титановой губки, получаемой магнием термическим восстановлением

тетрахлорида титана, является разработка и внедрение совместно с Всероссийским алюминиево-магниевым институтом (ВАМИ) магниевых бездиафрагменных электролизеров с повышенной до 40% производительностью и увеличенным в 1,8 раза сроком службы, заменивших диафрагменные. Применение электролизеров усовершенствованной конструкции и освоение низкотемпературной в пределах 655-670 °С технологии электролиза магния с автоматизированной системой контроля и управления процессом для поддержания оптимальной температуры и состава электролита позволило сократить удельный расход электроэнергии на 22%, удельный расход графита при производстве магния в 3,2 раза, потери хлора с газами сантехнического отсоса в 5 раз, тепловыделение в цеховое пространство в 2,8 раза, выбросы твердых отходов в два раза, облегчить трудоемкую операцию по выборке шлама электролитной смеси и улучшить условия труда обслуживающего персонала. За эти разработки специалисты АО «УК ТМК» и ВАМИ были удостоены Государственной премии Казахской ССР в 1984 г.

Для сокращения себестоимости производства магния созданы инновационные электролизеры с биполярными электродами с повышенной на 18-20% суточной производительностью и сниженным на 20% удельным расходом электроэнергии на шунте аппаратов нового поколения. Разработана и испытана на опытно-экспериментальном металлургическом предприятии (ОЭМП) АО «ИМиО» ресурсосберегающая технология утилизации техногенных отходов, образующихся при обезвреживании импортируемого израильского природного карналлита, используемого в качестве сырьевого источника магниевое производство, обеспечивающая извлечение свыше 99,0% хлористого калия и не менее 92% хлористого магния с получением высокочистого синтетического силвина, карналлита и бишофита. Экспертизой в Центральной лаборатории АО «УК ТМК» подтверждено соответствие качества стандартным требованиям всей продукции хлористых солей калия и магния, обеспечивающих восполнение материальных затрат в титаномагниевого производстве, благодаря оборотному использованию вторичного сырья.

Производство титановых слитков и сплавов – прорывное достижение АО «УК ТМК» по расширению ассортимента продукции с высокой добавленной стоимостью, имеющей мультипликативный эффект для всей экономики Республики Казахстан. Выпускаемый комбинатом титановый сплав марки 6-4 перерабатывается в готовые изделия и успешно используется в крепежных конструкциях современных самолетов крупнейшей авиастроительной компанией Airbus. Наиболее привлекательные титановые сплавы 10-2-3, 6-2-4-2 и 553-3 – изделия тройного вакуумно-дугового переплава (ВДП) применяют в критических и вращающихся частях авиационных и вертолетных двигателей, а также шасси европейских авиалайнеров.

Созданное совместно с французской компанией «AUBERT&DUVAL» предприятие «УКАД» в 2008 году для строительства завода по производству титановых поковок, листов, прутков и проволоки из титановых слитков и сплавов АО «УК ТМК» в г. Лез-Ансиз вышло на проектную мощность в 10 000 тонн

продукции в год в 2013 г. и стало в 2015 г. крупнейшим ковочным производством в Европе, усилившим конкурентоспособность казахстанского титана на мировом рынке и расширившим номенклатуру и рынок сбыта выпускаемой продукции.

Второе казахстанско-французское предприятие «Eco Titanium», созданное в сентябре 2014 г. компанией «УКАД» совместно с французским Агентством по окружающей среде и управлению энергии «ADEME» и Региональным банком «Crédit Agricole Centre France», завершило строительство первого европейского завода в г. Клермон-Ферран (Франция) по производству титановых слитков методом плазменной плавки титановой губки АО «УК ТМК» и титанового лома европейских производителей. Ввод в эксплуатацию завода СП «Eco Titanium» позволит АО «УК ТМК» увеличить объем экспорта своей продукции, получить доступ к новым производственным и финансовым ресурсам в Европе и обеспечить безотходное производство титановой продукции СП «УКАД».

Созданием с южнокорейской компанией «POSCO», крупнейшим мировым производителем стали в 2010 г. совместного предприятия ТОО «ПОСУК Титаниум», построен и введен в эксплуатацию в декабре 2014 г. в г. Усть-Каменогорск завод по производству титановых слитков и слябов методом электронно-лучевой плавки титановой губки в печи мощностью не имеющей аналогов в мире. Объем экспорта титановых слитков и слябов ТОО «ПОСУК Титаниум» со 100% содержанием чистого титана, перерабатываемых на предприятиях «POSCO» в горяче- и холоднокатанные титановые листы и трубы, реализуемые судостроительным компаниям Южной Кореи, в 2016 г. возрос более чем в 4 раза. За достигнутые успехи АО «УК ТМК» присуждена премия «Алтын Сапа» в номинации «Лучшие инновации - 2014».

На протяжении последних 18 лет сотрудничества с военным государственным концерном казахстанский губчатый титан поставлялся индийской компании «Midhani». В 2019 году подписан меморандум о создании совместного предприятия с компанией «Midhani» по производству титановых медицинских имплантов в Казахстане с реализацией их на индийском рынке. В августе 2020 года АО «УК ТМК» увеличил свой доход на 40%. В том же году подписан меморандум с компанией «IREL» о создании еще одного совместного казахстанско-индийского предприятия для строительства завода по производству титанового шлака в Индии. В 2021 году заключен долгосрочный контракт на поставку титана со сроком до 30 лет с американской компанией «Timet», специализирующейся на производстве титановых изделий для промышленного, оборонного и коммерческого аэрокосмических рынков.

При финансовой и материальной поддержке АО «УК ТМК» в Восточно-Казахстанском государственном университете (ВКГУ) им. Д. Серикбаева разрабатывается технология производства высокочистых и доступных по цене биосовместимых медицинских суставных и зубных имплантантов с применением титановой продукции СП «УКАД».

Для увеличения мощностей производства титановой продукции построена вторая обогатительная фабрика на месторождении «Сатпаевское» с полным

обновлением технологического оборудования и вторая руднотермическая электродуговая печь для выплавки титановых шлаков и чугуна из ильменитовых концентратов.

Выполнением производственных задач комбината в АО «ИМиО» разработаны коммерчески привлекательные инновационные технологии окислительно-содовой термоконверсии (Кенжалиев Б.К. и др., 2019) и содово-силикатной карботермической плавки не приемлемых для переработки традиционными методами обогащения казахстанских ильменитовых концентратов с получением высококачественной титановой продукции и легированного чугуна, решающие проблему сокращения себестоимости производства металлического титана аэрокосмического назначения. Решением проблемы утилизации крупнотоннажных экологически опасных техногенных отходов Павлодарского алюминиевого завода (ПАЗ АО «Алюминий Казахстана») разработана технология комплексного извлечения ценных компонентов с получением обогащенного до 58,4-66,7% концентрата диоксида титана, превосходящего по качеству ильменитовые концентраты отечественных горно-обогатительных предприятий (Ата Аксіл и др., 2018, 145-151).

Заключение

1. Окислительно-восстановительный обжиг труднообогатимых полиминеральных ильменитовых концентратов с промежуточной магнитной сепарацией и рафинированием огарка регенерированной азеотропной соляной кислотой при атмосферном давлении является предпочтительным процессом производства синтетического рутила.

2. Окислительный обжиг с магнитной сепарацией в сочетании с карботермической плавкой гемойльменитовых концентратов обеспечивает получение титанового шлака, реализуемого производителям диоксида титана сернокислотным методом. Повторным пиро-гидрометаллургическим обогащением кислоторастворимого шлака получают модифицированный шлак, соответствующий по качеству синтетическому рутилу.

3. Получение титанового шлака, приемлемого для производства титановой губки аэрокосмического назначения, достигается одностадийной восстановительной плавкой антрацитовой смеси необожженных низко- и высокосортного ильменитовых концентратов.

4. Новые процессы переработки ильменитовых концентратов карботермическим азотированием и окислительно-содовой термоконверсии позволяют сократить материальные и энергетические затраты, утилизации крупнотоннажных техногенных отходов алюминиевых предприятий с получением богатых титановых концентратов расширить сырьевую базу и улучшить экологию окружающей среды.

Исследования выполнены в рамках грантового проекта № AP19677721 на 2023-2025 гг. при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

Литература

Akhmetova K.Sh., Kenzhaliev B.K., Trebukhov S.A., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M. Achievements in the titanium production development // *Metalurgija* – 2020. – Vol.59. – Iss.4. – P. 567-570. <https://hrcaak.srce.hr/241220> (in Eng.).

Ata Akcil, Nazym Akhmediyeva, Rinat Abdulvaliyev, Abhilash and Pratima Meshram Overview On Extraction and Separation of Rare Earth Elements from Red Mud: Focus on Scandium // *Mineral processing and extractive metallurgy review* 2018, VOL. 39, NO. 3, 145–151 <https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1288116>

Boyd T.L. The United States of America Country Update // *Proceedings World Geothermal Congress. Melbourne, Australia, International Geothermal Association, 2015* - P. 12

Vanadium Redox Flow Battery (VRB) Global Market Report 2024 Opportunities-challenges <https://medium.com/@heshihui/vanadium-redox-flow-battery-vrb-global-market-report-2024-market-opportunities-challenges-3494a5a72bde>

Global titanium minerals reserves 2010-2023, by type /Published by Statista Research Department, Mar 26, 2024. <https://www.statista.com/statistics/759972/mine-production-titanium-minerals-worldwide-by-country/>, Electronic resource Date of access: 04/05/24.

G.E. Williams and J.D. Steenkamp Heavy Mineral Processing at Richards Bay Minerals // *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, Johannesburg, 5-8 March 2006, P. 181- 188. *Southern African Pyrometallurgy 2006*, Edited by R.T. Jones. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105250> ...

Д.С. Сайранбаев, А.А. Шаймерденов, А.М. Аханов, П.П. Сильнягин, Ш.Х. Гизатулин, Б.Б. Шакиров, С.В. Ударцев Теплофизический анализ облучательного эксперимента образцов бериллида титана в реакторе ВВР-К // *Recent Contributions to Physics–2023*. –№1. –С. 65-71. doi.org/10.26577/RCPH.2023.v84.i1.08

E.A. Walpole and J.D. Winter The Austpac ERVS and EARS Processes for the Manufacture of High-Grade Synthetic Rutile by Hydrochloric Acid Leaching of Ilmenite // Paper presented at «Chloride Metallurgy 2002 – International Conference on the Practice and Theory of Chloride /Metal Interaction», Montreal, October 2002. – P.1-13.

<https://austpacresources.com/pdfs/techpub/EJW%20Paper%20Oct%202002.pdf>

Jaco Johannes Swanepoel Process Development for the Removal of Iron from Nitrated Ilmenite / Submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of MASTER OF ENGINEING (Chem Eng) in the Department of chemical engineering faculty of engineering, Built Environment & Information technology, University of Pretoria, Pretoria, October 2010. – 151 p.

J.J. Swanepoel, D.S. van Vuuren, and M. Heydenrych Leachability of nitrated ilmenite in hydrochloric acid // *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*.– V. 111.– March 2011.– P. 137-140.

Kiran Pulidindi, Kunal Ahuja Aerospace Titanium Market / Global Share Report, 2023-2032, February 2023, P 355. <https://www.gminsights.com/ru/industry-analysis/aerospace-titanium-market> Электронный ресурс, дата обращения 12.06. 2024.

Мендебаев Т.Н. Геотермальная энергетика, ресурсы в Казахстане и технологические схемы их освоения // *Новости науки Казахстана*.–2017.–№3(133).–С. 57-67. <http://vestnik.nauka.kz/wp-content/uploads/2017/09/4-...>

Madhumitha Jaganmohan Forecast share of global titanium demand for energy by technology 2050, May 3, 2024 //Titanium energy demand forecast by industry 2050, Электронный ресурс <https://www.statista.com/statistics/1230044/global-titanium-energy-demand-share-forecast-by-technology/>

Michel Guéguin, François Cardarelli Chemistry and mineralogy of titania-rich slags. Part 1– Hem-ilmenite, sulphate, and upgraded titania slags // *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 28: 1-58, 2007 DOI: 10.1080/08827500600564242

Омирсериков М.Ш., Антоненко А.А., Перезовов С.В. Месторождения титана и магния Казахстана и перспективы развития их ресурсов // *Сборник докладов к круглому столу «Современное научно-техническое состояние и перспективы развития титано-магниевого производства в Казахстане»*, 19 февраля 2016, С.42-47.

Патент RU 2 780 235 Способ получения крупногабаритных заготовок и изделий из бериллида

титана // Аринова И.В. (KZ), Богачёв В.А. (RU), Вечкутов А.Н.(KZ), Зорин Б.Л. (RU), Колмаков М.Г. (RU), Ударцев С.В. (RU), Фоминых Г.Ю. (KZ), Оpub. 21.09.2022., Бюл. № 27. Патентообладатель: Акционерное общество «Ульбинский металлургический завод» (KZ).

Priya Naqrale Titanium Dioxide Market Size & Share /Global Forecast Report 2032, June 2024, P. 185. ID: MRFR/CnM/0575-HCR <https://www.marketresearchfuture.com/reports/titanium-dioxide-market-1081> Электронный ресурс, дата обращения 12.06. 2024.

Патент РК 14206 Способ извлечения ванадия из кислых растворов / Ахметова К.Ш., Кенжалиев Б.К., Шаяхметов Б.М., Койчубаев Б.С., Шашлыкова С.С., опубл. 15.02.2007., бюл. № 2 – 5 с.

Патент РК 34030 Способ переработки ильменитовых концентратов //Кенжалиев Б.К, Ахметова К.Ш., Требухов С.А., Гладышев С.В., Тулеутай Ф.Х., Зиновьева Л.В., Бюл. № 48, опубл. 29.11.2019.

Рынок титана (титановой губки) 2023 https://www.metalresearch.ru/titanium_market.html Электронный ресурс, дата обращения 12.06. 2024.

References

Akhmetova K.Sh., Kenzhaliev B.K., Trebukhov S.A., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M. Achievements in the titanium production development //Metalurgija – 2020. – Vol.59. – Iss.4. – p. 567-570. <https://hrcaak.srce.hr/241220> (in Eng.).

Ata Akcil, Nazym Akhmediyeva, Rinat Abdulvaliyev, Abhilash and Pratima Meshram Overview On Extraction and Separation of Rare Earth Elements from Red Mud: Focus on Scandium // Mineral processing and extractive metallurgy review 2018, VOL. 39, NO. 3, 145-151 <https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1288116>

Boyd T.L. The United States of America Country Update // Proceedings World Geothermal Congress. Melbourne, Australia, International Geothermal Association, 2015 - P. 12

Vanadium Redox Flow Battery (VRB) Global Market Report 2024 Opportunities-challenges <https://medium.com/@heshihui/vanadium-redox-flow-battery-vrb-global-market-report-2024-market-opportunities-challenges-3494a5a72bde>

Global titanium minerals reserves 2010-2023, by type /Published by Statista Research Department, Mar 26, 2024. <https://www.statista.com/statistics/759972/mine-production-titanium-minerals-worldwide-by-country/>, Electronic resource Date of access: 04/05/24.

G.E. Williams and J.D. Steenkamp Heavy Mineral Processing at Richards Bay Minerals // The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 5-8 March 2006, Pp. 181-188. Southern African Pyrometallurgy 2006, Edited by R.T. Jones. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105250> ...

D.S. Sairanbayev, A.A. Shaimerdenov, A.M. Akhanov, P.P. Silnyagin, Sh.Kh. Gizatulina, B.B. Shakirov, S.V. Udartsev Thermophysical analysis of irradiation experiment of titanium beryllium samples in the VVR-K reactor // Recent Contributions to Physics 2023. No. 1. pp. 65-71. doi.org/10.26577/RCPh.2023.v84.i1.08

E.A. Walpole and J.D. Winter The Austpac ERVS and EARS Processes for the Manufacture of High-Grade Synthetic Rutile by Hydrochloric Acid Leaching of Ilmenite // Paper presented at «Chloride Metallurgy 2002 – International Conference on the Practice and Theory of Chloride /Metal Interaction», Montreal, October 2002. P.1-13.

<https://austpacresources.com/pdfs/techpub/EJW%20Paper%20Oct%202002.pdf>

Jaco Johannes Swanepoel Process Development for the Removal of Iron from Nitrided Ilmenite / Submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of MASTER OF ENGINEERING (Chem Eng) in the Department of chemical engineering faculty of engineering, Built Environment & Information technology, University of Pretoria, Pretoria, October 2010. – 151 p.

J.J. Swanepoel, D.S. van Vuuren, and M. Heydenrych Leachability of nitrided ilmenite in hydrochloric acid // The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.– V. 111.– March 2011.– P. 137-140.

Kiran Pulidindi, Kunal Ahuja Aerospace Titanium Market / Global Share Report, 2023-2032, February 2023, P 355.

<https://www.gminsights.com/ru/industry-analysis/aerospace-titanium-market> Electronic resource, accessed 12.06.2024.

Mendebaev T.N. Geothermal energy, resources in Kazakhstan and technological schemes of their development // News of science of Kazakhstan. 2017. No.3(133). pp. 57-67. <http://vestnik.nauka.kz/wp-content/uploads/2017/09/4-...>

Madhumitha Jaganmohan Forecast share of global titanium demand for energy by technology 2050, May 3, 2024 // Titanium energy demand forecast by industry 2050, Electronic resource <https://www.statista.com/statistics/1230044/global-titanium-energy-demand-share-forecast-by-technology/>

Michel Guéguin, François Cardarelli Chemistry and mineralogy of titania-rich slags. Part 1 – Hemilmenite, sulphate, and upgraded titania slags // Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 28: 1-58, 2007 DOI: 10.1080/08827500600564242

Omirserikov M.Sh., Antonenko A.A., Perevozov S.V. Deposits of titanium and magnesium in Kazakhstan and prospects for the development of their resources // Collection of reports for the round table “Modern scientific and technical condition and prospects for the development of titanium-magnesium production in Kazakhstan”, February 19, 2016, pp.42-47.

Patent RU 2 780 235 A method for obtaining large-sized blanks and products from titanium beryllium // Arinova I.V. (KZ), Bogachev V.A. (RU), Vechkutov A.N.(KZ), Zorin B.L. (RU), Kolmakov M.G. (RU), Udartsev S.V. (RU), Fomin G.Y. (KZ), Pub. 09/21/2022., Office No. 27. Patent Holder: Ulba Metallurgical Plant Joint Stock Company (KZ).

Priya Naqrале Titanium Dioxide Market Size & Share /Global Forecast Report 2032, June 2024, P. 185. ID:MRFR/CnM/0575-HCR <https://www.marketresearchfuture.com/reports/titanium-dioxide-market-1081> Electronic resource, accessed 12.06.2024.

Patent RK 14206 Method for extracting vanadium from acidic solutions / Akhmetova K.Sh., Kenzhaliev B.K., Shayakhmetov B.M., Koichubaev B.S., Shashlykova S.S., publ. 02/15/2007., byul. No. 2 – 5 p .

Patent RK 34030 Method of processing ilmenite concentrates //Kenzhaliev B.K., Akhmetova K.Sh., Trebukhov S.A., Gladyshev S.V., Tuleutai F.H., Zinovieva L.V., Byul. No. 48, publ. 11/29/2019.

Titanium (Titanium Sponge) Market 2023 https://www.metalresearch.ru/titanium_market.html Electronic resource, accessed 12.06.2024.

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 3, Number 460 (2024), 27–41

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.234>

УДК 661.152.3

**O.K. Beisenbayev, B.M. Smailov, S.A. Sakibayeva, A.B. Issa,
A.Sh. Kydyralieva, 2024.**

M.Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: isa.aziza@mail.ru*

PRODUCTION AND RESEARCH OF HIGH-STRENGTH STRUCTURED FERTILIZERS BASED ON TECHNOGENIC WASTE

Beisenbayev Oral Kurganbekovich – doctor of technical sciences, professor at M.Auezov SKU, 160012. Shymkent, Kazakhstan, E-mail: oral-kb@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9442-213X>;

Smailov Bakyt Matkarymulu – PhD of M.Auezov SKU, 160012. Shymkent, Kazakhstan, E-mail: baha_uppr@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7976-9776>;

Sakibayeva Saule Abdrazakovna – candidate of technical science, professor at M.Auezov SKU, 160012. Shymkent, Kazakhstan, E-mail: saule.sakibayeva@bk.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8327-9849>;

Issa Aziza Bakytzankyzy – PhD, M.Auezov SKU, 160012. Shymkent, Kazakhstan, E-mail: isa.aziza@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0897-3846>;

Kydyralieva Aigul Shazhalievna – PhD, M.Auezov SKU, 160012. Shymkent, Kazakhstan, E-mail: aigul.ukgu@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2693-8123>.

Abstract. A method and technology has been developed for producing structured polymer-containing organomineral fertilizers based on technogenic waste - phosphorus sludge, kotrel dust, brown coal from the Lenger deposit with water-soluble polymers. The physico-chemical properties, mineralogical composition and microstructure of the initial raw materials and the final product have been studied and it has been established that complex structured polymer-containing mineral fertilizers are rich in especially important microelements and contain large amounts of potassium and phosphorus. The oxidation process of brown coal is carried out at a reaction mixture temperature of 80-90°C, in which the mass ratio of crushed coal and alkali is 1:0.2-0.3. The production of humic acid is carried out with a 10-15% solution of hydrochloric acid, followed by filtration, which is subsequently used in the process of decomposition of phosphorus sludge and kotrel dust. The process of structuring the resulting complex mineral fertilizer is carried out by soaking or spraying with a 0.5% solution of water-soluble MPAA polymer. The chemical composition and physicochemical properties of the resulting product are characterized by organic compounds of the carbonyl group of the aromatic series of aldehydes, with inclusions of organosilicon compounds of the Si-H series. Thus, the resulting structured polymer-containing organomineral fertilizers based on

technogenic waste have excellent performance characteristics and can be recommended for use when growing crops in the soils of the Southern region.

Key words: technogenic waste, phosphorus sludge, kottrel dust, brown coal waste from the Lengersky deposit, humic acid, water-soluble polymer МРАА, structuring, polymer-containing mineral fertilizers of prolonged action.

**О.К. Бейсенбаев, Б.М. Смайлов, С.А. Сакибаева, А.Б. Иса,
А.Ш. Кыдыралиева**

М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан.
E-mail: isa.aziza@mail.ru*

ТЕХНОГЕНДІК ҚАЛДЫҚТАР НЕГІЗІНДЕГІ ЖОҒАРЫ БЕРІКТІ ҚҰРЫЛЫМДЫ ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ АЛУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Бейсенбаев Орал Курганбекович – М.Әуезов ат.ОҚУ-нің профессоры, т.ғ.д., 160012. Шымкент, Қазақстан, E-mail: oral-kb@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9442-213X>;

Смайлов Бақыт Маткаримұлы – М.Әуезов ат.ОҚУ-нің PhD, 160012. Шымкент, Қазақстан, E-mail: baha_uppr@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7976-9776>;

Сакибаева Сауле Абдрақовна – М.Әуезов ат.ОҚУ-нің профессоры, т.ғ.к, 160012. Шымкент, Қазақстан, E-mail: saule.sakibayeva@bk.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8327-9849>;

Иса Азиза Бақытжанқызы – М.Әуезов ат.ОҚУ-нің PhD, 160012. Шымкент, Қазақстан, E-mail: isa.aziza@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0897-3846>;

Кыдыралиева Айгүл Шажаалиевна – М.Әуезов ат.ОҚУ-нің PhD, 160012. Шымкент, Қазақстан, E-mail: aigul.ukgu@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2693-8123>.

Аннотация. Техногендік қалдықтар – фосфор шламы, котрелді шаң, суда еритін полимерлері бар Ленгер кен орнындағы қоңыр көмір негізінде құрылымдық полимерлі органоминералды тыңайтқыштарды алу әдісі мен технологиясы әзірленді. Бастапқы шикізат пен соңғы өнімнің физика-химиялық қасиеттері, минералогиялық құрамы мен микроқұрылымы зерттеліп, күрделі құрылымды полимерлі минералды тыңайтқыштар ерекше маңызды микроэлементтерге бай және құрамында калий мен фосфордың көп мөлшері болатыны анықталды. Қоңыр көмірдің тотығу процесі 80-90°C реакциялық қоспа температурасында жүргізіледі, онда ұсақталған көмір мен сілтінің массалық қатынасы 1:0,2-0,3. Гумин қышқылын алу тұз қышқылының 10-15% ерітіндісімен жүзеге асырылады, содан кейін сүзгілеу, кейіннен фосфор шламы мен котрел шаңын ыдырату процесінде қолданылады. Алынған күрделі минералды тыңайтқышты құрылымдау процесі суда еритін МРАА полимерінің 0,5% ерітіндісімен сулау немесе бүрку арқылы жүзеге асырылады. Алынған өнімнің химиялық құрамы мен физика-химиялық қасиеттері альдегидтердің хош иісті қатарының карбонил тобының органикалық қосылыстарымен, Si-H қатарындағы кремнийорганикалық қосылыстардың қосындыларымен сипатталады. Осылайша, техногендік қалдықтар негізінде алынған құрылымды полимерлі органоминералды тыңайтқыштар тамаша өнімділік сипаттамаларына ие және Оңтүстік өңірдің топырағында ауылшаруашылық дақылдарын өсіру кезінде пайдалануға ұсынылуы мүмкін.

Түйін сөздер: техногендік қалдықтар, фосфор шламы, котрелді шаң, Ленгер кен орнының қоңыр көмір қалдықтары, гумин қышқылы, суда еритін МРАА полимері, құрылымдық, ұзақ әсер ететін полимерлі минералды тыңайтқыштар.

**О.К. Бейсенбаев, Б.М. Смайлов, С.А. Сакибаева, А.Б. Иса*,
А.Ш. Кыдыралиева**

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

E-mail: isa.aziza@mail.ru*

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТРУКТУРИРОВАННЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Бейсенбаев Орал Курганбекович – д.т.н., профессор ЮКУ им. М. Ауэзова, 160012, Шымкент, Казахстан, E-mail: oral-kb@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9442-213X>;

Смайлов Бакыт Маткаримұлы – PhD ЮКУ им. М. Ауэзова, 160012, Шымкент, Казахстан, E-mail: baha_uprg@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7976-9776>;

Сакибаева Сауле Абдрақовна – к.т.н., профессор ЮКУ им. М. Ауэзова, 160012, Шымкент, Казахстан, E-mail: saule.sakibayeva@bk.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8327-9849>;

Иса Азиза Бакытжанқызы – PhD ЮКУ им. М. Ауэзова, 160012, Шымкент, Казахстан, E-mail: isa.aziza@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0897-3846>;

Кыдыралиева Айгүль Шажалиевна – PhD ЮКУ им. М. Ауэзова, 160012, Шымкент, Казахстан, E-mail: aigul.ukgu@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2693-8123>.

Аннотация. Разработан способ и технология получения структурированных полимерсодержащих органоминеральных удобрений на основе техногенных отходов – фосфорного шлама, коттрельной пыли, бурого угля Ленгерского месторождения с водорастворимыми полимерами. Исследованы физико-химические свойства, минерологический состав и микроструктура исходного сырья, конечного продукта и установлено, что комплексные структурированные полимерсодержащие минеральные удобрения богаты особоважными микроэлементами, содержат большое количество калия и фосфора.

Процесс окисления бурого угля проводят при температуре реакционной смеси 80-90°C, в котором массовое соотношение измельченного угля и щелочи составляет 1:0,2-0,3. Получение гуминовой кислоты проводят 10-15% раствором соляной кислоты с последующей фильтрацией, которую использует в дальнейшем в процессе разложения фосфорного шлама и коттрельной пыли. Процесс структурирования полученного комплексного минерального удобрения осуществляется методом замачивания или опрыскиванием 0,5%-ным раствором водорастворимого полимера МРАА. Химический состав и физико-химические особенности полученного продукта характеризуются органическими соединениями карбонильной группы ароматического ряда альдегидов, с включениями кремнеорганических соединений ряда Si-H. Таким образом, полученные структурированные полимерсодержащие органоминеральные удобрения на основе техногенных отходов обладают отличными эксплуатационными характеристиками, и могут быть рекомендованы к применению при выращивании сельхозкультур в почвах южного региона страны.

Ключевые слова: техногенные отходы, фосфорный шлам, коттрельная пыль, отходы бурого угля Ленгерского месторождения, гуминовая кислота, водорастворимый полимер МПАА, структурирование, полимерсодержащее минеральные удобрения пролонгированного действия

Введение

Всем известно, что в процессе развития промышленного производства одно из ведущих мест занимают проблемы охраны окружающей среды и рационального использования сырьевых ресурсов. При этом образовавшееся большое количество техногенных отходов приводит к возникновению технических и экологических проблем их удаления (KazDATA, 2014).

Особенно остро стоят эти проблемы на предприятиях по производству фосфора и угольной промышленности. Действующая же система удаления техногенных отходов приводит к безвозвратной потере ценных вторичных материальных, энергетических и земельных ресурсов. Окружающая среда подвергается негативному воздействию складированными отходами в течении десятков лет. Известно, что эти техногенные отходы являются потенциальными вторичными материальными ресурсами. Одним из перспективных методов защиты окружающей среды является переработка техногенных отходов с дальнейшим использованием их в производстве минеральных удобрений.

Поэтому разработка и совершенствование комплексной технологии по переработке бедных по содержанию фосфора шламов и коттрельной пыли, а также отходы бурого угля Ленгерского месторождения содержащих ценных элементов в составе, как в теоретическом, так и в прикладном аспекте, с одновременным решением вопросов охраны окружающей среды, позволяющих решить проблемы техногенных отходов и созданию комплексных структурированных полимерсодержащих органоминеральных удобрений и их применение в сельском хозяйстве являются актуальными и в то же время вносят определенный вклад в решение основных задач химической технологии. Водорастворимые полиэлектролиты широко применяют для создания и регулирования необходимых физико-химических свойств микроудобрений. Наибольшей практической ценностью обладают водорастворимые полиэлектролиты с комплексообразующими группами, способные образовывать устойчивые хелатные комплексные соединения с ионами металлов (Мырзахметова, 2012). В связи с этим успешно развивается новое направление их практического использования – метод создания хелатных полимерсодержащих микроудобрений повышающих урожайность, а также улучшающих количественные и качественные показатели зерновых культур.

Таким образом перспективным методом защиты зерновых культур при выращивании является разработка и применение хелатных полимерсодержащих микроудобрений на основе природного и техногенного сырья.

Финансирование: данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, грант № BR21882181.

Материалы и методы

Разработана технология получения структурированного полимерсодержащего органоминерального удобрения на основе техногенных отходов, т.е. коттрельная пыль НоваДжамбулского фосфорного завода, фосфорный шлам бывшего Шымкентского фосфорного завода, отходы бурого угля Ленгерского месторождения (Батькаев, и др, 2013).

Технология получения структурированного полимерсодержащего органоминерального удобрения на основе техногенных отходов состоит из нескольких стадий и осуществляется следующим образом:

1. Получение гуминовой кислоты. Комковый бурый уголь Ленгерского месторождения подвергается предварительно выщелачиванию гидроксидом калия, затем окислению полученных гуматов с помощью соляной кислоты. При этом, полученную гуминовую кислоту используют для разложения коттрельной пыли и фосфорного шлама;

2. Получение фосфорной кислоты (суперфосфата) методом разложения коттрельной пыли и фосфорного шлама в присутствии гуминовых кислот;

3. Получение двойного суперфосфата методом разложения коттрельной пыли и фосфорного шлама в присутствии фильтрата (фосфорной кислоты);

4. Получение структурированного полимерсодержащего органоминерального удобрения методом замачивания или опрыскивания в процессе грануляции.

Для решения поставленные задачи, исследованы физико-химические свойства фосфорного шлама в качестве потенциальных вторичных материальных ресурсов для создания комплексных структурированных полимерсодержащих органоминеральных удобрений.

Физико-химические характеристики фосфорсодержащего шлама – отход производства фосфора Шымкентского фосфорного завода. Плотность фосфорного шлама достаточно низка в результате присутствия в его составе воды. Шлам обладает меньшей плотностью, чем чистый фосфор, которая составляет 1200 кг/м³. При его разогреве до температуры 333-353К происходит разделение фаз. Так как чистый фосфор имеет плотность 1720 кг/м³, он остается в нижней части, а шлам – более легкий собирается выше. Шлам обладает низкой плотностью из-за наличия включений воды. Во время извлечения желтого фосфора происходит образование гранул разнообразных форм размеры, которых составляют около 19 мкм, похожих на песок (Бишимбаев, и др, 2010).

Результаты и обсуждение

Фосфорный шлам полученный таким образом нередко называю гранулированным. Чаще всего образование гранулированного шлама с содержанием воды до 55 % происходит в водных стоках, а также при нагревании фосфорного шлама. «Богатым» считается шлам с содержанием фосфора более 30%.

Плотность шлама колеблется в пределах $(1,45-1,75) \cdot 10^{-3}$ кг/м³ при комнатной температуре. Существует теория образования фосфорного шлама, которая утверждает, что шлам образуется на стадии конденсации фосфора двумя основными путями.

Фосфорный шлак получается из фосфора и мелких фракций пыли, остающейся в газах после прохождения через электрофильтры. Шлак образуется в результате гидролиза фторида кремния, всегда содержащегося в небольших количествах в печных газах. Затем тонкодисперсный поверхностно-активный кремнезем адсорбирует фосфор.

В таблице 1 представлены химический анализ фосфорного шлака (прокаленного при 1273К).

Таблица 1 – Химический анализ фосфорного шлака (прокаленного при 1273К)

Состав, %										Удельная поверхность, м ² /г	Потери при прокаливании, %
Вещества, входящие в состав шлака	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F	Na ₂ O K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Σ		
Богатый шлак	18,5	1,34	3,92	57,4	10,1	2,1	2,72	1,52	97,6		7,82
По литературным данным [6]		10,0-29,8	0,7-7,8	15,9-55,1	-	-	2,3-4,2	3,3-9,0	-	>100	12,4-33,0

Для получения комплексных структурированных полимерсодержащих органоминеральных удобрений с прокаленной коттрельной пылью изучены их структура, элементный и минералогический состав (таблица 1). Таким образом, для получения комплексного структурированного полимерсодержащего органоминерального удобрения в качестве сырья использован фосфорный шлак следующего минералогического состава, масс. в %:

$$P_2O_{5\text{общ}} - 100; P_2O_{5\text{усв}} - 6,0; K - 4,18; Na - 0,31; NO - 50,26; Ca - 9,53; Mg - 2,4; S - 0,41; Al - 0,61; Fe - 0,56; C - 5,76; F - 0,45; As - 1,1; \sum_{\text{мет}} - 0,28.$$

Коттрельная пыль (НДФЗ) образуется в электрофильтрах в результате восстановительной электроплавки фосфоритного сырья при производстве фосфора. Образовавшаяся коттрельная пыль считается как вторичное сырье, ее можно использовать для получения фосфорсодержащих удобрений, так как в составе коттрельной пыли присутствует доля фосфора и других полезных компонентов.

В таблице 2 показан химический состав коттрельной пыли, образующейся в печи при электротермической плавке фосфоритов.

Таблица 2 – Химический состав пыли, образующейся в печи при электротермической плавке фосфоритов

Массовая доля, %	Фосфорит гранулы	Фосфорит кусок	Агломерат
1170-1370 К	670-770 К	1470-1570 К	
P ₂ O ₅	21,7	19,6	33,0
SiO ₂	28,1	35,0	24

CaO	10,1	15,2	10,4
MgO	2,3	6,1	1,6
Fe ₂ O ₃	1,0	0,7	1,0
Al ₂ O ₃	1,7	2,0	3,1
Na ₂ O	5,2	1,8	3,2
K ₂ O	20,7	10,4	16,1
F	2,3	2,6	4,7
P ₂ O ₅ /CaO	2,1	1,29	3,17
P ₂ O ₅ /SiO ₂	1,57	2,30	2,30

Из таблицы 2 видно, что основная часть пыли является следствием испарения метафосфатов натрия и калия и монооксида кремния. Кроме того, пыль обогащается оксидами щелочных металлов, особенно (K₂O), SiO₂ и фосфатами. Отношение SiO₂/CaO в пыли при модуле кислотности шихты 0,85 достигает 2,30. Таким образом, такое содержание в химическом составе коттрельной пыли вполне достаточно для создания комплексных структурированных полимерсодержащих органоминеральных удобрений.

Известно, что, в составе (Бейсенбаев, и др, 2013) выделенной гуминовой кислоты, помимо органических соединений, содержатся также и минеральные вещества. В связи с этим гуминовая кислота подвергалась прокалке при 500°C для определения неорганической составляющей. С помощью растрового электронного микроскоп анализировался элементный и минералогический состав полученного зольного остатка. Результаты исследований приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Элементный состав прокаленной гуминовой кислоты

Элемент	Весовой, %	Элементный состав пересчитанный на оксиды, %
O	23,68	–
Na	1,06	1,43
Al	2,70	5,1
Si	1,28	2,74
S	1,51	3,77
Cl	34,52	–
K	34,97	42,14
Fe	0,28	0,40

Из таблицы 3 видно, что в элементном и минералогическом составе образца прокаленного бурового угля Ленгерского месторождения содержится в %: Al-10,6, Si-21,11, Fe-5,39, Mg-0,36, Ti-0,67 и т.д.

Содержание вышеуказанных элементов в минералогическом составе техногенного отхода указывает на то, что его можно использовать в качестве исходного сырья для производства гуминовых кислот (Kovalchuk, et al, 2010) и получения высококачественного комплексного структурированного полимерсодержащего органоминерального удобрения.

1. Получение гуминовой кислоты. Процесс получения гуминовой кислоты осуществляется в следующем образом: в реактор из нержавеющей стали, снабженной мешалкой и рубашкой загружают 100 г тщательно измельченного бурого угля Ленгерского месторождения. Для проведения процесса окисления бурового угля в реактор добавляют 100 мл 1-2%-ного раствора КОН. Процесс окисления бурого угля проводят при температуре реакционной смеси 80°C в течение 2 часов. При этом для получения гуминовой кислоты гуматы осаждали 5% раствором соляной кислоты, затем отфильтровали в нутч-фильтре. Для удаления непрореагировавших частиц угля раствор направляют на осадительно-фильтрующую центрифугу. В процессе центрифугирования раствора происходит отделение раствора гуминовой кислоты от нерастворимого остатка гумина. Таким образом, полученная гуминовая кислота используется в процессе получения комплексных структурированных полимерсодержащих органоминеральных удобрений в процессе переработки фосфорного шлама и коттрельной пыли.

2. Получение фосфорной кислоты (суперфосфата) методом разложения коттрельной пыли и фосфорного шлама в присутствии гуминовых кислот осуществляется в следующем образом: в реактор из нержавеющей стали, снабженной мешалкой и рубашкой загружают 25 гр просеянного мелкодисперсного фосфорного шлама, 25 гр просеянного мелкодисперсного коттрельной пыли, 50 мл дистиллированной воды и добавляют 20 гр. гуминовой кислоты. Полученную смесь при непрерывном перемешивании нагревают до 60°C с помощью подачи нагретой воды из термостата. Процесс совместного разложения фосфорного шлама и коттрельной пыли проводят непрерывном перемешивании при 55-65°C в течение 60 минут. При этом происходит разложение фосфорного шлама и коттрельной пыли с образованием экстракционной фосфорной кислоты в виде раствора. Экстракционную фосфорную кислоту отделяют от кека методом фильтрования в нутч-фильтре.

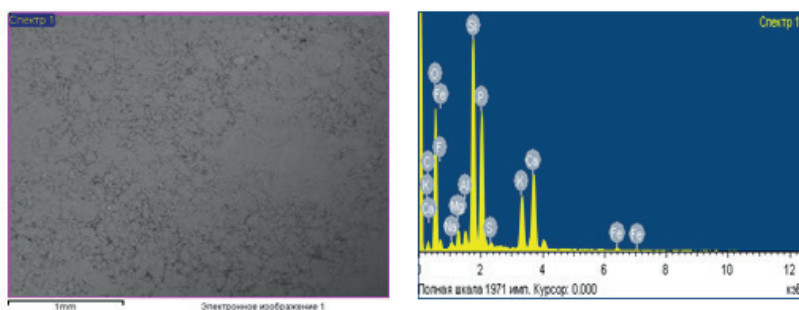


Рисунок 1 – Микроструктура и элементный анализ комплексного полимерсодержащего органоминерального удобрения – суперфосфат (на основе коттрельной пыли, фосфорного шлама, гуминовой кислоты)

Таблица 4 – Элементный анализ комплексного полимерсодержащего органоминерального удобрения – суперфосфат (на основе коттрельной пыли, фосфорного шлама и гуминовой кислоты)

Элемент	Весовой %	Химический состав оксидов	%
1	2	3	4
C	10,45	-	-
O	43,08	-	-
F	3,29	-	-
Na	0,75	Na ₂ O	1,01
Mg	1,41	MgO	2,34
Al	1,02	Al ₂ O ₃	1,93
Si	13,03	SiO ₂	27,87
P	11,81	P ₂ O ₅	27,05
S	0,48	SO ₃	1,2
Cl	0,30	-	-
K	5,64	K ₂ O	6,80
Ca	8,53	CaO	11,93
Fe	0,52	Fe ₂ O ₃	0,74

Элементный и минерологический состав, а также микроструктура полученных минеральных удобрений на основе коттрельной пыли, фосфорного шлама и гуминовой кислоты представлены на рисунке 1 и в таблице 4. Из данных, приведенных в таблице 4, и отображенных на рисунке 1 видно, что использование в качестве сырья техногенных отходов коттрельной пыли, фосфорного шлама и гуминовой кислоты как составной части минеральных удобрений позволяет увеличить содержание полезных компонентов: MgO – 2,16%, K₂O – 2,48%, P₂O₅ – 9,14%. Кроме того, в составе удобрения появляются такие элементы, как: F – 8,94%, Si – 13,14%, Fe – 0,44% и др.

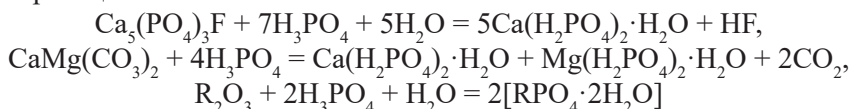
Из рисунка 1 видно, что образцы имеют, в основном, аморфную структуру с небольшим включением металлов. Таким образом, полученный минеральное удобрения имеет в своем составе все необходимые элементы для выращивания сельскохозяйственных культур в засоленных почвах Южного региона.

3. Получение двойного суперфосфата методом разложения коттрельной пыли и фосфорного шлама в присутствии фильтрата (фосфорной кислоты) (Beysenbayev, et al, 2012). Процесс получения двойного суперфосфата осуществляется в следующим образом: в реактор из нержавеющей стали, снабженной мешалкой и рубашкой загружают 25 гр просеянного мелкодисперсного фосфорного шлама, 25 гр просеянного мелкодисперсного коттрельной пыли и добавляют вес объем фильтрата полученный в во второй стадии (H₃PO₄). Процесс разложения фосфорного шлама и коттрельной пыли осуществляется с помощью фосфорной кислотой, при непрерывном перемешивании в течение 60 минут, при 55-65°C. Таким образом получения двойного суперфосфата на основе фосфорного шлама и коттрельной пыли состоит из двух стадии. На первой стадии при непрерывном смешении коттрельной пыли, фосфорного шлама и фосфорной кислоты взаимодействие протекает в подвижной суспензии, жидкая фаза которой содержит

фосфорную кислоту, монокальцийфосфат и другие растворимые продукты реакции. Концентрация их в жидкой фазе зависит от температуры, концентрации и нормы расхода фосфорной кислоты. Этот этап разложения, идущий вначале быстро, но постепенно замедляющийся вследствие нейтрализации фосфорной кислоты, заканчивается, когда жидкая фаза насыщается фосфатами кальция.

На второй стадии разложение фосфата сопровождается кристаллизацией монокальцийфосфата, вследствие чего составы жидкой и твердой фаз реакционной массы постепенно изменяются. Выделение кристаллов, отлагающихся частично на зернах фосфата, затрудняет доступ к ним ионов H^+ , и процесс разложения резко замедляется. Когда жидкая фаза суспензии становится насыщенной и монокальцийфосфатом и дикальцийфосфатом, реакция разложения прекращается. Скорость растворения фосфатов в ненасыщенных продуктах реакции растворах, содержащих фосфорную кислоту, лимитируется диффузией наименее подвижного иона кальция от разрушающейся поверхности зерна фосфата в жидкую фазу.

Таким образом, получение двойного суперфосфата протекает по следующим основным реакциям:



Полученный продукт имеет следующее содержание фосфорного ангидрида в готовом продукте: Усвояемое P_2O_5 – 22,0%, водорастворимое P_2O_5 – 19,22%, азот – 2,2%.

Полученное комплексное полимерсодержащее органоминеральное удобрение – двойной суперфосфат имеет следующий состав, представленный в таблице 5.

Таблица 5 – Получение двойного суперфосфата

Наименование	Термоста- тирование, t °С	Гуминовая кислота 20 мл	М. H_2O , 50 мл	Раствор 43,37% H_3PO_4 , мл	Выпаренная 43,37% H_3PO_4 , мл	P_2O_5 общее	P_2O_5 усвояемое	P_2O_5 водораств- воримое	рН, готового продукта	Вес готового продукта, гр
1 стадия процесса получения										
Получение H_3PO_4 100 гр шлама+100гр. коттрель.пыли термост. 1 час Пров. 4 опыта	55-65	80	80	100 d=1,11 c=19,46	140 d=1,4 c=57,54	22,25	20,75	13,37		
2 стадия процесса получения										
Двойной суперфосфат 100 гр шлама+100гр. коттрель.пыли + 0,5 мл р-ра	55-65				60	25,0	24,5	17,25	5,0	74,0

Двойной суперфосфат (за рубежом его часто называют тройным) содержит в 2-3 раза больше P_2O_5 , чем простой. На рисунке 2 и таблице 6 представлен микроскопический снимок и элементный анализ двойного суперфосфата. Видно, что образцы имеют, в основном, аморфную структуру с небольшим включением металлов.

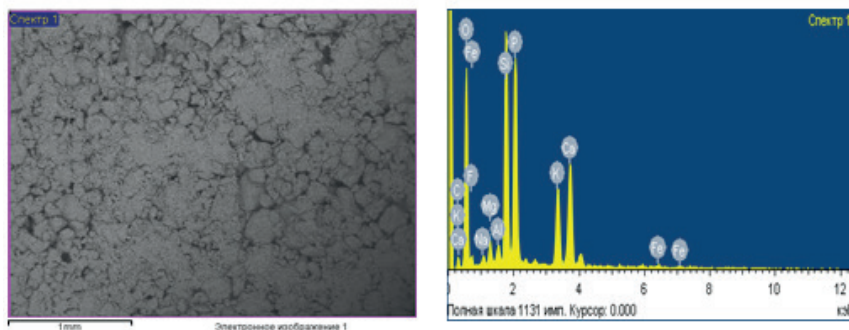


Рисунок 2 – Микроструктура и элементный анализ комплексного органоминерального удобрения – двойной суперфосфат

Таблица 6 – Элементный анализ комплексного органоминерального удобрения – двойной суперфосфат

Элемент	Весовой %	Химический состав оксидов	%
C	8,29		
O	45,17	-	-
F	3,43	-	-
Na	0,78	Na ₂ O	1,05
Mg	1,31	MgO	2,17
Al	0,76	Al ₂ O ₃	1,44
Si	10,97	SiO ₂	23,46
P	13,55	P ₂ O ₅	31,04
K	6,15	K ₂ O	7,41
Ca	9,10	CaO	12,73
Fe	0,50	Fe ₂ O ₃	0,71

Двойной суперфосфат обладает такой же агрохимической эффективностью, как и простой суперфосфат при внесении равных количеств усвояемой P_2O_5 . Главное его преимущество заключается в относительно меньшем количестве балласта. Это сокращает затраты на транспортирование и хранение питательного вещества (P_2O_5), уменьшает расход тары, снижает затраты на внесение удобрения в почву. Поэтому применение двойного суперфосфата экономически эффективнее, чем простого суперфосфата. При производстве двойного суперфосфата большое значение имеет возможность переработки местного фосфатного сырья, которое не пригодно для получения простого суперфосфата высокого качества, а также использование, в качестве одного из компонентов, маточного раствора после

выпадения кристаллов МАФ, что значительно повышает качество получаемого удобрения.

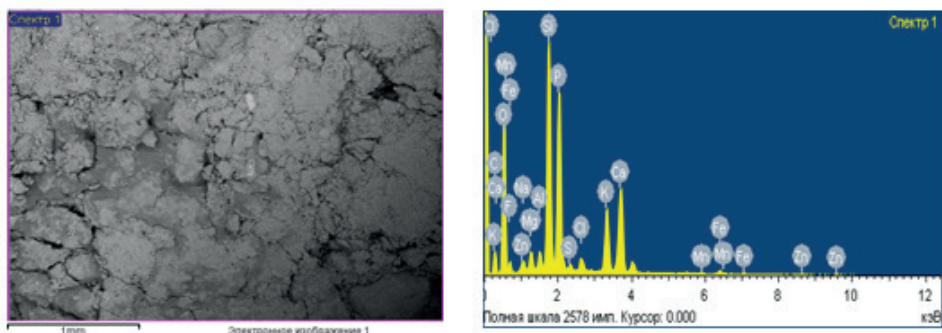
Таким образом результаты исследований показывают, что получение удобрения протекает в две стадии. В начале образуется свободная фосфорная кислота. А сульфат кальция выделяется в виде осадка в форме полигидрата. После полного расхода серной кислоты начинается вторая стадия. При температуре 60°C система $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ уравнивается.

Многие кислоторастворимые силикаты (нефилин, глауконит, каолин, силикаты магния) в результате разложения серной кислотой, переходят в кремневую кислоту, которая, в свою очередь, реагирует с фтористым водородом с образованием SiF_4 (Бейсенбаев, и др, 2013).

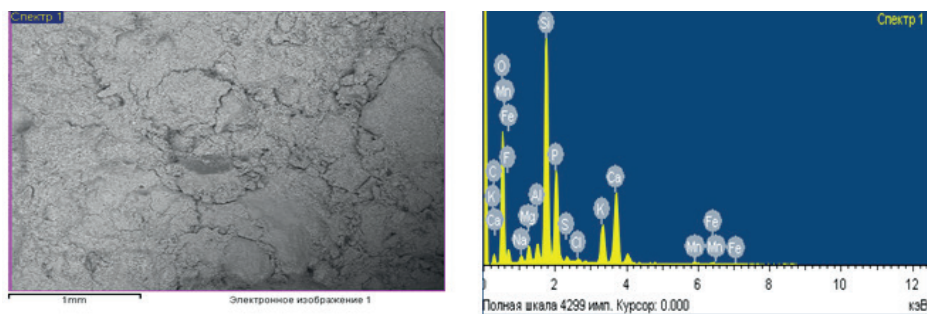
Часть SiF_4 выделяется в газообразном виде, часть которого в дальнейшем остается в готовом продукте. Кремнефтористая кислота частично взаимодействует со щелочами, образуя малорастворимые кремнефториды натрия и калия. Оксиды железа и алюминия после разложения солевыми растворами, переходят в раствор и реагируют с фосфат-ионами, при сушке в дальнейшем образуя соединения RPO_4 (где R – ионы Al или Fe).

4. Получение структурированного полимерсодержащего органоминерального удобрения методом замачивания или опрыскивания в процессе грануляции.

Водорастворимые полиэлектролиты широко применяют для создания и регулирования необходимых физико-химических свойств микроудобрений. Процесс сушки и грануляцию полученного продукта осуществляется методом замачиванием 0,2-0,5 %-ным раствором модифицированного МПАА (Beysenbayev, et al, 2019) при температуре 100-120°C в течение 120 минут. На рисунке 3 представлены микроструктура и элементный анализ комплексного полимерсодержащего структурированного удобрения – суперфосфат (а) и двойного суперфосфата (б) в присутствии МПАА.



а)



б)

Рисунок 3 – Микроструктура и элементный анализ комплексного полимерсодержащего структурированного удобрения – суперфосфат (а) и двойного суперфосфата (б) в присутствии МПАА

Элементный анализ комплексного структурированного органоминерального удобрения – суперфосфат (а) и двойного суперфосфата (б)

Присутствие этих элементов в составе структурированного суперфосфата и двойного суперфосфата (рисунок 3), оказывали влияние на упрочнение структуры удобрения, придавая им частично аморфную (P_2O_5) и кристаллическую структуру (SiO_2). В результате которых происходит агрегирование мелких частиц и образованию агрегатов за счет взаимодействия функциональных групп макромолекулы с образованием тонких пленок (Issa, et al, 2023).

Результаты исследования показывают, что статистическая прочность неструктурированных гранул удобрения находится в пределах 1,6-1,9 кг, а, в свою очередь, прочность структурированных гранул удобрений в присутствии 0,25-1,0%-ными растворами МПАА увеличивается до 20,5 кг.

В таблице 7 представлены результаты изучения влияния температуры сушки на прочность гранул комплексного полимерсодержащего органоминерального удобрения.

Таблица 7 – Влияние температуры на прочность гранул структурированных комплексного полимерсодержащего органоминерального удобрения с помощью растворов МПАА\

Режим структурирования	Температура, °С			
	120	100	70	40
до структурирования				
статистическая прочность гранул, кг	1,87	1,0	0	0
после структурирования 0,25% раствором				
статистическая прочность гранул, кг	3,78	13,78	4,75	8,50
после структурирования 0,5% раствором МПАА				
статистическая прочность гранул, кг	2,86	15,8	1,87	2,75
после структурирования 1,0 % раствором МПАА				
статистическая прочность гранул, кг	2,10	18,27	7,10	2,98

Как показали данные, приведенные в таблице 7, статистическая прочность гранул во многом зависит не только от концентрации раствора МПАА, но и от температуры процесса структурирования. Как выяснилось, оптимальными параметрами процесса структурирования являются температура проведения процесса – 75-120°C и концентрация раствора МПАА – 1,0 %.

Таким образом, перспективным методом защиты зерновых культур при выращивании является разработка и применение структурированных полимерсодержащих органоминеральных удобрений, обеспечивающих высокую прочность и пролангированность при применении их в засоленных почвах южного региона страны.

Выводы

На основании физико-химических исследований можно заключить, что гуминовая кислота полученная из отходов угледобычи Ленгерского месторождения и фосфорного шлама бывшего Шымкентского фосфорного завода, характеризуется насыщенным составом органических и органо-минеральных составляющих, повышенной гумусностью, необходимых для максимального обеспечения регуляторной функции растения, а увеличение содержание полезных компонентов, несомненно улучшают качественных и количественных показателей сельскохозяйственных культур (MgO – 2,16%, K₂O – 2,48%, P₂O₅ – 9,14%, F – 8,94%, Si – 13,14%, Fe – 0,44%).

Процесс структурирование придает комплексные свойства удобрениям, такие как повышение их качеств, улучшение товарного вида, пролангированность за счет увеличения прочностных характеристик (до 20,5 кг) стойкость удобрения к действию микроорганизмов, а также расширение функциональных возможностей при применении в засоленных почвах Южного региона.

Таким образом создание и структурирование органоминеральные удобрения на основе техногенных отходов обеспечивают замедленное или управляемое высвобождение целевого компонента в окружающую среду, что позволяет избежать вымывания удобрений из почвы, накопления нитратов и нитритов в растениях из-за их нерационального питания на различных стадиях роста.

Литература

Батъкаев Р.И., Бейсенбаев О.К., Холошенко Л.Х., Дыгай Л.В., Батъкаева Л.Р., 2013 — *Батъкаев Р.И., Бейсенбаев О.К., Холошенко Л.Х., Дыгай Л.В., Батъкаева Л.Р.* Способ получения фосфорного удобрения из техногенных отходов. Авторское свидетельство № 81786 от 04.03.2013.

Бишимбаев В.К., Батъкаев Р.И., 2010 — *Бишимбаев В.К., Батъкаев Р.И.* Комплексное использование техногенных отходов производства фосфора // Вестник Академии Наук, №2. – С.12-16.

Бейсенбаев О.К., Белобородова А.Е., Дыгай Л.В., 2013 — *Бейсенбаев О.К., Белобородова А.Е., Дыгай Л.В.* Получение полимерсодержащих органоминеральных удобрений основе техногенных отходов // Материалы Международного симпозиума «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии». Алматы, – С. 182-185.

Beysenbayev O. K., Batkayev R. I., Dygay L.V., 2012 — *Beysenbayev O. K., Batkayev R. I., Dygay L.V.* Production of the organic-mineral fertilizers // Works of the international scientific and practical conference “Auezovsky readings – 11:kazakhstan on the way to society of knowledge: innovative directions of development of science, education and culture”. – MESRK, M.Auezov SKSU, Shymkent, – Pp.123-126.

Бейсенбаев О.К., Белобородова А.Е., Дыгай Л.В., 2013 — *Бейсенбаев О.К., Белобородова А.Е., Дыгай Л.В.* Получение полимерсодержащих органоминеральных удобрений основе техногенных отходов //Материалы Международного симпозиума «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии». Алматы, – С. 182-185.

Beysenbayev O.K., Ahmedov U.K., Issa A.B., Esirkepova, M.M., Artykova Zh.K., 2019 — *Beysenbayev O.K., Ahmedov U.K., Issa A.B., Esirkepova, M.M., Artykova Zh.K.* Receiving and research of the mechanism of capsulation of superphosphate and double superphosphate for giving of strength properties News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences, – 6(438), – Pp.36–45

Issa A.B., Beisenbayev O.K., Akhmedov U.K., Kydyraliyeva A.Sh., Artykova Zh.K., 2023 — *Issa A.B., Beisenbayev O.K., Akhmedov U.K., Kydyraliyeva A.Sh., Artykova Zh.K.* Polymeric compositions to increase oil recovery. Rasayan Journal of Chemistry, – 16(2), – Pp.876–883

Kovalchuk V.P., Vasilyev V.G., Boyko L.V., Zosimov V.D, 2010 — *Kovalchuk V.P., Vasilyev V.G., Boyko L.V., Zosimov V.D.* Collection of method sofa research of soils and plants. Trud-Gripol-Hkhiv k, – 252p.

KazDATA, 2014 — *Маркетинговый справочник KazDATA* Рынок удобрений Республики Казахстан: производство, производители, объемы экспорта и импорта, прогноз развития //http://kazdata.kz/04/2015-2014-12-kazakhstan-production-udobreniya.html.

Мырзахметова Б.Б. 2012 — *Мырзахметова Б.Б.* Разработка технологии производства комплексного органо- минерального удобрения на основе гуматов местного происхождения: дис. докт. филос. PhD: 6D072000/ ЮКГУ им. М. Ауэзова, Шымкент, – 152 с.

References

Batkaev R.I., Beisenbayev O.K., Kholoshenko L.Kh., Dygai L.V., Batkaeva L.R., 2013 — Author's Certificate №81786 dated 04.03.2013. *Batkaev R.I., Beisenbayev O.K., Kholoshenko L.Kh., Dygai L.V., Batkaeva L.R.* Method for Obtaining Phosphorus Fertilizer from Man-Made Waste. – 2013.

Bishimbayev V.K., Batkaev R.I., 2010 — *Bishimbayev V.K., Batkaev R.I.* Integrated Use of Man-Made Waste from Phosphorus Production // Bulletin of the Academy of Sciences, №2. – P.12-16.

Beisenbayev O.K., Beloborodova A.E., Dygai L.V., 2013 — *Beisenbayev O.K., Beloborodova A.E., Dygai L.V.* Production of polymer-containing organomineral fertilizers based on technogenic waste // Proceedings of the International Symposium “Modern Problems of Higher Education and Science in Chemistry and Chemical Engineering”. Almaty, – Pp. 182-185.

Beysenbayev O. K., Batkayev R. I., Dygay L. V., 2012 — *Beysenbayev O. K., Batkayev R. I., Dygay L. V.* Production of the organic-mineral fertilizers // Works of the international scientific and practical conference “Auezovsky readings – 11:Kazakhstan on the way to society of knowledge: innovative directions of development of science, education and culture”.–MESRK, M.Auezov SKSU, Shymkent, – Pp.123-126.

Beisenbayev O. K., Beloborodova A. E., Dygay L. V., 2013 — *Beisenbayev O. K., Beloborodova A. E., Dygay L. V.* Obtaining polymer-containing organomineral fertilizers based on technogenic waste // Proceedings of the International Symposium “Modern Problems of Higher Education and Science in Chemistry and Chemical Engineering”. Almaty, - P. 182-185.

Beysenbayev O.K., Ahmedov U.K., Issa A.B., Esirkepova, M.M., Artykova Zh.K., 2019 — *Beysenbayev O.K., Ahmedov U.K., Issa A.B., Esirkepova, M.M., Artykova Zh.K.* Receiving and research of the mechanism of capsulation of superphosphate and double superphosphate for giving of strength properties News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences, – 6(438), – Pp.36–45

Issa, A.B., Beisenbayev, O.K., Akhmedov, U.K., Kydyraliyeva A.Sh., Artykova, Zh.K., 2023 — *Issa, A.B., Beisenbayev, O.K., Akhmedov, U.K., Kydyraliyeva A.Sh., Artykova, Zh.K.* Polymeric compositions to increase oil recovery. Rasayan Journal of Chemistry, – 16(2), – Pp.876–883

Kovalchuk V.P., Vasilyev V.G., Boyko L.V., Zosimov V.D., 2010 — *Kovalchuk V.P., Vasilyev V.G., Boyko L.V., Zosimov V.D.* Collection of method sofa research of soils and plants. Trud-Gripol-Hkhiv k, – 252p.

KazDATA, 2014 — *Marketing directory KazDATA* Fertilizer market of the Republic of Kazakhstan: production, producers, export and import volumes, development forecast //http://kazdata. kz/04/2015-2014-12-kazakhstan-production-udobreniya.html.

Myrzakhmetova B.B., 2012 — *Myrzakhmetova B.B.* Development of production technology of complex organo-mineral fertilizer based on humates of local origin: diss. doc. philos. PhD: 6D072000/ M. Auezov SKSU, Shymkent, – 152 p.

NEWS

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

Volume 3. Number 460 (2024), 42–52

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.235>

УДК 669.822.3 + 535.34-1

ГРПТИ 31.19.15

© **A.S. Dauletbayev**^{1*}, **K.A. Kadirbekov**², **S.O. Abilkasova**¹,
L.M. Kalimoldina¹, **A.D. Altynbek**³, 2024.

¹«Almaty Technological University» JSC, Almaty, Kazakhstan;

²«A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» JSC, Almaty, Kazakhstan;

³«Semizbay-U» LLP of NAC «Kazatomprom», Astana, Kazakhstan

E-mail: aklakz@mail.ru

APPLICATION OF ULTRAFLOCCULATION METHOD FOR PURIFICATION OF RECYCLING SOLUTIONS IN URANIUM MINING INDUSTRIES

A.S. Dauletbayev — Almaty Technological University, senior lecturer of the Department of «Chemistry, Chemical Technology and Ecology», E-mail: aklakz@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0007-8657-5495>;

K.A. Kadyrbekov — «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» JSC, Associate Professor, Head of Laboratory of Oil Chemistry and Petrochemical Synthesis, Doctor of Chemical Sciences, E-mail: kkairati@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-3141-7661>;

S.O. Abilkasova — Almaty Technological University, senior lecturer of the Department «Chemistry, chemical technology and ecology», Candidate of Chemical Sciences, E-mail: sandy_ao@mail.ru Orcid ID 0000-0001-8322-4592;

L.M. Kalimoldina — Almaty Technological University, senior lecturer of the Department of «Chemistry, Chemical Technology and Ecology», Candidate of Technical Sciences, E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru. Orcid ID 0000-0003-4397-9629;

A.D. Altynbek — «Semyzbay-U» LLP, National atomic company Kazatomprom, Astana, Senior Manager of Companies. E-mail: akmurat.a@mail.ru.

Abstract. The interaction of polyacrylamide flocculants with colloidal structures of uranium mining circulating solutions was studied on the apparatus “Ultra-floc tester”. The influence of the nature of polymer flocculants and their dosage on the degree of purification of recycled solutions of the Irkol mine, uranium mining enterprise Semizbay-U was studied. For the first time the dependence of flocculation efficiency on the intensity of hydrodynamic treatment of the circulating solution on the apparatus “Ultra-floc tester” was determined. The velocity modes of ultraflocculation turnover are investigated. Based on the fundamental principles of colloidal-hydrodynamic theory of dispersed systems, it is shown that the use of strictly non-uniform hydrodynamic fields allows to achieve not only higher rates of suspension flocculation, but also a significant improvement in the quality of solid phase separation. It is experimentally proved that the new method of “ultraflocculation” in the purification of uranium industry recycle

solutions provides a number of advantages necessary in the technological process of production: increase in the productivity of thickeners and pressure filters, decrease in the content of solid particles, increase in the rate of purification, reduction in the consumption of flocculant. The optimum parameters of the hydrodynamic treatment mode of the circulating solution in the process of ultraflocculation depending on its dispersed composition and dosage of flocculant are determined.

Keywords: Ultraflocculation, colloidal particles, polymeric flocculants, recycled solutions, ultra-floc tester.

© **Ә.С. Дәулетбаев^{1*}, К.А. Кадирбеков², С.О. Абилкасова¹, Л.М. Калимолдина¹, А.Д. Алтынбек³**

¹Алматы технологиялық университеті АҚ, Алматы, Қазақстан;

²«Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты АҚ»
Алматы, Қазақстан;

³«Семізбай-У» ЖШС «Казатомөнеркәсіп» ҰАК, Астана, Қазақстан.
E-mail: aklakz@mail.ru

УРАН ӨНДІРІСІНДЕГІ ҚАЙТАРЫМДЫ ЕРІТІНДІЛЕРДІ ТАЗАЛАУ ҮШІН УЛЬТРАФЛОКУЛЯЦИЯЛЫҚ ӘДІСТІ ҚОЛДАНУ

Ә.С. Дәулетбаев — Алматы технологиялық университеті, «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының сениор-лекторы, E-mail: aklakz@mail.ru, Orcid ID 0009-0007-8657-5495;

К.А. Қадирбеков — «Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Мұнай химиясы және мұнай химиялық синтез зертханасының меңгерушісі, доцент, химия ғылымдарының докторы, E-mail: kkairati@mail.ru, Orcid ID 0000-0003-3141-7661;

С.О. Абилкасова — Алматы технологиялық университеті, «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының сениор-лекторы, техника ғылымдарының кандидаты, E-mail: sandy_ao@mail.ru, Orcid ID 0000-0001-8322-4592;

Л.М. Калимолдина — Алматы технологиялық университеті, «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының сениор-лекторы, техника ғылымдарының кандидаты, E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru, Orcid ID 0000-0003-4397-9629;

А.Д.Алтынбек — «Семізбай-У» ЖШС, Қазатомөнеркәсіп ұлттық атом компаниясы, Астана қ., компанияның аға менеджері E-mail: akmurat.a@mail.ru.

Аннотация. Полиакриламидті флокулянттардың айналымдағы уран өндіру ерітінділерінің коллоидты құрылымдарымен әрекеттесуі «Ультра-флок тестер» аппаратының көмегімен зерттелді. Полимерлі флокулянттардың табиғаты мен олардың мөлшерлерінің Иіркөлкенішімен «Семізбай-У» уран өндіру кәсіпорнының айналымдағы ерітінділерін тазарту дәрежесіне әсерін зерттеу жүргізілді. Алғаш рет флокуляция тиімділігінің «Ультра-флок тестер» аппаратының көмегімен айналымдағы ерітіндінің гидродинамикалық өңдеу қарқындылығына тәуелділігі анықталды. Ультрофлокуляциялық айналымның жылдамдық режимдері зерттелді. Дисперсті жүйелердің коллоидты-гидродинамикалық теориясының іргелі принциптеріне сүйене отырып, қатаң біркелкі емес гидродинамикалық өрістерді қолдану суспензияның флокуляциясының жоғары қарқынына қол жеткізуге ғана емес, сонымен қатар олардың сапасын айтарлықтай жақсартуға

мүмкіндік беретіні көрсетілген. Уран өнеркәсібінің айналымдағы ерітінділерін тазартудағы «ультралоккуляцияның» жаңа әдісі өндіріс процесінде қажетті бірқатар артықшылықтарды беретіні эксперименталды түрде дәлелденді: қоюландырғыштар мен қысымды сүзгілердің өнімділігін арттыру, қатты бөлшектердің құрамын азайту, тазарту жылдамдығын арттыру, флокулянтты тұтынуды азайту. Айналымдағы ерітіндіні ультрафлокуляциялық процесс кезінде гидродинамикалық өңдеудің оңтайлы параметрлері оның дисперсті құрамына және флокулянттың дозасына байланысты анықталды.

Түйін сөздер: ультрафлокуляция, коллоидты бөлшектер, полимер флокулянттары, айналымдағы ерітінділер, ультрафлокулянтты сынаушы.

© А.С. Даулетбаев^{1*}, К.А. Кадирбеков², С.О. Абилкасова¹,
Л.М. Калимолдина¹, А.Д. Алтынбек³

¹АО «Алматинский технологический университет», Алматы, Казахстан;

²АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Алматы, Казахстан.

³ТОО «Семизбай-У» НАК «Казатомпром», Астана, Казахстан;

E-mail: aklakz@mail.ru

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА УЛЬТРАФЛОКУЛЯЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОБОРОТНЫХ РАСТВОРОВ В УРАНОДОБЫВАЮЩИХ ПРОМЫШЛЕННОСТЯХ

А.С. Даулетбаев — Алматинский технологический университет, старший преподаватель кафедры «Химия, химическая технология и экология», E-mail: aklakz@mail.ru ORCID ID 0009-0007-8657-5495;

К.А. Кадирбеков — АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», доцент, заведующий лабораторией химии нефти и нефтехимического синтеза, д.х.н., E-mail: kkairati@mail.ru ORCID ID 0000-0003-3141-7661;

С.О. Абилкасова — Алматинский технологический университет, сениор-лектор кафедры «Химия, химическая технология и экология», к.т.н., E-mail: sandy_ao@mail.ru ORCID ID 0000-0001-8322-4592;

Л.М. Калимолдина — Алматинский технологический университет, сениор-лектор кафедры «Химия, химическая технология и экология», к.т.н., E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru. ORCID ID 0000-0003-4397-9629;

А.Д. Алтынбек — ТОО «Семизбай-У» НАК «Казатомпром», Астана, старший менеджер компании, E-mail: akmurat.a@mail.ru.

Аннотация. Изучено взаимодействие полиакриламидных флокулянтов с коллоидными структурами оборотных растворов добычи урана на аппарате «Ультра-флок тестер». Проведено исследование влияния природы полимерных флокулянтов и их дозировки на степень очистки оборотных растворов рудника «Ирколь», уранодобывающего предприятия Семизбай-У. Впервые определены зависимости эффективности флокуляции от интенсивности гидродинамической обработки оборотного раствора на аппарате «Ультра-флок тестер». Исследованы скоростные режимы оборота ультрафлокуляции. Исходя из основополагающих принципов коллоидно-гидродинамической теории дисперсных систем, показано,

что применение строго неравномерных гидродинамических полей позволяет достигать не только более высоких скоростей флокуляции суспензии, но и значительного улучшения качества разделения твердой фазы. Экспериментально доказано, что новый метод «ультрафлокуляция» в очистке оборотных растворов урановой промышленности обеспечивает ряд преимуществ, необходимых в технологическом процессе производства: повышение производительности загустителей и напорных фильтров, снижение содержания твердых частиц, увеличение скорости очистки, сокращение расхода флокулянта. Определены оптимальные параметры режима гидродинамической обработки оборотного раствора в процессе ультрафлокуляции в зависимости от его дисперсного состава и дозировки флокулянта.

Ключевые слова: ультрафлокуляция, коллоидные частицы, полимерные флокулянты, оборотные растворы, ультра-флок тестер

Введение

С развитием теории ортокинетической коагуляции (флокуляции) на основе увеличения скорости сдвига появилась новая технология обработки разбавленных суспензий — так называемый метод «ультрафлокуляция» (UF) (Adamantiades 2009; Rulev, et al, 1997). Основное отличие ультрафлокуляций от традиционной флокуляции состоит в том, что при процессе ультрафлокуляций (UFC) применяемые неоднородные гидродинамические поля в 5...30 раз выше, что соответствует средним скоростям сдвига $G = 1000 \dots 3000 \text{ s}^{-1}$. Применение ультрафлокуляции особенно эффективно для обработки относительно концентрированных суспензий высокомолекулярными полимерами, флокулянтами (Rulyov, 1999; Nickolaj, 2008; Hogg, 1993, et al, 2009).

В очередных исследованиях было показано, что правильный выбор флокулянтов в первую очередь зависит от химических факторов, таких как минеральный состав и химические свойства раствора. Однако, эффективность флокулянта в значительной степени определяется от физических факторов, как интенсивность перемешивания и скорость добавления флокулянта (Кемельбаева, 2010). Различные условия перемешивания и добавления полимера могут приводить к разным размерам флокул и разными скоростями их оседания (Tan, 2020; Rulyov, 2006).

Исходя из этого, проведено исследование действия флокулянтов на кислые оборотные растворы применяющих в уранодобывающих рудниках по методу подземного скважинного выщелачивания с применением аппарата Ультра-флок тестер. Определены оптимальные параметры режима гидродинамической обработки оборотного раствора в процессе ее ультрафлокуляции в зависимости от ее дисперсного состава и концентрации флокулянта. Уранодобывающих предприятиях ежедневно образуются слабокислотные оборотные растворы в больших объемах, обычно их отстаивают в емкостях и повторно возвращают в технологический цикл для многократного использования в процессе выщелачивания руды. Однако даже при наличии узла механической очистки

не удастся достичь необходимой степени осветления и очистки, которая бы удовлетворила требования к составу оборотных растворов (Tusupbaev, 2020; Рулёв, 2008).

Применение метода ультрафлокуляции в уранодобывающих промышленностях для очистки оборотных растворов является эффективным подходом. Этот метод основан на использовании специализированных химических агентов, способных быстро и эффективно образовывать большие флокки, которые легко отделяются от раствора. Такой процесс не только повышает качество очистки, но и уменьшает временные и финансовые затраты на обработку и обеспечивает соблюдение экологических стандартов. Применение ультрафлокуляции в данном контексте способствует оптимизации производственных процессов и улучшению устойчивости экосистем. Одним из эффективных способов очистки оборотных растворов от тонких дисперсий и коллоидов является флокуляция с полимерами (полиэлектролитами). Полимеры флокулирующие – химические соединения, которые при введении в дисперсные системы могут образовывать механические связи между частицами твердой фазы и вызывать ускоренное осаждение частиц (Rulyov, 1999. Colloids). Однако, флокулянты имеют один существенный недостаток – их молекулы, в силу огромной молекулярной массы, обладают очень низкой подвижностью, что создает трудности при смешивании исходного раствора флокулянта с суспензией и равномерном распределении его молекул в объёме обрабатываемой суспензии и, следовательно, на поверхности частиц (Matis, 2001; Rulyov, 2004). Для преодоления описанных трудностей при использовании флокулянтов, как показано в соответствующих исследованиях, можно применять специальную гидродинамическую обработку суспензии в процессе добавления флокулянта. Этот процесс, известный как ультрафлокуляция, позволяет быстро и равномерно распределить молекулы флокулянта по всему объёму суспензии и создать оптимальные условия для быстрого формирования плотных и прочных флокулов (Рулев, и др., 2011).

Материалы и методы

Все эксперименты по определению эффективности флокуляции (относительного размера флокулов) от концентрации флокулянта и интенсивности гидродинамической обработки суспензии осуществлялись с помощью прибора «Ультра-флок тестер» производства фирмы «Турбофлотсервис», функциональная схема и фото которого представлены на рис. 2 и 3.

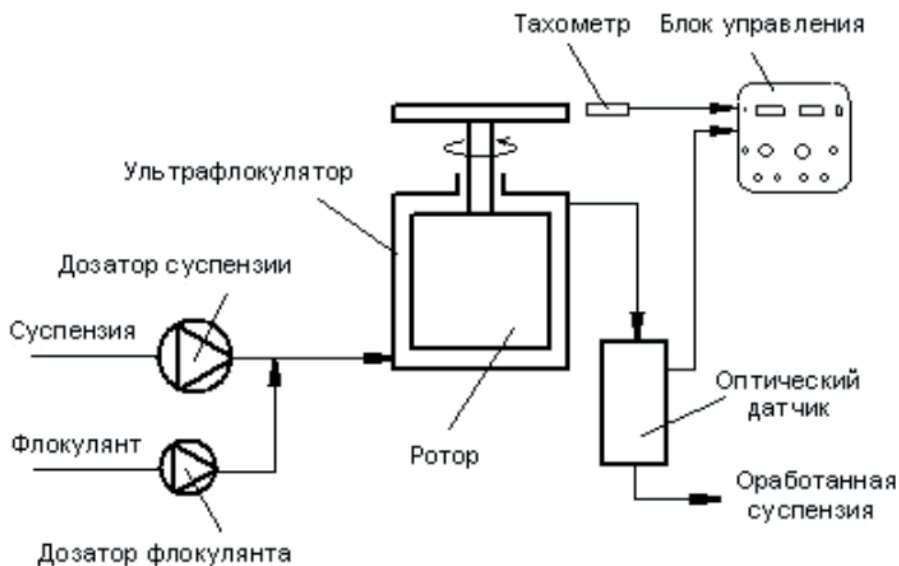


Рисунок 2 – Функциональная схема прибора для изучения процесса ультрафлокуляции «Ультра-флок тестер»

Данный аппарат по вышеприведенной схеме (рис.1 и 2) работает следующим образом: исследуемая суспензия и раствор флокулянта с помощью дозирующих насосов непрерывно смешиваются и подаются во флокулятор, где они подвергаются интенсивной гидродинамической обработке в течение 5-7 секунд.

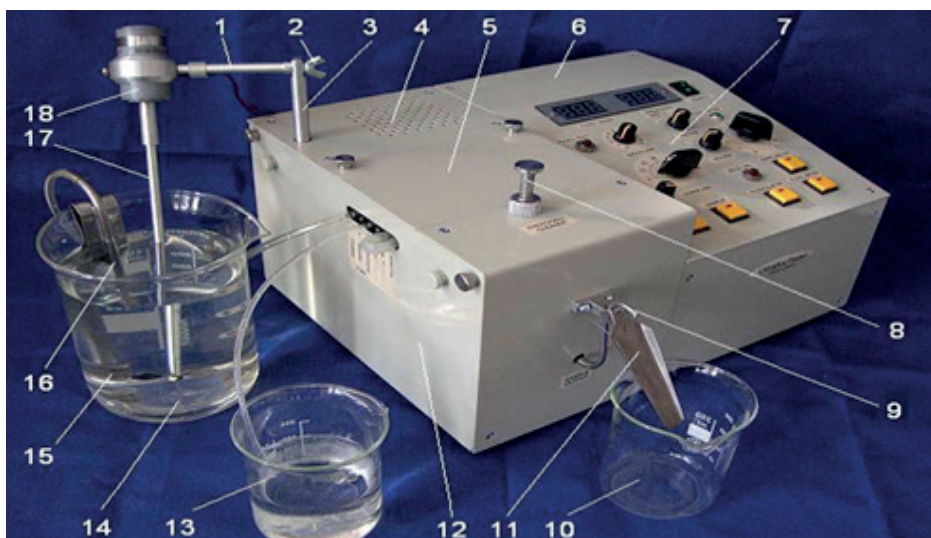


Рисунок 3 – Фото прибора для изучения процесса ультрафлокуляции «Ультра-флок тестер»

Для оценки относительного размера флокул, формирующихся в процессе обработки суспензии во флокуляторе, в приборе применен метод, впервые предложенный и теоретически обоснованный. Согласно данному методу, суспензия, выходящая из флокулятора, фильтруется через фильтровальные бумаги, после чего проводятся анализы остатков примесей в оборотных растворах.

Анализ проводили со флокулянтами Chinaflok, Magnafloc, Superfloc и Praestol (конкретные марки представлены в таблице – 1). Для этого, оборотный раствор обрабатывался в проточном режиме во флокуляторе прибора «Ультрафлок Тестер» в течение 5 секунд и направлялся в пробирку с высотой 15 см и емкостью 20 мл. Осредненный градиент скорости среды составляли 1000, 5000 и 10 000 об/мин. Эксперименты проводились согласно методике проведения опытов с применением аппарата Ультра-флок тестер. Уран обозначается как «Металл» в данной статье.

Таблица 1 – Характеристика использованных флокулянтов

Наименование	Обозначение в отчете	Характеристика завода изготовителя
Магнафлок (Magnafloc) LT24 слабокатионный	Магнафлок	Молекулярная масса – средняя (около 6 млн.) Насыпная плотность – 0,75 г/см ³ Вязкость приготовленного раствора (0,05 г/л) – 1,091 мм ² /с
Суперфлок (Superfloc) C 494 катионный	Суперфлок	Молекулярная масса – 3,5-4 млн. Насыпная плотность – 0,75 г/см ³ Вязкость приготовленного раствора (0,05 г/л) – 1,260 мм ² /с
Праестол (Praestol) 650TR катионный	Праестол	Молекулярная масса – около 6 млн. Насыпная плотность – 0,65 г/см ³ Вязкость приготовленного раствора (0,1 г/л) – 2,020 мм ² /с Вязкость приготовленного раствора (0,05 г/л) – 1,415 мм ² /с
Chinaflok катионный	Chinaflok	Молекулярная масса – от 3 до 7 млн Насыпная плотность – фактически измеренная - 0,69 г/см ³ Вязкость приготовленного раствора (0,1 г/л) – 1,665 мм ² /с Вязкость приготовленного раствора (0,05 г/л) – 1,245 мм ² /с

Результаты и обсуждение

Результаты исследования зависимости эффективности флокуляции оборотного раствора от градиента скорости среды при добавлении флокулянта Chinaflok в количестве 5 мг/л при различных режимах скорости ультра-флок тестера представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты исследования оборотного раствора с флокулянтном Chinaflok 5 мг/л при различных режимах скорости ультра-флок тестера

Chinaflok 5 мг/л	Кремний, мг/л	Металл, мг/л	Алюминий, мг/л	Железо, мг/л	Кальций, мг/л	Магний, мг/л
Исходный ОР	66	43	427	400	205	330
Ультра-флок 1000 об/мин	47	42	310	269	133	218
Ультра-флок 5000 об/мин	54	42	366	327	166	278
Ультра-флок 10000 об/мин	51	42	364	331	166	281

Как видно из таблицы 2 и рисунка 4, на всех скоростных режимах наблюдается снижение концентрации железа, кремния, алюминия и других, при этом наилучшие показатели наблюдаются при режиме скорости 1 000 об/мин. Увеличение скорости перемешивания оборотного раствора до 5 000 об/мин уменьшает степень удаления определяемых элементов почти в 2 раза, а дальнейшее повышение скоростного режима прибора не приведет к заметному изменению достигнутого содержания изученных элементов. Наоборот, при проведении процесса со скоростью 10 000 об/мин наблюдается некоторый рост содержания кремния по сравнению с предыдущим экспериментом на Ультра-флок тестере.

Из сказанного выше, следует, что для данного оборотного раствора, где концентрация выделенных взвешенных частиц составляет около 100 мг/л, оптимальное значение градиента скорости лежит в диапазоне ниже 1 000 об/мин. В более высоких диапазонах скорости (при градиенте скорости 5 000, особенно при 10 000 об/мин) происходила снижение эффективности флокуляции, так как в нашем случае чрезмерная турбулентность способствовало к разрушению флокул.

Результаты исследования оборотного раствора при добавлении флокулянта Магнафлок 5мг/л при различных режимах скорости ультра-флок тестера представлены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, на всех скоростных режимах наблюдается снижение концентрации всех элементов. В тоже время, незначительные увеличения степеней удаления заметны при высоких (10 000 об/мин) режимах скорости, в частности, алюминия и кремния. Самые высокие степени удаления по сравнению с другими элементами у железа, наблюдаются при 1 000 и 10 000 об/мин.

Таблица 3 - Результаты исследования оборотного раствора при добавлении флокулянта Магнафлок 5 мг/л при различных режимах скорости ультра-флок тестера.

Магнафлок 5 мг/л	Кремний, мг/л	Металл, мг/л	Алюминий, мг/л	Железо, мг/л	Кальций, мг/л	Магний, мг/л
Исходный ОР	66	43	427	400	205	330
Ультра-флок 1000 об/мин	63	42	380	247	200	320
Ультра-флок 5000 об/мин	65	42	383	382	200	320
Ультра-флок 10000 об/мин	62	38	371	230	198	300

Следует обратить внимание на тот факт, что согласно данным элементного анализа, содержание железа (возможно, коллоидов соединений железа) в оборотном растворе наибольшее, возможно они представляют более крупные частицы (средние и грубодисперсные частицы) взвешенных веществ. Видимо, при значительной концентрации твердого, эффективность флокуляции данного компонента дисперсной фазы очень сильно зависит от градиента скорости в области его больших значений. Из представленных данных следует, что при заданной времени обработки (при 5-6 сек) максимальное значение эффективности флокуляции железа достигается при более высоких значениях градиента скорости.

Однако, дисперсная фаза оборотного раствора состоит не только от соединении железа, но от частиц многих других элементов. С этой позиции эффективность

флокуляции всех дисперсных частиц оборотного раствора, в совокупности, в присутствии флокулянта Магнафлок в зависимости от изменения градиента скорости среды не очень отчетливый.

Результаты исследования оборотного раствора при добавлении флокулянта Суперфлок 5 мг/л при различных режимах скорости ультра-флок тестера представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты исследования оборотного раствора при добавлении флокулянта Суперфлок 5 мг/л при различных режимах скорости ультра-флок тестера

Суперфлок 5 мг/л	Кремний, мг/л	Металл, мг/л	Алюминий, мг/л	Железо, мг/л	Кальций, мг/л	Магний, мг/л
Исходный ОР	66	43	427	400	205	330
Ультра-флок 1000 об/мин	55	41	379	231	200	295
Ультра-флок 5000 об/мин	65	42	381	249	200	310
Ультра-флок 10000 об/мин	57	39	368	231	190	289

Как видно из таблицы 4, на всех скоростных режимах наблюдается снижение концентрации изученных элементов. При этом нет значительных различий в степени удаления металлов отразницы режимов скорости, за исключением кремния, который плохо удаляется при 5 000 об/мин. Самые высокие степени удаления по сравнению с другими элементами опять у железа, при всех режимах скорости.

Результаты исследования оборотного раствора при добавлении флокулянта Праестол количестве 5 мг/л при различных режимах скорости «Ультра-флок тестер» представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Результаты исследования оборотного раствора при добавлении флокулянта Праестол 5 мг/л при различных режимах скорости ультра-флок тестера

Праестол 5 мг/л	Кремний, мг/л	Металл, мг/л	Алюминий, мг/л	Железо, мг/л	Кальций, мг/л	Магний, мг/л
Исходный ОР	66	43	427	400	205	330
Ультра-флок 1000 об/мин	50	37	352	275	155	249
Ультра-флок 5000 об/мин	50	37	353	282	166	267
Ультра-флок 10000 об/мин	55	42	388	321	178	287

Следовательно, на всех скоростных режимах наблюдается снижение концентрации всех элементов, при этом лучше всех флокулируются железо и кремний. Заметно также, что эффективность флокулянта Праестол по сравнению флокулянтами Суперфлок и Магнафлок высокая.

Из представленных данных следует, что максимум степени флокуляции в зависимости от градиента скорости среды находится вблизи значения 1 000 об/мин. С увеличением градиента скорости гидродинамической обработки наблюдается лишь некоторое снижение степени удаления отдельных компонентов дисперсной фазы, т.е. существенного изменения картины эффективности флокуляции не

происходит. Такое поведение дисперсных частиц можно объяснить тем, что, при высоких значениях градиента скорости среды крупные частицы подвержены к дроблению на более мелкие флокулы, чем мелкие частицы.

Заклучение

Проведено сравнительное исследование влияния природы флокулянта и его количества на степень очистки оборотных растворов рудника «Ирколь» уранодобывающего предприятия от взвешенных частиц при сепарации их с применением аппарата Ультра-флок тестер. Определены оптимальные параметры режима гидродинамической обработки оборотного раствора. Доказано, что оптимальное значение градиента скорости лежит в диапазоне 1000 об/мин. Установлено, что по данному параметру эффективность флокулянтов Chinaflok и Праестол по сравнению с флокулянтами Суперфлок и Магнафлок высокая. Установлено, что при всех дозах на аппарате Ультра-флок тестер лучшие показатели у флокулянта Chinaflok по сравнению с флокулянтом Праестол. Доказано, что правильный подбор режима ультрафлокуляционной обработки (градиента скорости и расхода флокулянта) позволяет значительно снизить содержание загрязняющих компонентов в оборотном растворе. Установлено, что наилучший универсальный и практичный флокулянт Chinaflok при оптимальной дозировке на Ультра-флок тестере снижает концентрацию дисперсных фаз в оборотном растворе: кремния на 28%, алюминия на 27%, железа на 32%, магния на 34%, кальция на 35%. Показано, что при высоких скоростях перемешивания (1000 об/мин и выше) гидродинамической обработки оборотного раствора на аппарате «Ультра-флок тестер» наблюдаются разрушения крупных флокул.

Литература

- Adamantiades, A. and Kessides, I. 2009. Nuclear Power for sustainable development: current status and future prospects, *Energy Policy*, —37, —12, —5149–5166.
- Hogg, R., Brunnaul, P., Suharyono, H., 1993. Chemical and physical variables in polymer-induced flocculation, *Mineral and Metallurg. Processing* —10, —81-85
- Matis, K. A., & Zouboulis, A. I., 2001. Flotation techniques in water technology for metals recovery: The impact of speciation. *Separation science and technology*, 36(16), 3777-3800.
- Nickolaj N., Rulyov N., Vladimir Ja. Korolyov, 2008. Ultra-flocculation in wastewater treatment, *Proceedings of the 11th international mineral processing symposium* —21-23 October, Belek-Antalya, Turkey —869-874
- Owen, A.T., Nguyen, T.V. Fawell, P.D., 2009. The effect of flocculant solution transport and addition conditions on feedwell performance in gravity thickeners, *Int. J. Mineral Processing* —93, —115-127
- Rulev N.N., Karas S.V., 1990. Hydrodynamic destruction of disperse systems, *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, —12, —887-890.
- Rulyov N.N., 1997. Hydrodynamic destruction of waste emulsions in the process of its separation through ultra-flocculation and microflotation, *Proceedings of 2-nd World congress on emulsion*, Bordeaux, France, —23-26 Sept., — 2, —3-2-25.
- Rulyov N.N. 1999, Hydrodynamic destruction of waste emulsions in the process of their separation through ultra-flocculation and micro-flotation”, *Colloids & Surfaces A*, —152, —11-15
- Rulyov N.N. 1999. Application of ultra-flocculation and turbulent micro-flotation to the removal of fine contaminants from water”, *Colloids & Surfaces A*, —151, — 283-291.
- Rulyov N.N. 1999. *Colloids and Surfaces, A*. —151, — N2. —283, —291, —24.
- Rulyov N.N. 2004. Ultra-flocculation: Theory, Experiment, Applications: In book "Particle Size Enlargement in Mineral Processing", Montreal (Canada), —197-214.

Rulyov N.N., Korolyov B.Y., Kovalchuk N.M. 2006. Application of the ultra-flocculation for improvements of fine coal concentrate dewatering // *Coal Preparation.*, —V. 26., —P. 17-32.3

Tan, Y., Meng, X., Jiang, Z., Han, C., & Guo, M. , 2022. Research on flocculant selection for classified fine tailings based on micro-characterization of floc structure characteristics. *Materials*, —15(7), —2460.

Tusupbaev, N. K., Medyanik, N. L., Esengaziev, A. M., Bilyalova, S. M., & Ertaev, M. A., 2020. Stimulation of thickening and dewatering of tailings slime by ultra-flocculation. *Journal of mining science*, —56, —642-647.

Кемельбаева А.С., Дуйсебаев Б.О., Сайкиева С.Х., Алыбаев Ж.А. 2010. Метод очистки урансодержащих растворов от кремниевой кислоты. *Известия НАН РК. Серия Химическая.* — 5. —65-68, —13.

Рулёв Н.Н. 2008. «Новые направления в развитии технологии очистки природной воды от тонкодисперсных лиофильных примесей флокуляцией и флотацией» ISSN 0204-3556. *Химия и технология воды*, —30, —4

Рулев Н.Н., Лукьянова В.В. 2011. Интенсификация процесса сгущения хвостов флотации ультрафлокуляцией. *Сб. матер. VIII Конгр. обогатителей стран СНГ*, —Т.1, —23-26.

References

Adamantides, A. and Kessides, I. 2009. Nuclear Power for sustainable development: current status and future prospects, *Energy Policy*, —37, —12, —5149–5166.

Hogg, R., Brunnal, P., Suharyono, H., 1993. Chemical and physical variables in polymer-induced flocculation, *Mineral and Metallurg. Processing* —10, —81-85

Matis, K. A., & Zouboulis, A. I., 2001. Flotation techniques in water technology for metals recovery: The impact of speciation. *Separation science and technology*, —36(16), —3777-3800.

Nickolaj N., Rulyov N., Vladimir Ja. Korolyov, 2008. Ultra-flocculation in wastewater treatment, *Proceedings of the 11th international mineral processing symposium* —21-23 October, Belek-Antalya, Turkey —869-874

Owen, A.T., Nguyen, T.V. Fawell, P.D., 2009. The effect of flocculant solution transport and addition conditions on feedwell performance in gravity thickeners, *Int. J. Mineral Processing* —93, —115-127

Rulev N.N., Karas S.V., 1990. Hydrodynamic destruction of disperse systems, *Khimiya i Tekhnolytya Vody*, —12, —887-890.

Rulyov N.N., 1997. Hydrodynamic destruction of waste emulsions in the process of its separation through ultra-flocculation and microflotation, *Proceedings of 2-nd World congress on emulsion, Bordeaux, France*, —23-26 Sept., — 2, —3-2-25.

Rulyov N.N. 1999, Hydrodynamic destruction of waste emulsions in the process of their separation through ultra-flocculation and micro-flotation”, *Colloids & Surfaces A*, —152, —11-15

Rulyov N.N. 1999. Application of ultra-flocculation and turbulent micro-flotation to the removal of fine contaminants from water”, *Colloids & Surfaces A*, —151, — 283-291.

Rulyov N.N. 1999. *Colloids and Surfaces, A*. —151, — N2. —283, —291, —24.

Rulyov N.N. 2004. Ultra-flocculation: Theory, Experiment, Applications: In book "Particle Size Enlargement in Mineral Processing", Montreal (Canada), —197-214.

Rulyov N.N., Korolyov B.Y., Kovalchuk N.M. 2006. Application of the ultra-flocculation for improvements of fine coal concentrate dewatering // *Coal Preparation.*, —26., — 17-32.3

Tan, Y., Meng, X., Jiang, Z., Han, C., & Guo, M. , 2022. Research on flocculant selection for classified fine tailings based on micro-characterization of floc structure characteristics. *Materials*, —15(7), —2460.

Tusupbaev, N. K., Medyanik, N. L., Esengaziev, A. M., Bilyalova, S. M., & Ertaev, M. A., 2020. Stimulation of thickening and dewatering of tailings slime by ultra-flocculation. *Journal of mining science*, —56, — 642-647.

Kemelbaeva A.S., Duysebaev B.O., Saikieva S.H., Alybaev J.A. 2010. Method of purification of uranium-containing solutions from silicic acid. *Izvestiya NAS RK. Series Chemical.* — 5, —65-68., —13.

Rulev N.N. 2008. New directions in the development of natural water purification technology from fine lyophilic impurities by flocculation and flotation ISSN 0204-3556. *Chemistry and technology of water*, —30, —4

Rulev N.N., Lukyanova V.V. 2011. Intensification of the process of flotation tailings thickening by ultraflocculation. *Sb. матер. VIII Congr. of enrichment specialists of CIS countries*, —V.1, —23-26.

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 3, Number 460 (2024), 53–67

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.236>

УДК 664.143.66

B.I. Dikhanbaev¹, A.B. Dikhanbaev^{2*}, K.T. Baubekov¹, S.B. Ybray¹, 2024.

¹Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan;

²L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan.

E-mail: arystan.d74@gmail.com

CREATION OF AN ENERGY-EFFICIENT UNIT FOR CLINKER PROCESSING AT ACHISAI MINE

Dikhanbayev Bayandy Ibragimovich is a Doctor of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Thermal Power Engineering, Kazakh Agrotechnical Research University named after S. Seifullin, Astana, Kazakhstan E-mail: otrar_kz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2666-5484>;

Dikhanbayev Arystan Bayandievich is a PhD, senior teacher at the Department of Thermal Power Engineering, Eurasian National University named after L.N. Gumilyov, Astana, Kazakhstan E-mail: arystan.d74@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6602-4230>;

Baubekov Kuat Talgatovich is a Doctor of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Thermal Power Engineering, Kazakh Agrotechnical Research University named after S. Seifullin, Astana, Kazakhstan E-mail: baubekov52@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5640-8660>;

Sultan Ybray is a senior teacher, Department of Thermal Power Engineering, Kazakh Agrotechnical Research University named after S. Seifullin, Astana, Kazakhstan E-mail: sultanybray@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5262-2149>.

Abstract. The industrial dumps of the Republic of Kazakhstan contain about 20 billion tons of waste. In the metallurgical workshop of the Achpolimetall plant alone, 4–5 million tons of clinker, from the Waelz processing of zinc oxide ore, have been accumulated. Cost-effective extraction of valuable clinker components requires twice as much energy as production from “rich” ores. The research aims to create a melting unit that reduces specific fuel consumption by 3–4 times compared to its analogs. The novelty of the work is the discovery of a new phenomenon, which shows: that in the melt layer, there are two reactions opposite in direction and intensity, (1) – slow reactions of decomposition of complex components (Zn_2SiO_4 , $ZnFe_2O_4$) into simple molecules (ZnO , SiO_2 , Fe_2O_3) and (2) – rapid reactions of the formation of complex components from simple molecules; the dominance of one of the two reactions affects the degree of zinc extraction from the melt. Based on this phenomenon, a new generation melting unit was created, as a combination of a melting reactor with a tubular furnace, which reduces specific fuel consumption by 3–4 times compared to the existing Waelz kiln. Calculation of the technical and economic indicators of the unit, with a productivity of 25 t/h, shows that the project’s payback period would be 4–5 years.

Keywords: slag, zinc, a combination of “ideal” mixing and “ideal” displacement modes, reactor inversion phase-rotary kiln

Б. И. Диханбаев¹, А.Б. Диханбаев^{2*}, К.Т. Баубеков¹, С.Б. Ыбрай¹

¹С. Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті,
Астана, Қазақстан;

²Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Университеті, Астана, Қазақстан.
E-mail: arystan.d74@gmail.com

АЩЫСАЙ КЕНІШНІҢ КЛИНКЕРІН ӨНДЕУ ҮШІН ЭНЕРГИЯ ҮНЕМДЕЙТІН ҚОНДЫРҒЫНЫ ҚҰРУ

Диханбаев Баянды Ибрагимович – техника ғылымдарының докторы, С. Сейфуллин атындағы Қазақ Агротехникалық Зерттеу Университетінің «Жылуэнергетика» кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Астана, Қазақстан E-mail: otrar_kz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2666-5484>;

Диханбаев Аыстан Баяндыевич – Ph.D. Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Университеті, «Жылуэнергетика» кафедрасының аға оқытушысы, Астана, Қазақстан E-mail: arystan.d74@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6602-4230>;

Баубеков Қуат Талғатұлы – техника ғылымдарының докторы, С. Сейфуллин атындағы Қазақ Агротехникалық Зерттеу Университетінің «Жылуэнергетика» кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Астана қ, Қазақстан E-mail: baubekov52@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5640-8660>;

Ыбрай Сұлтан Барлымбайұлы – С. Сейфуллин атындағы Қазақ Агротехникалық Зерттеу Университетінің «Жылуэнергетика» кафедрасының аға оқытушысы, Астана, Қазақстан E-mail: sultanybray@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5262-2149>.

Аннотация. Қазақстан Республикасының өнеркәсіптік үйінділерінде 20 млрд тоннаға жуық қалдық бар. Бір ғана «Ачполиметалл» зауытының металлургиялық цехында, мырыш оксиді кенін Waelz өңдеуден, 4–5 миллион тонна клинкер жинақталған. Бағалы клинкер компоненттерін үнемді өндіру оларды «бай» рудалардан өндіруге қарағанда екі есе көп энергияны қажет етеді. Зерттеудің мақсаты – аналогтарымен салыстырғанда отынның меншікті шығынын 3–4 есе азайтатын балқыту қондырғысын құру. Жұмыстың жаңалығы мынаны көрсететін жаңа құбылыстың ашылуы болып табылады: балқыма қабатында бағыты мен қарқындылығы бойынша қарама-қарсы екі реакция, (1) – күрделі компоненттердің (Zn_2SiO_4 , $ZnFe_2O_4$) баяу ыдырау реакциялары арқылы қарапайым молекулаларға айналуы (ZnO , SiO_2 , Fe_2O_3) және (2) – қарапайым молекулалардан күрделі компоненттер түзетін жылдам реакциялар; екі реакцияның біреуінің басым болуы балқымадан мырыштың алыну дәрежесіне әсер етеді. Осы құбылыстың негізінде құбырлы пешпен балқыту реакторының қосындысы ретінде жаңа буын балқыту қондырғысы құрылды, ол қолданыстағы Waelz пешімен салыстырғанда отынның меншікті шығынын 3–4 есе азайтады. Өнімділігі 25 т/сағ болатын қондырғының техникалық–экономикалық көрсеткіштерін есептеу жобаның өзін-өзі ақтау мерзімі 4–5 жыл болуы мүмкін екенін көрсетеді.

Түйін сөздер: фазалық инверсиялық реактор – құбырлы пеш, мырыш, шлак, «идеалды» араластыру және «идеалды» ығыстыру режимдерінің үйлесімі.

Б.И. Диханбаев¹, А.Б. Диханбаев^{2*}, К.Т. Баубеков¹, С.Б. Ыбрай¹

¹Казахский агротехнический исследовательский университет имени С. Сейфуллина, Астана, Казахстан;

² Евразийский Национальный Университет имени Г.Н. Гумилева, Астана, Казахстан.

E-mail: arystan.d74@gmail.com

СОЗДАНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОГО АГРЕГАТА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ КЛИНКЕРА РУДНИКА «АЧИСАЙ»

Диханбаев Баянды Ибрагимович – доктор технических наук, ассоциированный профессор кафедры теплоэнергетики Казахского Агротехнического исследовательского университета имени С. Сейфуллина, Астана, Казахстан, E-mail: otrar_kz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2666-5484>;
Диханбаев Арыстан Баяндыевич – PhD кафедры теплоэнергетики Евразийского Национального Университета имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан, E-mail: arystan.d74@gmail.com <https://orcid.org/0000-0001-6602-4230>;

Баубеков Куат Талгатович – доктор технических наук, ассоциированный профессор кафедры теплоэнергетики, Казахского Агротехнического исследовательского университета имени С. Сейфуллина, Астана, Казахстан, E-mail: baubekov52@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5640-8660>;

Ыбрай Султан – старший преподаватель кафедры теплоэнергетики Казахского Агротехнического исследовательского университета имени С. Сейфуллина, Астана, Казахстан, E-mail: sultanybray@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-5262-2149>

Аннотация. В промышленных отвалах Республики Казахстан содержится около 20 миллиардов тонн отходов. Только в металлургическом цехе комбината «Ачполиметалл» накопилось 4–5 миллионов тонн клинкера от вельцевания оксидной цинковой руды. Рентабельное извлечение ценных компонентов клинкера требует 2^х-разовой затраты энергии, чем при их выработке из «богатых» руд. Целью исследования является создание плавильного агрегата, в 3–4 раза сокращающий удельный расход топлива, по сравнению с его аналогами. Новизной работы является открытие нового явления, которое показывает: в слое расплава идет два противоположных по направлению и интенсивности реакции, (1) – медленные реакции разложения сложных компонентов (Zn_2SiO_4 , $ZnFe_2O_4$) на простые молекулы (ZnO , SiO_2 , Fe_2O_3) и (2) – быстрые реакции образования сложных компонентов из простых молекул; доминирование одной из двух реакции влияет на степень извлечения цинка из расплава. На основе данного явления создан плавильный агрегат нового поколения, как комбинация плавильного реактора с трубчатой печью, в 3–4 раза сокращающий удельный расход топлива, по сравнению с действующей вельц-печью. Расчет технико-экономических показателей агрегата, производительностью 25 т/ч, показывает, что срок окупаемости проекта может составить 4–5 лет.

Ключевые слова: реактор инверсии фаз, трубчатая печь, цинк, шлаки, комбинация режимов «идеальное» смешение и «идеальное» вытеснение

Введение

В отвалах горнометаллургической отрасли Республики Казахстан содержится около 20 миллиардов тонн отходов (Болатбаев, 2001: 91–93). Только в металлургическом цехе комбината «Ачполиметалл», накопилось около 4.5 миллионов тонн клинкера от вельцевания оксидной цинковой руды.

С истощением богатых оксидных рудных запасов содержание цинка в руднике «Ачисай» снизилось до 10–12%. После офлюсовки руды, концентрация цинка в шихте не повысилась выше 6–7 %. Низкое содержание цинка, сопровождаемой дороговизной кокса, привело к полной остановке производства. **Массовая доля компонентов** клинкере, %: Cu (0.85–1.20), Zn (1.37–5.00), Pb (0.11–0.38), Fe_(общ) (13.88–30.30), SiO₂ (29.06–38.11), CaO (9.03–19.03), Al₂O₃ (7.13–11.64), MgO (1.52–2.56), MnO (1.11–1.27), Na₂O (0.03–1.13), S_{общ} (2.37–2.55), Au_(г/т) (1.8–3.7), Ag_(г/т) (65.0–117.0), C (4.2–15).

Учитывая, что прогнозируемый срок исчерпания богатого по ценным компонентам полиметаллического сырья Республики Казахстан составляет 30–35 лет (Даукеев, 2003: 11), то, в недалеком будущем, производство металлов из техногенных отходов и «бедных» руд может оказаться приоритетным. Однако, по данным авторов (Hansson, 2009: 15–24; Koizhanova, 2012: 843–846), при выработке металлов из техногенных отходов удельный расход топлива повышается в ~ 2 раза, по сравнению с их выработкой из «богатого» сырья традиционными методами. Предметом данной работы является разработка энергосберегающего плавильного агрегата, 3–4 раза сокращающий удельный расход топлива при переработке клинкера от вельцевания цинковой руды, и прогноз его рентабельности.

Новизной работы является:

– открытие нового явления: в слое расплава идет два противоположных по направлению и интенсивностью реакции, (1) – медленные реакции разложения сложных компонентов (Zn₂SiO₄, ZnFe₂O₄) на простые молекулы (ZnO, SiO₂, Fe₂O₃) и (2) – быстрые реакции образования сложных компонентов из простых молекул; доминирование одной из двух реакции влияет на степень извлечения цинка из расплава;

– новый эффект, комбинация режимов ««идеальное» смешение - «идеальное» вытеснение», повышающий степень извлечения цинка с 30 % до 70 %, при непрерывном процессе, получивший название слой расплава с инверсией фаз;

– комбинация реактора инверсией фаз с трубчатой печью, с регенеративным использованием высокотемпературных газов реактора, для нагрева в печи исходного материала, сокращающей удельный расход топлива в 3–4 раза по сравнению с действующими аналогами;

– создание кессонов испарительного охлаждения с гарниссажной футеровкой, исключаящее использование малонадежных огнеупорных футеровок или дорогостоящих водоохлаждаемых медных элементов на проточно-водяном охлаждении (Dikhanbaev, 2021: 101003; Dikhanbaev, 2019: 23388; Sultan, 2023: 127817; Dikhanbaev, 2024: 130978);

– создание новой методики расчета расхода топлива, для прогнозирования технологических параметров реактора инверсии фаз;

– использование метода аффинного моделирования при пересчете характеристик пилотной установки на промышленный образец (Dikhanbaev, 2021: 101003; Dikhanbaev, 2019: 23388; Sultan, 2023: 127817; Dikhanbaev, 2024: 130978; Weidong Xie 2023: 127591).

Метод исследования

Альтернативным способом достижения цели является методология предельного энергосбережения (Ключников, 1986: 3-7; Диханбаев, 2011: 74-77). Одним из ее принципов является разработка энергосберегающего способа, создание на его основе пилотной установки по комплексной переработке отходов, проведение экспериментов и перерасчет характеристик пилотной установки на промышленный образец методом аффинного моделирования.

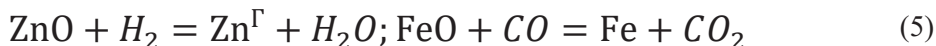
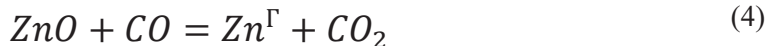
Методика расчета расхода топлива на плавильный реактор.

Состав отходящих реакторных газов вычисляют базируясь на следующей упрощенной физико–химической модели процесса в слое расплава: в газовой фазе и на границе газ–шлак равновесие устанавливается мгновенно; продукты сгорания топлива при входе в слой мгновенно охлаждаются до температуры расплава; в исходных продуктах сгорания в слое расплава содержатся H_2 , H_2O , CO , CO_2 , N_2 , что справедливо для процесса переработки шлаков происходящего при температуре ниже $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Последнее условие позволяет определить состав продуктов сгорания по равновесию только одной реакции:



Проходя сквозь слой цинксодержащего расплава, газы взаимодействуют с закисью железа и окисью цинка по следующим реакциям:



Особенностью восстановления цинка из шлаковых расплавов продуктами конверсии природного газа является слабое развитие реакции (2), с образованием металлического железа, которое в условиях слоя инверсии фаз успевает расходоваться по реакции (4). В этих условиях процесс характеризуется преимущественно протеканием реакции (5), которая находится в диффузионной области реагирования. Поэтому в качестве расчетной принимается реакции (1) и (5), для которых константа равновесия и температурная зависимость константы равновесия записываются в следующем виде:

$$K = y \cdot w / x \cdot q, \quad (7)$$

$$K = 10 \exp \left(\frac{-1640}{T} + 1,5 \right) \quad (8)$$

Здесь: x, y, w, q – число молей $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2$ в отходящих реакторных газах на один моль исходного природного газа (например, моль CO_2 /моль природного газа).

Из материального баланса для углерода, водорода и кислорода, с учетом восстановленного из расплава цинка, выводим систему для определения состава отходящих реакторных газов:

$$x + y = B; q + w = C; x + 0,5(w + y - Z) = E \quad (9)$$

Здесь: B, C – число молей углерода, водорода в природном газе, – число молей кислорода в окислителе, Z – число молей ZnO вступившее в реакцию на один моль природного газа.

Из совместного решения уравнений (7) и (8) получим систему:

$$(K - 1)x^2 + [K(B + C - Z - 2E) + Z + 2E]x - B(2E + Z - B) = 0;$$

$$y = B - x; w = Z + 2E - B - x; q = c - w; \quad (10)$$

Суммарное число молей полученных продуктов:

$D = A + B + C$, здесь A – число молей азота, вступившего в реакцию.

$$A = \alpha \beta \Sigma \left(m + \frac{n}{4} \right) C_m H_n + m_{N_2}^0; B = \Sigma(m) C_m H_n + m_{CO_2}^0;$$

где:
$$C = \Sigma \left(\frac{n}{2} \right) C_m H_n + d\alpha(1 + \beta) \Sigma \left(m + \frac{n}{4} \right) C_m H_n;$$

$$E = \alpha \Sigma \left(m + \frac{n}{4} \right) C_m H_n + m_{CO_2}^0 + 0,5d\alpha(1 + \beta) \cdot \Sigma \left(m + \frac{n}{4} \right) C_m H_n \quad (11)$$

Здесь: $C_m H_n - \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8$ и т.д., $m_{N_2}^0, m_{CO_2}^0$ – число молей азота и углекислого газа поступившие с природным газом, – коэффициент расхода окислителя, – отношение мольных долей азота и кислорода в окислителе, – влажосодержание одного моля окислителя.

В(12) выведена эмпирическая зависимость расхода топлива от технологических параметров плавки шлаков в реакторе. Предварительно задаваясь температурой процесса, при заданном значении производительности реактора P , совместно решая уравнения (9) и (11) определяют число молей « Z » и расход топлива на процесс « B »:

$$B = \frac{P[C_{\text{ш}}(t_p - t_{\text{ш}}) + q_{\text{пл}} + q_{\text{энд}} - (\Delta C_Z + \Delta C_f)c_{\text{ш}}t_{\text{ш}}] + F_{OC} \cdot q_{OC}}{Q_{\text{H}}^P + \alpha v_{\text{B}}^0 c_{\text{B}} t_{\text{B}} - (D + Z)c_{\text{O}} t_{\text{O}} - [CO \cdot q_{CO} + H_2 q_{H_2} + Z \cdot q_{Zn}]} \quad (12)$$

Здесь: F_{oc} – огневая поверхность реактора, P – расход шлага на реактор, $C_{ш}$ – удельная теплоемкость шлага, t_m – температура шлага поступающего в реактор, t_p – температура расплава на выходе из реактора, $q_{пл}$ – теплота плавления шлага, $q_{энд}$ – теплота эндотермической реакции восстановления цинка из шлаков q_{co} , q_{H_2} , q_{zn} , – теплота сгорания (окисления) CO , H_2 и Zn , ΔC_Z – удельный тепловой поток через ограждающую поверхность реактора, α – коэффициент расхода окислителя, Q_H^P – низшая теплота сгорания природного газа, α – коэффициент расхода окислителя, U_B^0 – теоретический необходимый удельный расход окислителя, C_B – удельная теплоемкость окислителя, t_B – температура окислителя C_{or} , t_{or} – теплоемкость и температура отходящих газов с реактора. Методом аффинного моделирования описанной в (Dikhanbaev, 2021: 101003) выполнен расчет теплотехнических характеристик промышленного образца реактора инверсии фаз, некоторые результаты которых представлены в таблице 1. В основу расчета заложены результаты экспериментальных данных по получению из шлаков углеродистого железа и силикатного расплава пригодного для производства строительных материалов (Büyükkanber, 2023: 127666; Dongseong, 2023: 127603; Zhongbei, 2023: 127621; Cheng, 2023: 127524; Outokumpu HSC Chemistry for Windows; Диханбаев, 2022: 74-92).

Таблица 1 – Прогнозные технологические характеристики «реактор инверсии фаз–трубчатая печь»

1	Производительность реактора по клинкеру, т/ч	5,0	12.0	25.0	30
2	Производительность реактора по содержанию Fe–Zn ~ 2 5 % (Fe–20 % – Zn–5 %)	1.25 (1 т/ч Fe, 0.25 т/ч Zn)	3.0 (2.4 т/ч Fe, 0.6 т/ч Zn)	6.25 (5 т/ч Fe, 1.25 т/ч Zn)	7.5 (6 т/ч Fe, 1.5 т/ч Zn)
3	Удельный расход условного топлива кг у.т./т Zn	2790	2020	1620	1550
4	Поверхность охлаждения реактора, м ²	23	40.5	67.7	78
5	Удельный расход условного топлива относительно поверхности охлаждения реактора, кг у.т./м ²	30.43	29.92	29.91	29.94
6	Внутренний диаметр трубчатой печи, м, при скорости газа 5 м/с и $t=1050$ °C:	2.0	2.3	3.00	3,3
7	Длина трубчатой печи, м		3.4	4.5	5,0

Из рассмотрения таблицы 1 можно заключить, что с ростом производительности с 5 т/ч до 30 т/ч, удельный расход условного топлива на реактор сокращается в 1,8 раза. Удельный расход топлива относительно поверхности охлаждения реактора остается постоянным ~30 кг у.т./м².

При производительности установки «реактор инверсии фаз–трубчатая печь» (РИФ–ТП) 30 т/ч удельный расход условного топлива составляет 1550 (см. Табл. 1). Согласно (Dikhanbaev, 2021: 101003), при переработке гранулированного

шлака со степенью извлечения цинка $E=75-80\%$ на вельц–печи Лениногорского полиметаллического комбината (Казахстан), при производительности шлака 31 т/ч, удельный расход условного топлива составил 5800–6000 кг у.т./тZn. Из сравнения приведенных данных можно заключить, что переработка шлаков в РИФ–ТП по сравнению с вельц–печью сократит удельный расход топлива в 3–4 раза.

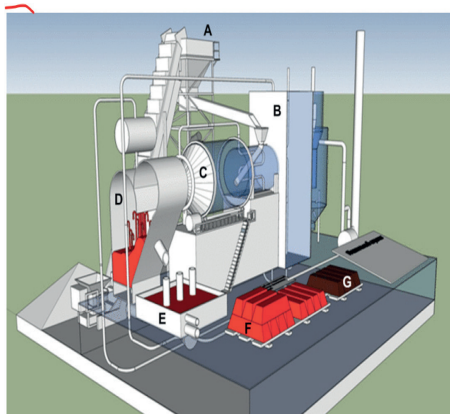
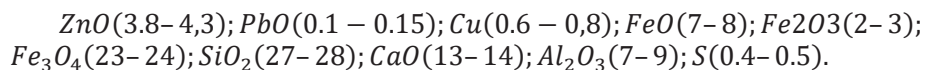
Результаты экспериментов

С целью дальнейшего совершенствования техники и технологии переработки отвальных шлаков, было спроектирована и построена пилотная установка производительностью 1,5 т/ч по шлаку (Dikhanbaev, 2021: 101003).

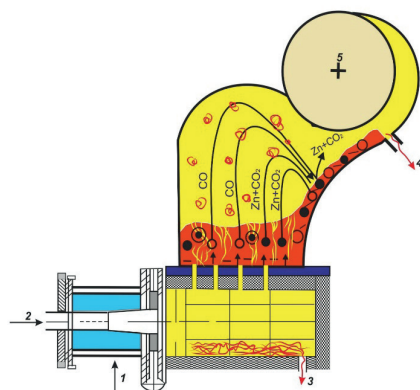
Принцип работы установки следующий (см. рис 1–3). Отвальный шлак непрерывно загружается в трубчатую печь С, нагревается отходящими газами плавильного реактора D, и вдувается в тот же реактор D. В реакторе шлак плавится и возгоняются из него цинк и германий в газовую фазу. Расплав, пригодный для производства строительной продукции, выпускается из реактора. Отходящие газы трубчатой печи нагревают дутьевой воздух в воздухоподогревателе В. Возгоны цинка и германия отделяются в скруббере от уходящих газов.

Рис.1. Общий вид пилотной установки

В период проведения экспериментов в режиме «плавка–восстановление» было переработано ~ 250 т «бедного» шлака состава:



А–бункер для шлаков, В–воздухоподогреватель–скруббер, С–трубчатая печь, D–реактор инверсии фаз, E–электроотстойник, F–углеродистое железо, G–камнелитные изделия
Рисунок 2. Макет установки «реактор инверсии фаз–трубчатая печь»

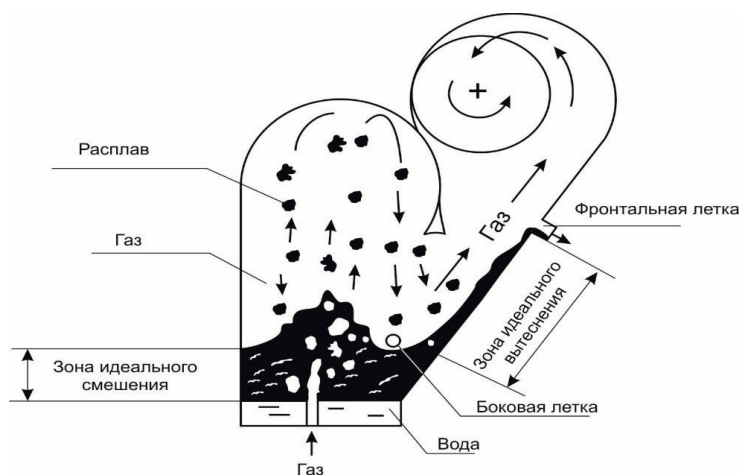


1–воздух, 2–топливо, 3–шлак, 4–расплав, 5–газы
Рисунок 3. Конструктивная схема реактора инверсии фаз (сверху) с топкой для газообразного и твердого топлива (снизу)

Эксперименты на установке проводились непрерывным способом, в трех режимах продувки и для двух методов выпуска расплава из реактора. За меру оценки интенсивности продувки принят отношение импульса газов у сопел продувочной решетки к весу ванны расплава – I_c/G_B .

Режимы: 1) **режим барботажного слоя**, в пределах интенсивности продувки $I_c/G_B = 0,036-0,09$; 2) **режим «идеального» смешения** в пределах $I_c/G_B = 0,091 - 0,19$; 3) **режим «идеального» вытеснения** в пределах $I_c/G_B = 0,191 - 0,42$.

Методы выпуска расплава из леток (см. рис.4): 1) боковая летка (с вертикального кессона); 2) фронтальная летка (с наклонного кессона).



На вертикальном кессоне-боковая летка, на наклонном фронтальная-летка.

Рисунок 4. Схема расположения выпускных леток кессонов

Таким образом, усредненные результаты экспериментов показывают:

1) в режиме **барботажного слоя** $I_c/G_B = 0,036-0,09$, с выпуском расплава с **бокового кессона**, извлечение цинка не превышает 30 %.

2) в режиме «**идеальное смешение**» $I_c/G_B = 0,091 - 0,19$, и в режиме за пределами «идеального» смешения $I_c/G_B = 0,191 - 0,42$, с выпуском расплава с летки **вертикального кессона**, степень извлечения цинка не более 40 %.

3) в режиме «**идеальное смешение-идеальное вытеснение**» $I_c/G_B = 0,19 - 0,42$, и только при выпуске расплава с наклонной части реактора, степень извлечения цинка достигает 70 %.

В таблице 2 приведены результаты экспериментов. Условные обозначения: P – производительность установки по шлаку, M_B – масса ванны расплава в реакторе, V_{O_2} – расход кислорода, $B_{пгр}$ – расход природного газа, $W_{э}$ – расход электроэнергии, $G_{пар}$ – выработка пара, $Zn^{нач}, Zn^{кон}$ – начальное и конечное содержание цинка в шлаке, E – степень извлечения цинка, «в» - удельный расход

природного газа на тонну цинка, I_c/G_B – отношение импульса газов в соплах продувочной решетки к весу ванны расплава, $I_c \cdot m_r \cdot W_c$, где m_r – массовый расход газа в соплах продувочной решетки, W_r – скорость газов в сопловой решетке, $G_B = M_B \cdot g$, где g – ускорение свободного падения.

Таблица 2. Сравнительные результаты экспериментов

Способы обработки расплава	P, кг/ч	M _B , кг	I_c/G_B	V_{O_2} , нм ³ /ч	$V_{ПРГ}$, нм ³ /ч	Zn ^{нат} , %	Zn ^{кон} , %	E, %	W _э , кВтч	G _{пар} , кг/ч	$\frac{V}{T \cdot Zn}$, нм ³ ПРГ/т Zn
1 Барботажный слой расплава $I_c/G_B \leq 0,09$	1300	670	0,064	103	288	4,3	3,01	30	235	~1500	17173
2 Слой «идеального» смешения $I_c/G_B = 0,09-0,19$		400	0,099-0,26	108	305-319	4,3	2,32	42	230	~1500	12640
3 Комбинация слоя «идеальное» смешение-«идеальное» вытеснение» $I_c/G_B = 0,19-0,42$	1400	130	0,26	105	319	4,3	0,8	70	230	~1500	7272

Данные таблицы 2 демонстрируют, что при смене способов обработки от барботажного слоя до комбинации слоя «идеальное» смешение – «идеальное» вытеснение», степень возгонки цинка «E» растет в 2,33 раза, а удельный расход топлива «v» уменьшается в 2,36 раза.

Обсуждение результатов экспериментов

В процессе опытов, при выпуске расплава с вертикального кессона, в режиме барботажного слоя с $I_c/G_B = 0,091$, слоя «идеального» смешения с $I_c/G_B = 0,09-0,19$, и за пределами слоя «идеальное» смешение с $I_c/G_B = 0,42$, степень извлечения цинка не повысилась выше E=40 %. Так как, выпуск расплава с вертикального кессона в вышеуказанных диапазонах продувок определяется режимом идеального смешения, то из этого можно заключить, что возможности роста извлечения цинка в слое «идеальное» смешение, только за счет повышения интенсивности продувки имеет некоторый предел, обусловленный внутренними физико-химическими процессами.

После проведения экспериментов, с выпуском расплава с **наклонной летки**, с **фронтального кессона**, (условно назовем режимом идеального вытеснения), при том же значении $I_c/G_B = 0,42$, было достигнуто удовлетворительное значение степени возгонки цинка - E=70 %. Таким образом, перед экспериментатором встает естественный вопрос, какова роль **наклонного кессона** в повышении степени извлечения цинка?

Цинк в отвальных шлаках находится в форме сложных соединений, как силикат

цинка (Zn_2SiO_4), феррит цинка ($ZnFe_2O_4$) и т.п. Прежде чем восстановить цинк из таких сложных соединений потребуется их разложение на простые молекулы (см. табл. 3 пункты 1 и 2), и потом только происходит возгонка цинка в газовую фазу (см. табл. 3 пункт 3).

Таблица 3 – Термодинамические характеристики реакций при $t=1400$ °С

№	Реакций	ΔG , кДж	К
1	$Zn_2SiO_4 = 2ZnO + SiO_2$	35.73	0.077
2	$ZnFe_2O_4 = ZnO + Fe_2O_3$	32.37	0.097
3	$ZnO + CO = Zn^{r+} + CO_2$	-9.5	1.977
4	$2ZnO + SiO_2 = Zn_2SiO_4$	-35.73	13.062
5	$ZnO + Fe_2O_3 = ZnFe_2O_4$	-32.37	10.256

Как следует из таблицы 3, характер изменения энергии Гиббса образования сложных компонентов Zn_2SiO_4 и $ZnFe_2O_4$ из простых молекул – ZnO , SiO_2 , Fe_2O_3 отрицательный, а характер изменения энергии Гиббса у реакции распада силиката (Zn_2SiO_4) и феррита цинка ($ZnFe_2O_4$) на простые молекулы (ZnO , SiO_2 , Fe_2O_3) положительный. Среднее значение константы равновесия (К) реакции образования сложных компонентов из простых молекул (см. табл. 3 п.4, 5), на два порядка (~ 100 раз), больше, чем у реакции распада сложных компонентов на простые молекулы (п.1, 2). Поэтому, с большей вероятностью можно ожидать, что в режиме «идеальное» смешение, в слое расплава идет два противоположных по направлению и интенсивностью реакции: (1) – медленные реакции разложения сложных компонентов на простые молекулы и (2) – быстрые реакции образования сложных компонентов из простых молекул.

Из последнего можно заключить, что в упомянутом выше режиме «идеальное» смешение ($I_c/G_B=0,091$, $I_c/G_B=0,42$), с выпуском расплава с боковой летки, из-за доминирования быстрых реакции образования сложных компонентов (Zn_2SiO_4 , $ZnFe_2O_4$) из простых молекул (ZnO , SiO_2 , Fe_2O_3), над медленными реакциями разложения сложных компонентов на простые молекулы, рост извлечения цинка не наблюдалось. И, наоборот, при выпуске расплава с фронтальной летки, из-за уменьшения смешения элементарных струек расплава, произошло торможение реакции образования сложных компонентов из простых молекул. Последнее обстоятельство привело к росту скорости реакции (п.3), соответственно к повышению степени возгонки цинка до 70 %.

Способ выпуска расплава с **наклонной летки** реактора, (**фронтальный кессон**, см. рис. 4), нами был условно назван режимом «идеальное» вытеснение. Так как, в наклонном слое расплава также идет процесс разложения сложных молекул, и каждая элементарная струйка в нем движется параллельно друг другу, то вероятность смешения простых молекул – ZnO , SiO_2 , Fe_2O_3 , соответственно вновь образования из них сложных компонентов – Zn_2SiO_4 , $ZnFe_2O_4$, уменьшается, и степень восстановления цинка по формуле $ZnO + CO = Zn^{r+} + CO_2$ возрастает.

Таким образом, в результате экспериментов открыто новое явление: в слое расплава идет два противоположных по направлению и интенсивностью реакции, (1) – медленные реакции разложения сложных компонентов (Zn_2SiO_4 , $ZnFe_2O_4$)

на простые молекулы (ZnO , SiO_2 , Fe_2O_3) и (2) – быстрые реакции образования сложных компонентов из простых молекул; доминирование одной из двух реакций влияет на степень извлечения цинка из расплава; на основе нового явления создана комбинация способов «идеальное» смешение-«идеальное» вытеснение, названный слоем инверсии фаз; последний повысил степень возгонки цинка с 40 % до 70 %, и снизил удельный расход топлива в 2,36 раза по сравнению с традиционным методом барботажного слоя.

Рассчитана экономическая эффективность предлагаемой установки, результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты расчетов срока окупаемости инвестиции на установку производительностью 25 т/ч по клинкеру

При производстве только цинковых возгонов (Пессимистический сценарий)			При производстве цинковых возгонов и камнелитных изделий (Оптимистический сценарий)		
Цена продукции Цпр, тенге/ год	Срок окупае мости τ , лет	Ожидаемая прибыль, тенге/год	Цена продукции Цпр, тенге/год	Срок окупае мости τ , лет	Ожидаемая прибыль, тенге/год
4 605 552 000	4.64	2 018 649 600	7 316 265 600	2.24	4 187 220 480

При степени извлечения цинка из клинкера 70 %, общее количество цинковых возгонов будет ~157 000 т. В случае стоимости товарных клинкерных возгонов \$800/т, наименьший рыночный потенциал Ачисайского отвального клинкера составит ~\$125 600 000.

Капитальные затраты $K = 9\,362\,965\,500$ тг; себестоимость продукции $C_{пр} = 2\,082\,240\,000$ тг/год; Цена камнелитных плит, 22680/ тг/т; $\tau = \frac{K}{(Цпр - C_{пр}) * 0,8}$;

Выводы

1. Низкое содержание цинка (6–7 %), сопровождавшееся с высокой стоимостью кокса, привело к полной остановке рудника Ачисай; в его металлургическом цехе накоплено около 4,5 млн тонн клинкера с рыночным потенциалом ~ \$125,6 млн. Однако экономически эффективное извлечение металлов из руд и клинкера требует в ~ 2 раза больше удельной энергии, чем их производство из богатых руд.

2. Создан плавильный агрегат с применением **нового** способа непрерывной плавки «идеальное» смешение; его замена на традиционный **барботажный** способ повысило извлечение цинка с 30 % до 40 %; однако дальнейшее повышение интенсивности продувки не дало эффекта.

3. **Новизной** работы является создание, на основе нового явления, комбинации способов «идеальное» смешение - «идеальное» вытеснение, названный слоем инверсии фаз; последний повысил степень возгонки цинка с 40 % до 70 %, и снизил удельный расход топлива в 2,36 раза по сравнению с традиционным методом барботажного слоя.

4. Создан плавильный агрегат **нового** поколения, как комбинация реактора

инверсией фаз с трубчатой печью, с регенеративным использованием высокотемпературных газов реактора для нагрева исходного материала в печи, в 3–4 раза сокращающей удельный расход топлива по сравнению с действующей вельц-печью.

5. Создана новая методика расчета расхода топлива в реакторе с использованием метода аффинного моделирования; на ее основе пересчитаны характеристики промышленной установки для переработки клинкера; результаты расчетов установки производительностью 25 т/ч по клинкеру показывают, что при пессимистическом сценарии срок окупаемости составит 4–5 лет.

Исследования проводились в рамках научно-технической программы **ИРН АР23489509** «Создание плавильного реактора для энергоэффективной утилизации золо- и шлакоотвалов»

Перспективы

Авторы планируют коммерциализацию плавильного агрегата «реактор инверсии фаз-трубчатая печь», для переработки золоотвалов тепловых электростанций, шлаков фьюмингования, клинкера вельцевания, «бедных» цинковых руд, хвостов обогащения и других отходов металлургии.

Конфликт интересов

От имени авторов корреспондент автор заявляет, что конфликта интересов нет.

Литература

Болатбаев К. Состояние, проблемы и резервы технологии обогащения полиметаллического сырья. // Промышленность Казахстана. – 2001. – № 1(8) – С.91-93.

Даукеев С.Ж. Минерально-сырьевые ресурсы Казахстана - возможности научно-технического развития. // Вопросы комплексной переработки сырья Казахстана: Труды Первой Международной Конференции. – Алматы. Казахстан. 2003. – С.11 (457с).

Диханбаев Б. Диханбаев А.Б. Метод решения задач ресурсоэнергосбережения в системе переработки свинцово-цинкового сырья// Промышленность Казахстана. –Алматы. 2011. 6(69). – С. 74-77.

Диханбаев А.Б., Диханбаев Б.И., Ыбрай С.Б., Бекишева Ж.Т. News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology ISSN 2224-5286 volume 2. number 451 (2022). Pp. 74-92. <https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.104>. Разработка безотходной технологии переработки золоотвалов электростанций с полной декарбонизацией отходящих газов.

Диханбаев Б.И., Диханбаев А.Б., Кошумбаев М.Б., Бекишева Ж.Т. News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology ISSN 2224-5286 volume 1. № 458 (2024). Pp. 70-86. <https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.104>. Экологические проблемы энергетического комплекса Казахстана и декарбонизация тепловой угольной энергетики с переходом на безотходные технологии.

Dikhanbaev B., Dikhanbaev A., Chandima G. Design and implementation of an energy-saving melting reactor. International journal Case Studies in Thermal Engineering. London, August 2021. Vol.26. 101003. - journal homepage: www.elsevier.com/locate/cs/site.

Dikhanbaev Bayandy, Dikhanbaev Arystan, Koshumbayev Marat, Ybray Sultan, Mergalimova Almagul, Georgiev Aleksandar. On the issue of neutralizing carbon dioxide at processing coal in boilers of thermal power plants. Energy 295. 2024. 130978.

Dikhanbaev B, Gomes C, Dikhanbaev AB. Energy efficient system for galena concentrate processing. IEEE Access 2019. 7. 23388–95.

Dongseong Kang, Jaewon Byun, Jee-hoon Han. Environmental impact analysis of steelmaking off-gases on methanol production. *Energy Volume 277*. 15 August 2023. 127603.

Hansson R., Holmgren H. and Lehner T. "Recovery of recycled zinc by slag fuming at the Rönnskär smelter". *Journal of Metallurgy*. 2009. - Pp. 15-24.

Ключников А.Д. Метод предельного энергосбережения как методологическая основа для формирования энерго-материалосберегающих и экологически совершенных теплотехнологических систем. // Сборник научных трудов. Москва. Энергетический институт. 1986. - №105. - С. 3-7.

Kaan Büyükkamber, Hanzade Haykiri-Acma, Serdar Yaman. Calorific value prediction of coal and its optimization by machine learning based on limited samples in a wide range. *Energy. Volume 277*. 15 August 2023. 127666.

Koizhanova A.K., Osipovskaya L.L., Erdenova M.B. Study of precious metals extraction recovery from technogenic wastes. 12th International Multidisciplinary Scientific Geo Conference DSGEM. 2012. June. Vol. 1. Pp. 843-846, 2012.

Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Version 5.1. October 31. 20012.

Cheng Ma, Yuzhen Zhao, Tingting Lang, Chong Zou, Junxue Zhao, Zongcheng Miao. Pyrolysis characteristics of low-rank coal in a low-nitrogen pyrolysis atmosphere and properties of the prepared chars. *Energy Volume 277*. 15 August 2023. 127524.

Sultan Ybray, Arystan Dikhanbaev, Bayandy Dikhanbaev, Almagul Mergalimova, Aleksandar Georgiev. Development of a technology for the production of hydrogen-enriched synthesis gas with waste-free processing of Ekibastuz coal. *Energy 278*. 2023. 127817.

Weidong Xie, Hua Wang, Veerle Vandeginste, Si Chen, Huajun Gan, Meng Wang, Zhenghong Yu. Thermodynamic and kinetic affinity of CO₂ relative to CH₄ and their pressure, temperature and pore structure sensitivity in the competitive adsorption system in shale gas reservoirs. *Energy Volume 277*. 15 August 2023. 127591.

Zhongbei Li, Ting Ren, Xiangchun Li, Yuanping Cheng, Xueqiu He, Jia Lin, Ming Qiao, Xiaohan Yang. Full-scale pore structure characterization of different rank coals and its impact on gas adsorption capacity: A theoretical model and experimental study. *Energy Volume 277*. 15 August 2023. 127621.

References

Bolatbaev K. Status, problems and reserves of polymetallic raw material enrichment technology. // *Industry of Kazakhstan*. – 2001. –No. 1(8)– P.91-93. (in Russ).

Cheng Ma, Yuzhen Zhao, Tingting Lang, Chong Zou, Junxue Zhao, Zongcheng Miao. Pyrolysis characteristics of low-rank coal in a low-nitrogen pyrolysis atmosphere and properties of the prepared chars. *Energy Volume 277*. 15 August 2023. 127524.

Daukeev S.Zh. Mineral raw materials resources of Kazakhstan - opportunities for scientific and technical development. // *Issues of complex processing of raw materials of Kazakhstan: Proceedings of the First International Conf.* – Almaty. Kazakhstan. 2003. – P. 11 (457p) (in Russ).

Dikhanbaev A. B., Dikhanbaev B. I, Ybray S. B., Bekisheva Zh. T. News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology. ISSN 2224-5286 volume 2. number 451 (2022). 74-92. <https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.104>. Development of waste-free technology for processing ash dumps of power plants with complete decarbonization of waste gases. (in Russ).

Dikhanbaev B. Dikhanbaev A, B. Method for solving problems of resource-energy saving in the system of processing lead-zinc raw materials // *Industry of Kazakhstan*. – Almaty. 2011. 6 (69). P. 74-77. (in Russ).

Dikhanbaev B.I., Dikhanbaev A.B., Koshumbaev M.B., Bekisheva Zh.T. News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology ISSN 2224-5286 volume 1. number 458 (2024). Pp. 70-86. <https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.104>. Environmental problems of the energy complex of Kazakhstan and decarbonization of thermal coal energy with the transition to waste-free technologies. (in Russ).

Hansson R., Holmgren H., and Lehner T. "Recovery of recycled zinc by slag fuming at the Rönnskär smelter". *Journal of Metallurgy*. 2009. - Pp. 15-24.

Dikhanbaev B., Dikhanbaev A., Chandima G. Design and implementation of an energy-saving melting reactor/ International journal Case Studies in Thermal Engineering. London. August 2021. Vol.26. 101003. - journal homepage: www.elsevier.com/locate/csite.

Dikhanbaev Bayandy, Dikhanbaev Arystan, Koshumbayev Marat, Ybray Sultan, Mergalimova Almagul, Georgiev Aleksandar. On the issue of neutralizing carbon dioxide at processing coal in boilers of thermal power plants. *Energy* 295. 2024. 130978.

Dikhanbaev B., Gomes C., Dikhanbaev A.B. Energy efficient system for galena concentrate processing. *IEEE Access* 2019. 7. 23388–95.

Dongseong Kang, Jaewon Byun, Jee-hoon Han. Environmental impact analysis of steelmaking off-gases on methanol production. *Energy* Volume 277. 15 August 2023. 127603.

Kaan Büyükkamber, Hanzade Haykiri-Acma, Serdar Yaman. Calorific value prediction of coal and its optimization by machine learning based on limited samples in a wide range. *Energy*. Volume 277. 15 August 2023. 127666.

Klyuchnikov A.D. The method of extreme energy saving as a methodological basis for the formation of energy-material-saving and environmentally advanced heat-technological systems. // Collection of scientific papers, Moscow, Energy Institute, 1986. № 105. P. 3-7. (in Russ).

Koizhanova A.K., Osipovskaya L.L., Erdenova M.B. Study of precious metals extraction recovery from technogenic wastes. 12th International Multidisciplinary Scientific Geo Conference DSGEM. 2012. June. Vol. 1. Pp. 843-846. 2012.

Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Version 5.1. October 31, 20012.

Weidong Xie, Hua Wang, Veerle Vandeginste, Si Chen, Huajun Gan, Meng Wang, Zhenghong Yu. Thermodynamic and kinetic affinity of CO₂ relative to CH₄ and their pressure, temperature and pore structure sensitivity in the competitive adsorption system in shale gas reservoirs. *Energy* Volume 277. 15 August 2023. 127591.

Ybray Sultan, Dikhanbaev Arystan, Dikhanbaev Bayandy, Mergalimova Almagul, Georgiev Aleksandar. Development of a technology for the production of hydrogen-enriched synthesis gas with waste-free processing of Ekibastuz coal. *Energy* 278. 2023. 127817.

Zhongbei Li, Ting Ren, Xiangchun Li, Yuanping Cheng, Xueqiu He, Jia Lin, Ming Qiao, Xiaohan Yang. Full-scale pore structure characterization of different rank coals and its impact on gas adsorption capacity: A theoretical model and experimental study. *Energy* Volume 277. 15 August 2023. 127621.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 3. Number 460 (2024), 68–82

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.237>

УДК 615.322

**N.B. Zhumadilda^{1*}, N.G. Gemejiyeva², A.O. Sapieva³, Zh.Zh. Karzhaubekova²,
N.A. Sultanova¹ 2024.**

¹NJSC «L.N. Gumilyov Eurasian National University», Astana, Kazakhstan;
²RSE on the REM «Institute of Botany and Phytointroduction» FWC of the Ministry
of Ecology and Natural Resources of the Republic of Kazakhstan,
Almaty, Kazakhstan.;

³NJSC «Astana Medical University», Astana, Kazakhstan.

*e-mail: Nargiz.baltabaevna@gmail.com

LIPOPHILIC COMPONENTS OF HEDYSARUM SONGORICUM BONG. HERBS

Zhumadilda Nargiz Baltabaykyzy — PhD student, NJSC «L.N. Gumilyov Eurasian National University», Astana, Kazakhstan, E-mail: nargiz.zhumadilda@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000000320091168>;

Gemejiyeva Nadezhda Gennadievna — doctor of biological sciences (D. Sc.), Republican State Enterprise on the Right of Economic Management “Institute of Botany and Phytointroduction” of the Committee of Forestry and Wildlife of the Ministry of Ecology and Natural Resources of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan, E-mail: ngemed58@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7317-2685>;

Sapieva Ardak Onalbekovna — candidate of chemical sciences, NJSC «Astana Medical University», Astana, Kazakhstan, E-mail: ardaksapieva73@mail.ru ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7038-1740>;

Karzhaubekova Zhannat Zhumabekovna — candidate of chemical sciences, Republican State Enterprise on the Right of Economic Management “Institute of Botany and Phytointroduction” of the Committee of Forestry and Wildlife of the Ministry of Ecology and Natural Resources of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan, E-mail: zhanna1322@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4750-0884>;

Sultanova Nurgul Adaybayevna — doctor of chemical sciences, NJSC «L.N. Gumilyov Eurasian National University», Astana, Kazakhstan, E-mail: nureu@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7970-9105>.

Abstract. In this study, lipophilic components from a chloroform extract obtained from *Hedysarum songoricum* Bong. herbs of the *Fabaceae* legume collected during the flowering and early fruiting phase in the lower zone of the Zhetyzhol ridge in the Zhambyl region, were investigated for the first time. Thin-layer chromatography was performed using a solvent system consisting of cyclohexane: ethyl acetate (8:2), and specific reagents (10% phosphomolybdic acid, 2% iron (III) chloride, concentrated nitric acid, iodine vapor, and UV light) were utilized, along with other non-polar substances,

to identify vitamins A and E in comparison with standard samples. Spectrophotometric and titrimetric methods of analysis were employed to determine their quantitative content, which was found to be 0,01% (vitamin A) and 0,03% (vitamin E), respectively. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) identified 15 substances, including hydrocarbons, fatty alcohols, acids, and their esters. Among the lipophilic components, tetracosane (27,38%), 11-tetradecin-1-ol acetate (16,08%), n-hexadecanoic acid (9,95%), heneicosane (7,94%), and 9,12,15-octadecatrienoic acid (7,93%) were identified in the largest quantities. The identification of components was facilitated by comparing their retention times and complete mass spectra with data from the NIST electronic library and the GS-MSD data analysis program.

The study also assessed the antioxidant activity of the chloroform extract obtained from *Hedysarum songoricum* Bong. using the FRAP (Ferric Reducing/Antioxidant Power) method. The results revealed that the extract exhibited fairly high antioxidant activity at concentrations of 0,25 mg/mol (86,73%) and 0,5 mg/mol (78,72%), respectively, compared to the standard - ascorbic acid.

Key words: *Hedysarum songoricum* Bong., gas chromatography-mass spectrometry, thin-layer chromatography, lipophilic components, antioxidant activity.

**Н.Б. Жұмаділда¹, Н.Г. Гемеджиева², А.О. Сәпиева³, Ж.Ж. Қаржаубекова²,
Н.А. Сұлтанова¹**

¹«Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КЕАҚ,
Астана, Қазақстан;

²ҚР ЭТРМ ОШЖДК «Ботаника және фитоинтродукция институты» ШЖҚ РМК
Алматы, Қазақстан;

³«Астана медицина университеті» КЕАҚ, Астана, Қазақстан.

*e-mail: Nargiz.baltabaevna@gmail.com

HEDYSARUM SONGORICUM BONG. ӨСІМДІГІНІҢ ЛИПОФИЛЬДІ ҚҰРАМДАС БӨЛІКТЕРІ

Жұмаділда Наргиз Балтабайқызы — PhD докторант, Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, «Химия» кафедрасы, Астана, Қазақстан, E-mail: nargiz.zhumadilda@mail.ru. ORCID <https://orcid.org/0000000320091168>;

Гемеджиева Надежда Геннадиевна — биология ғылымдарының докторы, Қазақстан Республикасының Экология және табиғи ресурстар министрлігі Орман шаруашылығы және жануарлар дүниесі комитетінің "Ботаника және фитоинтродукция институты" шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны. Алматы, Қазақстан, E-mail: ngemed58@mail.ru. ORCID <https://orcid.org/0000-0002-7317-2685>;

Сапиева Ардақ Оналбековна — химия ғылымдарының кандидаты, «Астана медицина университеті» КЕАҚ, Астана, Қазақстан, E-mail: ardaksapieva73@mail.ru ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7038-1740>;

Қаржаубекова Жаннат Жұмабекқызы — химия ғылымдарының кандидаты, – Қазақстан Республикасының Экология және табиғи ресурстар министрлігі Орман шаруашылығы және жануарлар дүниесі комитетінің "Ботаника және фитоинтродукция институты" шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны. Алматы, Қазақстан; E-mail: zhanna1322@mail.ru. ORCID <https://orcid.org/0000-0002-4750-0884>;

Сұлтанова Нұргүл Адайбайқызы — химия ғылымдарының докторы, Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан, E-mail: nureu@mail.ru. ORCID <https://orcid.org/0000-0002-7970-9105>.

Аннотация. Бұл жұмыста алғаш рет Жамбыл облысы Жетіжол жотасының төменгі аймағында гүлдену және ерте жеміс беру кезеңінде жиналған бұршақ тұқымдасы (*Fabaceae*) жоңғар тиынтағының (*Hedysarum songoricum* Bong.) шөбінен алынған хлороформ сығындысының липофильді компоненттері зерттелді. Жұқа қабатты хроматография әдісі арқылы: циклогексан:этилацетат (8:2) еріткіштер жүйесінде және арнайы реагенттер (фосфорлы молибден қышқылының 10%-дық спирт ерітіндісі, 2%-дық темір (III) хлориді, концентрлі азот қышқылы, йод буы және ультракүлгін сәулесі) көмегімен, стандартты үлгілермен салыстырмалы түрде, басқа да полярсыз заттармен қатар А және Е дәрумендері анықталды. Талдаудың спектрофотометриялық және титриметриялық әдістерін қолдана отырып, олардың сандық құрамы 0,01% (А дәрумені) және 0,03% (Е дәрумені) анықталды. Газ хроматографиясы-масс-спектрометрия (GC-MS) көмегімен көмірсутектер, майлы спирттер, қышқылдар және олардың күрделі эфирлеріне тиесілі 15 зат анықталды. Басқа да липофильді заттармен салыстырғанда ең көп мөлшерде тетракозан (27,38%), 11-тетрадецин-1-ол ацетаты (16,08%), н-гексадекан қышқылы (9,95%), генэйкозан (7,94%) және 9,12,15-октадекатриен қышқылы (7,93 %) анықталды. Заттарды олардың сақталу уақыттары мен толық массалық спектрлерді NIST электронды кітапханасының деректерімен және GS-MSD деректерді талдау бағдарламасының деректерімен салыстыру арқылы анықталды.

Hedysarum songoricum Bong. өсімдігінен алынған хлороформ сығындысының антиоксиданттық белсенділігін FRAP (Ferric Reducing/Antioxidant Power) әдісі арқылы анықталған зерттеулер ұсынылған. Нәтижесінде, сығындының стандартты – аскорбин қышқылымен салыстырғанда, сәйкесінше 0,25 мг/моль (86,73%) және 0,5 мг/моль (78,72%) концентрацияларында антиоксиданттық белсенділігі жеткілікті жоғары екені анықталды.

Түйін сөздер: *Hedysarum songoricum* Bong., газ хроматографиясы-масс-спектрометрия, жұқа қабатты хроматография, липофильді компоненттер, антиоксиданттық белсенділігі.

Н.Б. Жумадила^{1*}, Н.Г. Гемеджиева², А.О. Сапиева³,

Ж.Ж. Каржаубекова², Н.А. Султанова¹

¹НАО «Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева»,
Астана, Казахстан;

²РГП на ПХВ «Институт ботаники и фитоинтродукции» КЛХЖМ МЭПР РК,
Алматы, Казахстан;

³НАО «Медицинский университет Астана», Астана, Казахстан.

*e-mail: Nargiz.baltabaevna@gmail.com

ЛИПОФИЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ТРАВЫ *HEDYSARUM* *SONGORICUM* BONG

Жумадила Наргиз Балтабайкызы — докторант Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан, E-mail: nargiz.zhumadilda@mail.ru ORCID: <https://orcid.org/0000000320091168>;

Гемеджиева Надежда Геннадиевна — доктор биологических наук, РГП на ПХВ «Институт ботаники и фитоинтродукции» Комитета лесного хозяйства и животного мира Министерства экологии и природных ресурсов Республики Казахстан, Алматы, Казахстан, E-mail: ngemed58@mail.ru ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7317-2685>;

Сапиева Ардак Оналбековна — кандидат химических наук, НАО «Медицинский университет Астана», г. Астана, Казахстан; E-mail: ardaksapieva73@mail.ru ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7038-1740>;

Каржаубекова Жаннат Жумабековна — кандидат химических наук, РГП на ПХВ «Институт ботаники и фитоинтродукции» Комитета лесного хозяйства и животного мира Министерства экологии и природных ресурсов Республики Казахстан, Алматы, Казахстан, E-mail: zhanna1322@mail.ru ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4750-0884> ;

Султанова Нургуль Адайбаевна — доктор химических наук, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан, E-mail: nureu@mail.ru ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7970-9105>,

Аннотация. В данной работе впервые изучены липофильные компоненты из хлороформенного экстракта, полученного из травы копеечника джунгарского *Hedysarum songoricum* Bong. (сем. Бобовые *Fabaceae*), собранного в фазу цветения и начала плодоношения в нижнем поясе хребта Жетыжол на территории Жамбылской области. Методом тонкослойной хроматографии в системе растворителей: циклогексан: этилацетат (8:2) и с использованием специфичных реагентов (10%-ный этиловый раствор форфорномолибденовой кислоты, 2%-ный хлорид железа (III), концентрированная азотная кислота, пары йода и УФ-свет) наряду с другими неполярными веществами идентифицировали витамины А и Е в сравнении со стандартными образцами. Спектрофотометрическим и титриметрическим методами анализа установили их количественное содержание 0,01% (витамин А) и 0,03% (витамин Е). Методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) установили 15 веществ, таких как углеводороды, жирные спирты, кислоты и их сложные эфиры. По сравнению с другими липофильными компонентами в наибольшем количестве идентифицировали тетракозан (27,38%), 11-тетрадецин-1-ол ацетат (16,08%), н-гексадекановую кислоту (9,95%), генэйкозан (7,94%) и

9,12,15-октадекатриеновую кислоту (7,93%). Компоненты идентифицировали путем сравнения их времен удерживания и полных масс-спектров с данными электронной библиотеки NIST и программы анализа данных GS-MSD.

Представлены исследования по определению антиоксидантной активности методом FRAP (Ferric Reducing/Antioxidant Power) хлороформенного экстракта, полученного из *Hedysarum songoricum* Bong. В результате выявлено, что экстракт обладает достаточно высокой антиоксидантной активностью при концентрациях 0,25 мг/моль (86,73%) и 0,5 мг/моль (78,72%) соответственно в сравнении со стандартом – аскорбиновой кислотой.

Ключевые слова: *Hedysarum songoricum* Bong., липофильные компоненты, тонкослойная хроматография, газовая хромато-масс-спектрометрия, антиоксидантная активность

Кіріспе

Голарктикалық және Орта Азияның таулы жүйелерінде таралу орталығы бар бұршақ (*Fabaceae*) тұқымдасының тиынтақ (*Hedysarum*) өсімдіктерінің 200-ден астам түрі бар. Қазақстанда, түрлі мәліметтер бойынша, таулардың төменгі жағынан субальпілік және альпілік белдеулеріне дейін таралған, тасты, қиыршық тасты беткейлерде, сондай-ақ шөпті шалғындар мен құмдарда өсетін 35-тен 37-ге дейін түрі бар (Грудзинская, et al, 2014; Байтенов, 2001; Абдулина, 1999). Жеке жергілікті түрлері ресми (*Hedysarum alpinum* L.) және дәстүрлі (*Hedysarum flavescens* Regel & Schmalh, *H. neglectum* Ledeb.) медицинада қақырық түсіретін, вирусқа қарсы және жүрек ауруларына қарсы құрал ретінде қолданылады. *Hedysarum* өсімдігінің бірнеше түрлері биологиялық белсенділік бойынша жан-жақты зерттеулерден өтті, олардың әртүрлі салалардағы әлеуетін, соның ішінде қатерлі ісікке қарсы (Altay, et al, 2022), микробқа қарсы (Dyshlyuk, et al, 2024), жасартатын (Hailiqian, et al, 2007) және антиоксиданттық (Gambacorta, et al, 2014) сипаттамалары зерттелген.

Өсімдік негізіндегі липофильді қосылыстарға фармацевтика, нутрицевтика, косметика, тамақ және химия өнеркәсібінде көптеген қолданыс табатын органикалық қосылыстардың кең спектрі (көмірсутектер, май қышқылдары, май спирттері, альдегидтер, ацилглицериндер, терпеноидтар және стероидтер) жатады (Marques, et al, 2020). Мысалы, май қышқылдары мен ацилглицериндер биодизель жасау үшін кеңінен қолданылады. Май қышқылдарының ішінде линол қышқылы тамақ және қоректік өнеркәсіпке қызығушылық тудыратын маңызды қанықпаған май қышқылы омега-6 болып табылады. Сонымен қатар, линол қышқылы фармацевтикалық және косметикалық өнімдерде де қолданылады және терідегі метаболикалық процестерге әсер етеді; А, Е дәрумендерінің белсенділігіне ықпал етеді және офтальмологиядағы мүйізді қабаттың тосқауылдық қасиеттерін қалпына келтіреді (Rosado, et al, 2022).

Бұрын липофильді қосылыстар, фитостеролдар және басқалары *Hedysarum polybotrys*, *H. taipeicum*, *H. multijugum*, *H. scoparium*, *H. sikkimense*, *H. theinum*, *H. gmelinii*, *H. semenovii* және *H. austrosibiricum* түрлерінде анықталған. (Dong,

et al, 2013). Белгілі дәрілік өсімдіктердің липофильді компоненттері бірегей биологиялық белсенді заттар топтарына ие болғанымен, әлі де аз зерттелген.

Бұл жұмыста хроматография әдісімен *Hedysarum songoricum* Bong. өсімдігінің липофильді заттар сығындысының антиоксиданттық белсенділігі зерттелді.

Материалдар және әдістер

Hedysarum songoricum Bong. өсімдігі гүлдену және ерте жеміс беру кезеңінде Қазақстан Республикасы Жамбыл облысының аумағындағы Жетіжол жотасының төменгі белдеуінде жиналды.

Ұнтақталған 10 г құрғақ шикізат хлороформмен (1:7) бөлме температурасында 72 сағат бойы экстракцияланды. Сығындыны жұмсақ жағдайда айналмалы буландырғышта және 40–45°C су моншасының температурасын қолдана отырып концентрленді. Алынған липофильді сығынды – қою жасыл түсті, біртекті, ерекше жағымды иісі мен ерекше дәмі бар майлы масса. Сығынды іс жүзінде суда, алкогольде ерімейді, хлороформда жақсы ериді.

ЖҚХ әдісімен липофильді құрамдас бөліктерін анықтау. 1 г ұсақталған шикізат сыйымдылығы 25 мл колбаға салынып, 5 мл хлороформ құйылып, 1,5 сағат ішінде экстракцияланды. Сүзіліп алынған сығынды "Сорбфил" пластинкасында, циклогексан - этилацетат еріткіштер жүйесінде (8:2) жұқа қабатты хроматография (ЖҚХ) әдісімен хроматографияланды. Арнайы реагенттер ретінде форформлы-молибден қышқылының 10%-дық этил ерітіндісі, 2%-дық темір (III) хлориді, конц.азот қышқылы, йод буы және ультракүлгін (УК) сәулесі қолданылды.

А дәруменінің сандық құрамы спектрофотометрия әдісімен жүргізілді. Шамамен 0,1 г шикізат хлороформда 100 мл сыйымдылығы бар өлшеуіш колбада ерітіліп, ерітіндінің көлемі белгіге жеткізіліп, араластырылды. Алынған ерітіндінің нақты мөлшерін алып, оны сол мөлшерде хлороформмен сұйылтылды. Алынған ерітіндінің оптикалық тығыздығы Cary 60 UV-Vis (Agilent Technologies) спектрофотометрінде 450 нм толқын ұзындығында, қабаттың қалыңдығы 1 см болатын кюветада өлшенді.

Е дәруменінің сандық талдауы. Шамамен 0,12 г шикізат 10 мл абсолютті спиртте ерітіліп, 10 мл күкірт қышқылының абсолютті спирттегі ерітіндісін қосып, колбада кері тоңазытқышы бар су ваннасында 2 сағат қайнатылды. Бөлме температурасына дейін салқындағаннан кейін қоспаны сыйымдылығы 50 мл өлшеуіш колбаға ауыстырып, ерітіндінің көлемін абсолютті спиртпен белгіге дейін жеткізілді. Ерітіндінің 20 мл-не 20 мл абсолютті спирт қосылды. 10 мл су және 2 тамшы дифениламин ерітіндісін қосып, церий сульфатының ерітіндісімен тұрақты көк-күлгін түс пайда болғанға дейін араластыра отырып, титрленді (Қазақстан Республикасының Мемлекеттік фармакопөясы, 2014).

Хлороформды сығындының химиялық құрамы Rtx-100-DHA (30 м × 0,25 мм) типті бағандағы Agilent 5975с массалық селективті детекторы бар Agilent 7890А газ хроматографында келесі жағдайларда талданды: буландырғыштың температурасы 280°C, ион көзі 230°C, квадруполды конденсатор 150°C. Тасымалдаушы газ ағынының жылдамдығы (гелий) 2 мл/мин құрады. Құрамдас бөліктер шыңның

ауданы бойынша анықталды, сонымен қатар олардың ұсталу уақыты мен толық масс-спектрлерін NIST электрондық кітапханасының деректерімен және GS-MSD деректерді талдау бағдарламасымен салыстыру арқылы өңделді.

Хлороформ сығындысының антиоксиданттық белсенділігі темірді қалпына келтіру әлеуетін FRAP (Ferric Reducing/Antioxidant power assay) анықтау әдісімен *in vitro* зерттелді. Салыстыру стандарты ретінде аскорбин қышқылы қолданылды. 0–1 мг/мл концентрация диапазонында зерттелетін 1 мл сығындыға 2,5 мл фосфат буфері (0,2 М, рН 6,6) және 2,5 мл 1%-дық калий гексацианоферратының (III) ерітіндісі қосылды. Реакция қоспасы 50°C температурада 25 минут бойы инкубацияланды, реакция 2,5 мл 10%-дық үшхлорацет қышқылының ерітіндісін қосу арқылы тоқтатылды. Қоспа 3 минут бойы центрифугаланды (1500 айналым/мин.). 2,5 мл жоғарғы қабат 2,5 мл тазартылған сумен және 0,5 мл 0,1%-дық FeCl₃ ерітіндісімен араластырылды (Benzie, et al, 1996). Оптикалық тығыздықты өлшеу Cary 60 UV-Vis (Agilent Technologies) спектрофотометрінде 700 нм толқын ұзындығында жүргізілді.

Нәтижелер және талқылау

ЖҚХ әдісімен липофильді фракцияны хроматографиялық талдау нәтижесінде, циклогексан:этилацетат (8:2) еріткіштер жүйесін және арнайы айқындаушыларды қолдана отырып, каротиноидтар, токоферолдар және хлорофиллдер анықталды. Хлорофиллдердің локализациясы көрінетін жарықта тән қара-жасыл бояумен және ультракүлгін сәуледе ашық қызыл флуоресценциямен анықталды. Каротиноидтар мен токоферолдарды талдау сәйкесінше А және Е дәрумендерінің сенімді үлгілерімен салыстырылып, жүргізілді.

Хроматограммалардағы каротиноидтардың (А дәрумені) сапалы анықтамасы оларға тән сары және сары-қызғылт реңктерде, ультракүлгін сәуледе-дақтардың қоңыр флуоресценциясы арқылы жүргізілді. Каротиноидтардың болуын растау үшін хроматограммалар этил спиртіндегі 10%-дық фосфорлы-молибден ерітіндісімен өңделді. Каротиноидтарға жауап беретін дақтар көк түске, ал темір (III) хлоридімен өңдегенде – сары – жасыл түске боялды. Хроматограмма йод буымен өңдегенде токоферолдарға (Е дәрумені) тән дақтар көк-күлгін түске ие болды, концентрацияланған азот қышқылымен – қызғылт сары және ультракүлгін сәуледе көк флуоресценция болды. Бұл нәтиже *Hedysarum songoricum* Bong. өсімдігінде осы қосылыстардың болуын болжайды. Деректер 1-кестеде келтірілген.

Кесте 1. *Hedysarum songoricum* Bong. өсімдігінің хлороформды сығындысының ЖҚХ деректері

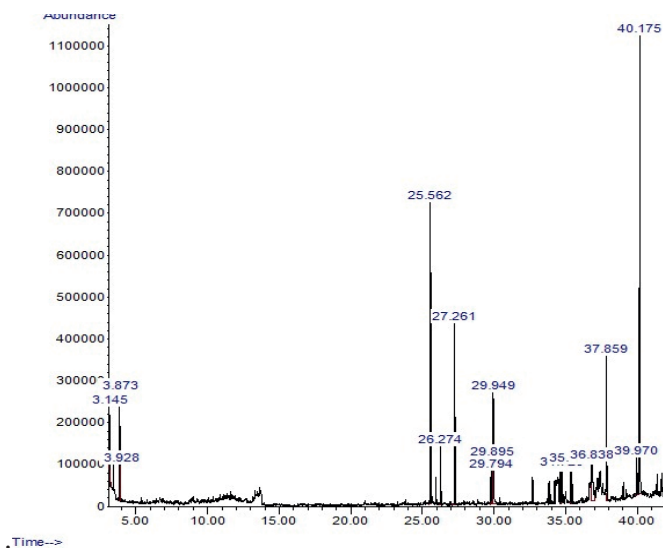
№	Циклогексан: этилацетат жүйесіндегі Rf (8:2)	Түсі		Зат
		Өңдегенге дейін	Өңдегеннен кейін	
	0,16	Ашық-көк	УК-сәуледе: көгілдір	Белгісіз
	0,23	Көк	УК-сәуледе: көгілдір	Белгісіз
	0,29	Көк	УК-сәуледе: көгілдір	Белгісіз

	0,36	Көк	Темір (III) хлоридімен: қызыл; Йод буымен: көк-күлгін; Конц. азот қышқылы: қызғылт сары; УК-сәуледе: көгілдір	Е дәрумені
	0,43	Қою көк	-	Белгісіз
	0,51	Қызғылт сары	Фосфорлы-молибден қышқылымен: көк; Темір (III) хлоридімен: сарғыш жасыл; УК-сәуледе: қоңыр	А дәрумені
	0,58	Ашық қызғылт сары	УК-сәуледе: бозғылт сары	Белгісіз
	0,67	Ашық сары	УК-сәуледе: бозғылт сары	Белгісіз
	0,70	Ашық жасыл	УК-сәуледе: ашық қызыл	Хлорофилл
	0,89	Жасыл	УК-сәуледе: ашық қызыл	Хлорофилл
	0,91	Қою жасыл	УК-сәуледе: ашық қызыл	Хлорофилл

Жұқа қабатты хроматография деректеріне сәйкес *Hedysarum songoricum* Bong. өсімдігіндегі 11 липофильді қосылыстар анықталды, олардың ішінде келесі компоненттер: **1-3, 7 және 8** - заттар белгісіз; **4**-зат токоферолдар ретінде жіктелді (Е дәрумені); **5**-зат – анықталмаған; **6**-зат – каротиноид (А дәрумені); **9-11** – хлорофиллдер расталды.

Hedysarum songoricum Bong. өсімдігіндегі А және Е дәрумендерінің сандық құрамы спектрофотометриялық және титриметриялық әдістермен анықталып, сәйкесінше 0,01% және 0,03% құрады.

Сондай-ақ, липофильді компоненттер газ хроматографиясы-масс-спектрометриясы (ГХ-МС) арқылы анықталды. 1-суретте *Hedysarum songoricum* Bong. өсімдігінен алынған хлороформ сығындысының толық хроматограммасы көрсетілген. Шыңның биіктігі әр жағдайда әр түрлі болатын санды көрсетеді. Бұл өсімдіктегі әрбір компоненттің мөлшері бір-бірінен ерекшеленетінін білдіреді. Шыңдардың орналасуы әр шыңның элюция уақытын көрсетеді, ол әр қосылыс үшін әр түрлі құрылымға байланысты әр түрлі болады.



1-сурет. *Hedysarum songoricum* Bong. өсімдігінің хлороформ сығындысының ГХ-МС хроматограммасы

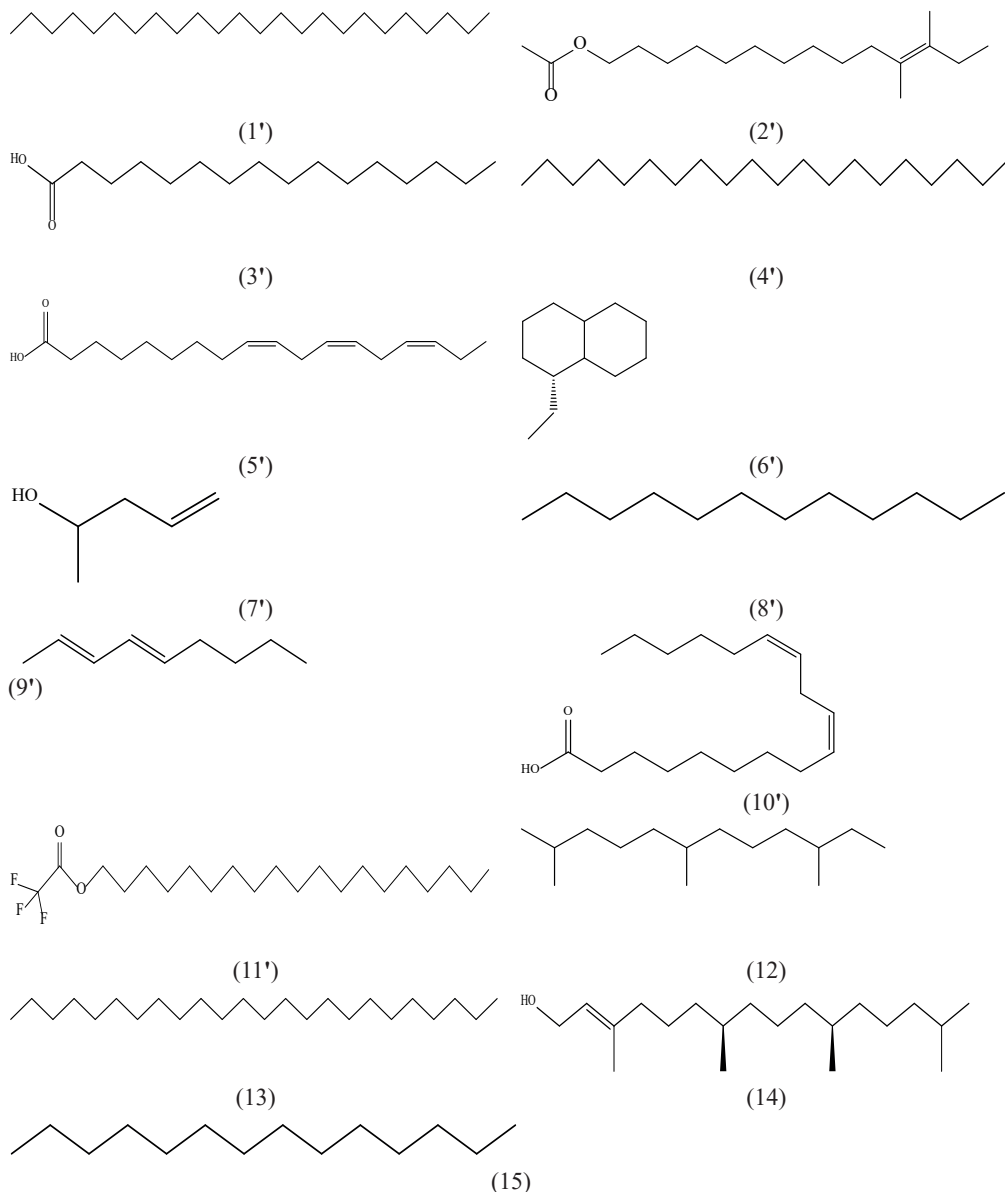
Көмірсутектер, май спирттері, қышқылдар және олардың эфирлері тәрізді барлығы 15 полярсыз заттар анықталды. Сандық жағынан тетракозан (27,38%), 11-тетрадекан-1-ол ацетат (16,08%), н-гексадекан қышқылы (9,95%), генэйкозан (7,94%) және 9,12,15-октадекатриен қышқылы (7,93%) үлесі жоғары мөлшерді құрады. 2-кестеде анықталған қосылыстардың деректері келтірілген.

Кесте 2. *Hedysarum songoricum* Bong. өсімдігінің хлороформ сығындысының полярсыз заттары

Қосылыстың атауы	Молекулалық формуласы	Молекулалық массасы	Сақталу уақыты, мин	Мөлшері, %
Тетракозан (1')	$C_{24}H_{50}$	338	40.175	27.38
11-тетрадекин-1-ол ацетат (2')	$C_{16}H_{30}O_2$	254	25.564	16.08
Гексадекан қышқылы (3')	$C_{16}H_{32}O_2$	256	27.258	9.95
Генэйкозан (4')	$C_{21}H_{44}$	296	37.853	7.94
9,12,15-Октадекатриен қышқылы (5')	$C_{18}H_{30}O_2$	278	29.954	7.93
Транс, транс-2-этилбицикло[4.4.0]декан (6')	$C_{12}H_{22}$	166	36.841	7.06
4-пентен-2-ол (7')	$C_5H_{10}O$	86	3.868	4.50
Додекан (8')	$C_{12}H_{26}$	170	3.142	3.58
2,4-нонадиен, (E, E)- (9')	$C_{10}H_{16}O$	124	26.279	2.68
9,12-Октадекадиен қышқылы (Z, Z)- (10')	$C_{18}H_{32}O_2$	280	29.899	2.52
Нонадецил үшфторацетат (11')	$C_{21}H_{39}F_3O_2$	380	39.966	2.47
2,6,10-үшметил- додекан (12')	$C_{15}H_{32}$	212	34.729	2.31
Пентакозан (13')	$C_{25}H_{52}$	352	35.378	1.91
Фитол (14')	$C_{20}H_{40}O$	296	29.800	1.42
Тетрадекан (15')	$C_{14}H_{30}$	198	34.652	0.95

Анықталған қосылыстардың құрылымдары 2-суретте көрсетілген.

Тетракозан өсімдік метаболитінің маңызды рөлін атқаратын сығындыдағы ең жоғары мөлшерді көрсетеді. Jerkovic I. et al. жұмысында *Hedysarum coronarium* L. өсімдігінің пентан мен диэтил эфирінің (1:2) және дихлорметан қоспасы сығындыларынан тетракозан табылды (Jerkovic, et al, 2010).



2-сурет. Анықталған липофильді қосылыстардың құрылымдары

Гексадекан қышқылы, майларда, балауыздарда және әртүрлі өсімдік майларында (зәйтүн, пальма майы) кездесетін кең таралған қаныққан май қышқылы. Бұрын гексадекан қышқылының метил эфирі *Hedysarum theinum* тамырларында табылған (Нечепуренко, et al, 2007), сонымен қатар *Hedysarum coronarium* және *Hedysarum gmelini* құрамынан гексадекан қышқылының 2,3-дигидроксипропил эфирі анықталды (Bruno, et al, 2017; Liu, et al, 2005).

Эндемиялық *Hedysarum cappadocicum* жапырақтары мен өсінділерінің 95%-дық этил сығындысында генейкозанның болуы туралы деректер жұмыста келтірілген (Eyuboglu, et al, 2022). Келесі зат — 9,12,15-октадекатриен қышқылы-тотығуға сезімталдығымен танымал 9, 12 және 15 позицияларында *цис*-қос байланысы бар линолен қышқылы. Бұл қосылыс маңызды фармакологиялық маңызға ие болуы мүмкін және қатерлі ісік пен жүректің ишемиялық ауруының алдын алуға пайдалы әсер етеді (Ben Salah, et al, 2015). Барлық анықталған қосылыстар *Hedysarum songoricum* Bong. өсімдігі үшін алғаш рет табылды.

Бос радикалдар қоршаған ортаның әртүрлі химиялық заттарымен және өсімдіктердің эндогендік метаболизмімен түзіледі. Биомедициналық ғылымның дамуымен еркін радикалдардың мидың дисфункциясы, қатерлі ісік және жүрек аурулары сияқты көптеген ауруларға қатысуы белгілі болды. Бос радикалдармен күресетін антиоксидантты заттар адам денсаулығында шешуші рөл атқарады. *Hedysarum* тұқымдас өсімдіктерден алынған кейбір химиялық заттардың күшті антиоксиданттық қасиеттері бар екендігі хабарланды.

Бұрын біздің жұмысымызда біз *Hedysarum songoricum* Bong. сулы-спирт сығындыларының антиоксиданттық белсенділігі туралы хабарлаған болатынбыз (Жұмаділда, et al, 2023). Зерттеуді әрі қарай жалғастыра отырып, біз хлороформ сығындысын талдадық.

FRAP (Ferric Reducing/Antioxidant Power) талдауында жоғары сіңіру қабілеті жоғары антиоксиданттық белсенділікті көрсетеді. Бұл әдіс шағын молекулалы антиоксиданттарды анықтауға мүмкіндік береді. Әдістің артықшылығы оның қарапайымдылығы, жылдамдығы және талдау жүргізу үшін аз шығындарымен ерекшеленеді. Процесті бақылау Fe (III) иондарының төмендеуі немесе Fe (II) иондарының өсуі арқылы жүзеге асырылады.

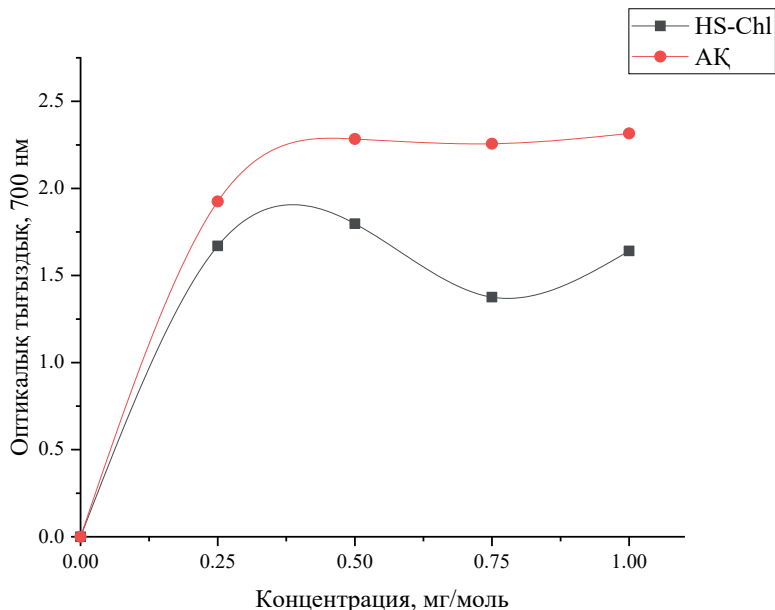
3-кестеде және 3-суретте *Hedysarum songoricum* Bong. өсімдігінің хлороформды сығындысының антиоксиданттық белсенділігін талдау нәтижелері келтірілген.

Кесте 3. *Hedysarum songoricum* Bong. сығындыларына FRAP әдісімен жүргізілген талдама нәтижесі

Сығынды/ стандарт	Сығынды мөлшері, мг/моль			
	0,25	0,5	0,75	1
	Оптикалық тығыздықтары			
Хлороформды сығынды	1,669±0,24	1,797±0,33	1,375±0,26	1,641±0,29
Аскорбин қышқылы	1,925	2,284	2,257	2,316

3-кестеден көрсетілгендей, *Hedysarum songoricum* Bong. өсімдігінің хлороформды сығындысы концентрацияға байланысты әр түрлі сіңіру қабілеттерін

көрсетті. Сығындының қалпына келтіру қабілеті аскорбин қышқылымен салыстырғанда көрсетілген. 0,25 және 0,5 мг/моль концентрацияларындағы сығынды тиісінше 86,73% және 78,72% ең жоғары белсенділікке ие екендігі анықталды.



3-сурет. Зерттелетін ерітінділердің концентрациясына оптикалық тығыздықтың тәуелділік графигі

А және Е дәрумендері де антиоксиданттық қасиеттерге ие және кейбір қатерлі ісіктердің, жүрек ауруларының және басқа созылмалы аурулардың алдын алуда рөл атқаратыны белгілі (Rosado, et al, 2022). Е дәрумені радикалдардың маңызды сіңіргіші болып табылады, липофильді ортадағы гидроксил радикалдарынан бос электрондарды алу арқылы радикалдар келтірген зақымдануды азайтады. Сонымен қатар, липидтердің асқын тотығуына сезімтал мембраналар Е дәруменінің осы қасиеті арқылы қорғалған.

А дәрумені, Е дәрумені секілді, антиоксиданттық қасиеттерге ие, жасушаларды бос радикалдардың әсерінен қорғайды (Ergun, et al, 2024).

Линолен қышқылының тотығуға жоғары сезімталдығы бар және антиоксиданттық белсенділік жағдайында маңызды болуы мүмкін екендігі туралы мәліметтер кездеседі (Ben Salah, et al, 2015).

Қорытынды

ЖҚХ әдісімен басқа липофильді компоненттермен бірге А және Е дәрумендері идентификацияланды, олардың мөлшері сәйкесінше 0,01% және 0,03% құрады.

Hedysarum songoricum Bong. өсімдігінің липофильді компоненттерінің

сапалық және сандық құрамы анықталды. Көмірсутектерге, майлы спирттерге, қышқылдарға және олардың эфирлеріне қатысты 15 зат анықталды. Сандық жағынан тетракозан (27,38%), 11-тетрадекан-1-ол ацетат (16,08%), н-гексадекан қышқылы (9,95%), генайкозан (7,94%) және 9,12,15-октадекатриен қышқылы (7,93%) үлесі жоғары мөлшерді құрады.

Hedysarum songoricum Bong. өсімдігінің хлороформды сығындысы аскорбин қышқылымен салыстырғанда 0,25 мг/моль (86,73%) және 0,5 мг/моль (78,72%) концентрациясында FRAP әдісімен жеткілікті жоғары антиоксиданттық белсенділікті көрсетті.

Әдебиеттер

Altay A., Yeniceri E., Taslimi P., Taskin-Tok T., Yilmaz M.A., Koksal E. (2022). A Biochemical Approach for *Hedysarum candidissimum* from Turkey: Screening Phytochemicals, Evaluation of Biological Activities, and Molecular Docking Study // Chemistry and Biodiversity. — 2022. — Vol. 19. — e202200348. — DOI: 10.1002/cbdv.202200348

Ben Salah, N., Casabianca H., Essaidi I., Chenavas S., Fildier A., Sanglar C., Ben Jannet H., Bouzouita N. (2016). Isolation and structure elucidation of two new antioxidant flavonoid glycosides and fatty acid composition in *Hedysarum carnosum* Desf. // — Industrial Crops and Products. — 2016. — Vol. 81. — Pp. 195-201. — DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.11.057

Benzie I. F.F., Strain J.J. (1996) The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: The FRAP Assay // Analytical Biochemistry. — 1996. — Vol. 239. — № 1. — Pp. 70–76. DOI: 10.1006/abio.1996.0292

Burlando B., Pastorino G., Salis A., Damonte G., Clericuzio M., Cornara L. (2017) The bioactivity of *Hedysarum coronarium* extracts on skin enzymes and cells correlates with phenolic content // Pharmaceutical Biology. — 2017. — Vol. 55. — № 1. — Pp. 1984-1991. — DOI: 10.1080/13880209.2017.1346691

Dong Y., Tang D., Zhang N., Li Y., Zhang C., Li L., Li M. (2013) Phytochemical and biological studies of plants in genus *Hedysarum* // Chemistry Central Journal. — 2013. — Vol. 7. — № 1. — 124. — DOI: 10.1186/1752-153X-7-124

Dyshlyuk L.S., Fotina N.V., Milentyeva I.S., Ivanova S.A., Izgarysheva N.V., Golubtsova Y.V. (2024) Antimicrobial and antioxidant activity of *Panax ginseng* and *Hedysarum neglectum* root crop extracts // Brazilian Journal of Biology. — 2024. — Vol. 84. — e256944. — DOI: 10.1590/1519-6984.256944

Ergun F., Yagci M. (2024) Relationship between vitamin and antioxidant activities of rosehip species grown in the same ecological conditions // Journal of Animal and Plant Science. — 2024. — Vol. 34. — № 2. — DOI: 10.36899/JAPS.2024.2.0722

Eyuboglu O. (2022) GC-MS analysis of the chemical composition and in vitro antioxidant and antimicrobial inhibitory activities of five plant species endemic in Ankara // Oxidation Communications. — 2022. — Vol. 45. — № 3. — Pp. 491–502.

Gambacorta E., Simonetti A., Garrisi N., Intaglietta I., Perna A. (2014) Antioxidant properties and phenolic content of sulla (*Hedysarum* spp.) honeys from Southern Italy // International Journal of Food Science and Technology. — 2014. — Vol. 49. — № 10. — Pp. 2260-2268. — DOI: 10.1111/ijfs.12541

Hailiqian T., Kang J., Sun L. (2007) Effects of aqueous extract of *Hedysarum austrosibiricum* on metabolism of oxygen free radicals in subacute aging mice caused by D-galactose // China Journal of Chinese Materia Medica. — 2007. — Vol. 32. — № 8. — Pp. 729-731.

Jerkovic I., Tuberso C.I.G., Gugic M., Bubalo D. (2010) Composition of Sulla (*Hedysarum coronarium* L.) Honey Solvent Extractives Determined by GC/MS: Norisoprenoids and Other Volatile Organic Compounds // Molecules. — 2010. — Vol. 15 — Pp. 6375-6385. — DOI: 10.3390/molecules15096375

Liu Y., Ma X.X., Chen H.B., Tu G.Z., He J.M., Zhao Y.Y. (2005) Chemical constituents of *Hedysarum melinii* // J Chin Pharm Sci. — 2005. — Vol. 14. — Pp. 75–78.

Nechepurenko I.V., Polovinka N.P., Sal'nikova O.I., Pokrovskii L.M., Komarova N.I., Salakhutdinov N.F., Nechepurenko S.B. (2007) Components of the ethylacetate extract of *Hedysarum theinum* roots // Chem Nat Compd. — 2007. — Vol. 43. — Pp. 5–9.

Rosado M. J., Marques G., Rencoret J., Gutierrez A., Rio J. C. (2022) Chemical composition of lipophilic compounds from rice (*Oryza sativa*) straw - an attractive feedstock for obtaining valuable phytochemicals // *Front. Plant Sci.* — 2022. — Vol. 22. — № 13. — 868319. — DOI: 10.3389/fpls.2022.868319

Абдулина С.А. (1999) Список сосудистых растений Казахстана // Алматы. — 1999. — 97.

Байтенов М.С. (2001) Флора Казахстана в 2-х т. Т.2. Родовой комплекс флоры // Алматы: Гылым. — 2001. — № 2. — Рр. 124.

Государственная Фармакопея Республики Казахстан (2014) Алматы: Издательский дом "Жибек Жолы". — № 3. — Рр. 872.

Грудзинская Л.М., Гемеджиева Н.Г., Нелина Н.В., Каржаубекова Ж.Ж. (2014) Аннотированный список лекарственных растений Казахстана: Справочное издание // Алматы. — 2014. — 94.

Жумадильда Н.Б., Сапиева А.О., Гемеджиева Н.Г., Каржаубекова Ж.Ж., Габбасова А.М., Мадиева Ш.А., Султанова Н.А. (2023) Фенольные соединения надземной массы *Hedysarum songoricum* Bong. и их антиоксидантная активность // *Фармация Казахстана.* — 2023. — Vol. 2 — Рр. 247. — DOI 10.53511/PHARMKAZ.2023.61.40.038

References

Altay A., Yeniceri E., Taslimi P., Taskin-Tok T., Yilmaz M.A., Koksal E. (2022). A Biochemical Approach for *Hedysarum candidissimum* from Turkey: Screening Phytochemicals, Evaluation of Biological Activities, and Molecular Docking Study // *Chemistry and Biodiversity.* — 2022. — Vol. 19. — e202200348. — DOI: 10.1002/cbdv.202200348

Ben Salah, N., Casabianca H., Essaidi I., Chenavas S., Fildier A., Sanglar C., Ben Jannet H., Bouzouita N. (2016). Isolation and structure elucidation of two new antioxidant flavonoid glycosides and fatty acid composition in *Hedysarum carnosum* Desf. // *Industrial Crops and Products.* — 2016. — Vol. 81. — Pp. 195-201. — DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.11.057

Benzie I. F.F., Strain J.J. (1996) The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": The FRAP Assay // *Analytical Biochemistry.* — 1996. — Vol. 239. — № 1. — Pp. 70–76. DOI: 10.1006/abio.1996.0292

Burlando B., Pastorino G., Salis A., Damonte G., Clericuzio M., Cornara L. (2017) The bioactivity of *Hedysarum coronarium* extracts on skin enzymes and cells correlates with phenolic content // *Pharmaceutical Biology.* — 2017. — Vol. 55. — № 1. — Pp. 1984-1991. — DOI: 10.1080/13880209.2017.1346691

Dong Y., Tang D., Zhang N., Li Y., Zhang C., Li L., Li M. (2013) Phytochemical and biological studies of plants in genus *Hedysarum* // *Chemistry Central Journal.* — 2013. — Vol. 7. — № 1. — 124. — DOI: 10.1186/1752-153X-7-124

Dyshlyuk L.S., Fotina N.V., Milentyeva I.S., Ivanova S.A., Izgarysheva N.V., Golubtsova Y.V. (2024) Antimicrobial and antioxidant activity of *Panax ginseng* and *Hedysarum neglectum* root crop extracts // *Brazilian Journal of Biology.* — 2024. — Vol. 84. — e256944. — DOI: 10.1590/1519-6984.256944

Ergun F., Yagci M. (2024) Relationship between vitamin and antioxidant activities of rosehip species grown in the same ecological conditions // *Journal of Animal and Plant Science.* — 2024. — Vol. 34. — № 2. — DOI: 10.36899/JAPS.2024.2.0722

Eyuboglu O. (2022) GC-MS analysis of the chemical composition and in vitro antioxidant and antimicrobial inhibitory activities of five plant species endemic in Ankara // *Oxidation Communications.* — 2022. — Vol. 45. — № 3. — Pp. 491–502.

Gambacorta E., Simonetti A., Garrisi N., Intaglietta I., Perna A. (2014) Antioxidant properties and phenolic content of sulla (*Hedysarum* spp.) honeys from Southern Italy // *International Journal of Food Science and Technology.* — 2014. — Vol. 49. — № 10. — Pp. 2260-2268. — DOI: 10.1111/ijfs.12541

Hailiqian T., Kang J., Sun L. (2007) Effects of aqueous extract of *Hedysarum austrosibiricum* on metabolism of oxygen free radicals in subacute aging mice caused by D-galactose // *China Journal of Chinese Materia Medica.* — 2007. — Vol. 32. — № 8. — Pp. 729-731.

Jerkovic I., Tuberso C.I.G., Gugic M., Bubalo D. (2010) Composition of Sulla (*Hedysarum coronarium* L.) Honey Solvent Extractives Determined by GC/MS: Norisoprenoids and Other Volatile Organic Compounds // *Molecules.* — 2010. — Vol. 15 — Pp. 6375-6385. — DOI: 10.3390/molecules15096375

Liu Y., Ma X.X., Chen H.B., Tu G.Z., He J.M., Zhao Y.Y. (2005) Chemical constituents of *Hedysarum gmelinii* // *J Chin Pharm Sci.* — 2005. — Vol. 14. — Pp. 75–78.

Nechepurenko I.V., Polovinka N.P., Sal'nikova O.I., Pokrovskii L.M., Komarova N.I., Salakhutdinov N.F., Nechepurenko S.B. (2007) Components of the ethylacetate extract of *Hedysarum theinum* roots // Chem Nat Compd. — 2007. — Vol. 43. — Pp. 5–9.

Rosado M. J., Marques G., Rencoret J., Gutierrez A., Rio J. C. (2022) Chemical composition of lipophilic compounds from rice (*Oryza sativa*) straw - an attractive feedstock for obtaining valuable phytochemicals // Front. Plant Sci. — 2022. — Vol. 22. — № 13. — 868319. — DOI: 10.3389/fpls.2022.868319

Abdulina S.A. (1999) List of vascular plants of Kazakhstan // Almaty. — 1999. 97.

Baitenov M.S. (2001) Flora of Kazakhstan in 2 volumes. Vol. 2. Generic complex of flora // Almaty: Gylym. - 2001. — No. 2. — Pp. 124.

State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan (2014) Almaty: Publishing House "Zhibek Zholy". — No. 3. — Pp. 872. Grudzinskaya L.M., Gemedzhieva N.G., Nelina N.V., Karzhaubekova Zh.Zh. (2014) Annotated list of medicinal plants of Kazakhstan: Reference edition // Almaty. — 2014. — 94.

Zhumadilda N.B., Sapieva A.O., Gemedzhieva N.G., Karzhaubekova Zh.Zh., Gabbasova A.M., Madiyeva Sh.A., Sultanova N.A. (2023) Phenolic compounds of the aboveground mass *Hedysarum songoricum* Bong. and their antioxidant activity // Pharmacy of Kazakhstan. — 2023. — Vol. 2 — Pp. 247. — DOI 10.53511/PHARMKAZ.2023.61.40.038

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 3, Number 460 (2024), 83–100

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.238>

UDC 664.143.66

©**B. Imangaliyeva**^{1*}, **B. Dossanova**¹, **B. Torsykbayeva**², **I. Nurlybaev**¹,
N. Sultanov¹, 2024

¹Aktobe Regional University named after K. Zhubanov, Aktobe, Kazakhstan;

²Astana Medical University, RK, Astana, Kazakhstan.

E-mail: nur_b_70@mail.ru

SYNTHESIS OF GLYCYRRHIZIC ACID FROM THE ROOTS OF THE PLANT "RED LICORICE" AND THE STUDY OF CHEMICAL PROPERTIES

Bazarkhan Imangaliyeva – K. Zhubanov Aktobe Regional State University, Candidate of Pedagogical Sciences, Associate Professor, Aktobe, Kazakhstan, E-mail: nur_70_@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3121-3135>;

B. Dossanova - K. Zhubanov Aktobe Regional State University, Candidate of Pedagogical Sciences, Aktobe, Kazakhstan, E-mail: b_dosanova@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-9723-7312>;

Bigamila Torsykbayeva - Astana medicine university, Candidate of Pedagogical Sciences, Associate Professor, Astana, Kazakhstan

E-mail: maha-1505@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0007-6999-3900>;

I. Nurlybaev — K. Zhubanov Aktobe Regional State University, Doctor of Technical Sciences, Professor, Aktobe, Kazakhstan, E-mail: nurl.i.n@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-8587-0954>;

N.Sultanov – K. Zhubanov Aktobe Regional State University, student, Aktobe, Kazakhstan, E-mail: nurtalap273@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4887-241X?lang=ru>.

Abstract. Licorice is one of the main types of medicinal plants growing in Kazakhstan. These are perennial herbaceous plants belonging to the legume family due to the classification of their botanical properties. There are several species that grow in the desert, semi-desert, steppe regions of Kazakhstan. The root of red licorice is used in medicine as an expectorant, effective, slowing respiratory diseases, an antidote to colds. The drug Red licorice is a treatment for colds, inflammation of the respiratory tract, allergic skin diseases. Glycyrrhenate is recommended for the treatment of trichomonas and gynecological diseases, chalcocine, stomach and liver diseases.

The main biological, pharmacological component, the most active and active in licorice roots, is considered to be "glycyrrhizic acid". It is an acid-pentacyclic three-terpenoid saponin, the concentration of which is 25% in the root of the Red licorice plant, and the proportion of polyphenolic compounds in the root is about 3-5%. Glycyrrhizic acid is present in licorice roots in the form of potassium, calcium and magnesium salts. The synthesis of pure glycyrrhizic acid is carried out in the presence of concentrated sulfuric acid. Laboratory work of the experimental part was conducted on him.

A quantitative analysis of the product under study was carried out. During the study, water and ammonia were used as a solvent. The object of the study for the comparative analysis of the licorice plant was the roots of the plant "Red licorice", growing in the foothills of the mountains of the Kyzylorda region and Western Altai in accordance with the geographical location, and the roots of the plant "Ural licorice", growing in the foothills of the Ural Mountains. The mass was determined as an indicator of the analysis. The article describes the determination of the quantitative composition of glycyrrhizic acid and a comparative analysis of the qualitative properties of biologically active substances contained in the extract, conducting research and processing the results.

Keywords: red licorice, medicinal plants, extraction, glycyrrhizin, glycerin, gluconic acid.

©Б. Имангалиева^{1*}, Б. Досанова¹, Б. Торсыкбаева², И. Нурлыбаев¹,
Н. Сұлтанов¹

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

²Астана медицина университеті, ҚР, Астана, Қазақстан.

E-mail: nur_b_70@mail.ru

“ҚЫЗЫЛ МИЯ” ӨСІМДІГІНІҢ ТАМЫРЫНАН ГЛИЦИРРИЗИН ҚЫШҚЫЛЫН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Базархан Имангалиева – Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, педагогика ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, Ақтөбе, Қазақстан, E-mail: nur_70_@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3121-3135>;

Бибигуль Досанова - Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, педагогика ғылымдарының кандидаты, Ақтөбе, Қазақстан, E-mail: b_dosanova@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-9723-7312>;

Бигамила Торсыкбаева - Астана медицина университеті, педпашлика ғылымдарының кандидаты, доцент, Астана, Қазақстан, E-mail: maha-1505@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0007-6999-3900>;

Исагай Нурлыбаев — Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, химия ғылымдарының докторы, профессор, Ақтөбе, Қазақстан, E-mail: nurl.i.n@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-8587-0954>;

Нұрғалап Сұлтанов – Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, студент, Ақтөбе, Қазақстан, E-mail: nurtalap273@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4887-241X?lang=ru>

Аннотация. Мия өсімдігі Қазақстанда өсетін дәрілік өсімдіктердің негізгі түріне жатады. Бұлар-ботаникалық қасиеттерінің жіктелуіне байланысты бұршақ тұқымдасына жататын көпжылдық шөптесін өсімдіктер. Қазақстанның шөл, шөлейтті, далалы аймақтарында өсетін бірнеше түрі бар. Қызыл мия тамыры медицинада қақырық түсіретін, іс жүргізетін, тыныс жолдар ауруын бәсеңдететін, суық тигенге қарсы дәрі ретінде пайдаланылады. Қызыл мия препараты суық тигенде, тыныс жолдарының қабынуына, аллергиялық тері ауруларына ем. Глицирренат препараты трихомонат және гинекологиялық ауруларды, халкорин, асқазан және бауыр ауруларын емдеуге ұсынылған.

Мия өсімдігінің тамырында ең белсенді әрі активті биологиялық, фармакологиялық негізгі компонент «глицирризин қышқылы» болып есептеледі. Бұл қышқыл – пентациклді үштерпеноидты сапонин болып табылады және оның концентрациясы Қызыл мия өсімдігінің тамырымында 25%-ды құрайды, сондай-ақ тамырдың құрамында полифенолды қосылыстардың үлесі 3-5%-ға жуық болып келеді.

Глицирризин қышқылы мия өсімдігінің тамырында калий, кальций және магний тұздары ретінде кездеседі. Таза глицирризин қышқылын синтездеу концентрлі күкірт қышқылы қатысында жүзеге асады. Ол туралы эксперименттік бөлімнің зертханалық жұмыстары жүргізілді. Зерттелетін өнімге сандық талдау жасалды. Зерттеу барысында еріткіш ретінде су, аммиак алынды. Зерттеу нысаны мия өсімдігіне салыстырмалы талдау үшін географиялық орнына сәйкес Қызылорда облысы мен Батыс Алтай тауларының бөктерінде өсетін «Қызыл мия» өсімдігінің тамыры және Орал тауларының бөктерінде өсетін «Орал мия» өсімдігінің тамыры алынды. Талдау көрсеткіші ретінде масса анықталды. Мақалада глицирризин қышқылының сандық құрамын анықтау және экстрактың құрамындағы биологиялық белсенді заттардың сапалық қасиеттері салыстырмалы талданып, зерттеу жүргізу және нәтижелерін өңдеу баяндалған.

Түйін сөздер: қызыл мия, дәрілік өсімдіктер, экстракция, глицирризин, глицеритин, глюкоз қышқылы.

©**Б. Имангалиева**^{1*}, **Б. Досанова**¹, **Б. Торсыкбаева**¹, **И. Нурлыбаев**¹,
Н. Султанов¹

¹Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова,
Актобе, Казахстан;

²Медицинский университет Астана, Астана, Казахстан.
E-mail: nur_b_70@mail.ru

СИНТЕЗ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ КОРНЕЙ РАСТЕНИЯ «КРАСНАЯ СОЛОДКА» И ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Базархан Имангалиева – Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, кандидат педагогических наук, ассоциированный профессор, Актобе, Казахстан, E-mail: nur_70@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3121-3135>;

Бибигуль Досанова - Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, кандидат педагогических наук, Актобе, Казахстан, E-mail: b_dosanova@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-9723-7312>;

Бигамила Торсыкбаева - Медицинский университет Астана, кандидат педагогических наук, доцент, Астана, Казахстан, E-mail:maha-1505@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0007-6999-3900>;

Исатай Нурлыбаев – Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, доктор, технических наук, профессор, Актобе, Казахстан, E-mail: nurl.i.n@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-8587-0954>;

Нурталап Султанов - Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, студент, Актобе, Казахстан, E-mail: nurtalap273@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4887-241X?lang=ru>.

Аннотация. Солодка относится к основным видам лекарственных растений, произрастающих в Казахстане. Это многолетние травянистые растения, принадлежащие к семейству бобовых из-за классификации их ботанических свойств. Есть несколько видов, произрастающих в пустынных, полупустынных, степных регионах Казахстана. Корень красной солодки используется в медицине как отхаркивающее средство, эффективное при респираторных заболеваниях, а также как противоядие от простуды. Препарат Красная солодка используется для лечения простуды, воспалений дыхательных путей и аллергических кожных заболеваний. Препарат глициррилат рекомендован для лечения трихомонадных и гинекологических заболеваний, халкорина, болезней желудка и печени.

Основным биологическим, фармакологическим компонентом, наиболее активным и активным в корнях солодки, считается «глицирризиновая кислота». Это кислотно-пентациклический трехтерпеноидный сапонин, концентрация которого составляет 25% в корне растения Красной солодки, а также доля полифенольных соединений в корне составляет около 3-5%.

Глицирризиновая кислота присутствует в корнях солодки в виде солей калия, кальция и магния. Синтез чистой глицирризиновой кислоты осуществляется в присутствии концентрированной серной кислоты. О нем велись лабораторные работы экспериментальной части.

Проведен количественный анализ исследуемого продукта. В ходе исследования в качестве растворителя брали воду, аммиак. Объектом исследования для сравнительного анализа растения солодки были взяты корни растения «Красная солодка», произрастающего в предгорьях гор Кызылординской области и Западного Алтая в соответствии с географическим положением, и корни растения «Уральская солодка», произрастающего в предгорьях Уральских гор. Масса определялась как показатель анализа. В статье изложено определение количественного состава глицирризиновой кислоты и сравнительный анализ качественных свойств биологически активных веществ, содержащихся в экстракте, проведение исследований и обработка результатов.

Ключевые слова: красная солодка, лекарственные растения, экстракция, глицирризин, глицеритин, глюконовая кислота

Кіріспе

Жер бетінде шипалық қасиетке ие көптеген дәрілік өсімдіктер өседі. Біршама емдік қасиетке ие өсімдіктер ерте заманнан-ақ адамзат көңілін аударып келді. Өсімдіктердің құрамындағы көптеген биологиялық қоспалардың адам ағзасына тигізер пайдасы орасан зор. Осы себепті де қазіргі кезге дейін аталмыш өсімдіктердің биологиялық, фитохимиялық, химиялық, фармакологиялық құрамы мен қасиетін зерттеу ғылым салаларының басты назарында.

Мия өсімдігінің және тамырының құрамында кездесетін биологиялық белсенді қосылыстар қабынуға қарсы, жоғары тыныс жолдарының, сондай-ақ тері, асқазан-ішек жолдарының, бүйрек, бауыр және т.б. аурулардың алдын алуға әсерін тигізеді, соның ішінде сапонин Бүкіл әлемдік, ресми және этномедицинада қолданылатын

дәрілік өсімдіктердің ішінде мия (бұршақтар тұқымдасы) өсімдіктері маңызды орын алады (Amitava, et al, 2010).

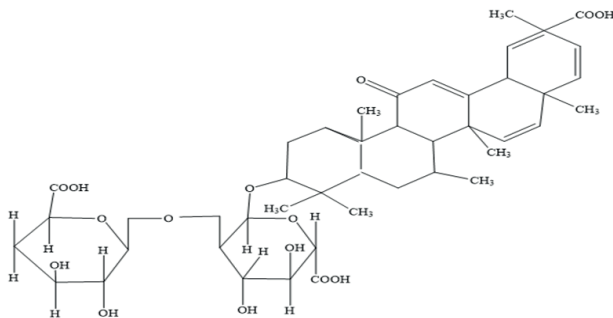
Әдебиеттік шолу негізінде аналитикалық зерттелу Қазақстан Республикасының ғылыми медицинасында мия өсімдігінен және тамырынан жасалған препараттар фармакопегяға енгізілген. Олар жоғары тыныс жолдарының ауруларын емдеуде, сондай-ақ тамақ өнеркәсібінде кездесетін шикізат өнімдері әртүрлі ауруларды емдеу кезінде қолданылатын экстракттілерді, негізгі биологиялық компонент-глицирризин қышқылын пайдалануға болатынын көрсетті. Сондықтан экстракты, глицирризин қышқылын синтездеп алғаннан кейін, мия өсімдіктерінің (қызыл мия, орал мия) химиялық құрамы мен фармакологиялық белсенділігін салыстырмалы түрде зерттеу негізгі мәселе болып табылады. ді және флаванонидты қосылыстардың алар орны ерекше (Marat Iztleuov,2021).

Зерттеудің мақсаты: Фармацевтика, косметология және басқа өндіріс салаларында практикалық құнды материал болып табылатын мия өсімдігінен синтезделген глицирризин қышқылын ұтымды пайдалану, оның толық физика-химиялық қасиеттерін зерделеу арқылы отандық фармакологияның дамуына зор ықпалын анықтау.

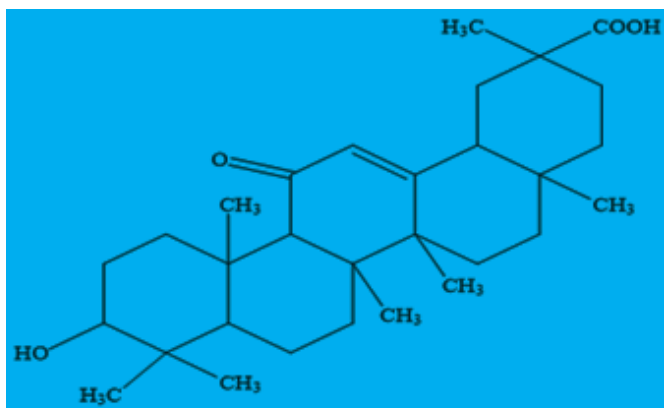
Зерттеу нысаны мен әдістері

Мия өсімдігінің тамырында ең белсенді әрі активті биологиялық, фармакологиялық негізгі компонент «глицирризин қышқылы» болып есептеледі. Бұл қышқыл – пентациклді үштерпеноидты сапонин болып табылады және оның концентрациясы Қызыл мия өсімдігінің тамырымында 25%-ды құрайды, сондай-ақ тамырдың құрамында полифенолды қосылыстардың үлесі 3-5%-ға жуық болып келеді. Қышқылдың химиялық құрамы екі бөліктен құралады. Ол 18-β-глицирретин қышқылының бір молекулалық бөлігі мен глюкурон қышқылының екі молекуласынан тұрады. Глицирризин қышқылының химиялық құрам бөлігінің жинақталған формуласы (а) мен 18-β-глицирретин қышқылын (б) төмендегі 1-суретте көрсетілген.

Негізінен глицирризин қышқылы мия өсімдігінің тамырында калий, кальций және магний тұздары ретінде кездеседі. Таза глицирризин қышқылын синтездеу концентрлі күкірт қышқылы қатысында жүзеге асады. Ол туралы практикалық бөлімнің зертханалық жұмыстарынан аңғарып қарауға болады.



(a) - глицирризин қышқылы



(б) - 18-β-глицирретин қышқылы

1-сурет. Глицирризин қышқылының химиялық құрамы: (а) - глицирризин қышқылы; (б) - 18-β-глицирретин қышқылы

Мияның химиялық құрамына сәйкес, мия тамырынан медицина мен фармакологиялық өнеркәсіпте қолданылатын биологиялық белсенді заттар, яғни сапониндер (3-20%) және флавоноидтар (3-4%) бөлініп алынады және бұларды арнайы қайнатпалар арқылы алады. Көпжылдық өсімдіктен жасалған жөтелге қарсы препараттар жүрек айнуы және құсу сияқты жанама әсерлеркөрсетпейді. Әр ұсынған дәрілер құрамында глицирризин қышқылы, сапониндер және флавоноидтар бар. Осылардың ішінде өсімдік склеротикалық әсеріне ие-глицирризин қышқылы. Қышқыл жаман холестерин синтезін тежеп, қабынуға қарсы және аллергияға қарсы қасиеттерге негіз болып табылады, сонымен қатар бүйрек үсті бездерінің жұмысын жақсартуға көмектеседі. Ал вирустардан және микроорганизмдерден қорғайтын, тітіркенуден, агрессивті препараттардан қорғайтын, ас қорыту және тыныс алу жүйелеріндегі шырышты өндіруді арттыруға пайдасын тигізетін белсенді заттар-сапониндер болып табылады. Сапониндер-бронхта жиналған шырыштарды сұйылтады. Флавоноидтар - спазмды және қабынуды азайтатын, қанның сұйық бөлігінде орналасқан капиллярды қалыпқа келтіретін негізгі дәрілік құрам бөлігі (Alex Kong, 2014).

Мияның химиялық құрамына сәйкес, мия тамырынан медицина мен фармакологиялық өнеркәсіпте қолданылатын биологиялық белсенді заттар, яғни сапониндер (3-20%) және флавоноидтар (3-4%) бөлініп алынады және бұларды арнайы қайнатпалар арқылы алады. Көпжылдық өсімдіктен жасалған жөтелге қарсы препараттар жүрек айнуы және құсу сияқты жанама әсерлеркөрсетпейді. Әр ұсынған дәрілер құрамында глицирризин қышқылы, сапониндер және флавоноидтар бар. Осылардың ішінде өсімдік склеротикалық әсеріне ие-глицирризин қышқылы (Srinivas, et al, 020).

Қышқыл жаман холестерин синтезін тежеп, қабынуға қарсы және аллергияға қарсы қасиеттерге негіз болып табылады, сонымен қатар бүйрек үсті бездерінің жұмысын жақсартуға көмектеседі. Ал вирустардан және микроорганизмдерден қорғайтын, тітіркенуден, агрессивті препараттардан қорғайтын, ас қорыту және

тыныс алу жүйелеріндегі шырышты өндіруді арттыруға пайдасын тигізетін белсенді заттар-сапониндер болып табылады. Сапониндер-бронхта жиналған шырыштарды сұйылтады. Флавоноидтар - спазмды және қабынуды азайтатын, қанның сұйық бөлігінде орналасқан капиллярды қалыпқа келтіретін негізгі дәрілік құрам бөлігі (Jianshe Yang, et al, 2023).

Глицирризин қышқылының сандық құрамын анықтау және экстракттың құрамындағы биологиялық белсенді заттардың сапалық қасиеттерін салыстырамалы талдау

Мия тамырының қою сығындысынан глицирризин қышқылын синтездеу Қазақстан Республикасының Фармакопеясының аналитикалық нормативті документінің 42-10154-18 тіркеу нөмеріне сәйкес жүргізіледі. Аналитикалық нормативті документке сәйкес шикізаттың құрамынан 1 г мөлшердегі талданатын өнімдегі глицирризин қышқылының сандық құрамын ультракүлгін аймақтарда абсорбциялық спектрофотометриялық әдіспен анықтайды. Зерттелетін өнімнің сандық құрамын анықтау үшін мынадай келесі зертханалық қадамдар жүзеге асады.

Зерттеу барысы: Ең алдымен 20 мл 3% азот қышқылының ацетондағы ерітіндісі дайындалады, кейін 150 мл-лік конустық колбаға шикізаттың 1 г мөлшері салынады, оның үстіне дайындап алған 20 мл ерітінді құйылады да, 1 сағат бойы араластырылады. Толық араластырылғаннан кейін, басқа 100 мл-лік өлшеуіш колбаға сүзгінің қатысында фильтр қағазымен сүзіп алынады. Босаған конустық колбаның үстіне 10 мл ацетон құйылады және араластырылады, содан соң фильтрат бар колбаның үстіне 10 мл араластырылған ацетон құйылады. Кейін фильтр қағазы бос қалған конустық колбаның ішіне салынады, оның үстіне 20 мл ацетон құйылып, кері тоңазытқышта 5 мин қайнатылады да, фильтраттың үстіне құйылады. Осы процесс тағы да 2 рет қайталанады. 100 мл-лік өлшеуіш колбаны толтыру үшін фильтраттың үстіне сызыққа дейін ацетон ерітіндісі құйылады. 100 мл шикізаттың экстракты 250 мл-лік колбаға құйылады. Содан соң, босап қалған өлшеуіш колбаның үстіне 40 мл 96%-дық этанол құйып, араластырылады және экстрактының үстіне құйылып, тағы да араластырылады. Осы шикізат ерітіндісінің үстіне рН 8.2-8.6 аралығында болатын ашық-сары түске енгенше концентрлі аммиак ерітіндісінің 2-3 тамшысы қосылады. Оның сутектік көрсеткішінің мәнін «ионометр» немесе «рН-метр» құралы арқылы анықтайды. Содан соң, ашық-сары түсті ерітіндіні Бюхнер сүзгіші арқылы сүзеді және үстіне 50 мл ацетон құйылып, тағы сүзу процесі жалғасады. Фильтр қағазына жинақталған глицирризин қышқылының кристаллдары оралып, конустық колбаға салынады, кейін үстіне 50 мл тазартылған су құйылып, араластырылады (процесс тағы да 1-2 рет жүргізіледі). Толық араластырылғаннан кейін, 250 мл-лік конустық колбаға кристалл ерітінділері құйылады және сызыққа дейін тазартылған сумен толтырылады. Кейін осы дайындалған ерітіндіден 30 мл ерітінді 500 мл-лік конустық колбаға құйылады және жоғарыдағыдай химиялық ыдыстың сызығына дейін сумен толықтырылады. Келесі процесс абсорбциялық спектрофотометрия құралында жүргізіледі. Ол үшін аспаптың кювета (екеу) ыдысы керек болады. Біріншісіне су, ал екіншісіне

соңғы ерітілген шикізат тың зерттелетін ерітіндісі құйылады. Ерітінділермен толықтырылған екі кювета ыдысы аспапқа орнықтырылады. Орнықтырмастан бұрын, абсорциялық спектрофотометрия аспабының толқын ұзындығы 258 нм-ге келтіріледі. Ең алдымен аспапқа су құйылған кювета салынады, содан кейін барып, зерттелетін ерітінді құйылған кювета салынып, оптикалық тығыздық мәні есептелінеді. Оптикалық тығыздың мәні есептеуге керек болады. Тығыздық мәнін қолдана отырып, келесі есептеуді жүргізеді.

1 г шикізаттың құрамынан глицирризин қышқылының пайыздық мөлшері мына формуламен есептелінеді:

$$X = \frac{D * 822 * 250 * 500 * 100}{m * 30 * 11000 * 1000} = \frac{D * 822 * 250}{m * 22 * 10 * 30}$$

Мұндағы: D – зерттелетін ерітіндінің оптикалық тығыздық мәні;

m – шикізат массасы, г;

30–500мл ерітінді дайындау үшін қолданылатын 250 мл-лік колбадағы ерітінді мөлшері;

822 – глицирризин қышқылының молекулалық салмағы;

11000 - глицирризин қышқылының меншікті сіңіру көрсеткіші.

Глицирризин қышқылының пайыздық мөлшері 14% кем болмауы керек. Қызыл мия тамырының құрамынан глицирризин қышқылының мөлшерін гравиметриялық әдісті қолдана отырып табуға болады. Сынақ келесідей жүргізіледі: 1г экстрактты стаканға салып, 50мл қайнаған суда ерітеді. Ерітіндіні 100 мл өлшеуіш колбаға ауыстырып, сумен белгігіе дейін жеткізіп, ертіндіні 20°C-ге дейін суытады. Колбаның ішіндегі ертіндіні жақсылап араластырып, фильтр қағазы арқылы сүзеді. Көлемі 100 мл конустық колбаға пипеткамен 50 мл фильтрат алынады. Колбаның ішіндегі фильтратты қайнатып, үстіне 5 мл 20% күкірт қышқылын қосады және глицирризин қышқылының толық тұнбаға түсуі үшін салқын жерде 16-24 сағатқа қалдырылады. Тұнбаны фильтр қағазын қолдана отырып сүзеді және алдымен күкірт қышқылы қосылған суық сумен, содан кейін тек суық сумен шайады. Шаюға қолданған сулар мен ертінді көлемі 50 мл-ден аспауы тиіс. Шайылған тұнба сүзгімен бірге конусты колбаға салынып, 5-10 мл 25% аммиак ерітіндісімен ерітіледі. Алынған ерітіндіні бірнеше рет ыстық сумен шайып, алдын ала кептірілген және өлшенген фарфор ыдысына ауыстырылады. Фарфор ыдысындағы ертіндіні су ваннасында құрғағанша қыздырып, кептіргіш шкафта 100-102°C температурада тұрақты массаға дейін кептіріледі. Экстрактың әр партиясы үшін екі параллель анықтама жасалады. Аналитикалық таразыда алынған зат өлшенеді. Нәтижелер алынғаннан кейін глицирризин қышқылының (X) массалық үлесі пайызбен формула бойынша есептеледі:

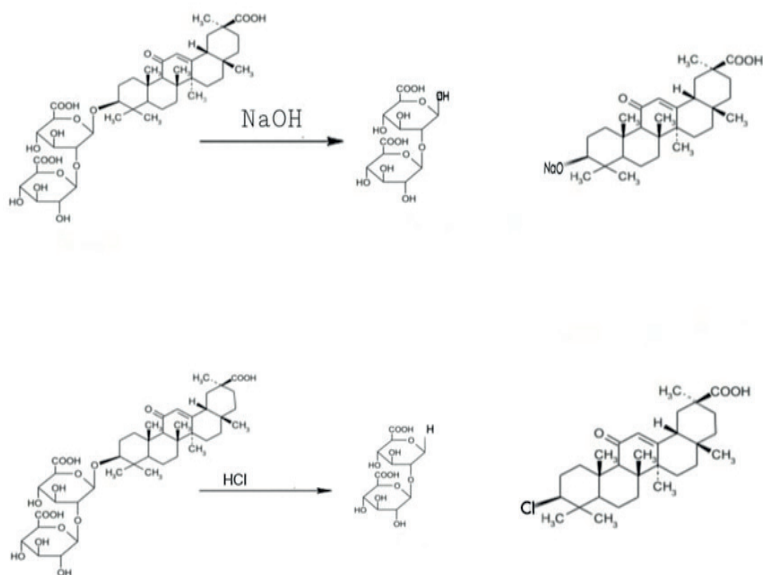
$$X = \frac{(m - m_1) \times 100}{m_2}$$

Мұндағы: m – тұнбасы бар ыдыстың массасы, г; m₁ – ыдыстың массасы, г; m₂ – экстрактың массасы, г.

Сынақтың соңғы нәтижесі үшін пайыздың оннан бір бөлігіне дейін есептелген екі параллель анықтаманың нәтижелерінің арифметикалық орташа мәні алынады. Екі параллель анықтаманың нәтижелері арасындағы айырмашылықтар 1% - дан аспауы керек. Бұл мәннен асып кеткен жағдайда талдау қайталанады [Saginayev, et al, 2023].

Глицирризин қышқылы үштерпенді сапонин болғандықтан, оның химиялық қасиеттеріне сүйене отырып, бірнеше сапалық реакциялар жүргізуге болады. Үштерпенді гликозидтер петролейн қышқылында, хлороформда және ацетонда ерімейді. Ал су, метил және этил спирттерінде жақсы ерігіштік қасиет көрсетеді. Үштерпенді сапониндер фенол, жоғарғы спирттермен және стериндермен комплекс түзуге қабілетті. Сапониндер эритроцит мембранасындағы холестеролмен комплекс түзіп, оны ерітеді және эритроцит құрамындағы гемоглобинді қан плазмасына өткізіп жібереді. Сол кезде қан плазмасының түсі ашық-қызыл түске еніп, мөлдірлене бастайды.

Көбіктендіру реакциясы. 2 пробирка алып, бірінші пробиркаға 5 мл 0,1 н HCl ертіндісін, ал екіншісіне 5 мл 0,1н NaOH ертіндісін құяды да, әрқайсысына 2-3 тамшы зерттелетін ертіндіні тамызады. Пробиркалардың аузын тығынмен жауып, қатты шайқайды. Зерттелетін ертіндіде үштерпенді сапониндер болса тұрақты көбік пайда болады (2-сурет).



2-сурет. Глицирризин қышқылының көбіктену реакциясының құрылымдық формуласы

Тұнба түсіру реакциялары:

1. 1 мл зерттелетін ертіндіге 3-4 тамшы бром суын қосқан кезде, тұнба түзіледі.
2. 1 мл зерттелетін ертіндіге 3-4 тамшы 10% қорғасын ацетатын қосқан кезде тұнба түзіледі.

3. 1 мл зерттелетін ерітіндіге 1 мл 1% холестеролдың спирттегі ерітіндісін қосқан уақытта тұнба түзіледі.

4. Формалин қатысындағы реакция. Зерттелетін ерітіндіге формалин және концентрлі күкірт қышқылын қосқан кезде қызыл тұнба түзіледі (Glinka, 2018).

Зертеу жүргізу және нәтижелерін өңдеу

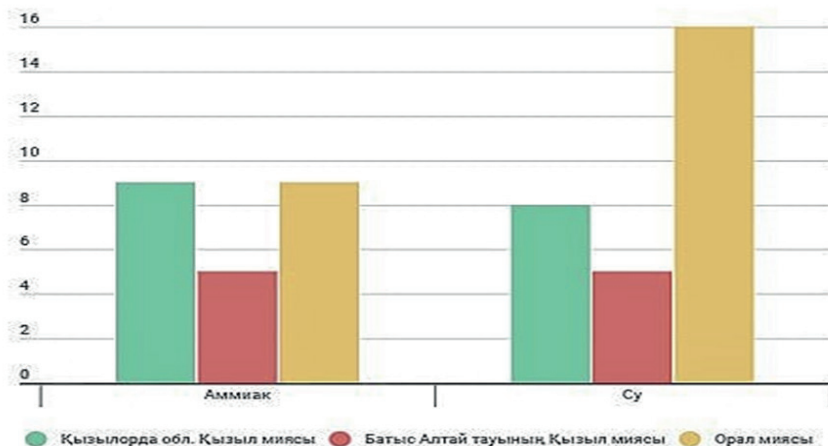
Бұл бөлімде мия өсімдігінің тамырынан бөлінетін глицирризин қышқылына және фитохимиялық құрамына талдау жүргізу барысы мен нәтижелері баяндалады. Салыстырмалы талдау жүргізу үшін зерттеу нысанының екі түрі басты шикізат түрінде қолданылды: Қызыл мия және Орал мия.

Қызыл мия өсімдігінің тамырынан экстрактты бөліп алу

Қызыл мия өсімдігінің тамырынан синтезделетін глицирризин қышқылының құрамы организмге пайдасы зор екенін жоғары да айтылған тақырыптардан байқауға болады. Бірақ, көп жағдайда ол мия тамырының шәрбаты немесе экстрактысы арқылы организмге түседі. Сондықтан біз ең алдымен Қызыл мия өсімдігінің тамырынаң экстракт синтездеп, сол заттан глицирризин қышқылын бөліп алып, зерттеуді жөн көрдік.

Экстракт алу үшін, бастапқы шикізаттан 100 г өлшеп алынып, 300 мл 3% аммиак ерітіндісіне салынды. Кейін осы қоспа кері тоңазытқышқа жалғанып, су моншасына орнатылды. Қоспаны араластыра отырып, орташа 60-70°C температурасында 4 сағат бойы экстракция процесі жүргізілді. Бұл процесс аяқталғаннан кейін, тамырдан және бөгде механикалық заттардан тазарту үшін қоспа алдымен дәке арқылы, кейін фильтр қағаз арқылы сүзіп алынды. Алынған экстрактіні өңдеу және ерігіштігін арттыру үшін аз мөлшерде этил спирті қосылды. Кейін экстрактты қыздыруға қолайлы ыдысқа көшіріп, қайнату процесі жүргізілді. Осы процесс барысында экстракт көлемі азайып, ол қою сығындысына айналады. Нәтижесінде ары қарай зерттеу жұмыстарын жүргізу мақсатында алынған мия тамырының қою экстрактісі алынды. Бұл әдіс ҚР АНД 42-10154-18 стандартына сәйкес, мия тамырының қою экстрактісін және экстракттан глицирризин қышқылын синтездеп алу үшін қойылған талаптарға негізделе отырып, жасалынды. Мия тамырынан экстракт алу үшін қолданылатын дәстүрлі әдіс су экстрагенті пайдаланылды. Аммиак және су экстрагенттерін пайдаланудың артықшылығы мен кемшілігін айқындау үшін жұмыс барысы мен талаптары бірдей етіп алынды.

Жоғары да баяндалған зерттеу барысына сәйкес көрсетілген зертханалық жұмыстардың нәтижесін төмендегі 5-кестеден көруге болады.



3-сурет. Қызыл мия мен Орал мия өсімдігінің тамырынан су мен аммиак қатысында алынған экстрактының массалары бейнеленген диаграммалық кескіндеме

1-кесте

Экстракттардың массалары

Қосылыс атауы	Қызылорда обл. Қызыл миясы	Батыс Алтай тауының Қызыл миясы	Орал миясы
Аммиак	9,2191 г	5,3274 г	9,0592 г
Су	8,2027 г	5,1823 г	16, 1313 г

Нәтижесінде экстракт, өткір айқын тәтті дәмі мен иісі бар, түсі кара-қоңырқай, қоймалжын зат болып шықты. Кестеде көрсетілгендей Алтай тауының Қызыл миясының экстрактісі ең аз мөлшерде шықты. Ал салыстырмалы түрде зертеуге алынған Орал миясы ең қызық нәтижеге ие болды. Бұл тамырдың экстрактісі де, Қызыл мияның экстрактілерімен салыстырғанда өзгешелеу болып табылды. Ең алдымен Орал миясының қою экстрактісі желе сияқты және ашық-қоңырқай түске ие болды.

Мия тамырының экстрактілерінен глицирризин қышқылын бөліп алып, сандық талдау жүргізу

Біз әдеби шолу жүргізу барысында глицирризин қышқылын бөліп алумен қатар, оған сандық талдау жүргізу үшін қолданылатын әдістер ұқсас екенін байқадық. Сондықтан, біз қышқылды бөліп алу үшін, Қазақстан Республикасының Фармакологиясы мен «ТК Фарм» зауытында, мия тамырының экстрактісін шығару және сапасын тексеру мақсатында қолданатын ҚР АНД 42-10154-18 стандартына сүйенуді жөн көрдік.

Ең алдымен 20 мл 3% азот қышқылының ацетондағы ерітіндісі дайындалды, кейін 150 мл-лік конустық колбаға шикізаттың 1 г мөлшері салынды, оның үстіне дайындап алған 20 мл ерітінді құйылып, 1 сағат бойы шыны таяқшаны қолдана отырып, араластырылды. Толық араластырылғаннан кейін, басқа 100 мл-лік өлшеуіш колбаға сүзгінің қатысында фильтр қағазымен сүзіп алынды. Босаған

конустық колбаның үстіне 10 мл ацетон құйылды және араластырылды, содан соң фильтрат бар колбаның үстіне 10 мл араластырылған ацетон құйылды. Кейін фильтр қағазы бос қалған конустық колбаның ішіне салынып, оның үстіне 20 мл ацетон құйылып, кері тоңазытқышта 5 мин қайнатылып, фильтраттың үстіне құйылды. Осы процесс тағы да 2 рет қайталанды. 100 мл-лік өлшеуіш колбаны толтыру үшін фильтраттың үстіне сызыққа дейін ацетон ерітіндісі құйды. 100 мл шикізаттың экстракты 250 мл-лік колбағы құйылды. Содан соң, босап қалған өлшеуіш колбаның үстіне 40 мл 96%-дық этанол құйып, араластырылады және экстрактының үстіне құйылып, тағы да араластырылды. Осы шикізат ерітіндісінің үстіне рН 8.2-8.6 аралығында болатын ашық-сары түске енгенше концентрлі аммиак ерітіндісінің 2-3 тамшысы қосылды. Оның сутектік көрсеткішінің мәнін «ионметр» немесе «рН-метр» құралы арқылы анықтадық. Содан соң, ашық-сары түсті ерітіндіні Бюхнер сүзгіші арқылы сүзіп, тұнбаны және колбаны 50 мл ацетон ерітіндісімен шайып, тағы сүзу процесі жалғастырдық. Осылайша, фильтр қағазында сары түсті глицирризин қышқылын көруге болады.

Әрі қарай сандық талдауды жүргізу үшін фильтр қағазына жинақталған глицирризин қышқылының кристаллдарын орап, конустық колбаға салдық, кейін үстіне 50 мл тазартылған су құйып, араластырдық (процесс тағы да 1-2 рет жүргізілді). Толық араластырылғаннан кейін, 250 мл-лік конустық колбаға кристалл ерітінділерін құйдық және сызыққа дейін тазартылған сумен толтырдық. Кейін осы дайындалған ерітіндіден 30 мл ерітінді алып 500 мл-лік конустық колбаға құйдық және жоғарыдағыдай химиялық ыдыстың сызығына дейін сумен толықтырдық. Келесі процесс абсорбциялық спектрофотометрия құралында жүргізілді. Ол үшін аспаптың кювета (екеу) ыдысын қолдандық. Біріншісіне су, ал екіншісіне соңғы ерітілген шикізаттың зерттелетін ерітіндісін құйып алдық. Ерітінділермен толықтырылған екі кювета ыдысты аспапқа орнықтырдық. Орнықтырмастан бұрын, абсорбциялық спектрофотометрия аспабының толқын ұзындығын 258 нм-ге келтіріп алдық. Ең алдымен аспапқа су құйылған кювета салынып, содан кейін барып, зерттелетін ерітінді құйылған кювета салынды да, оптикалық тығыздық мәні есептелінді. Оптикалық тығыздық мәні есептеуге қажет болады. Тығыздық мәнін қолдана отырып, келесі есептеуді жүргіздік.

Әр алынған шикізаттың 1 г грамындағы глицирризин қышқылының пайыздық мөлшерлері есептелінеді:

Қызылорда Қызыл миясы аммиак экстрагентімен

$$X = \frac{0,6006 * 822 * 250 * 500 * 100}{1,0286 * 30 * 11000 * 1000} = 18,18\%$$

Қызылорда Қызыл миясы су экстрагентімен

$$X = \frac{0,5568 * 822 * 250 * 500 * 100}{1,0322 * 30 * 11000 * 1000} = 16,8\%$$

Алтай Қызыл миясы аммиак экстрагентімен

$$X = \frac{0,6003 * 822 * 250 * 500 * 100}{1,0326 * 30 * 11000 * 1000} = 18,15\%$$

Алтай Қызыл миясы су экстрагентімен

$$X = \frac{0,5375 * 822 * 250 * 500 * 100}{1,0201 * 30 * 11000 * 1000} = 16,44\%$$

Орал миясы аммиак экстрагентімен

$$X = \frac{0,6009 * 822 * 250 * 500 * 100}{1,0286 * 30 * 11000 * 1000} = 17,8\%$$

Орал миясы су экстрагентімен

$$X = \frac{0,5274 * 822 * 250 * 500 * 100}{1,0247 * 30 * 11000 * 1000} = 16,03\%$$

Оптикалық тығыздық мәні мен басқа сандық мәліметтерді қолдана отырып, глицирризин қышқылының пайыздың көрсеткішін 2-ші және 3-ші кестеден көруге болады.

2-кесте

Оптикалық тығыздықтың мәні мен глицирризин қышқылының пайыздық көрсеткіші (аммиак экстрагентінің қатысында)

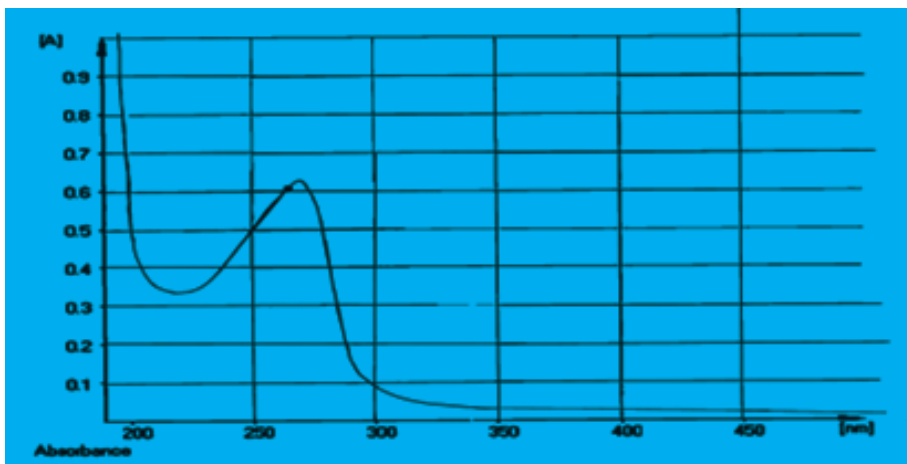
Аммиак экстрагенті	D	x
Қызыл орда обл. Қызыл мия	0,6006	18,18%
Батыс Алтай тауының Қызыл миясы	0,6003	18,15%
Орал миясы	0,6009	17,8%

Аммиак экстрагентінің оптикалық тығыздық мәндеріне сәйкес спектр сызығы келесідей етіп тұрғызылды.

3-кесте

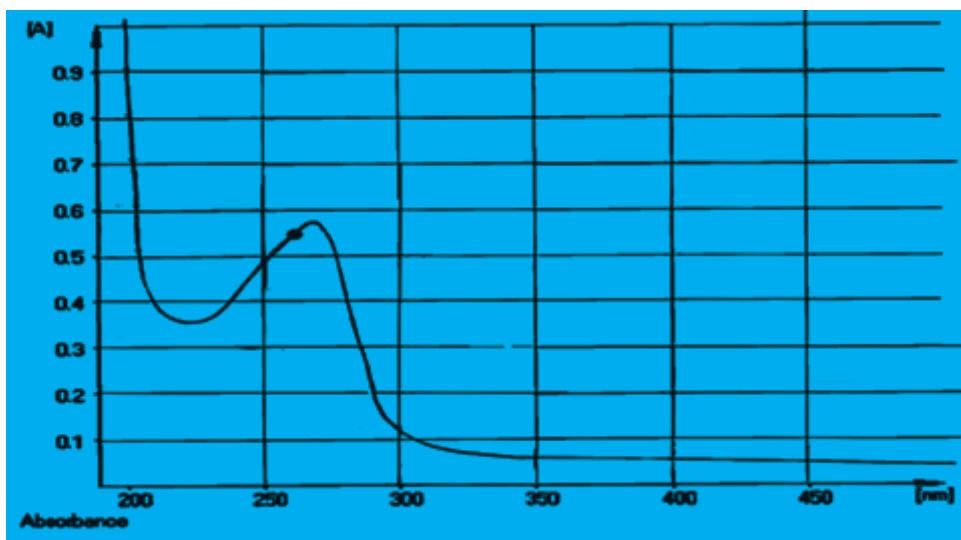
Оптикалық тығыздықтың мәні мен глицирризин қышқылының пайыздық көрсеткіші (су экстрагентінің қатысында)

Су экстрагенті	D	x
Қызылорда обл. Қызыл мия	0,5568	16,8%
Батыс Алтай тауының Қызыл миясы	0,5375	16,44%
Орал миясы	0,5274	16,03%



4-сурет. Өсімдік экстрактысынан алынған глицирризин қышқылының спектрофотометр мәліметтерінен тұрғызылған спектр сызығы

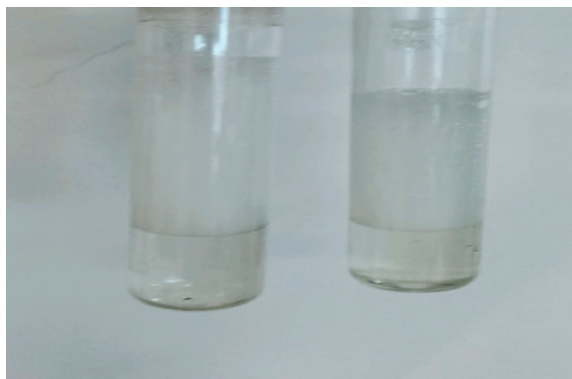
Су экстрагентінің оптикалық тығыздық мәндеріне сәйкес спектр сызығы келесідей етіп тұрғызылды (5-сурет).



5-сурет. Өсімдік экстрактысынан алынған глицирризин қышқылының спектрофотометр мәліметтерінен тұрғызылған спектр сызығы

Сапалық реакциялар

А) Көбіктендіру реакциясы. 2 пробирка алып, бірінші сынауыққа 5 мл 0,1н HCl ерітіндісі, ал екіншісіне 5 мл 0,1н NaOH ерітіндісі құйылады, әрқайсысына 2-3 тамшы зерттелетін ерітінді құйылады. Пробиркалардың аузы тығынмен тығындалып, қатты шайқалады. Зерттелетін ерітіндіде тұрақты көбік пайда болды.



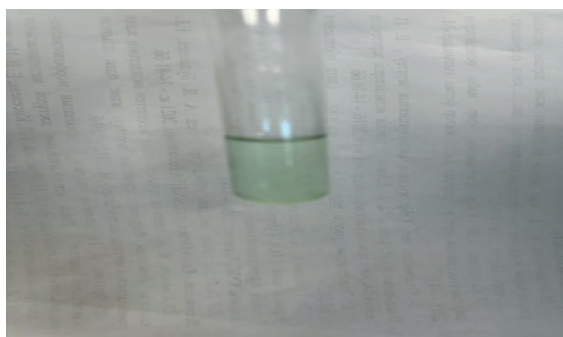
6-сурет. Глицирризин қышқылының көбіктену реакциясы

Б) 1 мл зерттелетін ерітіндіге 3-4 тамшы 10% қорғасын ацетатын қосқан кезде тұнба түзілді (7-сурет).



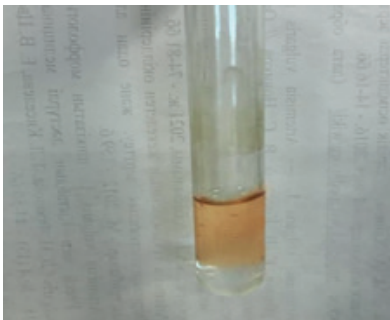
7-сурет. Глицирризин қышқылының қорғасын ацетатымен реакциясы

В) Лафон реакциясы. 2 мл зерттелетін ерітіндіге 1 тамшы 10% мыс сульфаты мен концентрлі күкірт қышқылын қосып, қыздыра бастайды. Осы кезде қоспаның түсі өзгеріп, ашық көкшіл-жасыл түс пайда болды.



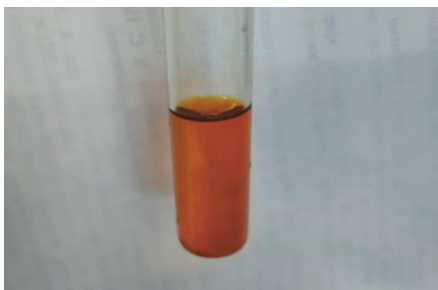
8-сурет. Шикізаттың лафон реакциясы кезінде өзгеруі

Г) Сальковский реакциясы. 2 мл зерттелетін ерітіндіге 1 мл хлороформ және концентрлі күкірт қышқылын қосқан уақытта, органикалық қабаты қызғылт сары түске ауысты (28-сурет).



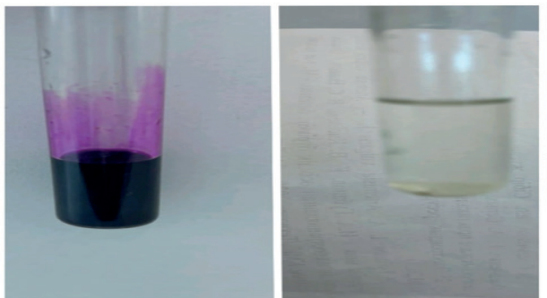
9-сурет. Шикізаттың сальковский реакциясы кезінде өзгеруі

Д) Сурьма (III) хлориді қатысындағы реакция. 1 мл зерттелетін ерітіндіге 0,5 мл хлороформда ерітілген сурьма хлоридін қосады. Ерітінді қызыл түске боялды.



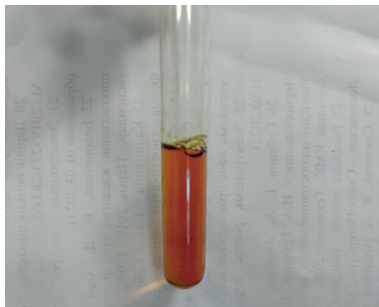
10-сурет. Сурьма (III) хлоридінің шикізатпен реакциясы

Е) Калий перманганаты қатысындағы реакция. Зерттелетін ерітіндіге калий перманганаты мен қышқыл (H_2SO_4 , HCl) қосады. Осы қоспаны қыздырған уақытта, калий перманганатының күлгін түсі жоғалып, ерітінді түссізденді (11-сурет).



11-сурет. Калий перманганаты қатысындағы реакциясы

Ж) Зерттелетін ерітіндіге 0,3-0,5 г магний немесе мырыш ұнтағын қосып, үстіне концентрлі тұз қышқылын қосамыз. Ерітінді ашық қызыл түске боялды.



12-сурет.Шикізаттың сапалық реакциясы

Қорытынды

Зерттеуге сәйкес жүргізілген теориялық ізденістер мен зертханалық тәжірибелер нәтижесі келесідей қорытынды жасауға мүмкіндік береді:

-әдебиеттерді зерттеу және мия өсімдігінің түрлеріне ботаникалық, химиялық, фитохимиялық қосылыстары толық зерттелді;

-өсімдік тамырынан экстракт аммиак пен су экстрагенттері арқылы алынды және негізгі компонент – глицирризин қышқылы өсімдіктің тамыры арқылы синтезделді;

-глицирризин қышқылының химиялық қасиеттеріне сапалық талдау жасалынды.

Қызыл мия және Орал мия өсімдігінің тамыры үш түрлі мекеннен әкелінді. Олардың құрамынан келесідей көрсеткіштер (пайыздық) зерттеу нәтижелеріне сәйкес айқындалды:

1.Қызылорда обл. Қызыл миясының пайыздық көрсеткіші аммиак экстрагенті қатысында 18,18%-ды, ал су экстрагенті қатысында 16,8%-ды құрады;

2.Батыс Алтай тауының Қызыл миясының пайыздық көрсеткіші аммиак экстрагентінің қатысында 18,15%-ды, ал су экстрагенті қатысында 16,44%-ды құрады;

3.Орал миясының пайыздық көрсеткіші аммиак экстрагентінің қатысында 17,8%-ды, ал су экстрагентінің қатысында 16,03% құрады.

Орындалған зерттеу жұмыстарының нәтижесінде Қызыл мия және оны салыстырмалы талдау үшін қолданылған Орал мия өсімдік шикізаттарының химиялық әрі фитохимиялық құрамы айқындалды. Мия өсімдігінің түрлерінің сапалық және сандық құрамы бойынша айырмашылықтар анықталды.

Алынған тәжірибелік зерттеуді шикізаттан бөлінген дәрілік өсімдіктердің құрамын анықтауда қолдануға болады. Бұл объектілерді одан әрі медициналық, фармакологиялық пайдалану перспективаларын ескере отырып, алдағы уақытта шикізат базасының көлемін анықтау және этномәдениетке енгізу қажеттілігін көрсету мақсатында ресурстық жүргізулер қажет.

Әдебиеттер

Амитава Дасгупта, Кэтрин А.Хамметт-Стаблер, 2010 - Шөптік Қоспалар: тиімділігі, ұйытқылығы, бағыстық препараттармен өзара әрекеттесуі және клиникалық зертханалық зерттеулерге әсері, 2010-470б.

Марат Ізтілеуов, Мұрат Телеуов, Ерболат Ізтілеуов, Самат Сапарбаев, Алма Елубаева, Гүлмира Емжарова, Санімгүл Самбаева, Айгүл Тұрғанбаева Және Жанат Өмірзақова - "Мия Майы" шөптік препаратының иондаушы сәулелену кезінде егеуқұйрықтардағы қан түзілу жағдайына әсері, Батыс Қазақстан Марат Оспанов атындағы Медицина Университеті. Ақтөбе, Қазақстан, 2021.

Алекс Конг, 2014-Менеджмент және инжиниринг бойынша халықаралық конференция, -Шанхай, Қытай, 2014-1868б.

Сринивас Г. Гунтуру және т.с. Дармараджан, - дәрілік заттар мен қоректік заттардың өзара әрекеттесуі, АҚШ, 2020.

Цзянхэ Ян, Цян Ван, Сиян Чжоу, Фенфэн Чжан және Чжунвэй Л.В., 2023 - Жүйенің қауымдастық ережелеріне негізделген қытай медицинасының рецепті бойынша деректерді өндіру құрылысы, - Шанхай, Қытай, 2023-472б.

Глинка Н.Л., 2018 - Жалпы химия: магистранттарға арналған оқу құралы: 3 том/Н. Л. Глинка,-27 басылым.- Алматы, 2018-248б.

Сагинаев А., Досмурзина Е., Апендина А., Досанова Б., Иманғалиева Б., 2023-Гидрокаталитикалық изомеризация процесі үшін шикізат ретінде бензин фракциясын пайдаланудың жеке тәсілдерін әзірлеу. Энергетикалық технологияларға арналған материалтану, 6 Том, 2023, 158-165б.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589299122000738>

Ахметов Н.С., 2021 - Жалпы және бейорганикалық химия. - М.: Краснодар, 2021.- 744 пенс.

А. Тренова, А.Сейітжанов, Б. Қособаева, Б. Иманғалиева. Органикалық химия курсың экологияландыру, экологиялық білім мен білімді қалыптастыру. 10 том, 2023 жылғы шығарылым, 6.209-221. <https://doi.org/10.1177/23476311231174496>

Б. Иманғалиева, Б. Досанова, Г. Рахметова, А. Апендина, И. Нұрлыбаев. Антоцианиндердің ерекшеліктері мен химиялық қасиеттері. Қазақстан Республикасы Ғылым Академиясының NEWS, Химия және технология сриясы, 4 (457), қыркүйек – желтоқсан, 2023, б.124-143.

References

Amitava Dasgupta, Catherine A. Hammett-Stabler, 2010 - Herbal Supplements: Efficacy, Toxicity, Interactions with Western Drugs, and Effects on Clinical Laboratory Tests, 2010-470p.

Marat Iztleuov, Murat Teleuov, Yebolat Iztleuov , Samat Saparbaev, Alma Yelubayeva, Gulmira Yemzharova, Sanimgul Sambayeva, Aigul Turganbayeva and Zhanat Umirzakova - Influence of the Herbal Preparation "Licorice Oil" on the State of Hematopoiesis in Rats Under Ionizing Irradiation, West Kazakhstan Marat Ospanov Medical University. Aktobe, Kazakhstan, 2021.

Alex Kong, 2014 - International Conference on Management and Engineering, -Shanghai, China, 2014-1868p.

Srinivas G. Gunturu & T. S. Dharmarajan, - Drug–Nutrient Interactions, USA, 2020.

Jianshe Yang, Qiang Wang, Siyang Zhou, Fenfen Zhang and Zhongwei Lv, 2023 - Construction of Chinese Medicine Prescription Data Mining Based on Association Rules of the System, - Shanghai, China, 2023-472p.

Glinka N.L., 2018 - General chemistry: manual for graduate students: volume 3/N.L.Glinka,-27 edition.-Almaty, 2018-248p.

Saginayev A., Dosmurzina E., Apendina A., Dossanova B., Imangaliyeva B., 2023 - Development of individual approaches to the use of the gasoline fraction as a raw material for the process of hydrocatalytic isomerization. Materials Science for Energy Technologies, Volume 6, 2023, 158-165p.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589299122000738>

Akhmetov N.S., 2021 - General and inorganic chemistry. - M.: Krasnodar, 2021.-744p.

A.Trenova, A.Seitzhanov, B.Kosobaeva, B.Imangaliyeva. Ecologization of the Course of Organic Chemistry, Forming Ecological Knowledge and Education. Volume 10, Issue 2023, p.209-221. <https://doi.org/10.1177/23476311231174496>

B.Imangaliyeva, B.Dossanova, G.Rakhmetova, A.Apendina, I.Nurlybaev.Features and chemical properties of anthocyanins. News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of chemistry and technology, 4 (457), september – december, 2023,p.124-143.

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 3, Number 460 (2024), 101–112

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.239>

ӘОЖ (УДК) 691.16(045)

ҒТАХР (МРҒТИ) 61.51.37

© L.M. Kalimoldina^{1*}, S.O. Abilkasova¹, M.A. Kozhaisakova¹,
Zh.R. Syrymova², A.A. Sultanayeva¹ 2024.

¹«Almaty Technological University»¹ JSC Almaty, Kazakhstan;

²«QazaqBitum» LLP², Shymkent, Kazakhstan .

E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru

THE PROSPECT OF USING POLYMER BITUMEN TO IMPROVE THE QUALITY AND SAFETY OF ROAD INFRASTRUCTURE

Kalimoldina Laila Mautenovna — senior lecturer of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Candidate of Technical Sciences, Almaty Technological University, 100 Tole bi str., Almaty, Kazakhstan, E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru. Orcid ID 0000-0003-4397-9629;

Abilkasova Sandugash Orynbaevna — senior lecturer of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Candidate of Technical Sciences, Almaty Technological University, 100 Tole bi str., Almaty, Kazakhstan. E-mail: sandy_ao@mail.ru. Orcid ID 0000-0001-8322-4592;

Kozhaisakova Madina Amanovna — lecturer of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Master of Engineering Science, Almaty Technological University, 100 Tole bi str., Almaty, Kazakhstan. E-mail: madina.69@mail.ru.ru. Orcid ID 0000-0002-4414-3287;

Syrymova Zhanna Rakhmetovna — head of New Technologies Department, LLP «QazaqBitum», Kazakhstan, Shymkent, 83/1 Kunaev str., E-mail: Info@qazaqbitum.kz, zhanna.syrymova@gmail.com;

Sultanayeva Aray Adilbekkyzy — master of Engineering Science, Almaty Technological University, 100 Tole bi str., Almaty, Kazakhstan. E-mail: arai1104@mail.ru.

Abstract. There are significant reserves of hydrocarbons on the territory of the republic. Technological process of oil processing into synthetic oil and development of ecological and optimal methods of oil production are relevant not only in Kazakhstan, but also in the whole world.

Today, due to the increased load on the transportation infrastructure, it is important to introduce scientific research and advanced technologies that improve the quality and safety of road surfaces. One of the ways of their solution is the use of asphalt concrete with polymer additives in road construction. Tests conducted at the National Road Asset Quality Center in Almaty showed that this technology provides resistance to rutting, cracking, and climatic effects.

Currently, many methods are known to separate the organic part of bituminous rocks from the dense mixture of inorganic components, sand, clay, water and gas. Therefore, each method of separation of the organic part provides a different mechanism of mineral composition of petroleum bituminous rocks. In this paper a comparative assessment of

physical and chemical properties of two types of bitumen: virgin bitumen (grade 70/100) and polymer bitumen (grade SBS). The work studied the physicochemical properties of bitumen modification by polymer. The purpose of the research work was to study the differences in physical properties of bitumen binders depending on their chemical composition. Two binders were selected in this study, but their degree of asphaltting is different. Penetration, rheological, physico-chemical properties of bituminous materials were studied by Fraas method, Ring and Ball method. Functional groups in binders and their fractions were characterized by analyzing infrared (IR) spectra.

The research is aimed at improving the performance and stability of polymer bitumen, optimizing the amount of additives and creating cost-effective structures. The results of this study can be used to develop a new analytical approach for bituminous binders to understand the differences in physical properties of binders based on their chemical composition.

Keywords: polymer bitumen, physicochemical properties, modification, penetration, binder.

© Л.М. Калимолдина^{1*}, С.О. Әбілқасова¹, М.А. Қожайсақова¹,
Ж.Р. Сырымова², А.Ә. Сұлтанаева¹

¹Алматы технологиялық университеті¹, Алматы, Қазақстан;

²ЖШС «ҚазақБитум»², Шымкент, Қазақстан.

E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru

ЖОЛ ИНФРАҚҰРЫЛЫМЫНЫҢ САПАСЫ МЕН ҚАУІПСІЗДІГІН АРТТЫРУ ҮШІН ПОЛИМЕР БИТУМЫН ПАЙДАЛАНУ ПЕРСПЕКТИВАСЫ

Калимолдина Ләйлә Маутенқызы — «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының сениор-лекторы, техника ғылымдарының кандидаты, Алматы технологиялық университеті, Төле би көш., 100, Алматы, Қазақстан. E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru. Orcid ID: 0000-0003-4397-9629;

Әбілқасова Сандұғаш Орынбайқызы — «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының сениор-лекторы, техника ғылымдарының кандидаты, Алматы технологиялық университеті, көш. Төле би, 100, Алматы, Қазақстан. E-mail: sandy_ao@mail.ru. Orcid ID: 0000-0001-8322-4592;

Қожайсақова Мадина Аманқызы — «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының оқытушысы, техника ғылымдарының магистрі, Алматы технологиялық университеті, к. Төле би, 100, Алматы, Қазақстан. E-mail: madina.69@mail.ru. Orcid ID 0000-0002-4414-3287;

Сырымова Жанна Рахметқызы — «QazaqBitum» ЖШС Жаңа технологиялар басқармасының басшысы, Қазақстан, Шымкент қ., көш. Қонаева, 83/1., E-mail: Info@qazaqbitum.kz, zhanna.syrymova@gmail.com;

Сұлтанаева Арай Әділбекқызы — техника ғылымдарының магистрі, Алматы технологиялық университеті, көш. Төле би, 100, Алматы, Қазақстан. E-mail: arai1104@mail.ru.

Аннотация. Республика аумағында көмірсутектердің едәуір қоры бар. Қою қоңыр мұнайды синтетикалық мұнайға өндеудің технологиялық процесі және қою қоңыр мұнайды алудың экологиялық және оңтайлы әдістерін әзірлеу тек Қазақстанда ғана емес, бүкіл әлемде өзекті мәселе болып табылады.

Бүгінгі таңда көлік инфрақұрылымына жүктеменің артуына байланысты жол төсемдерінің сапасы мен қауіпсіздігін арттыратын ғылыми зерттеулер мен озық технологияларды енгізу маңызды болып табылады. Оларды шешу жолдарының бірі – жол құрылысында полимерлі қоспалары бар асфальтбетонды пайдалану. Алматы қаласында жүргізілген сынақтар бұл технологияның жарылуға, жарықшақтарға және климаттық әсерлерге төзімділігін қамтамасыз ететінін көрсетті. Қазіргі уақытта битум жыныстарының органикалық бөлігін бейорганикалық компоненттердің, құмның, саздың, судың және газдың тығыз қоспасынан бөлудің көптеген әдістері белгілі. Сондықтан органикалық бөлікті бөлудің әрбір әдісі, мұнай битум жыныстарының минералды құрамының әртүрлі механизмі қарастырылған.

Бұл жұмыста битумның екі түрінің физикалық және химиялық қасиеттерін салыстырмалы бағалау болды: бастапқы битум (70/100 маркалы) және полимерлі битум (СБС маркалы). Зерттеу жұмысында полимермен битумды модификациялауда физикалық және химиялық қасиеттері зерттелді. Зерттеу жұмысының мақсаты битумды байланыстырғыштардың физикалық қасиеттерін олардың химиялық құрамына негізделген айырмашылықтарын зерттеу болды. Бұл зерттеуде екі байланыстырғыш материалы таңдалды, бірақ олардың асфальттау дәрежесі әртүрлі болды.

Битумды материалдардың Фраас, сақина-шар әдісімен, пенетрация, реологиялық, физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Инфрақызыл (ИК) спектрлерді бағалау арқылы байланыстырғыштар мен олардың фракцияларындағы функционалдық топтар сипатталды. Зерттеу полимерлі битумының өнімділігі мен тұрақтылығын жақсартуға, қоспалардың мөлшерін оңтайландыруға және үнемді конструкцияларды жасауға бағытталған. Бұл зерттеудің нәтижелері олардың химиясына негізделген байланыстырушы заттардың физикалық қасиеттеріндегі айырмашылықтарды түсіну үшін битумды байланыстырғыштарға арналған жаңа аналитикалық тәсілді құру үшін пайдаланылуы мүмкін.

Түйін сөздер: полимерлі битум, физика-химиялық қасиеттер, модификация, пенетрация, байланыстырғыш.

© Л.М. Калимолдина^{1*}, С.О. Абилкасова¹, М.А. Кожайсакова¹,
Ж.Р. Сырымова², А.А. Султанаева¹
Алматынський технологический университет¹, Алматы, Қазақстан;
ТОО «ҚазақБитум»², Шымкент, Қазақстан.
E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru

ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО БИТУМА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ ДОРОЖНОЙ ИНФРАСТРУКТУРЫ

Калимолдина Лайла Маутеновна – сениор-лектор кафедрасы «Химия, химическая технология и экология», кандидат технических наук, Алматынський технологический университет, ул. Толе би,

100, г. Алматы, Казахстан. E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru. Orcid ID: 0000-0003-4397-9629;

Абилкасова Сандугаш Орынбаевна – сениор-лектор кафедры «Химия, химическая технология и экология», кандидат технических наук, Алматинский технологический университет, ул. Толе би, 100, г. Алматы, Казахстан. E-mail: sandy_ao@mail.ru. Orcid ID: 0000-0001-8322-4592;

Кожансакова Мадина Амановна – лектор кафедры «Химия, химическая технология и экология», магистр технических наук, Алматинский технологический университет, ул. Толе би, 100, г. Алматы, Казахстан. E-mail: madina.69@mail.ru.ru. Orcid ID 0000-0002-4414-3287;

Сырымova Жанна Рахметовна — руководитель отдела новых технологий, ТОО «QazaqBitum», Казахстан, г. Шымкент, ул. Кунаева, 83/1E-mail: Info@qazaqbitum.kz, zhanna.syrymova@gmail.com;

Султанаева Арай Адильбеккызы – магистр технических наук, Алматинский технологический университет, ул. Толе би, 100, г. Алматы, Казахстан. E-mail: arai1104@mail.ru.

Аннотация. На территории республики имеются значительные запасы углеводородов. Технологический процесс переработки нефти в синтетическую нефть и разработка экологических и оптимальных способов получения нефти являются актуальными не только в Казахстане, но и во всем мире.

Сегодня в связи с возросшей нагрузкой на транспортную инфраструктуру важно внедрять научные исследования и передовые технологии, повышающие качество и безопасность дорожных покрытий. Одним из путей их решения является использование асфальтобетона с полимерными добавками в дорожном строительстве. Испытания, проведенные в Национальном центре качества дорожных активов г. Алматы, показали, что данная технология обеспечивает устойчивость к образованию колеи, трещинам, а также климатическим воздействиям.

В настоящее время известно множество методов отделения органической части битуминозных пород от плотной смеси неорганических компонентов, песка, глины, воды и газа. Поэтому при каждом способе выделения органической части предусмотрен различный механизм минерального состава нефтебитумоидных пород.

В данной работе проведена сравнительная оценка физико-химических свойств двух видов битумов: первичного битума (марка 70/100) и полимерного битума (марка СБС). В работе изучены физико-химические свойства модификации битума полимером.

Целью научно-исследовательской работы было изучение различий физических свойств битумных вяжущих в зависимости от их химического состава. В данном исследовании были выбраны два вяжущих материала, но степень асфальтирования у них различна.

Пенетрационные, реологические, физико-химические свойства битумных материалов изучали методом Фрааса, методом «Кольцо и шар». Функциональные группы в связующих и их фракции охарактеризован путем анализа инфракрасных (ИК) спектров.

Исследования направлены на улучшение характеристик и стабильности полимерных битумов, оптимизацию количества добавок и создание экономичных конструкций.

Результаты этого исследования могут быть использованы для разработки

нового аналитического подхода к битумным вяжущим, чтобы понять различия в физических свойствах вяжущих на основе их химического состава.

Ключевые слова: полимерный битум, физико-химические свойства, модификация, проникновение, связующее

Кіріспе

Бүгінгі таңда Қазақстанның әлемдік нарықтық экономикаға кірудің өзіндік стратегиясы бар. Сондықтан құнды химиялық заттар мен жоғары сапалы мұнай өнімдерін алу үшін көмірсутек шикізатын интеграциялау және тиімді пайдалану Қазақстан Республикасының басты міндеттерінің бірі болып табылады. Халық санының өсуімен бірге, адамдардың ұтқырлық қажеттіліктері артып, икемді, қолжетімді, заманауи және тұрақты көлік шешімдеріне сұраныс артып келеді, ол қазіргі заманғы көлік жүйелерінің арасында жоғары орынға ие, жылдамдығын, жайлылығын, қауіпсіздігін, асфальт ыңғайлылығын арттыруды жалғастыруда. Болашақта біз ең жақсы нәтижелерге қол жеткізу үшін ең жаңа технологияларды қолданамыз.

Құрылыс материалының кең таралған түрі - иілгіш жабындарда кеңінен қолданылатын асфальтты байланыстырғыштар. Асфальт байланыстырғыш көздерінің 100% дерлік Еуропадағы өндіріске сүйенеді. Дүние жүзіндегі халық санының қарқынды өсуі және технологиялық жетістіктерге байланысты тұтынушылық әдеттердің тез әртараптануы қалдықтарды өндірудің өсуіне әкелді (Гуреев, 2013; Воробьев, 2018).

Битум (лат. bitumen - тау шайыры, асфальт) - көмірсутектер мен олардың азот, оттегі, күкірт және металл туындыларының қоспасы болып табылатын қара немесе қою қоңыр түсті кристалды емес зат. Битум аморфты зат болып табылады, сондықтан қатты күйде сұйықтықтың қасиеттерін көрсетеді, балку температурасы жоқ (Adams, 2019; Zhang, 2004]. Ол табиғи түрде тас асфальттағы қатты, оңай ыдырайтын битумнан бастап асфальтты мен шайырлы құмдарда кездесетін жұмсақ, тұтқыр материалға дейін бірнеше формада кездеседі.

Табиғи битумдар органикалық шыққан қазба отындарының ажырамас бөлігі болып табылады. Олар мұнай пайда болған жерлерде кең таралған. Бұл мұнайдағы тотығу полимерленуінің табиғи, биохимиялық, химиялық реакциялары арқылы түзілетін табиғи шикізат. Бастапқы мұнайлардың құрамына, оларды өңдеу жағдайларына байланысты битум шартты түрде келесідей түрлерге бөлінеді: асфальт, мальта, асфальтендер, озокерит, люминисити, антраксолит, нафтол (Alisov, 2018; Apostolidis, 2021).

Табиғи битумның әлемдік қоры әр түрлі бағалаулар бойынша шамамен 500-1000 миллиард тоннаны құрайды. Табиғи битум қорлары нашар зерттелген, сондықтан олардың қорларының ауқымы өте үлкен.

Жасанды асфальттар (техникалық битумдар) – шикі мұнайды, көмірді, жанғыш тақтатастарды қайта өңдеу өнімдері. Жасанды немесе техникалық битумдар химиялық құрамы жағынан табиғи битумдарға ұқсас (Chailleux, 2020; Eberhardsteiner, 2015; Yasar, 2007).

Битум мен битуминозды материалдардың ең құнды қасиеттері - олардың металдарды, цемент бетондарын, басқа құрылыс материалдарын коррозияға ұшырататын агрессивті заттарға химиялық төзімділігі. Осылайша, битуминозды материалдар 45% - дан аспайтын концентрациясы бар сілтілердің, 85% - дан аспайтын концентрациясы бар фосфор қышқылының, 50% - дан аспайтын концентрациясы бар күкірт қышқылының әсеріне жақсы қарсы тұрады. Қышқылдардың концентрацияланған ерітінділері битум құрамында азот оксидтері бар атмосферада аз тұрақты және әсер етеді. Битум органикалық еріткіштерде ериді. Битумға тән химиялық төзімділік пен үнемділікке байланысты битум материалдары бетон конструкциялары мен болат құбырларды химиялық қорғау үшін жақсырақ қолданылады (Evdokimov, 2010; Ganeeva, 2014).

Битумды байланыстырғыштар екі фракцияға бөлінеді: асфальтендер және мальтендер. Полярлық негізінде соңғысын қаныққандарға, ароматты көмірсутектерге, шайырларға бөлуге болады. Соңғы зерттеулер байланыстырушы заттардың химиялық құрамы, олардың фракциялары мен механикасы арасындағы байланыс туралы құнды түсініктер беру үшін мальтина мен асфальтендердің осы фракцияларын қарастырды (Eberhardsteiner et al., Citation 2015; Hofko et al., Citation 2016; Sakib et al., Citation 2020; Sultana & Bhasin, Citation 2014 Wang et al., Citation 2021). Бұл зерттеуде байланыстырушы заттардың құрылымдық өзгерістерімен байланысты химиялық, жылу қасиеттерін бағалауда тек асфальтендер, мальтендерге ерекше мән беру арқылы қарапайым фракциялау тәсілі қабылданды. Тұтқыр заттардың фракциялық құрамы бастапқы битум үшін сәйкесінше 15% асфальтендер, 85% мальтендер, полимерлі битум үшін 13% асфальтендер, 87% мальтендер болды. Дегенмен, жеке фракциялардың битумды байланыстырғыштардың құрылымдық өзгерістерімен байланысты жылу қасиеттеріне әсері жақсы зерттелмеген құбылыс (Hofko, 2018; Hunter, 2015; Kamkar, 2021; Lesueur, 2009).

Модификациялық технологиялар ретінде полимерлер мен сұйық қоспалардың пайда болуы және битумды байланыстырғыш заттардың химиясы мен морфологиясын түсінуге арналған кешенді зерттеулер соңғы онжылдықтардағы тротуар инженериясындағы маңызды жетістіктердің бірі болды (Adams, 2019; Lesueur, 2009; Lu, 2021). Соңғы зерттеулер олардың коллоидтық құрылымын мақсатты өзгертуге мүмкіндік беру үшін байланыстырушы заттардың эндогендік түрлеріне, фракцияларына нақты өзгерістер енгізуді қарастырды. Битумды байланыстырғыштар полярлығы мен мальтендер асфальтендерге ерігіштігінің айырмашылығына қарай жіктелген, құрамында молекулалардың көптігі бар жоғары химиялық күрделілігімен сипатталатын коллоидты дисперсті жүйелер ретінде қарастырылады (NASEM, 2017; Porot, 2020). Асфальтендер құрамында молекулалық салмағы 1000-нан 100 000 Da-ға дейінгі циклдардағы гетероатомдармен (O, S және N) n/e шеткергі алмастырғыштармен байланысты ең ауыр поликонденсацияланған нафтено-ароматты заттар бар (Masson, 2002; Mirwald, 2021; Porot, 2019).

Мұндай битумдар жол жамылғысының жоғарғы қабатын жасау үшін

қолданылатын асфальтобетон қоспаларын дайындау үшін қолданылады.

Европа мемлекеттерінде битумның техникалық қасиеттерін бағалау үшін шартты сипаттамалар қолданылады. Бұл сипаттамалар битум өндіретін, тұтынатын елдердің ұлттық стандарттарына енгізілген. Битумның белгілі бір жиынтыққа сәйкестігі және мұндай сипаттамалардың шамасы оның маркасын анықтайды (Porot, 2023; Radenberg, 2016; Sakib, 2020).

Битумның қасиеттері бір-бірімен тығыз байланысты. Қатты битумдардың жұмсарту температурасы жоғары, бірақ салыстырмалы созылу беріктігі төмен (әсіресе төмен температурада). Төмен жұмсарту нүктесі (жұмсақ) битумдарының икемділігі жоғары. Осылайша, мұнай-битуминозды жыныстардың құрамын, органикалық бөлікті алу механизмдерін зерттеу, битумдарды синтетикалық мұнайға өңдеу мұнай химиясы мен катализдің маңызды мәселелері болып табылады.

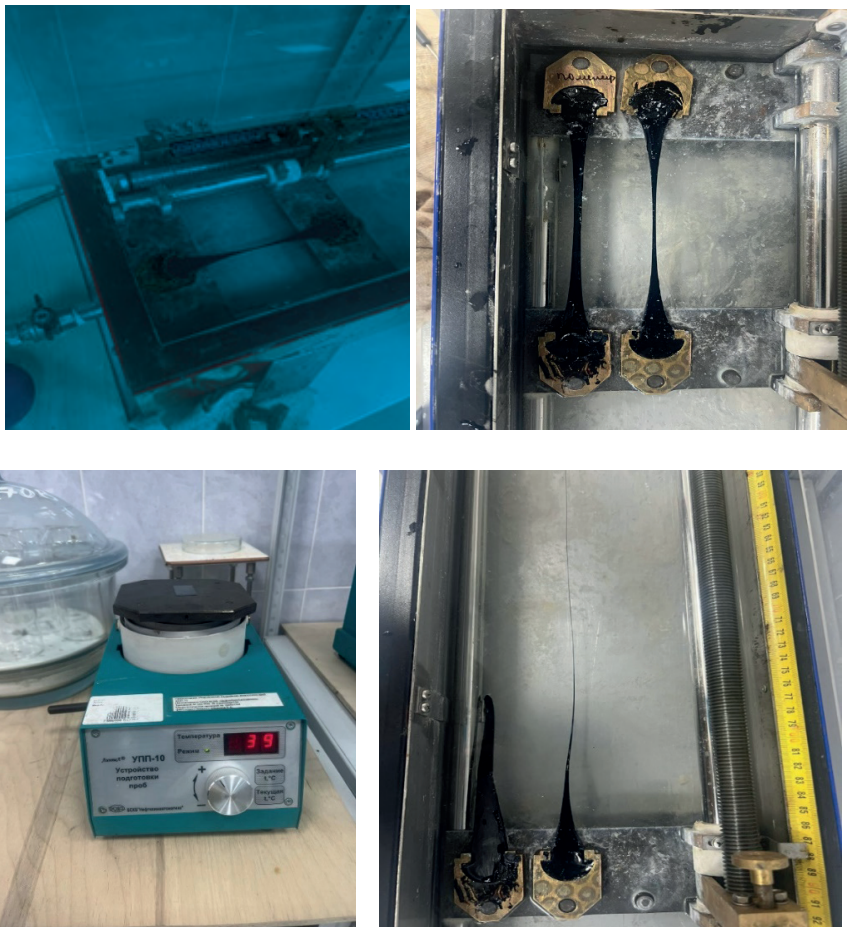
Жұмыстың мақсаты битумды байланыстырғыштардың физикалық қасиеттерін, олардың химиялық құрамына негізделген айырмашылықтарын анықтау болып табылады.

Материалдар мен әдістер

Зерттеу жұмыстары Алматы қаласының «Жол активтерінің ұлттық сапа орталығында» жүргізілді. Бұл зерттеуде бір мұнай өңдеу зауытының екі байланыстырғыш материалы таңдалды, бірақ олардың асфальттау дәрежесі әртүрлі болды, олардың асфальт, мальтен фракциялары жауын-шашын арқылы бөлінді. Реологиялық талдауларды жүргізгеннен кейін байланыстырушы заттар мен олардың фракциялары жеке қарастырылды.

Зерттеудің жалпы бағыты битумды байланыстырғыштардың химиялық құрамының физикалық қасиеттерге ықтимал әсерін анықтау болды. Алдыңғы зерттеулерде әртүрлі химиялық фракциялар мен битумды байланыстырғыштардың реологиясы арасындағы байланыстарды зерттегенімен, фракциялар химиясының әртүрлі дәрежедегі байланыстырғыштардың жылу сыйымдылығы сияқты физикалық қасиеттеріне әсерін анықтау бойынша шектеулі зерттеулер жүргізілген (Wang, 2021; Sultana, 2014) 1-суретте байланыстырғыш заттардың реологиялық талдаулары көрсетілген.





Сурет 1 - Битумның реологиялық қасиеттерін анықтау

Осы зерттеуде битумның екі түрінің физикалық және химиялық қасиеттерін бағалау үшін бастапқы битум (70/100 маркалы) және полимерлі битум СБС маркалы деп белгіленген EN 12591 стандартына сәйкес 35/50 және 70/100 класындағы екі байланыстырғыш пайдаланылды. Олар бір мұнай өңдеу зауытынан шыққан, бірақ төсеу сапасы әртүрлі. Осы екі байланыстырғыштың әдеттегі физикалық қасиеттері, әсіресе ену мәні 25°C (аралық температуралар үшін, EN 1426), жұмсарту температурасы (жоғары температуралар үшін, EN 1427) және Fraass сыну нүктесі температурасы (төмен температурадағы крекинг үшін) қасиеттері сезімталдық, EN 12593) өлшенген және 1-кестеде келтірілген, полимерлі битумның бастапқы битумға қарағанда «қатты» екенін көрсетеді.

Нәтижелер мен талдаулар

Зерттеу барысында полимерлі битум алу үшін СБС маркалы полимері қосылды.

Барлық қасиеттері жақсы нәтиже көрсеткенімен, сынғыштық температурасы үшін СБС маркалы полимерінің айтарлық өзгеріс енгізбейтіні белгілі болды.

Реологиялық нәтижелер төменнен жоғары температураға дейінгі реологиялық әрекетті шешу үшін байланыстырғыштарда жүргізілген әдеттегі физикалық өлшемдерге сәйкес болды.

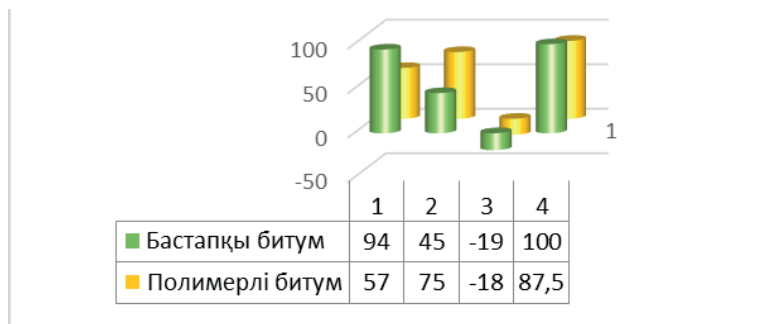
Кесте 1 – Физико-химиялық сипаттама нәтижелері

Көрсеткіштері	Битум үлгісі	
	Бастапқы битум, мас.%,	Полимерлі битум, мас.%,
Пенетрация, 25°C-тағы көрсеткіші, мм	94	57
Сақина-шар әдісі, °C	45	75
Фраас әдісі бойынша сынғыштық температурасы, °C	-19	-18
Созылғыштық, см	100-ден жоғары	87,5
Битум маркасы	70/100	70/100

Екі жағдайда да температура бастапқы битум үшін 1,6°C және полимерлі битум үшін 1,9°C қаттылық пен m -мәні температуралары арасындағы айырмашылықпен үздіксіз қаттылық температурасымен қозғалды.

1-кестедегі нәтижелер Фраас сыну нүктесінің температурасына сәйкес келеді, тіпті соңғысы ескірген кондиционері жоқ түпнұсқа байланыстырғыштарда орындалған. Полимерлі битум төмен температурасын көрсетті.

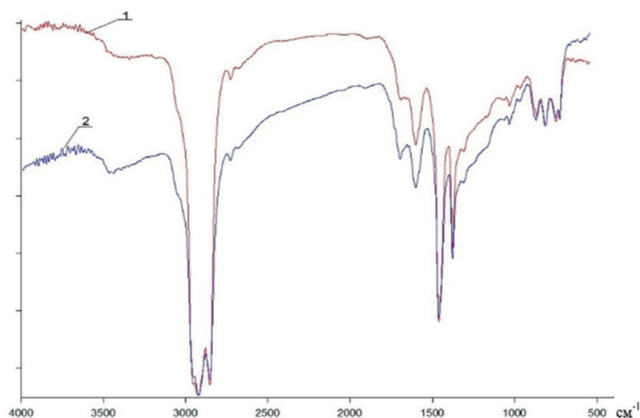
2-суретте бастапқы битум үшін байланыстырушы, оның фракциялары арасындағы салыстыру көрсетілген.



Сурет 2. Бастапқы және полимерлі битумның физико-химиялық сипаттамасы

Химиялық талдаулардың ауқымы инфрақызыл (ИК) спектрлерді бағалау арқылы байланыстырғыштар мен олардың фракцияларындағы функционалдық топтар туралы түсінік пен түсінікті қамтамасыз ету болды. Біріншіден, осы мақсатқа жету үшін байланыстырғыштарда іске қосылды. 3-суретте екі байланыстырғыш үшін де ИҚ спектрлері көрсетілген. Тек маңызды спектрлер көрсетілген бөлікте, 3100 см^{-1} жоғары және 2700 және 1800 см^{-1} аралығында, спектрлер айтарлықтай шындырды көрсетпеді. 3000 см^{-1} -ден асатын аймақтағы толқын сандары ароматты

C–H созылуына тағайындалады, жолақтардың орны хош иісті заттардағы сақиналар санымен байланысты болады. Күтілгендей, ең жоғары сіңіру қарқындылығы 2700 және 3100 см^{-1} аралығындағы аймақта байқалды. Сондай-ақ, инфрақызыл спектрлер айырмашылықтарының көріністерін жақсарту үшін 1800 және 600 см^{-1} аралығында жұтылу үшін басқа шкаласы қолданылды. Екі спектр де дәл осы нүктеде дерлік бір-біріне сәйкес келеді және олар әртүрлі реологиялық қасиеттерді көрсетсе де, айтарлықтай айырмашылықты байқауға болмайды.



Сурет 3. Зерттелетін байланыстырғыш заттардың ИҚ спектрлері

Екінші кезеңде тұндырылған асфальттендер мен қалпына келтіруші мальтендері бар битумды фракцияларға талдаулар жүргізілді. Барлық инфрақызыл спектрлер бірдей шындрды көрсетті, бірақ бірдей сіңіру қарқындылығы міндетті емес. Асфальтен шындары спектрлер бойына біркелкі таралған, ал мальтендер әлі де 2900 см^{-1} аймағында жоғары шындрды көрсетті. Сондай-ақ, мальтендер байланыстырғышты барлық дерлік жолақтарда қабаттастырады, алифаттық топтар (мысалы, метил, метилен және метин) 3000 мен 2750 см^{-1} аралығындағы аймақта ең жоғары болып табылады. Шамамен 2920 және 2850 см^{-1} жолақтары сәйкесінше метиленнің асимметриялық созылуына және метиленнің симметриялық созылуына тағайындалған. Бастапқы битум асфальттарымен (асфальтен-1) жолақтар байланыстырғышпен салыстырғанда алифаттық топтар үшін сіңіру қарқындылығы төменірек болды. Асфальтен қатты ұнтақ түрінде болғандықтан, төмен сіңіру деңгейі де біржақты болуы мүмкін. Дәл осындай құбылыс полимерлі битум және басқа жерлерде байқалды (Lu et al., Citation 2021).

Бұл нәтижелер битумның құрамын жақсырақ түсіну, сондай-ақ нарық сұранысын қанағаттандыру үшін қажетті сипаттамалармен және қажетті мөлшерде тазартылған өнімдерді шығару үшін ең жақсы жұмыс жағдайларын болжау арқылы мұнай өңдеу зауытының жұмысын жақсарту алады.

Қорытынды

Зерттеу жұмыстары нәтижесінде Қазақстандағы битумның түрлерін аталған

әдістер арқылы мынадай физикалық-химиялық қасиеттерін анықтау мүмкіндігіне ие боламыз: жұмсару және сынғыштық температурасы, пенетрация, созылғыштық. Байланыстырғыш заттардың реологиялық талдауларға зерттеулер жүргізілді.

Полимер қосылған 70/100 маркалы битум бастапқыға қарағанда өте жақсы көрсеткіштер берді, бұл түрін қолдану арқылы үлкен температура диапазонында өз қасиеттерін сақтап тұратын төзімді әрі сапалы жол салуға ықпалын тигізеді.

Тұтқыр жол битумдарының пайдалану температурасында төзімділігі битумдардың стандартты сипаттамаларын полимер қосқанға дейінгі, кейінгі температураның сатылы төмендеуімен өзгерту арқылы анықталды. Полимерлі битумның әлдеқайда төзімді, әрі сапалы өнім көрсеткіштеріне ие екендігі байқалды.

Бұл зерттеу асфальт пен мальтендер битумды байланыстырғыш заттардың физикалық қасиеттеріне қосқан үлесін зерттегенімен, әр түрлі мұнай өңдеу зауыттарының байланыстырғыштарының химиясындағы айырмашылықтарды зерттеу үшін қосымша жұмыс қажет. Осы зерттеудің қазіргі нәтижелері олардың химиялық құрамынан негізделген байланыстырғыштардың физикалық қасиеттерінің айырмашылығын түсінуге бағытталған битумды байланыстырғыштар үшін жаңа аналитикалық тәсілді құрудың алғашқы қадамы ретінде пайдаланылуы мүмкін.

References

Adams, J. J., Elwardany, M. D., Planche, J. P., Boysen, R. B., & Rovani, J. F. (2019). Diagnostic techniques for various asphalt refining and modification methods. *Energy & Fuels*, —33(4), —2680–2698. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03738>

Alisov, A., Riccardi, C., Schrader, J., Falchetto, A. C., & Wistuba, M. P. (2020). A novel method to characterise asphalt binder at high temperature. *Road Materials and Pavement Design*, —21(1), — 143–155. <https://doi.org/10.1080/14680629.2018.1483258>

Apostolidis, P., Elwardany, M. D., Porot, L., Vansteenkiste, S., & Chailleux, E. (2021). Glass transitions in bituminous binders. *Materials and Structures*, —54(3), —132. <https://doi.org/10.1617/s11527-021-01726-6>

Branthaver, J., Petersen, J. C., Robertson, R. E., Duvall, J. J., Kim, S. S., Harnsberger, P. M., Mill, T., Barbour, E. K., Ensley, E. K., Barbour, F. A., & Scharbron, J. F. (1993). Binder characterization and evaluation. —2, Chemistry. (Report No. SHRP-A-368). Strategic Highway Research Program.

Chailleux, E., Queffelec, C., Borghol, I., Farcas, F., Marceau, S., & Bujoli, B. (2021). Bitumen fractionation: Contribution of the individual fractions to the mechanical behavior of road binders. *Construction and Building Materials*, —271, —121528. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121528>

Eberhardsteiner, L., Füssl, J., Hofko, B., Handle, F., Hospodka, M., Blab, R., & Grothe, H. (2015). Influence of asphaltene content on mechanical Bitumen behavior: Experimental investigation and micromechanical modeling. *Materials and Structures*, —48(10), —3099–3112. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0383-7>

Evdokimov, I. N., & Losev, A. P. (2010). Electrical conductivity and dielectric properties of solid asphaltenes. *Energy & Fuels*, —24(7), —3959–3969. <https://doi.org/10.1021/ef1001887>

Ganeeva, Y. M., Yusupova, T. N., Romanov, G. V., & Bashkirtseva, N. Y. (2014). Phase composition of asphaltenes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, —115(2), —1593–1600. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3442-3>

Hofko, B., Eberhardsteiner, L., Füssl, J., Grothe, H., Handle, F., Hospodka, M., Grosseegger, D., Nahar, S. N., Schmets, A. J. M., & Scarpas, A. (2016). Impact of maltene and asphaltene fraction on mechanical behavior and microstructure of Bitumen. *Materials and Structures*, —49(3), —829–841. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0541-6>

- Hofko, B., Porot, L., Falchetto Cannone, A., Poulikakos, L., Huber, L., Lu, X., Mollenhauer, K., & Grothe, H. (2018). FTIR spectral analysis of bituminous binders: Reproducibility and impact of ageing temperature. *Materials and Structures*, —51(2), —45 <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1170-7>
- Hunter, R., Self, A., & Read, J. (2015). *The shell Bitumen handbook* (6th ed.). Default Book Series.
- Kamkar, M., & Natale, G. (2021). A review on novel applications of asphaltenes: A valuable waste. *Fuel*, —285, —119272. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119272>
- Lesueur, D. (2009). The colloidal structure of Bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of Bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*, —145(1-2), —42–82. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011>
- Lu, X., Soenen, H., Sjövall, P., & Pipintakos, G. (2021). Analysis of asphaltenes and maltenes before and after long-term aging of Bitumen. *Fuel*, —304, —121426. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121426>
- Masson, J. F., Polomark, G. M., & Collins, P. (2002). Time-Dependent microstructure of Bitumen and its fractions by modulated differential scanning calorimetry. *Energy & Fuels*, —16(2), —470–476. <https://doi.org/10.1021/ef010233r>
- Mirwald, J., Nura, D., & Hofko, B. (2022). Recommendations for handling Bitumen prior to FTIR spectroscopy. *Materials and Structures*, —55(2), —26. <https://doi.org/10.1617/s11527-022-01884-1>
- National Academies of Sciences, Engineering and Medicine. (2017). *Relationship between chemical makeup of binders and engineering performance*. National Academy of Sciences. <https://doi.org/10.17226/24850>
- Porot, L. (2019). Rheology and bituminous binder. A review of different analyses. RILEM 252-CMB Symposium 2018 RILEM Bookseries 20. https://doi.org/10.1007/978-3-030-00476-7_9
- Porot, L., Büchner, J., Steinder, M., Damen, S., Hofko, B., & Wistuba, M. P. (2020). Comparison of different DSR protocols to characterize asphalt binders. ISBM RILEM symposium Lyon —2020, RILEM Bookseries. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-46455-4>
- Porot, L., Mouillet, V., Margaritis, A., Haghshenas, H., Elwardany, M., & Apostolidis, P. (2023). Fourier-Transform infrared analysis and interpretation for Bituminous binders. *Road Materials and Pavement Design*, —24(2), —462–483. <https://doi.org/10.1080/14680629.2021.2020681>
- Radenberg, M., & Gehrke, M. (2016). Assessing Bitumen in the whole service-temperature-range with the dynamic shear rheometer. In 6th Eurasphalt & Eurobitume Congress, Prague, Czech Republic.
- Sakib, N., Hajj, R., Hure, R., Alomari, A., & Bhasin, A. (2020). Examining the relationship between Bitumen polar fractions, rheological performance benchmarks, and tensile strength. *Journal of Materials in Civil Engineering*, —32(6), —04020143. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003197](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003197)
- semani, M., & Rabbani, A. R. (2020). Detailed FTIR spectroscopy characterization of crude oil extracted asphaltenes: Curve resolve of overlapping bands. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, —185, —106618. <https://doi.org/10.1016/j.petro.2019.106618>
- Smith, B. C. (1998). *Infrared spectral interpretation: A systematic approach*. CRC Press.
- Sultana, S., & Bhasin, A. (2014). Effect of chemical composition on rheology and mechanical properties of asphalt binder. *Construction and Building Materials*, —72, —293–300. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.022>
- Wang, Y., Zhao, K., Li, F., Gao, Q., & Lai, K. W. C. (2021). Asphaltenes in asphalt: Direct observation and evaluation of their impacts on asphalt properties. *Construction and Building Materials*, —271, —121862. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121862>
- Yasar, M., Akmaz, S., & Gurkaynak, M. A. (2007). Investigation of glass transition temperatures of turkish asphaltenes. *Fuel*, —86(12-13), —1737–1748. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.022>
- Zhang, Y., Takanohashi, T., Sato, S., Saito, I., & Tanaka, R. (2004). Observation of glass transition in asphaltenes. *Energy & Fuels*, —18(1), —283–284. <https://doi.org/10.1021/ef0301147>
- Vorobyov A.E., Tcharo H., Vorobyov K.A. Modern bitumen production. Technologies and equipment, —2018. —108 pp.
- Gureev, A.A., Bystrov N.V. Road bitumens - yesterday, today, tomorrow // Oil refining and petrochemistry. - 2013, 5, pp. 3-6.

NEWS

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

Volume 3, Number 460 (2024), 113–123

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.240>

MPHTI: 31.25.19

УДК: 661.728:674.8:674.032.16

**Zh.S. Kassymova¹, N.N. Berikbol^{1*}, V.I. Markin², L.K. Orazzhanova¹,
A.S. Seitkan³, 2024.**

¹Shakarim University of Semey, Semey, Kazakhstan;

²Altai State University, Barnaul, Russia;

³Astana International University, Astana, Kazakhstan.

*nazira_berikbolova@mail.ru

PRODUCTION OF SODIUM CARBOXYMETHYLCELLULOSE FROM PINE WOOD WASTE AND INVESTIGATION OF ITS PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

Kassymova Zhanar Sailaubekovna – Shakarim University of Semey, Candidate of biological sciences, Associate professor, Semey, Kazakhstan, E-mail: kassymova-z@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4971-6638>;

Berikbol Nazira Nurlykyzy – Shakarim University of Semey, PhD student's, Semey, Kazakhstan, E-mail: nazira_berikbolova@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4472-082X>;

Markin Vadim Ivanovich – Altai State University, Candidate of chemical sciences, Associate professor, Barnaul, Russia. E-mail: markin@chemwood.asu.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4853-9350>;

Orazzhanova Lazzyat Kametaevna – Shakarim University of Semey, Candidate of chemical sciences, Associate professor, Semey, Kazakhstan, E-mail: lyazzat.orazzhanova.70@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7881-0589>;

Seitkan Ainur Seitkanovna – Astana International University, Candidate of technical sciences, Astana, Kazakhstan; E-mail: seitkanainur.77@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9309-500X>.

Abstract. With the increasing use of wood resources, wood waste disposal is becoming a pressing issue. Wood waste can be effectively processed and reused, thus reducing environmental impact. Our study proposes using wood waste to produce sodium carboxymethyl cellulose (Na-CMC) with enhanced physical and chemical properties. The paper explores a promising approach to processing Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood waste via the suspension method to obtain the biopolymer Na-CMC. The ability to convert pine sawdust into Na-CMC meets the demand for high-quality wood raw materials, expands the biopolymer's applications, and reduces the environmental and economic burden of wood consumption. The aim of this study is to produce Na-CMC from Scots pine sawdust at 60°C and 80°C and investigate the biopolymer's physical and chemical properties. In laboratory experiments, Na-CMC samples were synthesized at 60°C and 80°C using sodium hydroxide, propanol-2,

and sodium monochloroacetate (Na-MCA). The physical and chemical properties of Na-CMC were studied such as functional groups (hydroxyl, methylene, carbonyl), alcohol and ether bonds by IR spectrophotometry; molecular mass, polymerization degree, and viscosity of polymer solutions by viscometry; carboxymethyl groups by conductometric titration; and product yield and solubility by gravimetry. The scientific and practical significance of the chemical modification of wood sawdust cellulose has been established, with carboxymethylation proving effective at 60°C.

Keywords: carboxymethylation, sodium carboxymethyl cellulose, biopolymer, carboxymethyl groups, molecular weight, degree of polymerization, viscosity.

**Ж.С. Касымова¹, Н.Н. Берікбол^{1*}, В.И. Маркин², Л.К. Оразжанова¹,
А.С. Сейткан³**

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

² Алтай мемлекеттік университеті, Ресей, Барнаул;

³ Астана халықаралық университеті, Астана, Қазақстан.

*nazira_berikbolova@mail.ru

ҚАРАҒАЙ АҒАШЫНЫҢ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН НАТРИЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА АЛУ ЖӘНЕ ОНЫҢ ФИЗИКА- ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Касымова Жанар Сайлаубековна – ҚеАҚ «Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті», биология ғылымдарының кандидаты, доцент, Семей, Қазақстан, E-mail: kasyмова-z@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4971-6638>;

Берікбол Нәзира Нұрлықызы – ҚеАҚ «Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті», PhD докторанты, Семей, Қазақстан, E-mail: nazira_berikbolova@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4472-082X>;

Маркин Вадим Иванович – Алтай мемлекеттік университеті, химия ғылымдарының кандидаты, доцент, Барнаул, Ресей, E-mail: markin@chemwood.asu.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4853-9350>;

Оразжанова Ляззат Каметаевна – ҚеАҚ «Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті», химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, Семей, Қазақстан; mail: lyazzat.orazghanova.70@mail.ru; ORCID ID: 0000-0001-7881-0589;

Айнур Сейтканқызы – Астана халықаралық университеті, техника ғылымдарының кандидаты, Астана, Қазақстан, E-mail: seitkanainur.77@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9309-500X>.

Аннотация. Бұл мақалада натрий карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ) биополимерін алу мақсатында кәдімгі қарағай (*Pinus sylvestris L.*) ағаш қалдықтарын суспензия әдісімен өңдеудің тиімді бағыты зерттелген. Қарағай ағаш үгінділерін Na-КМЦ-ға қайта өңдеу, синтездеуге қажетті жоғары сапалы ағаш шикізатына деген сұранысты қанағаттандырады және биополимердің қолдану аясын кеңейтіп қана қоймай, сонымен қатар ағаш шығынының экологиялық және экономикалық ауыртпалығын азайтуға мүмкіндік береді. Жұмыстың мақсаты – кәдімгі қарағай (*Pinus sylvestris L.*) ағашының үгінділерінен 60°C және 80°C температурада суспензиялық әдіспен Na-КМЦ алу және биополимердің физика-

химиялық қасиеттерін зерттеу. Зерттеу әдістері. Лабораториялық тәжірбиеде 60°C және 80°C температурада натрий гидроксиді, карбоксиметилдеу реагенті ретінде монохлорсірке қышқылының натрий тұзы (Na-МХСК) және пропанол-2 қолданылып, Na-КМЦ үлгілері синтезделді. Нәтижелер және талқылау. Na-КМЦ-нің физика-химиялық қасиеттері зерттелді: функционалды топтары (гидроксил, метилен, карбонил), спиртті және қарапайым эфирлі химиялық байланыстары ИҚ-спектрофотометрия әдісімен; үлгілердің молекулалық массасы, полимеризация дәрежесі, полимер ерітінділерінің тұтқырлығы вискозиметрия әдісімен; карбоксиметил топтары кондуктометриялық титрлеумен; өнімнің шығымы және ерігіштігі гравиметрия әдісімен анықталды. Қорытынды. Ағаш үгінділердің целлюлозасын химиялық модификациялау әдісінің ғылыми және практикалық маңыздылығы ұсынылады, сондай-ақ 60°C температурада карбоксиметилдеудің тиімділігі жоғары екені анықталды.

Түйін сөздер: карбоксиметилдену, натрий карбоксиметилцеллюлоза, биополимер, карбоксиметил топтары, молекулалық масса, полимерлену дәрежесі, тұтқырлық.

**Ж.С. Касымова¹, Н.Н. Берикбол^{1*}, В.И. Маркин², Л.К. Оразжанова¹,
А.С. Сейтқан³**

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

²Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия;

³Международный университет «Астана», Астана, Казахстан.

*nazira_berikbolova@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ НАТРИЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ И ИЗУЧЕНИЕ ЕЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Касымова Жанар Сайлаубековна – НАО «Университет имени Шакарима города Семей», кандидат биологических наук, доцент, Семей, Казахстан, E-mail: kasymova-z@mail.ru; ORCID ID: 0000-0002-4971-6638;

Берикбол Назира Нурлыкызы – НАО «Университет имени Шакарима города Семей», докторант PhD, Семей, Казахстан, E-mail: nazira_berikbolova@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4472-082X>;

Маркин Вадим Иванович – Алтайский государственный университет, кандидат химических наук, доцент, Барнаул, Россия, E-mail: markin@chemwood.asu.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4853-9350>;

Оразжанова Лаззят Каметаевна – НАО «Университет имени Шакарима города Семей», кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Семей, Казахстан, E-mail: lyazzat.orzhanova.70@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7881-0589>;

Айнур Сейтқанкызы Сейтқан – Международный университет Астана, кандидат технических наук, Астана, Казахстан, Email: seitkanainur.77@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9309-500X>.

Аннотация: В данной статье исследовано перспективное направление по переработке отходов древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*

L.) суспензионным методом с целью получения биополимера натрий карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). Возможность переработки опилок древесины сосны в Na-КМЦ позволит удовлетворить потребность синтеза в высококачественном древесном сырье и расширить сферу применения биополимера, а также снизить экологическую и экономическую нагрузку расхода древесины. Цель работы – получение Na-КМЦ суспензионным методом из опилок древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris L.*) при температурах 60°C и 80°C и исследование физико-химических свойств биополимера. Методы исследования. В лабораторном эксперименте синтезированы образцы Na-КМЦ при температурах 60°C и 80°C с применением гидроксида натрия, растворителя пропанола-2 и карбоксиметилирующего реагента натриевой соли монохлорукусной кислоты (Na-МХУК). Исследованы физико-химические свойства Na-КМЦ: обнаружены функциональные группы (гидроксильная, метиленовая, карбонильная), спиртовые и простые эфирные химические связи ИК-спектрофотометрией; молекулярная масса, степень полимеризации образцов и вязкость растворов полимера визкозиметрией; реология; карбоксиметильные группы кондуктометрическим титрованием; выход продукта и растворимость гравиметрией. Рекомендовано научное и практическое значение предложенного способа химической модификации целлюлозы опилок древесины, а также установлена эффективность карбоксиметилирования при температуре 60 °С.

Ключевые слова: карбоксиметилирование, натрий карбоксиметилцеллюлоза, биополимер, карбоксиметильные группы, молекулярная масса, степень полимеризации, вязкость

Introduction. In recent years, there has been a widespread increase in the generation of industrial waste. The total volume of accumulated solid household waste in Kazakhstan has reached approximately 103 million tons. Each year, an average of 5-6 million tons of such waste is generated, and according to estimates, this figure could rise to 8 million tons per year by 2025. with an annual growth rate of 20% (Bekezhonov, 2017). This issue is particularly significant for enterprises engaged in the processing of plant raw materials, including wood. In the production of certain types of woodworking products, waste exceeds 75% of the volume of wood used (Kolesnikova, et al, 2020). The main types of waste from the woodworking industry include chunky residues, paper waste, shavings, sawdust, and dust. In both global and domestic practices of wood processing waste utilization, sawdust has found the least application, with no more than 30% of its total volume being used for the production of eco-fuel, construction materials, complex fertilizers, zoo products, and feed additives. Inefficient use of sawdust leads to environmental and economic problems, such as environmental pollution by wood dust and toxic substances (phenol, formaldehyde, etc.), irrational use of forest resources, and increased fire hazards, among others (Kostyleva, et al, 2020), (Klara, 2022). Addressing the issue of sawdust processing, it is essential to consider the quality characteristics of the raw material and the economic factor (Kalyuta, 2020).

In modern conditions, the use of sawdust expands the raw material base and reduces

production costs by minimizing the number and duration of individual technological stages. (Bazarnova, et al, 2004), (Olaiya, et al, 2023).

One of the possible solutions for the utilization of wood waste is the chemical modification (carboxymethylation) of plant raw materials to obtain water-soluble polymers with a range of useful mechanical, rheological, bioactive, and other operational properties (Markin, et al, 2013; Markin, et al, 2010).

In this regard, there is both scientific and practical interest in natural polysaccharides, such as cellulose and its derivatives, within the field of polymer chemistry. (Rahman, et al, 2021; Kukrety, et al, 2018). The most common cellulose derivatives are carboxymethyl cellulose (CMC), a simple water-soluble cellulose ether, and its sodium salt (Na-CMC), which exhibit excellent film-forming properties, complexation abilities, and non-toxicity. These properties enable the creation of interpolymer complexes based on Na-CMC in combination with various polymers for a wide range of applications in medicine, the oil industry, food production, pharmaceuticals, and agriculture.

The process of wood carboxymethylation is well-studied and has been extensively covered in scientific journals and patent literature (Joshi N, et al, 2024; Müller, et al, 2018).

Wood carboxymethylation is based on the Williamson ether synthesis - the O-alkylation of alkaline cellulose with monochloroacetic acid (MCA) or its sodium salt (Na-MCA) in a two-stage process (Figure 1).

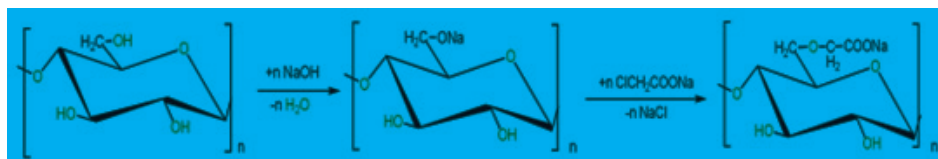


Figure 1. Chemical reactions of cellulose carboxymethylation.

The synthesis of Na-CMC involves the alkaline treatment of cellulose fibers (mercerization) and the carboxymethylation of alkaline cellulose with MCA in the presence of sodium hydroxide. In this process, the hydroxyl groups of the polymer's elementary unit are predominantly substituted at the C6 position, due to the reactivity order of C3 < C2 < C6 (Gaisina, et al, 2022).

In recent research, the modification of the three main methods of cellulose carboxymethylation reactions is particularly relevant: suspension (liquid-phase or heterogeneous, in a solvent medium), solid-phase (without a solvent), and homogeneous (in solution) methods (Markin, 2010). In the production of Na-CMC by the solid-phase method, technical cellulose undergoes various mechanical treatments such as mechanical grinding, mechanochemical processing, and extrusion (Cheprasova, et al, 2012; Qi, et al, 2023). Homogeneous carboxymethylation involves the use of different solvents and mechanisms for dissolving cellulose. In the suspension method, during the initial stage, wood is treated with various reagents such as ethanol, propanol-1, propanol-2, toluene, tertiary butyl alcohol, benzene, acetone, and mixtures of alcohols and water. These reagents interact with the reactive functional groups of the main biomass components, forming additional covalent bonds.

The suspension method for producing Na-CMC is of particular interest due to

its advantages: the alkylating agent (MCA or Na-MCA) is dissolved and uniformly distributed throughout the reaction mixture in the swollen alkaline cellulose; the low viscosity of the reaction medium maintains the desired reaction temperature; it prevents local overheating; it uses simple and inexpensive equipment for mixing the reaction mixture; and it allows for the removal of by-products such as sodium chloride, sodium carbonate, and the sodium salt of glycolic acid by extraction with 60% ethanol (Kalyuta, et al, 2006).

The production of Na-CMC with specific properties (viscosity, solubility, uniformity of substituent distribution, and degree of substitution) is determined by the synthesis conditions: the type of plant raw material, the ratio and order of introduction of the reacting agents, the temperature of mercerization and carboxymethylation, the duration of the overall synthesis and individual stages, the nature and volume of the solvent, and the intensity of side reactions (saponification of MCA forming sodium glycolate).

The purpose of this study is to obtain sodium carboxymethyl cellulose (Na-CMC) using a suspension method from Scots pine (*Pinus sylvestris L.*) sawdust at temperatures of 60 and 80°C, and to investigate the physicochemical properties of the resulting biopolymer.

Methods and materials. The raw material for obtaining Na-CMC was common pine wood sawdust (*Pinus sylvestris L.*) with a particle size of 0.315-0.630 mm and a moisture content of 5.5-6%. For the identification of the laboratory-produced Na-CMC, a commercial sample of Na-CMC polymer (Laborpharma, Kazakhstan) was also used. A thermostat LAB-TJ-TB-01/19 (Russia), a conductivity meter Agilent 3200c (USA), a spectrophotometer Infealum FT-801 (Russia), a capillary viscometer VPJ-2 with a diameter of 0.56 mm (Russia), rotational viscometer Haake VT-550 (Thermo Scientific, Germany) a membrane filter with a diameter of 0.45 μm , and a Schott filter were used in this study.

Suspension method of Carboxymethylation. Equal portions of air-dried wood sawdust were weighed and mixed with sodium hydroxide to obtain a homogeneous mass. Then, propanol-2 was added as a solvent, and the first sample was thermostated at 60°C, while the second sample was thermostated at 80°C for 1 hour. Subsequently, a mixture of Na-MCA and water was added to each sample, and they were thermostated under the same conditions. The resulting products were separated by decantation, washed with a mixture of 96% ethanol and 90% acetic acid at pH 5 until negative reactions to alkali (using phenolphthalein) and chloride ions (using a silver nitrate solution) were observed, and then air-dried. From the obtained carboxymethylated wood (CMW) product, Na-CMC was isolated by boiling in a conical flask with a reflux condenser for 15 minutes in a water bath with 15% peracetic acid. The precipitate was then filtered, washed first with 70% ethanol from acid (to remove the acid, as verified by titanil sulfate), then with a hot mixture of ethanol and acetone (1:1), and dried to a constant weight (Markin, et al, 2013).

The absorption spectra of functional groups in Na-CMC in the infrared region were determined using a spectrophotometer in the range of 4000-400 cm^{-1} , according to the methodology. Potassium bromide (KBr) was used as the immersion medium. Tablets of

Na-CMC and KBr were prepared in a press mold under a pressure of 100 kg/cm². The spectrum of pure KBr was subtracted from the obtained spectra.

The samples of Na-CMC synthesized at different temperatures were analyzed for carboxymethyl group content (CMG, %) using the conductometric titration method.

The solubility (S, %) of the obtained samples was determined according to the methodology, which is based on dissolving the product in distilled water and subsequently filtering this solution through a Schott filter.

The molecular masses (M, kDa) of the biopolymers were determined using the viscometric method and calculated according to the Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada equation (Formula 1):

$$M = \left(\frac{[\eta]}{K}\right)^{\frac{1}{\alpha}}$$

where $[\eta]$ - the intrinsic viscosity, cm³/g;

$K = 5.37 \cdot 10^{-3}$ and $\alpha = 0.73$ (K and α are empirical constants for Na-CMC).

The degree of polymerization (n) was determined by dividing the molecular mass of the polymer (M) by the molecular mass of the monomer (M_m) (Klivenko, et al, 2023).

The rheological properties of synthesized and commercial samples of Na-CMC were studied using a rotational viscometer Haake VT-550 (Thermo Scientific, Germany) (Berikbol, et al, 2024). The flow behavior of polymers with a concentration of 0.01 mol/L in aqueous solution was examined. The measurement system used was the NV rotor-cup configuration. In the rotational viscometry method, the torque exerted on the rotor is a measure of viscosity. The measurements were performed in the CS mode (stationary flow curve) at shear rates ranging from 50 to 4000 s⁻¹ and 50 to 1000 s⁻¹. Data acquisition and processing were carried out using RheoWin 4.0 and Excel software. For comparison, the solution of a commercial Na-CMC sample in the same concentrations was also studied.

Results and discussion. Samples of Na-CMW and Na-CMC were obtained using the suspension method at 60°C and 80°C (Figures 2a and 2b).

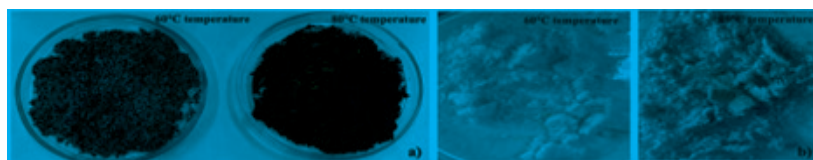


Figure 2. Samples of Na-CMW (a) and Na-CMC (b) obtained at temperatures of 60°C (left) and 80°C (right).

The synthesized Na-CMD and Na-CMC exhibited the following physical properties: in dry form, they were yellow, white, or light-yellow powders with no odor, soluble in cold water, forming transparent viscous solutions that, upon drying, produced stable films.

A universal and accessible method for identifying Na-CMC samples is IR spectroscopy. Figure 3 shows the IR spectra of the synthesized polymers and the commercial sample.

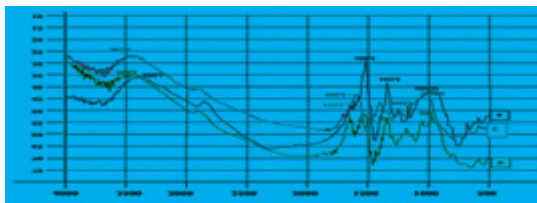


Figure 3. IR spectra of the studied samples; a) commercial Na-CMC sample; b) Na-CMC sample synthesized at 60°C; c) Na-CMC sample synthesized at 80°C.

The obtained IR spectra have absorption bands that differ slightly from each other. The IR spectra (ν , cm^{-1}) show absorption peaks characteristic of the vibrations of functional groups: the absorption band in the range of 1611-1601 characterizes the stretching vibrations of the carbonyl group (C=O); peaks in the range of 3478-3300 correspond to the vibrations of the hydroxyl group (O-H); peaks in the range of 3100-2750 correspond to the stretching vibrations of the methylene group (C-H); and in the range of 1067-1062, there are intense bands characterizing the vibrations of the alcohol and simple ether bonds (C-O). The presented results indicate that the studied samples have the same structure and confirm their correspondence to the Na-CMC polymer structure.

The yield and characteristics of the obtained Na-CMC from common pine sawdust, including the presence of carboxymethyl groups and water solubility, are presented in Table 1.

Table 1. Quantity of Carboxymethyl Groups and Solubility of Carboxymethylated Derivatives Obtained in Propanol-2

Sample	Temperature, °C	Yield, %	CMG, %	S, %
Na-CMC (synthesized)	60	57,4±0,7	21,2±0,4	50±1
	80	51,8±0,3	24,6±0,2	34±1
Commercial Sample*	-	-	12,5±0,3	98±1

*Note: Dash indicates absence of data.

As shown in Table 1, the quantity of CMG in the synthesized Na-CMC samples is 21.2% and 24.6%, which is twice as much as that of the commercial sample.

The solubility of Na-CMC obtained by the suspension method was 35-50%, which is 2-3 times lower compared to the commercial sample. The decrease in Na-CMC solubility with increasing carboxymethyl group content contradicts the expected increase in polymer hydrophilicity due to the higher number of polar and ionic groups. However, this phenomenon can be explained by changes in molecular conformation, enhanced intermolecular interactions, and the potential formation of gel structures, which limit the ability of Na-CMC molecules to interact with water. The solubility of polymers also depends on the molecular weight and degree of polymerization. To study the molecular weights, relative, specific, and intrinsic viscosities were determined. Based on the calculation results, graphs of the dependence of intrinsic viscosity on polymer solution concentration were constructed (Figure 4).

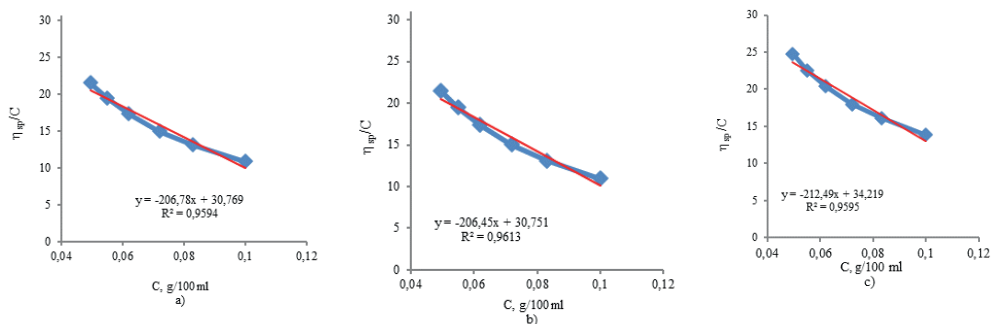


Figure 4. Concentration dependence of intrinsic viscosity of solutions:
a) Na-CMC synthesized at 60°C, b) Na-CMC synthesized at 80°C, c) commercial Na-CMC.

Figure 4 shows that the change in synthesis temperature of Na-CMC did not affect the viscosity of the polymer solutions. Additionally, the viscosity of the synthesized samples is 10% lower compared to the commercial sample. The reduction in viscosity can be explained by gel formation due to the aforementioned hydrophobicity of the CMG.

Measuring intrinsic viscosity is used to determine molecular weight, as the rheological properties of the solution depend on the number of units in the chain. The results of the calculations for the molecular weight and degree of polymerization of the Na-CMC samples are presented in Table 2.

Table 2. Molecular weight and degree of polymerization of synthesized and commercial Na-CMC

Sample	Intrinsic viscosity [η], cm ³ /g	Molecular weight M, kDa	Degree of polymerization
Na-CMC synthesized at 60°C	30,8	181	750±20
Na-CMC synthesized at 80°C	30,7	181	750±20
Commercial Na-CMC	34,2	163	670±20

As seen from the results in Table 2, the synthesized polymers are high-molecular-weight and, therefore, possess sufficient mechanical strength, making them highly promising for practical applications.

The study of the rheological properties of polymer solutions allows for the evaluation of the chemical structure and the arrangement of functional groups that determine the intermolecular interactions of polyelectrolyte macromolecules in aqueous solutions and their stability over time. Figure 5 shows the dependence of the viscosity of polymer solutions on their shear rate.

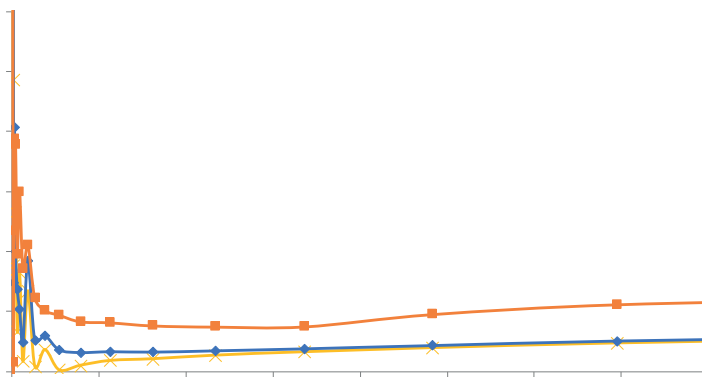


Figure 5. Dependence of the viscosity of polymer solutions on their shear rate.

The flow curve of Na-CMC polymer samples is characteristic of pseudoplastic fluids, where shear stress increases and viscosity decrease with increasing shear rate [24]. In general, the investigated non-Newtonian fluids exhibit flow behavior in a static state but demonstrate solid-like properties under abrupt force. When interacting with solid surfaces, the polymer solutions form a protective polymer film that shields against destructive mechanical impact.

Conclusion.

The synthesis of Na-CMC using the suspension method demonstrated significant advantages in controlling the physicochemical properties of the product and ensuring its environmental safety, while also addressing the global issue of wood waste recycling. The Na-CMC biopolymer samples were analyzed using physicochemical methods, including IR spectroscopy, viscometry, conductometric titration, and gravimetry. Based on the results, the Na-CMC sample obtained at 60°C exhibited more optimal characteristics: yield ($57.4 \pm 0.7\%$), carboxymethyl group content ($21.2 \pm 0.4\%$), solubility ($50 \pm 1\%$), intrinsic viscosity (30.8 mL/g), molecular weight (181 kDa), and degree of polymerization (750 ± 20). Thus, the high mechanical strength, good solubility, and optimal viscosity of Na-CMC synthesized from wood waste highlight the environmental and economic potential of this modern waste recycling method.

References

- Bazarnova N.G., Katrakov I.B., Markin V.I. (2004, 48:108-116). Chemical modifying of wood. *Rossiiskij Khimicheskij Zhurnal Rossijskogo Khimicheskogo Obshchestva Im. D.I. Mendeleeva*, (in Eng.).
- Bekezhanov D. (2018, 81:227-233). Problems and prospects of solid waste management in the Republic of Kazakhstan. *bulletin of KazNU. Journal of actual problems of jurisprudence*. <https://bulletin-law.kaznu.kz/index.php/journal/article/view/1054> (In Russ).
- Berikbol N., Klivenko A., Markin V., Orazzhanova L., Yelemessova G., Kassymova Z. (2024, 16:2373) Development of interpolyelectrolyte complex based on chitosan and carboxymethylcellulose for stabilizing sandy soil and stimulating vegetation of Scots pine (*Pinus sylvestris L.*). *Polymers*. MDPI AG. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16162373> (in Eng.).
- Cheprasova M.Y., Markin V.I., Bazarnova N.G., Kotalevskii I.V. (2012, 38:726-729.) Carboxymethylation of wood in different solvents by the action of microwave radiation. *Russ. J. Bioorg. Chem.*, DOI: 10.1134/S1068162012070035 (in Eng.)

Gaisina B., Orazzhanova L., Musabayeva B., Kazbekova A., Sabitova A. (2022, 86-93) Synthesis and characterization of cryogels based on chitosan and sodium carboxymethylcellulose. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*, (1). DOI: <https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.95> (in Eng.).

Joshi N., Grewal J., Drewniak L., Pranaw K. (2024, 17: 3.) Bioprospecting CAZymes repertoire of *Aspergillus flavus* for green chemistry applications. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*. DOI: 10.1186/s13068-023-02453-6 (in Eng.).

Kalyuta E.V., Bazarnova N.G., Markin V.I. (2006, (2):29-31) Influence of treatment duration with peracetic acid on the properties of carboxymethylated wood and the extracted carboxymethyl cellulose. *Khim. Rastit. Syr'ya*. (In Russ.).

Kalyuta E.V., Maltsev M.I., Markin V.I. (2020, (2), 389-397) Influence of negative temperatures on the growth-regulating ability of aqueous solutions of carboxymethylated plant raw material. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*. DOI: 10.14258/JCPRM.2020028012 (in Eng.).

Klara I. (2022, (2), 6-21) Variability of the essential oil composition in the needles of *Pinus sylvestris* L. in the territory of GNPP "Burabay" and the city of Nur-Sultan. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*. DOI: <https://doi.org/10.32014/2021.2518-1491.60> (in Russ.).

Klivenko A.N., Orazzhanova L.K., Mussabayeva B.Kh., Yelemessova G.T., Kassymova Zh.S. (2020, 6:3292–3301) Soil structuring using interpolyelectrolyte complexes of water-soluble polysaccharides. *Polym. Adv. Technol.*, DOI: 10.1002/pat.5053 (in Eng.).

Kolesnikova A.V. (2020, 54-61) Analysis of the formation and use of wood waste at enterprises of the forest industry complex of Russia. *Actual Problems of Economic Sciences*. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-obrazovaniya-i-ispolzovaniya-drevesnyh-othodov-na-predpriyatiyah-lesopromyshlennogo-kompleksa-rossii/viewer> (in Russ.).

Kostyleva S.V. (2020, 45-52) Economic and environmental aspects of integrated use of forest products waste (on the example of the Irkutsk region). *Actual Problems of Economic Sciences*. Available at: <https://www.example.com/kostyleva> (accessed April 2, 2021) (in Russ.).

Kukrety A., Singh R.K., Singh P., Ray S.S. (2018, 9:1587-1595) Comprehension on the synthesis of carboxymethylcellulose utilizing various cellulose rich waste biomass resources. *Waste and Biomass Valorization*. DOI: 10.1007/s12649-017-9903 (in Eng.).

Markin V.I., Bazarnova N.G., Kolosov P.V., Cheprasova M.Y., Moskova Y.S. (2013, 39:699-703) Carboxymethylation of pine wood subjected to microwave irradiation after pretreatment in an "acetic acid-hydrogen peroxide-water-catalyst" system. *Rus. J. of Bioorganic Chemistry*. DOI: 10.1134/S1068162013070078 (in Eng.).

Markin V.I., Bazarnova N.G., Kolosov P.V., Chernov B.S. (2013, 39:699-703) Carboxymethylation of pine wood subjected to mechanical and chemical action. *Russ. J. Bioorg. Chem.*, DOI: 10.1134/S1068162013070078 (in Eng.).

Markin V.I. *Karboksimetilirovanie rastitel'nogo syr'ya. Teoriya i praktika*, Barnaul, Izdatelstvo Altajskogo gosudarstvennogo universiteta 2010g (in Russ).

Olaiya B.C., Lawan M.M., Olonade K.A. (2023) Utilization of sawdust composites in construction - a review. *SN Applied Sciences*, 5: DOI: 10.1007/s42452-023-05361-4 (in Eng.).

Patent EP2847232B1. Method for Enhancing Yield and Quality of Cereal Crops. Müller, A., Schmidt, L., Johnson, P., Fischer, R., 2018.

Qi H. Liebert T., Meister F., Heinze T. (2023, 15:1234-1245) Recent developments of carboxymethyl cellulose. *Polymers*, 15:1234-1245. DOI: 10.3390/polym13081345 (in Eng.)

Rahman M.S., Hasan M.S., Nitai A.S., Nam S., Karmakar A.K., Ahsan M.S., Shiddiky M.J., Ahmed M.B. (2021) Recent developments of carboxymethyl cellulose. *Polymers*. DOI: 10.3390/polym13081345 (in Eng.)

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3. Number 460 (2024), 124–136

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.241>

UDC 669.2

**B.K. Kenzhalyiev¹, A.K. Koizhanova¹, T. A. Chepushtanova²,
A.O. Mukangaliyeva^{1,*}, D.R. Magomedov¹, 2024.**

¹Satbayev University, the JSC “Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation”,
Almaty, Kazakhstan;

²Satbayev University, Almaty, Kazakhstan.

*E-mail: 000316650668-D@stud.satbayev.university

INNOVATIVE METHODS FOR PROCESSING COPPER ORES IN KAZAKHSTAN: A COMPREHENSIVE APPROACH TO ENHANCING THE EFFICIENCY OF VALUABLE COMPONENT EXTRACTION

B. K. Kenzhalyiev – doctor of technical sciences, professor, General Director in the “Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation”, Kazakhstan, Almaty, Shevchenko str., 29/133, E-mail: bagdaulet_k@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0003-1474-8354>;

A.K. Koizhanova – candidate of technical sciences, head of the laboratory of special methods of hydrometallurgy. Satbayev University, the JSC “Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation”, Kazakhstan, Almaty, Shevchenko str., 29/133, E-mail: a.koizhanova@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0001-9358-3193>;

T. A. Chepushtanova –Ph.D., candidate of Technical Sciences, Associate Professor. Satbayev University, Head of the Department of Metallurgical Processes, Heat Engineering and Technology of Special Materials, Kazakhstan, Almaty, Satpayev str., 22a, Email: t.chepushtanova@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0002-6526-0044>;

A.O. Mukangaliyeva – engineer, master of sciences, Satbayev University, the JSC “Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation”, Kazakhstan, Almaty, Shevchenko str., 29/133, E-mail: 000316650668-D@stud.satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0001-7032-1764>;

D.R. Magomedov – researcher, master of sciences, Satbayev University, the JSC “Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation”, Kazakhstan, Almaty, Shevchenko str., 29/133, E-mail: d.magomedov@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0001-7216-2349>.

Abstract. This article presents an innovative approach to processing copper ore from one of the deposits in Kazakhstan, aimed at enhancing the efficiency of copper extraction from materials with a complex mineral composition. The described methodology includes several key stages: comprehensive analysis of the ore’s material composition, gravity and flotation beneficiation, as well as hydrometallurgical processes. During the study, the ores underwent preliminary preparation, including crushing and grinding to the required fineness. Experiments on gravity and flotation beneficiation demonstrated that optimizing the parameters of these processes significantly increases the yield of copper concentrate. Additionally, sulfuric acid leaching conducted showed high efficiency in extracting copper from the ground ore. The research results confirm that a

comprehensive approach to copper ore processing ensures high efficiency in extracting valuable components and opens up prospects for the sustainable and economically viable utilization of complex copper ores.

Keywords: copper-containing raw materials, ore-beneficiation; gravity; flotation; leaching.

This study was conducted with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan within the framework of program-targeted financing (grant BR21882140).

**Б.К. Кенжалиев¹, А.К. Койжанова¹, Т.А.Чепуштанова², А.Ө. Мұқанғалиева^{1,*},
Д.Р. Магомедов¹**

¹Satbayev University, «Металлургия және кен байыту институты» АҚ.,
Алматы, Қазақстан;

² Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті,
Алматы, Қазақстан.

*E-mail: 000316650668-D@stud.satbayev.university

ҚАЗАҚСТАНДАҒЫ МЫС КЕНДЕРІН ӨНДЕУДІҢ ИННОВАЦИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРІ: ҚҰНДЫ КОМПОНЕНТТЕРДІ АЛУДЫҢ ТИІМДІЛІГІН АРТТЫРУҒА КЕШЕНДІ КӨЗҚАРАС

Кенжалиев Б.К. – техника ғылымдарының докторы, профессор. Бас директор «Металлургия және кен байыту институты» АҚ., Қазақстан, Алматы, Шевченко к-сі, 29/133, E-mail: bagdaulet_k@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0003-1474-8354>;

Койжанова А.К. – техника ғылымдарының кандидаты, гидрометаллургияның арнайы әдістері зертханасының меңгерушісі. Satbayev University, «Металлургия және кен байыту институты» АҚ., Қазақстан, Алматы, Шевченко к-сі, 29/133, E-mail: a.koizhanova@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0001-9358-3193>;

Т.А. Чепуштанова – Ph.D. доктор, техника ғылымдарының кандидаты, доцент. Satbayev University, Metallurgy процесстер, жылу техникасы және арнайы материалдар технологиясы кафедрасының меңгерушісі, Қазақстан, Алматы, ул. Сатпаева, 22а, E-mail: t.chepushtanova@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0002-6526-0044>;

Мұқанғалиева А.Ө. – инженер, магистр. Satbayev University, «Металлургия және кен байыту институты» АҚ., Қазақстан, Алматы, Шевченко к-сі, 29/133, E-mail: 000316650668-D@stud.satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0001-7032-1764>;

Магомедов Д.Р. – ғылыми қызметкер, магистр. Satbayev University, «Металлургия және кен байыту институты» АҚ., Қазақстан, Алматы, Шевченко к-сі, 29/133, E-mail: d.magomedov@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0001-7216-2349>.

Аннотация. Бұл мақалада Қазақстанның бір кен орнынан алынған мыс рудасын өндеудің инновациялық тәсілі ұсынылған, ол күрделі минералды құрамдағы материалдардан мыс алу тиімділігін арттыруға бағытталған. Сипатталған әдістеме бірнеше негізгі кезеңдерді қамтиды: руданың материалдық құрамын жан-жақты талдау, гравитациялық және флотациялық байыту, сондай-ақ гидрометаллургиялық процесстер. Зерттеу барысында рудалар қажетті ұсақтыққа дейін ұсақтау және майдалау сияқты алдын ала дайындықтан өтті. Гравитациялық және флотациялық

байыту бойынша жүргізілген эксперименттер бұл процестердің параметрлерін оңтайландыру мыс концентратын шығымын айтарлықтай арттыратынын көрсетті. Сонымен қатар, күкірт қышқылымен шаймалау ұсақталған рудалардан мыс алудың жоғары тиімділігін көрсетті. Зерттеу нәтижелері мыс рудаларын кешенді өңдеуге жүйелі көзқарас құнды компоненттерді алудың жоғары тиімділігін қамтамасыз ететінін және күрделі мыс рудаларын тұрақты және экономикалық тиімді пайдаланудың келешегін ашатынын растайды.

Түйін сөздер: мыс құрамындағы шикізат, руда байыту, гравитация, флотация; шаймалау.

**Б.К. Кенжалиев¹, А.К. Койжанова¹, Т.А.Чепуштанова², А.О. Муканғалиева^{1,*},
Д.Р. Магомедов¹**

¹ Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения»,
Алматы, Казахстан;

² Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан.

*E-mail: 000316650668-D@stud.satbayev.university

ИННОВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНЫХ РУД В КАЗАХСТАНЕ: КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ

Б.К. Кенжалиев – доктор технических наук, профессор. Генеральный директор АО «Институт металлургии и обогащения», Казахстан, Алматы, ул. Шевченко, 29/133, E-mail: bagdaulet_k@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0003-1474-8354>;

А.К. Койжанова – кандидат технических наук, заведующая лабораторией специальных методов гидрометаллургии. Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения», Казахстан, Алматы, ул. Шевченко, 29/133, E-mail: a.koizhanova@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0001-9358-3193>;

Т.А. Чепуштанова – Ph.D., кандидат технических наук, доцент. Satbayev University, заведующая кафедрой металлургических процессов, теплотехники и технологии специальных материалов, Казахстан, Алматы, ул. Сатпаева, 22а, E-mail: t.chepushtanova@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0002-6526-0044>;

А.О. Муканғалиева – инженер, магистр. Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения», Казахстан, Алматы, ул. Шевченко, 29/133, E-mail: 000316650668-D@stud.satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0001-7032-1764>;

Д.Р. Магомедов – научный сотрудник, магистр. Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения», Казахстан, Алматы, ул. Шевченко, 29/133, E-mail: d.magomedov@satbayev.university, <https://orcid.org/0000-0001-7216-2349>.

Аннотация. В данной статье представлен инновационный подход к переработке медной руды одного из месторождений Казахстана, направленный на повышение эффективности извлечения меди из материалов с сложным минеральным составом. Описанная методология включает несколько ключевых этапов: всесторонний анализ вещественного состава руды, гравитационное и флотационное обогащение, а также гидрометаллургические процессы. В ходе исследования руды прошли предварительную подготовку, включая дробление

и измельчение до необходимой тонкости. Эксперименты по гравитационному и флотационному обогащению показали, что оптимизация параметров этих процессов значительно увеличивает выход медного концентрата. Дополнительно, сернокислотное выщелачивание показало высокую эффективность в извлечении меди из измельченной руды. Результаты исследования подтверждают, что комплексный подход к переработке медной руды обеспечивает высокую эффективность извлечения ценных компонентов и открывают перспективы для устойчивого и экономически выгодного использования сложных медных руд.

Ключевые слова: медьсодержащее сырьё, обогащение руд, гравитация, флотация, выщелачивание

Introduction

The use of copper, the red metal with remarkable properties, is of paramount importance in the field of clean energy and renewable technologies (2023: 54268). The unique characteristics of copper, such as high electrical conductivity, ductility, efficiency, and recyclability, make it indispensable for various applications in renewable energy systems, including solar and wind technologies (2023: 07.01.04). The significant role of copper in energy storage devices, such as flow batteries, lithium-ion batteries, and sodium batteries, underscores its crucial importance in the production of electric vehicles.

Copper's electrical conductivity is among the highest of all metals, making it an ideal material for the efficient transmission of electricity from renewable sources. Copper's ductility allows for the production of thin wires necessary for complex electrical components in solar panels and wind turbines. Copper's efficiency in energy conversion and its ability to be recycled without losing its properties enhance its environmental sustainability.

The energy storage sector, which ensures balance amidst interruptions in renewable energy sources, also heavily relies on copper. Lithium-ion batteries, widely used in electric vehicles and grid storage, require approximately 44 pounds of copper per megawatt of energy storage (Silpa et al., 2022: 12050545).

Technologies for using renewable energy sources, particularly solar and wind systems, require significantly more copper than traditional fossil fuel-based power generation. For instance, solar systems need approximately 5.5 tons of copper per megawatt of electricity, while 3 MW wind turbines require around 4.7 tons. This is due to the extensive wiring, power transformers, and inverters critical to the functioning of renewable energy systems (Keming and Druffel, 2021: 9519105).

The International Copper Association (ICA) emphasizes that no other metal can match copper's versatility and efficiency in these areas. Copper's exceptional properties make it a cornerstone in the development of clean energy and technologies based on renewable sources. Its indispensable role in solar and wind energy systems, energy storage solutions, and electric vehicle production highlights its significance for transitioning to a sustainable and low-carbon future.

The complete dematerialization of high-grade copper ore and the continuously

growing demand necessitate the processing of low-grade resources to sustain industrial growth and development (Zhumashev et al., 2021). Copper deposits worldwide are predominantly of the porphyry type, comprising 50–60% of global copper production. They consist of copper sulfide minerals such as chalcopyrite (CuFeS_2), chalcocite (Cu_2S), and bornite (Cu_5FeS_4). About 90% of copper is extracted from sulfide deposits, with chalcopyrite accounting for roughly half of the copper production. Besides sulfide minerals, copper also occurs in oxide forms such as cuprite (Cu_2O), malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), azurite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), chrysocolla ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), and mixed ores containing both oxidized and sulfide minerals.

Copper, a major non-ferrous metal, is present in the Earth's crust at a concentration of 50 parts per million (ppm). In mining operations, the copper content in open-pit mines is around 0.4%, while in underground mines it ranges from 1% to 2%, along with other valuable minerals and gangue materials. The geological distribution and chemical properties of copper require advanced extraction and processing technologies to maximize yield and efficiency (Gerardo et al., 2020: 04255-9).

Kazakhstan produces about 4% of the world's copper volume and 50% of the CIS production (Zhang et al., 2019: 5137852). The country's copper consumption is 8% of total production, with 22% exported to neighboring countries and 70% to distant markets. Kazakhstan ranks high in the global non-ferrous metals market in terms of reserves, mining, and refined copper production: 7th in refined copper production, 9th in copper reserves, and 11th in mining. Copper from Zhezkazgan and Balkhash is registered as a benchmark on the London Metal Exchange (LME). The observed rise in copper prices on the LME underscores the viability and potential for further investment in the copper industry in the Republic of Kazakhstan (Figure 1). The current price on the London Metal Exchange is \$9,489.50 per ton (<https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/LME-Copper/Summary>).

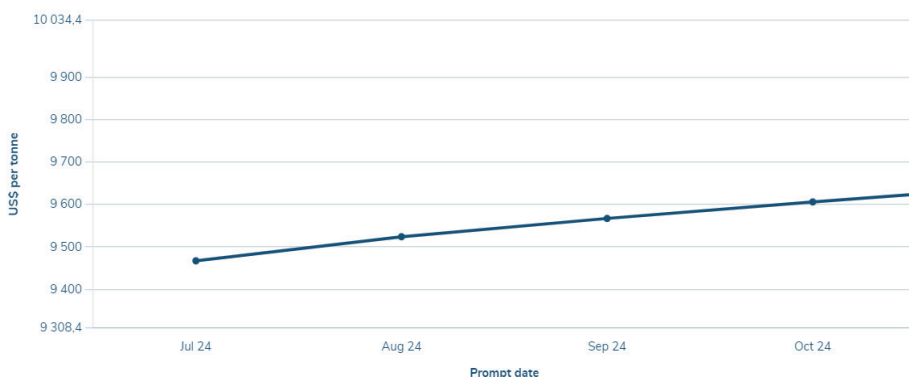


Figure 1 - Dynamics of Copper Prices in US Dollars (USD) per Ton for 2024

In Kazakhstan, the main copper deposits are copper sandstones, copper porphyry, and pyrite-polymetallic types. In 2017, copper ore extraction amounted to nearly 78.5 million

tons, of which 26 million tons were mined in the Karaganda region, 28.5 million tons in the Pavlodar region, and 18.3 million tons in the East Kazakhstan region. A total of 10.5 million tons of copper concentrate and 408,435 tons of refined copper were produced. According to UBS Global Research, global demand for refined copper is increasing, reaching 24.4 million tons in 2017. The global population growth and urbanization demand significant investments in infrastructure, for which copper remains a primary raw material. The rising copper prices on the London Metal Exchange highlight the viability of investments in the development of the copper industry in Kazakhstan.

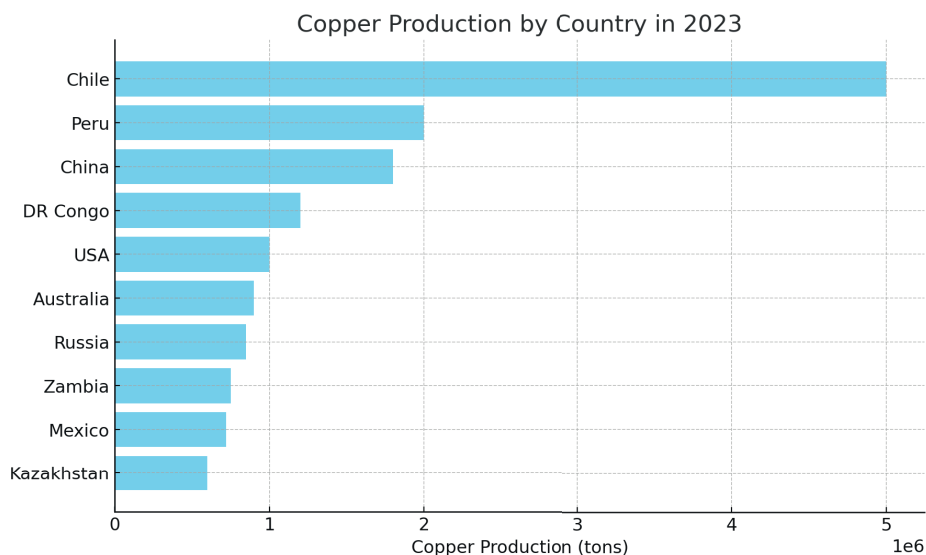


Figure 2 – Copper Production by Country in 2023

The main balance reserves of copper are concentrated in Eastern and Central Kazakhstan, predominantly in low-grade copper porphyry deposits (Chepushtanova et al., 2023: 11–19). Additional reserves include pyrite-polymetallic deposits in the eastern part of the republic (Artemyevskoye, Kosmurun, Akbastau, etc.). In the Karaganda region, the Kenshocky deposit in the Shetsky district and the Nurkazgan copper porphyry deposit with high-grade ores in Central Kazakhstan have been prepared for exploitation. In Southern Kazakhstan, the Shatyrgol copper deposit, and in the Zhezkazgan mining region, one of the largest deposits, Zhaman-Aibat, are notable. Copper porphyry deposits such as Aktogay, Aidarli, Koksay, and Bozshakol also possess significant potential (Koizhanova et al., 2023: 54; Nyamdelger et al., 2023: 26).

The modern copper mining sector faces several fundamental challenges. The depletion of high-grade deposits forces the transition to the development of ores with lower copper content, increasing processing volumes and, consequently, the costs of mining and beneficiation. Additionally, the need to develop deep-seated mines further escalates expenses. The technical complexities of processing such ores require the use of more advanced and costly technologies, leading to higher production costs for

copper. This process is also associated with the necessity of impurity removal, requiring additional processing stages.

The primary objective of this research is to analyze the technological parameters and patterns that determine the efficient processing of copper ore from one of the deposits in Kazakhstan. Particular attention is given to studying the material composition of the ore, conducting comprehensive mineralogical and chemical analyses, and developing and optimizing beneficiation methods such as gravity and flotation. The research aims to obtain new data on the structural changes in copper ores during processing and to develop effective technological solutions for extracting valuable components, thereby enhancing the profitability and environmental sustainability of the copper ore processing process.

Object of study

The research object is copper ore from one of the deposits in Kazakhstan, located in the Karaganda region. The aim of this study is to develop an efficient technology for processing copper ore that contains both oxidized and sulfide copper minerals, as well as other associated components. The primary focus is on studying the material composition of the ore, conducting mineralogical and chemical analyses, and optimizing beneficiation and leaching methods to enhance the copper extraction rate.

The experimental part includes comprehensive laboratory studies such as X-ray fluorescence and X-ray phase analyses, gravity and flotation beneficiation, as well as sulfuric acid leaching. Various technological samples representing different parts of the deposit were selected for analysis: rocks with high malachite content, quartz-sulfide ores, and skarn types.

Experimental Section

Before initiating the research on processing copper ore from one of the deposits in Kazakhstan, the main parameters for gravity and flotation beneficiation, as well as sulfuric acid leaching, were established. A three-inch Knelson KC-MD 3 centrifugal concentrator with continuous discharge was used for gravity beneficiation, under conditions including a cone diameter of 7.5 cm, a water flow rate of 3.5 l/min, a pressure of 25 kPa, and a gravitational acceleration of 60 G.

Sample preparation involved grinding the ores to a fineness of 98% passing -0.071 mm. The samples prepared for the studies were subjected to X-ray fluorescence and X-ray phase analysis to determine their material composition. The loading of ore material samples into the concentrator was performed in averaged mass ratios.

For flotation beneficiation, a laboratory flotation machine of the “Mekhanobr” type with a chamber volume of 3.0 liters was used. Flotation was carried out at a pulp solid particles ratio of 33% in two stages, yielding primary and control concentrates, as well as final tailings. The reagent regime included butyl xanthate and frother C7 at pH 9.0

For sulfuric acid leaching, a sample ground to 80% passing -0.071 mm was used. Leaching was carried out with a 2.5% sulfuric acid solution at a solid-to-liquid ratio of 1:4 for 8 hours. The elemental composition of the initial ore from one of the deposits in Kazakhstan, presented in Table 1, was determined using fluorescence analysis, which allows for the detection of element spectra from oxygen to uranium.

Table 1 – Results of X-ray Fluorescence Analysis of Ore Samples from One of the Deposits in Kazakhstan

Element	Content, %	Element	Content, %	Element	Content, %	Element	Content, %
O	45.782	P	0.412	Mn	0.157	Mo	0.008
F	0.261	S	0.269	Fe	3.417	Ag	0.034
Mg	0.807	Cl	0.125	Cu	5.626	Ba	0.082
Al	3.113	K	0.722	Zn	0.541	Pb	8.557
Si	21.491	Ca	0.726	As	0.033		
Ti	0.116	Cr	0.025	Sr	0.012		

X-ray phase analysis determined the primary composition of the rock-forming components. The measurements were conducted using a D8 Advance (Bruker) apparatus, α -Cu, with a tube voltage of 40 kV and a current of 40 mA. The processing of the obtained diffractogram data and calculation of interplanar distances were performed using EVA software. Sample interpretation and phase identification were conducted using the Search/match program with the PDF-2 powder diffraction database. The results of the X-ray phase analysis are presented in Figure 3 and Table 2.

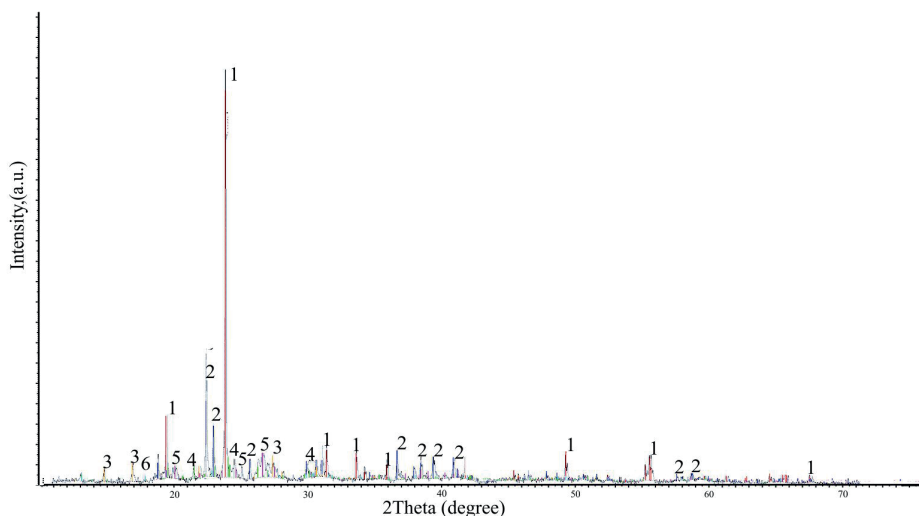


Figure 3 – Diffractogram of the Sample from One of the Deposits in Kazakhstan

Table 2 – Results of X-ray Phase Analysis of the Initial Sample from One of the Deposits in Kazakhstan

№	Compound Name	Formula	Content. rel. %
1	Quartz	SiO ₂	63.3%
2	Cerussite	PbCO ₃	19.3%
3	Malachite	CH ₂ Cu ₂ O ₅	6.2%
4	Orthoclase	KSi ₃ AlO ₈	4.9%
5	Lead Phosphate	Pb ₃ (PO ₄) ₂	4.8%
6	Clinocllore	Al-Fe-SiO ₂ -OH	1.5%

A sample of ore from one of the deposits in Kazakhstan was studied using mineralogical analysis in reflected light with an OLIMPUS-BX 51 microscope. The main mass of the briquettes consists of non-metallic minerals, predominantly quartz. Among the rock-forming minerals, malachite was identified (Figure 4a). Cerussite appears gray in reflected light with low reflectivity, exhibiting strong bireflection and anisotropy. The internal reflections are bright and colorless. Cerussite is observed as irregular segregations with intricate contours, composed of anhedral grains ranging from a few hundredths to 0.05 mm in size (Figure 4b). Iron hydroxides and carbonaceous material are also present.

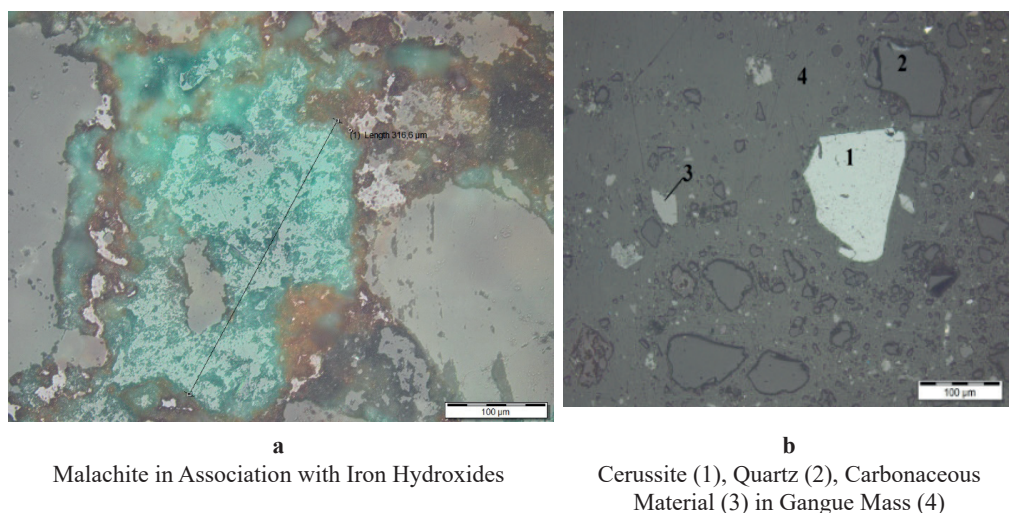


Figure 4 – Mineralogical Analysis of the Sample at 400x Magnification

Phase analysis of the initial sample revealed the content of various forms of copper, lead, and other elements. The copper content in free oxidized minerals was 4.394%, in bound oxidized minerals—0.07%, in secondary sulfides—0.32%, and in primary sulfides—0.0095%, resulting in a total of 4.79%. The main copper minerals include malachite, azurite, tenorite, and cuprite, as well as bornite, chalcocopyrite, and chalcocite (Table 3).

Table 3 – Phase Analysis of the Initial Sample from One of the Deposits in Kazakhstan

Mass fraction of determined elements, %					
Cu free oxidized mineral	Cu bound oxidized mineral	Cu secondary sulfides	Cu primary sulfides	ΣCu	Cu _{total}
4.394	0.07	0.32	0.0095	4.79	4.79
malachite, azurite, tenorite, cuprite	malachite, azurite, tenorite, cuprite	bornite, chalcocopyrite, chalcocite	chalcocopyrite, cubanit		

The sample from one of the deposits in Kazakhstan primarily consists of camallite, halite, and sylvite, which together constitute more than 86% of the total composition.

The presence of magnesium oxide, magnesium peroxide, and chlorargyrite is also significant, although their combined content is less than 13% of the total composition. These components indicate a high content of chlorides and magnesium compounds in the sample, which may be important for the further processing and utilization of the mineral raw material.

Discussion of Results

Gravity beneficiation was conducted using ground ore with a fineness of 98% passing -0.071 mm and was performed in a single stage, resulting in two main products – gravity concentrate and tailings. The obtained concentrates and tailings were analyzed for valuable component content after drying, with the concentrate sample also being used in further leaching experiments. The results of the gravity beneficiation are presented in Table 4.

Table 4 – Results of Gravity Beneficiation

Product	Weight, g	Mass yield, %	Cu, %	E Cu, %
Concentrate	77.3	7.7	10.388	13.35
Tails	922.7	92.3	5.65	86.65
Total	1000	100.00	6.02	100.00

The processing resulted in the separation of the initial sample into concentrate and tailings. The concentrate contains a high copper content (10.388%), but its yield is only 7.7% of the total mass. The tailings have a lower copper content (5.65%), but their mass yield is 92.3%, which explains the high proportion of recovered copper (86.65%) in the tailings. The overall processing is effective in extracting copper, although a significant portion of copper remains in the tailings, which may require further processing or optimization to increase copper recovery in the concentrate.

For flotation beneficiation experiments, samples from one of the deposits in Kazakhstan were ground in a ball mill to a fineness of 0.071 mm (90%). The following reagent regimes were used during flotation studies: for primary flotation – pH 9.0, butyl xanthate – 120 g/t, frother C7 – 60 g/t, duration – 10 minutes; for control flotation – pH 9.0, butyl xanthate – 60 g/t, frother C7 – 30 g/t, duration – 5 minutes. All obtained flotation concentrates and tailings were dried for further analysis.

The experimental scheme for determining the optimal grinding fineness of the flotation material is shown in Figure 5. The results of the flotation beneficiation experiments are presented in Table 5.

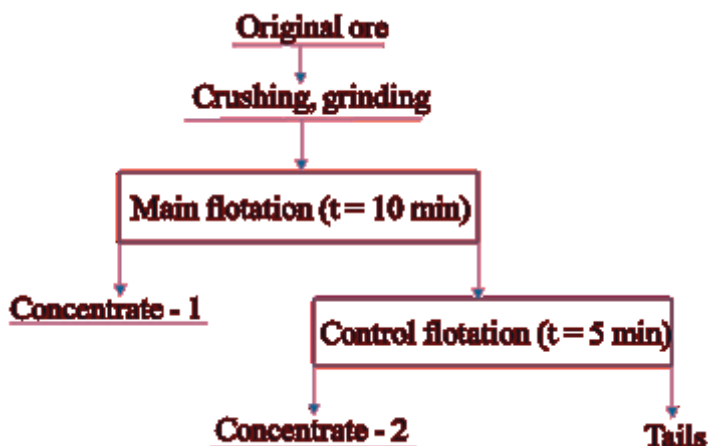


Figure 5 - Flotation scheme

Table 5 – Results of flotation enrichment

Product	Weight, g	Mass yield, %	Cu, %	E Cu, %
Basic concentrate	76.3	7.6	6.034	7.84
Control concentrate	93.5	9.4	6.429	10.24
Tails	830.2	83.0	5.793	81.92
Total	1000	100.00	5.87	100.00

The primary and control concentrates together constitute 17% of the total sample mass but contain relatively high copper concentrations (6.034% and 6.429%, respectively). The tailings, despite their large volume (83% of the total mass), contain less copper (5.793%) but account for the majority of the recovered copper (81.92%).

The overall processing is effective, but a significant portion of copper remains in the tailings, indicating a need for further optimization of the process to increase copper recovery in the concentrate.

For sulfuric acid leaching, an initial sample from one of the deposits in Kazakhstan, containing significant copper concentrations, was used. The filtrate of the productive solution was collected for copper content analysis, which was performed using the atomic absorption method on an AA-7000 instrument (Shimadzu, Tokyo, Japan). The results of the leaching of the sample from one of the deposits in Kazakhstan are presented in Table 6.

Table 6 - Results of sulfuric acid leaching of copper

primary Cu, %	Weight, g	V, L	Cu, g/l	E Cu, %
4.79	100	0.3	12.13	75.8

As seen in Table 6, the copper extraction process from the ore demonstrated high efficiency, achieving 75.8% copper recovery, with a copper concentration in the solution of 12.13 g/L.

Conclusion

Thus, a study of the material composition of copper ore from one of the deposits in Kazakhstan was conducted, and samples were collected. The main mass of the ore rock is represented by quartz, albite, and muscovite, while among the copper minerals, malachite, azurite, tenorite, and cuprite dominate. The copper content in the samples ranges from 4.394% in free oxidized minerals to 0.0095% in primary sulfides, totaling 4.79% copper.

The experiments on gravity and flotation beneficiation showed that optimizing the parameters of these processes significantly increases the yield of copper concentrate. Gravity beneficiation was conducted using ground ore with a fineness of 98% passing -0.071 mm on a 3-inch Knelson KC-MD 3 centrifugal concentrator, resulting in two main products – gravity concentrate and tailings. The results of the gravity beneficiation confirm the high efficiency of this method.

Flotation beneficiation experiments were conducted using laboratory flotation machines of the “Mekhanobr” type with butyl xanthate and frother C7 at pH 9.0. The obtained flotation concentrates and tailings were dried and further analyzed, which allowed for the determination of optimal conditions for the flotation beneficiation of copper ore. Sulfuric acid leaching showed high copper extraction efficiency—75.8%, with a copper concentration in the solution of 12.13 g/L.

The study confirmed the feasibility of using a comprehensive approach to processing copper-containing ores from one of the deposits in Kazakhstan. Optimization of beneficiation and leaching parameters ensures high copper extraction efficiency, opening prospects for the sustainable and economically viable utilization of complex copper ores.

References

- Naresh K., Rishi D. (2023). The Copper Alloys Used in the Friction Stir Welding (FSW) Processes: A Review. *International Journal for Science Technology and Engineering*, DOI: 10.22214/ijraset.2023.54268
- Tiwari N., Vipin Ch. (2022). A Comprehensive Review of the Utilization of Solar Energy in the Copper Mining Process. DOI: 10.1109/SILCON55242.2022.10028824
- Raffaella B. (2021). Copper, My Precious. DOI: 10.1038/S41929-021-00674-2
- Silpa S., Tripathy B., Mandre N., Venugopal R., Saeed F. (2022). Sustainable Use of Copper Resources: Beneficiation of Low-Grade Copper Ores. *Minerals*, DOI: 10.3390/min12050545
- Keming R., Thad D. (2021). Copper Electrode on Flexible Substrate by Intense Pulsed Light Sintering of Microsized Copper Particles. DOI: 10.1109/PVSC43889.2021.9519105
- Mario K., Svetlozar I. (2023). Electrochemically Structured Copper Current Collectors for Application in Energy Conversion and Storage: A Review. *Energies*, DOI: 10.3390/en16134933
- Gawlińska-Nęcek K., Piotr P., Starowicz Z., Robert P., Socha G., Patynowski M., Stodolny, B. (2020). The Use of Copper in Solar Cells and Modules.
- Zheng L., Shuquan Ch., Saurabh K., Shenqiang R. (2021). Recent Advancement of Emerging Nano Copper-Based Printable Flexible Hybrid Electronics. *ACS Nano*, DOI: 10.1021/ACS.NANO.1C02209
- Paul B., Ruairi M., Bruno A., Fiona S., Adam M. Boies, Paul Maguire, Davide Mariotti. (2021). Surfactant-Free Synthesis of Copper Nanoparticles and Gas Phase Integration in CNT-Composite Materials. DOI: 10.1039/D0NA00922A
- Amna S., Muhammad A. (2022). Study of Structural and Electrical Properties of CuFe-CGN for Renewable Energy Applications. *Nano Hybrids and Composites*, DOI: 10.4028/p-co85a8
- Denis R. (2012). Copper in Horticulture. DOI: 10.5772/26964

Sugali Ch. (2023). Process for Concentration of Low-Grade Copper Ore – A Process Design. *Journal of Chemistry: Education Research and Practice*, DOI: 10.33140/jcerp.07.01.04

Kurmangaliyev, D., Abdulina, S., Mamyachenkov, S. (2022). Promising methods for hydrometallurgical processing of copper slag. *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra - Complex Use of Mineral Resources*, 323(4), 46–50. <https://doi.org/10.31643/2022/6445.39>

Silpa S., Tripathy B., Mandre R., Venugopal R., Saeed F. (2022). Sustainable Use of Copper Resources: Beneficiation of Low-Grade Copper Ores. *Minerals*, DOI: 10.3390/min12050545

Andrey A., Loginova I., Pismak V. (2019). Investigating a Low-Grade Copper Concentrate Desilication by Alkali Pressure Leaching. *Materials Science Forum*, DOI: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.946.608

Zhumashev K., Narembekova A., Katrenov B., Zharmenov A., Terlikbaeva A. (2021). Method for Processing Ores, Low-Quality Concentrates and Technogenic Copper Waste.

Gerardo R. F. Alvear F., Carlos R., Joe P. (2020). Processing of Complex Materials in the Copper Industry: Challenges and Opportunities Ahead. *JOM*, DOI: 10.1007/S11837-020-04255-9

Xiaofeng Zh., Xianlin Zh., Chunyou T., Yaofeng Zh. (2019). Experimental Study on Ore Dressing of the D. R. Congo Low-Grade Copper Oxide. DOI: 10.1063/1.5137852

Carlito B., Ilhwan P., Theerayut Ph., Sanghee J., Mylah V., Dennis A., Kyoungkeun Y., Mayumi I., Naoki H. (2021). Copper and Critical Metals Production from Porphyry Ores and E-Wastes: A Review of Resource Availability, Processing/Recycling Challenges, Socio-Environmental Aspects, and Sustainability Issues. *Resources Conservation and Recycling*, DOI: 10.1016/J.RESCONREC.2021.105610

Yin W., Chen K., Feng R., Jie W. (2019). Low-Grade Copper Ore Briquetting-Biological Dump Leaching Technology Based on High-Pressure Grinding Roller Smashing.

Heyong Zh. (2019). Study on Recovery of Associated Copper Oxide Ore by Bacterial Leaching.

Chepushtanova T. A., Yessirkegenov M. I., Mamyrbayeva K. K., Merkiybayev Y. S. (2023). Investigations of the Extraction of Copper and Crud-Formation from a Pregnant Leached Solution of the Almalý Deposit. *Non-Ferrous Metals*, 1(1):11–19. DOI: 10.17580/nfm.2023.01.02

Volodin V. N., Trebukhov S. A., Nitsenko A. V., Linnik X. A., Tuleutay F. Kh. (2024). Thermodynamics of Antimony-Selenium Alloys Formation and Evaporation. *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra - Complex Use of Mineral Resources*, 330(3):13-21. DOI: 10.31643/2024/6445.24

Surkova T. Yu., Abdikerim B. E., Berkinbayeva A. N., Azlan M. N., Baltabekova Zh. A. (2022). Obtaining Modified Sorbents Based on Natural Raw Materials of Kazakhstan and Research of Their Properties. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources*, 322(3):23-32. DOI: 10.31643/2022/6445.25

Koizhanova A.K., Magomedov D.R., Abdyldayev N.N., Kamalov E.M., Yerdenova M.B., Bakrayeva A.N. (2022). Copper Extraction from Complex Waste Dumps by Biochemical Leaching Method. *Journal of Ecological Engineering*, 23(10):283–290. DOI: 10.12911/22998993/152342

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 3, Number 460 (2024), 137–146

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.242>

IRSTI 54.057

**M.M. Mataev¹, A.M. Madiyarova^{1*}, G.S. Patrin², M.R. Abdraimova¹,
M.A. Nurbekova¹, 2024.**

¹Kazakh State Women`s Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan;

²Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia.

*e-mail: madiyarova.altynai@mail.ru

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF A NEW COMPLEX FERRITE

Mataev M.M. — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Kazakh National Women`s Pedagogical University, Almaty, 050000, Kazakhstan. E-mail: mataev_06@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9057-5443>;

Madiyarova A.M. - doctoral student, Kazakh National Women`s Pedagogical University, Almaty, 050000, Kazakhstan, E-mail: madiyarova.altynai@mail.ru <https://orcid.org/0000-0003-3488-5890>;

Patrin G.S. — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660000, Russia, E-mail: patrin@iph.krasn.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5261-0482>;

Abdraimova M.R. — PhD, associate professor, Kazakh National Women`s Pedagogical University, Almaty, 050000, Kazakhstan,

E-mail: abdraimova87@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8040-512>;

Nurbekova M.A. — Candidate of Chemical Sciences, senior lecturer, Kazakh National Women`s Pedagogical University, Almaty, 050000, Kazakhstan. E-mail: nurbekova.0@qyzpu.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0001-7258-3338>;

Abstract: The article discusses the synthesis of new complex ferrite, radiographic and electron microscopic studies. The phase of complex ferrites was synthesized by the method of high-temperature sol-gel synthesis. For the first time, the structure of CrKFe_2O_5 Composite ferrite was studied by X-ray phase analysis and scanning electron microscope methods, the syngony type, elementary cell parameters, radiographic and pycnometric densities, and elemental analysis were determined. A comparative analysis of the relationship between the parameters of the Crystal cell of primary substances and the parameters of the obtained complex ferrite Crystal cell was carried out. Microsamples were taken from different parts of the crystallite obtained through a scanning electron microscope, the elemental composition of the crystals was analyzed, and the general type of layer of the complex ferrite surface was demonstrated. As a result, the fact that the compound consists of a single phase, the clarity of its construction was determined by the topography and chemical composition of the compound. As a result, it was found that the newly synthesized complex ferrite corresponds to the Formula

CrKFe_2O_5 . The particle size of the compounds formed is large (between 200 μm , 20.0 μm , 5.00 μm and 2.00 μm).

Keywords: Sol-gel method; ferrites; syngony; radiography; pycnometric density; elementary cell parameters.

**М.М. Матаев¹, А.М. Мадиярова^{1*}, Г.С. Патрин², М.Р. Абдраймова¹,
М.А. Нурбекова¹**

¹Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Сібір федеральды университеті, Красноярск, Ресей.

*E-mail: madiyarova.altynai@mail.ru

ЖАҢА КҮРДЕЛІ ФЕРРИТТІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Матаев М.М. — химия ғылымдарының докторы, профессор, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан. E-mail: mataev_06@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9057-5443>;

Мадиярова А.М. – докторант, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан E-mail: E-mail: madiyarova.altynai@mail.ru <https://orcid.org/0000-0003-3488-5890>;

Патрин Г.С. — химия ғылымдарының докторы, Сібір федералды университетінің профессоры, Красноярск, Ресей E-mail: patrin@iph.krasn.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5261-0482>;

Абдраймова М.Р. – PhD, қауымдастырылған профессор Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университетінің аға оқытушысы, Алматы, Қазақстан. E-mail: abdraimova87@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8040-512>;

Нурбекова М.А. — химия ғылымдарының кандидаты, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университетінің аға оқытушысы, Алматы, Қазақстан. E-mail: nurbekova.0@qyzpu.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0001-7258-3338>;

Аннотация. Мақалада жаңа күрделі ферритін синтездеу, рентгенографиялық және электронды микроскопиялық зерттеу қарастырылған. Жоғары температуралы золь – гель синтез әдісі арқылы күрделі ферриттердің фазасы синтезделді. Алғаш рет CrKFe_2O_5 құрамды ферритінің құрылысын рентгендік фазалық талдау және сканерлеуші электронды микроскоп әдістерімен зерттеліп, сингония типі, элементар ұяшық параметрлері, рентгенографиялық және пикнометрлік тығыздықтары, элементтік талдаулары анықталды. Бастапқы заттардың кристалдық ұяшық параметрлері мен алынған күрделі ферриттің кристалдық ұяшық параметрлері арасындағы байланысына салыстырмалы талдау жүргізілді. Сканерлеуші электронды микроскоп арқылы алынған кристаллиттің әр түрлі бөліктерінен микросынамалар алынып, кристалдардың элементтік құрамына талдау жасалынды, күрделі ферриттің беттік қабатының жалпы түрі көрсетілді. Нәтижесінде қосылыстың бір фазадан тұратындығы, құрылысының айқындылығы топография мен қосылыстың химиялық құрамымен анықталды. Нәтижесінде жаңа синтезделініп алынған күрделі ферриттің CrKFe_2O_5 формуласына сәйкес келетіні анықталды. Түзілген қосылыстардың бөлшектері үлкен өлшемге ие (200 μm , 20.0 μm , 5.00 μm және 2.00 μm аралығында).

Түйін сөздер: Золь – Гель әдісі; ферриттер; сингония; рентгенография; пикнометрлік тығыздық; элементарлы ұяшықтың параметрлері

**М.М. Матаев¹, А.М. Мадиярова^{1*}, Г.С. Патрин², М.Р. Абдраймова¹,
М.А. Нурбекова¹**

¹Казахский Национальный Женский Педагогический Университет,
Алматы, Казахстан;

²Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия.

*E-mail: madiyarova.altynai@mail.ru

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО СЛОЖНОГО ФЕРРИТА

Матаев М.М. — доктор химических наук, профессор, Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан, E-mail: mataev_06@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9057-5443>;

Мадиярова А.М. – докторант, Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан, E-mail: madiyarova.altynai@mail.ru <https://orcid.org/0000-0003-3488-5890>;

Патрин Г.С. — доктор химических наук, профессор, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия. E-mail: patrin@iph.krasn.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5261-0482>;

Абдраймова М.Р. – PhD, ассоциированный профессор, старший преподаватель, Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан, E-mail: abdraimova87@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8040-512>;

Нурбекова М.А. — кандидат химический наук, старший преподаватель, Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан, E-mail: nurbekova.0@qyzpu.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0001-7258-3338>;

Аннотация. В статье рассматривается синтез нового сложного феррита, рентгенографическое и электронно-микроскопическое исследование. Методом высокотемпературного золь-гелевого синтеза была синтезирована фаза сложных ферритов. Впервые конструкция феррита, содержащего CrKFe_2O_5 , была исследована методами рентгенофазного анализа и сканирующего электронного микроскопа, были выявлены сингонический тип, параметры элементарных ячеек, рентгенографические и пикнометрические плотности, элементный анализ. Проведен сравнительный анализ взаимосвязи исходных веществ между параметрами кристаллической ячейки и параметрами полученного сложного феррита. Из различных частей кристалита, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, были извлечены микрообразцы, проведен анализ элементного состава кристаллов, показан общий вид поверхностного слоя сложного феррита. В результате определялось, что соединение состоит из одной фазы, четкость строения определялась топографией и химическим составом соединения. В результате было обнаружено, что новый синтезированный сложный феррит соответствует формуле CrKFe_2O_5 . Частицы образующихся соединений имеют большие размеры (от 200 μm , 20.0 μm , 5.00 μm и 2.00 μm).

Ключевые слова: ферриты, сингония, рентгенография, пикнометрическая плотность, параметры элементарной ячейки

Introduction

Ferrites are inexpensive magnetic materials that are often used to open up completely new applications in scientific research, especially in Electrical Engineering. The recent use of Ferrite cores is due to the peculiarity of reducing eddy currents with increasing resistance. Methods of preparation, heat treatment and substitution can affect the properties of ferrites (Valenzuela, 2012). Of all magnetic materials, ferrites are the most useful, since, in addition to their magnetic properties, they are good electrical insulators (Mataev, et al., 2024). Spinel ferrites (MFe_2O_4) are unique materials with ferromagnetic and semiconductor characteristics and can be considered as magnetic semiconductors (Soufi, et al., 2021). Due to their unique and adaptable properties, spinel ferrites have attracted great interest from researchers around the World (Aravind et al., 2014). In recent years, ferromagnetism has been discovered in materials containing magnetic and electrical circuits that are widely used in the field of spin electronics (Mataev, et al., 2024).

Magnetic nanoparticles (MNPS) have been intensively studied because they have antithetical physical properties compared to their macro and volumetric counterparts (Gandhad et al., 2019; Tran et al., 2010; Arruebo et al., 2007). The design of new materials for the production of magnetic, electrical, electronic, microwave and biomedical devices has stimulated the scientific and technological community to study the structural and chemical properties of multicomponent inorganic nanostructures. To modify the physical and chemical properties of materials, various synthesis methods are used to obtain the necessary material characteristics suitable for specific applications (Chakradhari, et al., 2019). These include high-capacity batteries, electrochromic displays and wastewater treatment, low-magnetization Ferro fluids, intercalation electrodes in rechargeable batteries, and strong oxidizers (Viret, et al., 2012; Batu, et al., 2012). For nanoscale magnetic particles, new electrical and magnetic behavior is observed compared to the main counterparts (Kaewmanee, et al., 2019). These ferrites can be synthesized by various methods, namely the ceramic method (Patil, et al., 2015; Kulkarni, et al., 2019), the sol-gel method (Sharifi et al., 2012), the microwave method (Molakeri, et al., 2017), the combustion method (Patan, et al., 2014), the hydrothermal method (Aydin, et al., 2019), the oxalate method co-deposition method (Shedam, et al., 2016).

The main goals of this work were the synthesis, physical description and assessment of potential in magnetic hyperthermia of potassium ferrite particles by the sol – gel method. Since this ferrite is a non-toxic metal, it can be expected to provide greater biocompatibility than the ferrites described earlier, as this is one of the main reasons for studying this material.

Experimental

The sol-gel method was used as an effective method for the synthesis of a new composite ferrite with a complex mixed composition. To determine the composition of new complex mixed ferrite obtained by the sol-gel method, an X-ray phase study was carried out, and a study was carried out with a scanning electron microscope to conduct quantitative and qualitative analysis.

As a primary raw material, the grades Chromium (III) oxide (“chemically pure”), Iron (III) oxide (“chemically pure”) and potassium conbanate (“chemically pure”) in the form of grade powder were used as primary raw materials. primary raw materials. brand. The use of citric acid and glycerin as cleaning agents has a positive effect on the formation of a homogeneous phase of samples. Stoichiometric amounts of oxides were crushed and mixed in Agate kilts until a homogeneous mixture was obtained. The raw materials obtained by stoichiometric calculation were measured with the highest accuracy in the analytical balance-0.0001 grams, mixed, ground on an agate sieve, placed in a Crucible and fired in a coupling furnace at a temperature of 1100°c.

The resulting dried gel was poured into the muffle cover for 10 hours at a temperature of 600 ° C until a black powder was obtained. Finally, the resulting powder was given in stages for 7 hours at a temperature of 700-1100°C in air.

The pycnometric density of ferrites was determined by the method (Mataev, et al., 2014). Toluene and distilled water were used in the same way as in different liquids. The density of composite materials was measured 5 times and the average values were calculated.

Result and discussion

X - ray phase analysis

Radiophase analysis (RFT) was performed on the MiniFlex/600 (Rigaku) diffractometer. Analysis using a sika beam (U=30 KV, J=10 MA, rotation speed 1000 pulses per second, time constant t=5 sec., 2θ with an angle interval between 5 and 90) was carried out on a filtrated Miniflex 600 RIGAKU.

During X-ray control of the synthesized mixed ferrite, it was observed that the amorphous state of the samples decreased, the crystallization process was completed, and the kinetics of the sol-gel reaction was low. In addition, from the diffractogram shown in Figure 1 below, it was proved that the samples went from an amorphous state to a full polycrystalline state and an independent phase was fully formed.

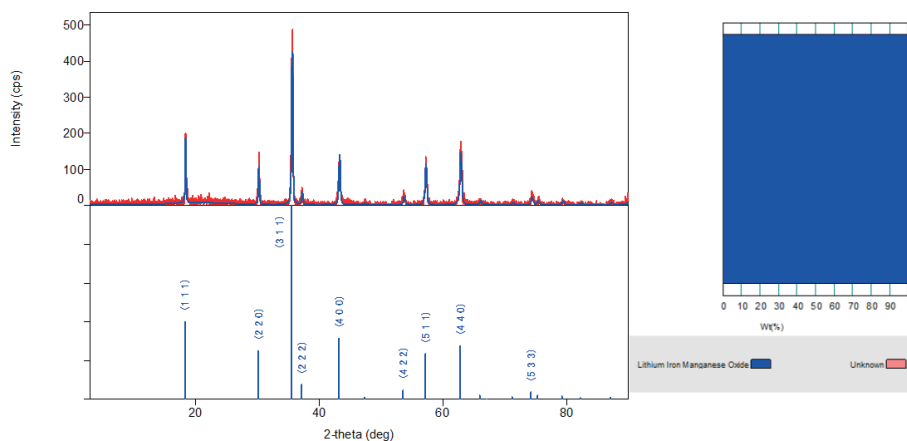


Figure 1 - X-ray diffractogram of the complex ferrite CrKFe_2O_5 , Insert: phase ratio diagram.

According to Scherrer's formula, the average size of crystallites can be written as follows:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where

d - average size of crystals;

K - dimensionless particle shape coefficient (Scherrer constant);

λ - is the wavelength of X-ray radiation;

β - half-height reflex width (2θ in radians and units)

θ - diffraction angle (Bragg angle)

Below are the results of radiographic analysis of the studied complex ferrite diffractogram calculated by the Rietveld method.

Table 1 - Symmetry type and unit cell parameters of CrKFe_2O_5

Sample	CrKFe_2O_5
Space group	62 : Pnma, orthorhombic
Z	4
Parameter cell (Å)	
a =	7,663 (3)
b =	5,925 (3)
c =	10,400 (6)
V(Å ³)	472,3 (4)
A	90
B	90
Γ	90
According to Scherrer's formula, the average size of crystallites is	45.6 μm
X-ray density (g/cm ³)	2,702
Pycnometric density (g/cm ³)*	2,700

A new complex mixed ferrite synthesized by X-ray phase analysis has the number $z = 4$ units, CrKFe_2O_5 is crystallized in a wall-oriented cubic cell, and the space group forms 62:Pnma. Cell parameters $a = 7.663$ (3), $b = 5.925$ (3), $c = 10.400$ (6). Through the X-ray wavelength of Ferrite, it was shown that the average size of crystallites according to Scherrer's formula is 45.6 microns, which corresponds to the image obtained in a scanning electron microscope, and the correctness of the results was confirmed by the correspondence of X-ray and pycnometric density values in X-ray studies.

Scanning electron microscope

With the help of a scanning electron microscope (SEM) (TM4000), a study was carried out to study the spectrum, quantitative and qualitative analysis of the distribution of the element, the percentage content of elements.

The scanning electron microscope (SEM) is designed to obtain an enlarged image of an object by scanning it with an electron beam directed at it and recording the signal generated by the interaction of electrons with the detector. The small diameter of the probe, even at low accelerated voltages and high currents, allows elemental analysis of

samples with dimensions of the analyzed area of several tens of nanometers. The beam current detector is located in the column of the microscope below the aperture of the objective lens, so the beam current can be monitored at any time during analysis.

To study the surface morphology of new complex mixed ferrite samples synthesized by the sol-gel method, a study was carried out using an electron microscope that scans the microstructures of the light image of electrical diffraction. The electron micrographs obtained in the imaging electron microscope of the compound are presented in Figures 2 a), b), c), d).

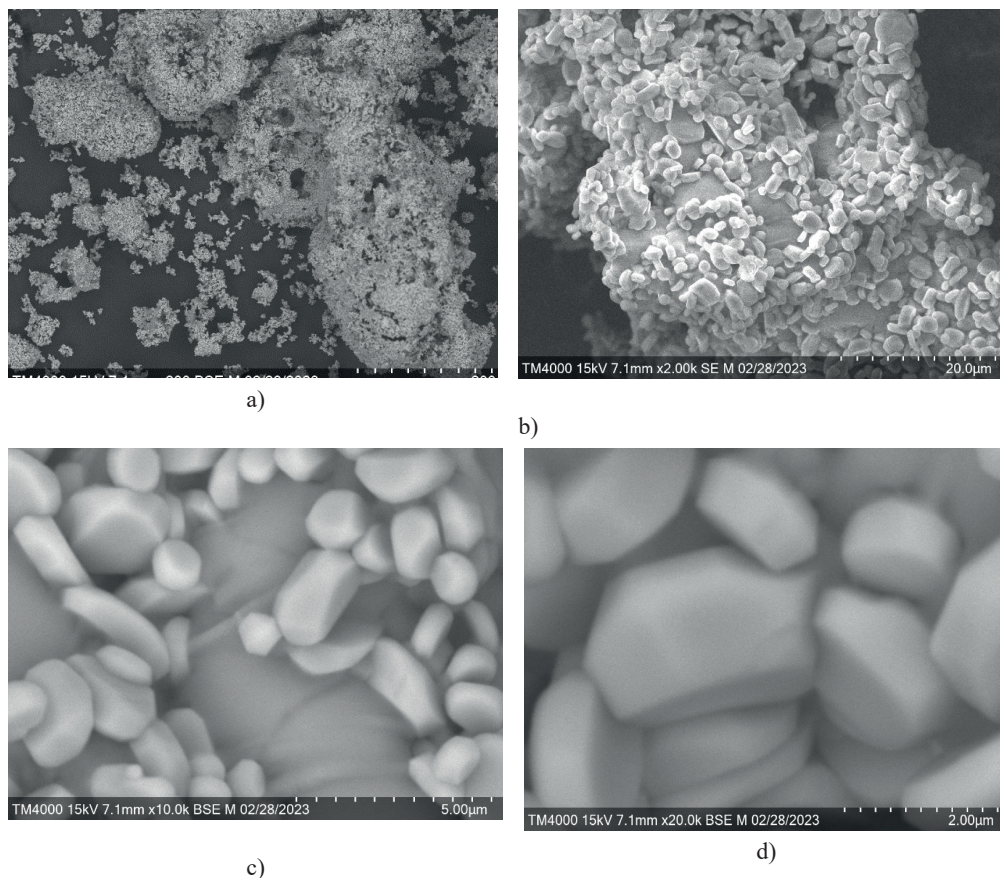


Figure 2 - Three different micrometer measurements of the new mixed complex ferrite CrKFe_2O_5 .

The above images show the results of micrographs taken at magnification of 200 μm , 20.0 μm , 5.00 μm and 2.00 μm , and also show the overall picture of the complex ferrite surface layer. As a result, the compound consists of a single phase, the clarity of its structure was determined by the topography and chemical composition of the compound.

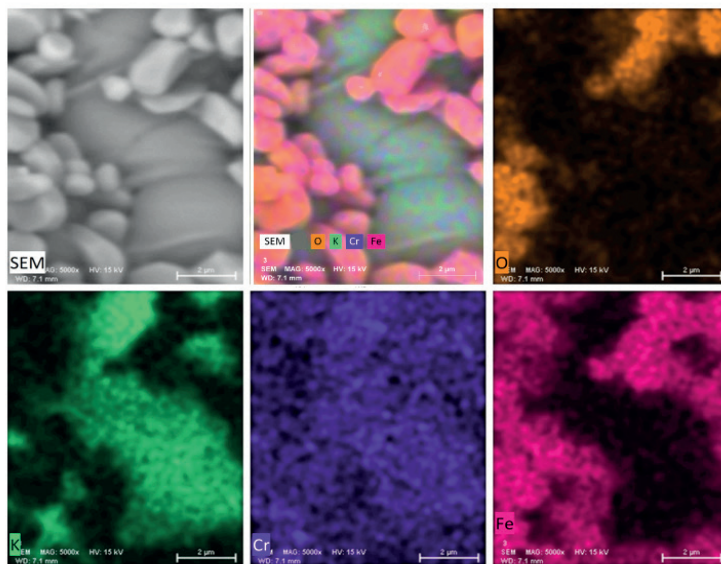


Figure 3 - MAP of the distribution of elements in the composition of the new mixed complex ferrite CrKFe₂O₅ (order of the elements Cr, Fe, K, O and color on the MAP).

Based on the map of the distribution of elements, the solution of the nature of crystallization, the chemical composition with microstructure and the distribution areas of chromium, iron, potassium, oxygen atoms were studied. As a result of the study of the quantitative composition of elements, it can be concluded that iron, chromium, potassium metals, oxygen atoms are distributed in regions of 2 μm (Figure 3). In an imaging electron microscope, nanoscale measurements of solids in powder form can be obtained.

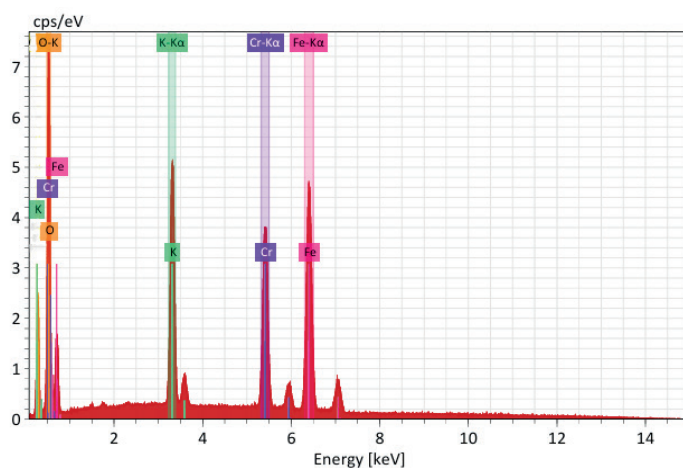


Figure 4 - Spectrum samples of the CrKFe₂O₅ compound.

A study was carried out using a scanning electron microscope to study the spectrum of distribution of the element, quantitative and qualitative analysis, and the percentage content of elements. Spectral samples of the synthesized new mixed ferrite complex and the results of elemental analysis are shown in Figure 4.

4. Conclusions

Summing up the results of the study, a new mixed complex ferrite containing CrKFe_2O_5 was synthesized for the first time by the Sol-gel method. To determine the new complex mixed ferrite content obtained, an X-ray phase study was carried out, and a scanning electron microscope was examined for quantitative and qualitative analysis.

For the first time, syngonic types and parameters of complex mixed ferritic elementary cells synthesized by X-ray phase analysis were determined. CrKFe_2O_5 (orthorhombic, $a=7.663$ (3), $b=5.925$ (3), $c=10.400$ (6) Å, $Z=4$, $\rho_{\text{X-ray}}=2.702$ g/cm³, $\rho_{\text{pycn.}}=2.700$ g/cm³); X-ray study results showed that the synthesized compound is polycrystalline. The accuracy of crystallochemical data is confirmed by a satisfactory correspondence of X-ray and pycnometric densities.

With the help of a scanning electron microscope, micro-samples were taken from different parts of CrKFe_2O_5 -type crystallites, the elemental composition of the crystals was analyzed, and the general type of complex layer of the ferrite surface was demonstrated. As a result, the compound consists of a single phase, the clarity of its structure was determined by the topography and chemical composition of the compound. As a result of measurements carried out in scanning electron microscopy, it was found that the newly synthesized complex ferrites correspond to the Formula CrKFe_2O_5 . The particles of the formed compounds have a large size (between 200 µm, 20.0 µm, 5.00 µm and 2.00 µm). The results of the elemental analysis were presented in the form of a table.

References

- Aravind G., Ravinder D., Nathaniel V. Structural and electrical properties of Li-Ni nanoferrites synthesised by citrate gel auto-combustion method. *Phys Res Int.* 2014, 2014:672739. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/672739>
- Arruebo M., Fernandez-Pacheco R., Ibarra M.R., Santamaria J., Magnetic nano-particles for drug delivery. *Nano Today.* 2007. 2 (3), 22–32. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70084-1](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70084-1)
- Aydin C., Aydin Ha., Taskin M., Yakuphanoglu F. A Novel Study: The Effect of Graphene Oxide on the Morphology, Crystal Structure, Optical and Electrical Properties of Lanthanum Ferrite Based Nano Electroceramics Synthesized by Hydrothermal Method. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2019. 19(5) 2547-2555. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15841>
- Batoo M.K., Ansari M.S., Low temperature-fired Ni-Cu-Zn ferrite nanoparticles through auto-combustion method for multilayer chip inductor applications. *Nanoscale Res. Lett.* 2012. 7 112.
- Chakradhary V.K., Ansar A., Akhtar M.J. Design, synthesis, and testing of high coercivity cobalt doped nickel ferrite nanoparticles for magnetic applications. *J. Magn. Magn. Mater.* 469, 674 680 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.021>
- Gandhad S.S., Patil P.M., Mathad S.N., Hublikar L.V., Jeergal P.R., Durgadsimi S.U., Pujar R.B. Structural, Williamson-Hall Plot and Size-strain Analysis of $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ Ferrites. *Int. J. Adv. Sci. Eng.* 2019. Vol.5 No.4 1146-1153 DOI: <https://doi.org/10.29294/IJASE.5.4.2019.1146-1153>
- Kaewmanee T., Wannapop S., Phuruangrat A., Orawan T.T., Promnopas W., Sansongsiri S., Thongtem S. Effect of oleic acid content on manganese-zinc ferrite properties. *Inorg. Chem. Commun.* 2019. 103,87-92. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.03.016>

Kulkarni A.B., Mathad S.N. Variation in structural and mechanical properties of Cd doped Co-Zn ferrites. *Mater. Sci. Technol.* 2019. 2, 455–462 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.003>

Mataev M.M., Mustafin E.S., Kasenov R.Z., Pudov A.M., Kaikenov D.A., Bogzhanova Zh.K. X ray Diffraction Study of the $\text{YbMIIFe}_5\text{O}_{12}$ (MII = Mg, Ca, Sr) Ferrites. *Inorg. Mater.* 2014. Vol. 50, No. 6, pp. 622–624. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168514060132>

Mataev M.M., Madiyarova A.M., Patrin G.S., Abdraimova M.R., Nurbekova M.A., Tursunova Zh.I. Synthesis and physico – chemical characteristics of complex ferrite $\text{CrNaFe}_2\text{O}_5$. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 1(85), 109-118. DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-1.2710-1185.11>

Mataev, M. Madiyarova, A. Patrin, G. Abdraimova, M. Nurbekova, M. Durmenbayeva, Z. Synthesis of New Complex Ferrite $\text{Li}_{0.5}\text{MnFe}_{1.5}\text{O}_4$: Chemical–Physical and Electrophysical Research. *Materials* 2024, 17, 3754. <https://doi.org/10.3390/ma17153754>

Molakeri A.S., KalyaneS., Mathad S.N. Elastic Properties of nickel ferrite synthesized by combustion and microwave method using FT IR spectra. *Int. J. Adv. Sci. Eng.* 2017. 3 (4) 422-427

Pathan A.T., Mathad S. N., Shaikh A.M. Infrared spectral studies of Co^{2+} substituted Li Ni–Zn nano-structured ferrites. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.* 2014. 23, 112.

Patil M.R., Rendale M.K., Mathad S. N., Pujar R.B. Structural and IR study of $\text{Ni}_{0.5x}\text{Cd}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.* 2015. 24(4), 241–245 DOI: <https://doi.org/10.3103/S1061386215040081>

Sharifi I., Shokrollahi H. Nano-structural, magnetic and Mössbauer studies of nanosized $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized by co-precipitation. *J. Magn. Magn.Mater.* 2012. 324, 2397–2403 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.03.008>

Shedam R.M., Gadkari A.B., Mathad S.N., Shedam M.R. Synthesis and structural investigation of nano-sized cadmium ferrite. *J. Mod.Mater.* 2016. 2 (1), 7-12 DOI: <https://doi.org/10.21467/jmm.2.1.7-12>

Soufi A., Hajjaoui H., Elmoubarki R., Abdennouri M., Qourzal S., Barka N. Spinel ferrites nanoparticles: Synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants-A review. *Appl Surf Sci.* 2021, 6:100145. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100145>

Tran N., Webster T.J., Magnetic nanoparticles: biomedical applications and Challenges. *J. Mater. Chem.* 2010. 20 ,8760–8767.

Valenzuela R. Novel Applications of Ferrites. *Phy Res Int.* 2012, 2012:1–9. DOI:<https://doi.org/10.1155/2012/591839>

Viret M., Rubi D., Colson D., Lebeugle D., Forget A., Bonville P., Dhahlenne G., Saint- Martin R., André G., Ott F. $\beta\text{-NaFeO}_2$, a new room-temperature multi-ferroic material. *Mater. Res. Bull.* 2012. 47, 2294–2298 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.05.040>

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 3, Number 460 (2024), 147–159

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.243>

UDC 547.669: 547.304.7

**N. Merkhately¹, A.N. Iskanderov¹, S.B. Abeuova^{2*}, A.N. Iskanderov¹,
S.K. Zhokizhanova³, N.G. Atamkulova¹, 2024.**

¹Karaganda University named after E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan;

²Astana International University, Astana, Kazakhstan;

³Agrotechnical University named after S. Seifullina, Astana, Kazakhstan.

E-mail: abeuova.salta@gmail.com

INCLUSION OF AZULENE STRUCTURAL UNITS IN THE BASIS OF CONJUGATED POLYMERS: IMPROVEMENT OF PROTON SENSITIVITY AND FLUORESCENCE

Merkhatuly Nurlan - Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Inorganic and Technical Chemistry, Karaganda University named after E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan, E-mail: merhatuly@ya.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4588-2150>;

Iskanderov Amantay Nurbaevich – Master of Chemistry, researcher at the Department of Inorganic and Technical Chemistry, Karaganda University named after E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan, E-mail: dr.amantay@ya.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5270-5094>;

Abeuova Saltanat Bolatovna – PhD, acting Associate Professor, Higher school of Natural Sciences, Astana International University, Astana, Kazakhstan, E-mail: abeuova.salta@gmail.com. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7074-3123>;

Iskanderov Ablaykhan Nurbaevich – Master of Chemistry, teacher of the Department of Inorganic and Technical Chemistry, E-mail: aby93@yandex.kz. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1646-0795>

Zhokizhanova Saltanat Kanatovna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Physics and Chemistry, Agrotechnical University named after S. Seifullina, Astana, Kazakhstan, E-mail: saltanat_zh75@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4362-3449>;

Atamkulova Nurila Galymjankyzy – Master-student at the Department of Inorganic and Technical Chemistry, Karaganda University named after E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan, E-mail: atamkulova.nurila@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0002-6358-0287>.

Abstract. The growing interest in aromatic polymer compounds with an extended π -electron coupling system is explained by their importance as functional materials for organic optoelectronics. At present, much attention is paid to arylated, as well as substituted by electron acceptor and/or electron donor groups, aromatic and heteroaromatic compounds. One of the advantages of such conjugated aromatic systems is that they can fine-tune the electronic structure of materials in order to optimize their performance and morphology. In this regard, the structural isomer of naphthalene - azulene is of considerable interest. The nonalternant aromatic hydrocarbon azulene has

unique electronic and spectral properties, including a polarized structure with a dipole moment of the order of 1,08 D and abnormal Anti-Kasha fluorescence $S_2 \rightarrow S_0$.

The article discusses the synthesis of two fluorene-azulene π -conjugated copolymers using the modern methodology of organic synthesis as the Suzuki – Miyaura -cross-coupling reaction.

It was shown that the interaction of 1,3-dibromazulene, as well as 2,7-Bis(3-bromoazulen-1-yl)-9,9-dioctyl-fluorene with 2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl) bis(1,3,2-dioxaborinane) under Suzuki – Miyaura cross-coupling conditions, azulene conjugate copolymers were synthesized: poly[2,7-(9,9-dioctylfluorenyl)-alt-(1',3' - azulenyl)] and poly[1,3-bis(9',9'-dioctylfluoren-2'-yl)azulenyl]-alt-[1'',3'' - azulenyl]. It is revealed that neutral solutions of the obtained copolymers are nonfluorescent, but they become luminescent upon addition of trifluoroacetic acid. The «launching» of fluorescence occurs as a result of the formation of a 6 π -electron azulenyl cation, which rearranges the general electronic character of polymers, in particular, HOMO-LUMO levels and band gap.

The obtained results demonstrate that the introduction of azulene units into a conjugated polymer framework has great potential for application as new protic functional materials.

Key words: azulene, azulene copolymers, cross- coupling, photophysical properties.

Funding: The study was carried out within the framework of the targeted financing program (IRN BR 21882309) Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan. The authors express their deep appreciation for the dedicated funding.

**Н. Мерхатулы¹, А.Н. Искандеров¹, С.Б. Абеуова^{2*}, А.Н. Искандеров¹,
С.К. Жокижанова³, Н.Г. Атамқұлова¹**

¹ Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан;

² Астана Халықаралық университеті, Астана, Қазақстан;

³ С.Сейфулин атындағы Агротехникалық университеті, Астана, Қазақстан.

E-mail: abeuova.salta@gmail.com

ҚОСАРЛАНҒАН ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ НЕГІЗІНЕ АЗУЛЕНДІК ҚҰРЫЛЫМДЫҚ БІРЛІКТЕРДІ ҚОСУ: ПРОТОНҒА СЕЗІМТАЛДЫҚ ПЕН ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯНЫ ЖАҚСARTU

Мерхатұлы Нұрлан - Химия ғылымдарының докторы, Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университетінің бейорганикалық және техникалық химия кафедрасының профессоры, Қарағанды, Қазақстан, E-mail: merhatuly@ya.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4588-2150>;

Искандеров Амантай Нурбаевич – Химия магистрі, Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университетінің бейорганикалық және техникалық химия кафедрасының ғылыми қызметкері, Қарағанды, Қазақстан, E-mail: dr.amantay@ya.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5270-5094>;

Абеуова Салтанат Болатовна – PhD, ассоциациялық профессор м. а., Жаратылыстану ғылымдары жоғары мектебі, Астана Халықаралық Университеті, Астана, Қазақстан, E-mail: abeuova.salta@gmail.com. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7074-3123>;

Искандеров Аблайхан Нурбаевич – Химия магистрі, бейорганикалық және техникалық химия кафедрасының оқытушысы, E-mail: aby93@yandex.kz. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1646-0795>;

Жокижанова Салтанат Канатовна – Химия ғылымдарының кандидаты, С. Сейфуллин атындағы агротехникалық университетінің физика және химия кафедрасының доценті, Астана, Қазақстан, E-mail: saltanat_zh75@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4362-3449>;

Атамқұлова Нүрилә Ғалымжанқызы – Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университетінің бейорганикалық және техникалық химия кафедрасының магистранты, Қарағанды, Қазақстан, E-mail: atamkulova.nurila@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0002-6358-0287> .

Аннотация: Кеңейтілген π -электронды қосарланған жүйесі бар ароматты полимерлі қосылыстарға қызығушылықтың артуы олардың органикалық оптоэлектроника үшін функционалды материалдар ретіндегі маңыздылығына байланысты. Қазіргі уақытта арилденген, сондай-ақ электрондонорлы және/немесе электронакцепторлы топтармен алмастырылатын ароматты және гетероароматты қосылыстарға көп көңіл бөлінеді. Осындай ароматты жүйелердің артықшылықтарының бірі - материалдардың өнімділігі мен морфологиясын оңтайландыру мақсатында олардың электрондық құрылымын дәл реттей алады. Осыған байланысты нафталиннің азулен атты құрылымдық изомері үлкен қызығушылық тудырады. Альтернанты емес ароматты көмірсутек азуленінің бірегей электронды және спектрлік қасиеттері бар, оның ішінде дипольдік моменті шамамен 1,08 D болатын поляризацияланған құрылым және аномальды $S_2 \rightarrow S_0$ анти-Каш флуоресценциясы.

Жұмыста Сузуки-Мияура кросс-комбинация реакциясы ретінде заманауи органикалық синтез әдістемесін пайдалана отырып, екі фтор-азулен π -конъюгацияланған сополимерлердің синтезі талқыланады. Сузуки-Мияура кросс-бірігу реакциясының жағдайында 1,3-дибромазулен, сондай-ақ 2,7-бис(3-бромазулен-1-ил)-9,9-диоктил-флуорен 2,2'-(9,9-диоктил-9H-флуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксиборинанмен) әрекеттескенде келесі азулен қосарланған сополимерлер синтезделді: поли[2,7-(9,9-диоктилфлуоренил)-альт-(1',3' - азуленил)] және поли[1,3-бис(9',9'-диоктилфлуорен-2'-ил)азуленил]-альт-[1'',3'' - азуленил]. Алынған сополимерлердің бейтарап ерітінділері флуоресцентті емес, бірақ олар трифторсірке қышқылын қосқанда люминесцентті болады. Флуоресценцияның "іске қосылуы" полимерлердің жалпы электрондық сипатын, атап айтқанда НОМО-LUMO деңгейлерін және жолақ зона өзгертетін 6 π электроны бар азуленил катионының түзілуінен туындайды.

Нәтижелер қосарланған полимер қаңқасына азулен бірліктерін енгізу жаңа протонды функционалды материалдар ретінде қолдану үшін үлкен әлеуетке ие екенін көрсетеді.

Түйін сөздер: азулен, азулен сополимерлері, кросс-комбинация, фотофизикалық қасиеттер.

**Н. Мерхатулы¹, А.Н. Искандеров¹, С.Б. Абеуова^{2*}, А.Н. Искандеров¹,
С.К. Жокижанова³, Н.Г. Атамкулова¹**

¹ Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, Караганды, Казахстан;

² Международный университет Астана, Астана, Казахстан;

³ Агротехнический университет имени С. Сейфулина, Астана, Казахстан.

E-mail: abeuova.salta@gmail.com

ВКЛЮЧЕНИЕ АЗУЛЕНОВЫХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ В ОСНОВУ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ: УЛУЧШЕНИЕ ПРОТОННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Мерхатулы Нурлан – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и технической химии КарУ им. академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан., E-mail: merhatuly@ya.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4588-2150>;

Искандеров Амантай Нурбаевич – магистр химических наук, научный сотрудник кафедры неорганической и технической химии КарУ им. академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан, E-mail: dr.amantay@ya.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5270-5094>;

Абеуова Салтанат Болатовна – PhD, и.о. ассоциированного профессора высшей школы естественных наук Международного университета «Астана», Астана, Казахстан, E-mail: abeuova.salta@gmail.com. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7074-3123>;

Искандеров Аблайхан Нурбаевич – магистр химических наук, преподаватель кафедры неорганической и технической химии КарУ им. академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан, E-mail: aby93@yandex.kz. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1646-0795>;

Жокижанова Салтанат Канатовна – к.х.н., ассоциированный профессор кафедры физики и химии Агротехнического университета им. С. Сейфуллина, Астана, Казахстан, E-mail: saltanat_zh75@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4362-3449>;

Атамкулова Нурила Галымжанкызы – магистрант кафедры неорганической и технической химии КарУ им. академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан, E-mail: atamkulova.nurila@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0002-6358-0287>.

Аннотация. Растущий интерес к ароматическим полимерным соединениям с расширенной системой π -электронного сопряжения объясняется их важностью в качестве функциональных материалов для органической оптоэлектроники. В настоящее время большое внимание уделяется арилированным, а также замещенным электроноакцепторными и/или электронодонорными группами ароматическим и гетероароматическим соединениям. Одним из преимуществ таких сопряженных ароматических систем является то, что они могут точно настроить электронную структуру материалов с целью оптимизации их производительности и морфологии. В этом плане значительный интерес представляет структурный изомер нафталина азулен. Неальтернативный ароматический углеводород азулен обладает уникальными электронными и спектральными свойствами, в том числе поляризованной структурой с дипольным моментом порядка 1,08 D и аномальной анти-Каша флуоресценцией $S_2 \rightarrow S_0$.

В работе обсуждается синтез двух флуорен-азуленовых π -сопряженных сополимеров, посредством современной методологии органического синтеза как реакции кросс-сочетания Сузуки–Мияуры. Показано, что взаимодействием

1,3-дибромазулена, а также 2,7-Bis(3-bromoazulen-1-yl)-9,9-dioctyl-fluorene с 2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(1,3,2-dioxaborinane) в условиях сочетания Сузуки–Мияуры были синтезированы азуленовые сопряженные сополимеры - poly[2,7-(9,9-dioctylfluorenyl)-alt-(1',3' - azuleny)] и poly[1,3-bis(9',9'-dioctylfluoren-2'-yl)azulenyl]-alt-[1'',3'' - azuleny]. Выявлено, что нейтральные растворы полученных азуленовых сополимеров не являются флуоресцентными, но они становятся светящимися при добавлении трифторуксусной кислоты. Показано, что «включение» флуоресценции происходит за счет образования π -электронного азуленил-катиона, который перестраивает общий электронный характер полимеров, в частности, уровни фронтальных орбиталей НОМО – LUMO и ширину запрещенной зоны.

Полученные результаты демонстрируют, что введение азуленовых звеньев в сопряженный полимерный каркас имеют большой потенциал для применения в качестве новых протонных функциональных материалов.

Ключевые слова: азулен, сополимеры азулена, кросс-сочетание, фотофизические свойства

Introduction

Azulene and its compounds as nonalternant aromatic substances is the subjects of much scientific research (Lash, et al, 2007, Wakabayashi, et al, 2007; López-Alled, et al, 2021; Xin, et al, 2021). This interest was due to its unusual electronic structure and abnormal photophysical properties, including a polarized structure with a dipole of the order of 1.08 D (Anderson, et al, 1959) and unusual anti-Kasha's fluorescence $S_2 \rightarrow S_0$ (Tomin, et al, 2018; Nenov, et al, 2018), Dunlop, 2023).

The potential of azulene makes it the object of widespread research in the field of functional materials, such as conductive polymers, optoelectronic molecular switches, field-effect transistors (OFETs), light-emitting diodes (OLED), solar cells (OSCs), nonlinear optical (NLO) and other materials (Wang, et al, 2003; Wang, et al, 2004; Mrozek, et al, 2001; Dong, et al, 2016; Ou, et al, 2019).

The literature describes the synthesis of azulene-containing polymers. For example, the obtained polyazulene was first reported in the article (Kilara, et al, 1997) Later, (Wang, et al, 2003; Wang, et al, 2003) showed new methods for producing polyazulene, as well as the synthesis of a number of highly conductive azulene-containing polymers.

The structure of azulene **1** (Figure 1) can be considered as a tropylium cation condensed with a cyclopentadienyl anion. The electron-saturated cyclopentane azulene ring can rapidly undergo electrophilic substitution at C_1 or C_3 to form a stable aromatic azulene cation with 6 π -electrons. The formation of such cation in a number of azulene compounds has been reported to lead to interesting electrochemical and electrochromic properties (Sprutta, et al, 2007; Ito, 2005). Therefore, such simple chemical conversion of azulene units resulting in the formation of cations in azulene-containing polymers can be used to adjust the overall physical properties of the polymers, such as "launching" fluorescence or change in electrical conductivity, etc.

Thus, π -conjugated azulene-based polymers are expected to readily undergo an acid-

base or redox reaction to form azulenyli cations/radical cations and potentially function as efficient optoelectronic materials.

In this work we synthesize two azulene π -conjugated copolymers poly[2,7-(9,9-dioctylfluorenyl)-alt-(1',3' - azulenyli)] **3** and poly[1,3-bis(9',9'-dioctylfluorene-2'-yl) azulenyli]-alt-[1'',3'' - azulenyli] **5**, by Suzuki – Miyaura cross-coupling reaction using $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ as catalyst. Such molecular construct exploits both the dipole moment of the azulene unit and its ability to acquire and lose protons in the electron-donor five-membered cycle.

Methods and Materials

^1H and ^{13}C NMR spectra were taken on a Jeol ECA-500 spectrometer [operating frequency 500.15 MHz (^1H) and 100.61 MHz (^{13}C)] in CDCl_3 , internal standard – TMS. IR spectra were recorded on a Fourier spectrometer Avatar-360 in KBr tablets. Mass spectra were obtained on a Thermo Scientific LTQ FT Ultra spectrometer. Elemental analysis was performed on the instrument EuroVektorEA-3000. Absorption spectra were taken on a Shimadzu UV-1800 spectrophotometer. Fluorescence spectra were recorded on an Agilent Cary Eclipse spectrofluorimeter. Thermogravimetric studies were performed on a TGA Q500 instrument (in current N_2 ; heating at 10° per minute; interval 20-500°C). Differential scanning calorimetry was performed on a DSC Q2000 (in current N ; heating at 5° per minute; interval 20-300 °C). Gel permeation chromatography was performed on Agilent PL-GPC 220 (polystyrene standard; THF eluent). The melting points were determined on a Melting Point M-560 apparatus.

Commercially available reagents and solvents: azulene, 2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(1,3,2-dioxaborinane), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{P}(\text{o-tol})_3$, Et_4NOH , Ag_2CO_3 , TFA, THF and others were used without further purification. Dibromoazulene **2** was synthesized according to the literary method (Anderson, et al, 1953).

Synthesis and description of copolymers

Poly[2,7-(9,9-dioctylfluorenyl)-alt-(1',3' - azulenyli)] 3. To a solution of 177 mg (0.62 mmol) of compound **2** and 345 mg (0.62 mmol) of 2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(1,3,2-dioxaborinane) in 50 mL toluene under argon were added 17 mg (0.02 mmol) of $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 13 mg (0.04 mmol) of $\text{P}(\text{o-tol})_3$ and 2 mL of tetraethylammonium hydroxide. The reaction mixture was stirred for 20 hours at 80°C . After completion of the reaction, 100 ml of chloroform was added to the reaction flask, followed by washing with water in a separatory funnel. The resulting chloroform phase was concentrated in vacuo to 10 mL and added to 300 mL of methyl alcohol. The resulting precipitate was purified by various organic solvents in a Soxhlet apparatus. The product was then recovered by chloroform, precipitated from methyl alcohol, dried under vacuum. A dark orange solid was obtained. Yield 230 mg (65%). Anal. Calcd. For $(\text{C}_{39}\text{H}_{46})_n$: C 90.95; H 9.05; Found: C 89.92; H 8.65. Mn = 19.5 kDa; PDI = 2.15. ^1H NMR: δ 8.55-8.60 (m, 2H), 8.23–8.27 (m, 1H), 7.61–7.85 (m, 7H), 7.10–7.14 (m, 2H), 2.06 (br, m, 4H), 0.75–1.13 (m, 30H). ^{13}C NMR: δ 151.52, 140.10, 139.63, 137.31, 137.64, 136.52, 136.51, 131.62, 129.41, 124.72, 123.64, 120.53, 55.52, 40.76, 32.54, 30.52, 29.63, 29.75, 24.55, 23.13, 14.24.

2,7-Bis(3-bromoazulen-1-yl)-9,9-dioctyl-fluorene 4. To the solution of 200 mg (0.70

mmol) of compound **2** and 155 mg (0.28 mmol) of 0,28 ммоль 2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(1,3,2-dioxaborinane) in 8 ml of tetrahydrofuran under argon were added 23 mg (0.02 mmol) of Pd(PPh₃)₄ and 220 mg (0.8 mmol) of silver (I) carbonate. The reaction mixture was stirred for 16 hours at 80 °C. After completion of the reaction, 100 ml of water was added, followed by extraction with methylene chloride (3 × 50 ml). The organic phase was dried over MgSO₄, and the solvent was distilled off in vacuo. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexane-ethyl acetate, 9:1). A dark brown solid was obtained. Yield 480 mg (86%). HRMS (EI): m/z [M]⁺ calcd for C₁₆H₁₂ 800.2515, found 800.2510. ¹H NMR: δ, 8.35 (s, 2H), 8.35 (d, J = 10.0 Hz, 4H), 7.86 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.82 (s, 2H), 7.70–7.61 (m, 2H), 7.56 (d, J = 10.0 Hz, 4H), 7.35 (s, 4H), 2.11 (d, J = 7.2 Hz, 4H), 1.11 (s, 24H), 0.81 (t, J = 6.8 Hz, 6H). ¹³C NMR: δ 152.03, 151.55, 144.32, 140.67, 138.71, 134.55, 127.88, 127.25, 125.26, 123.13, 120.42, 119.22, 55.67, 40.34, 31.85, 30.01, 29.25, 23.92, 22.71, 14.13. IR (ν, cm⁻¹): 2928, 2857, 1720, 1574, 1540, 1462, 1393, 1247.

Poly[1,3-bis(9',9'-dioctylfluorene-2'-yl)azulenyl]-alt-[1'',3'' - azulenyl] **5**. To the solution of 500 mg (0.62 mmol) of compound **4** and 345 mg (0.62 mmol) of 2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(1,3,2-dioxaborinane) in 50 ml of toluene under argon was added 17 mg (0.02 mmol) of Pd₂(dba)₃, 13 mg (0.04 mmol) of P(o-tol)₃ and 2 ml of tetraethylammonium hydrogen. The reaction mixture was stirred for 13 hours at 80 °C. After completion of the reaction, 100 ml of chloroform was added to the reaction flask, followed by washing with water in separatory funnel. The received chloroformic phase was condensed in vacuum to 10 ml and added to 300 ml of methyl alcohol. The resulting precipitate was purified by various organic solvents in a Soxhlet apparatus. The product was then recovered by chloroform, precipitated from methyl alcohol, dried under vacuum. A dark orange solid was obtained. Yield 200 mg (60%). Anal. Calcd. For (C₇₈H₉₂)_n: C 90.98; H 9.02; Found: C 89.88; H 8.78. Mn = 58.5 kDa; PDI = 1.76. ¹H NMR: δ 8.22–8.39 (m, 2H), 7.85–7.97 (m, 2H), 7.74–7.85 (m, 2H), 7.66–7.74 (m, 2H), 7.55–7.61 (m, 2H), 7.36–7.50 (m, 2H), 2.05 (m, 4H), 1.05 (m, 24H), 0.75–0.79 (m, 6H). ¹³C NMR: δ 151.55, 140.12, 139.63, 137.34, 137.67, 136.53, 131.62, 129.41, 124.73, 123.64, 120.57, 55.56, 40.72, 32.54, 30.56, 29.67, 29.72, 24.54, 23.11, 14.25.

Results and discussion

Synthesis route leading to azulene conjugated copolymers **3** and **5** are presented in Scheme 1 and Scheme 2. As can be seen from Scheme 1, the key compound **2** was synthesized based on the literature methodology (Anderson, et al, 1953). Further, by cross-coupling Suzuki-Miyaura between dibromide **2** and 2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(1,3,2-dioxaborinane) in toluene in the presence of catalyst Pd₂(dba)₃, copolymer **3** was obtained in a good 65% yield.

Another key molecule bis(3-bromoazulenyl)-9,9-dioctylfluorene **4** (Scheme 2) was prepared in 86% yield by combining Suzuki dibromoazulene **2** with 2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(1,3,2-dioxaborinane) in THF in the presence Pd(PPh₃)₄ as a catalyst. Similarly, the Suzuki-Miyaura reaction between **4** and 2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(1,3,2-dioxaborinane) results in polymer **5** with the high 60% yield.

The obtained azulene copolymers **3** and **5** were easily dissolved in organic solvents such as dichloromethane, chloroform, toluene, tetrahydrofuran. The number average molecular weights of the obtained copolymers were determined by GPC (THF eluent). Thus, the M_n values of polymers **3** and **5** were 19.5 and 58.5 kDa, respectively, and the PDI were 2.15 and 1.76, respectively.

The chemical structure and purity of copolymers **3** and **5** have been proven by NMR and mass spectrometry as well as gel permeation chromatography and elemental analysis.

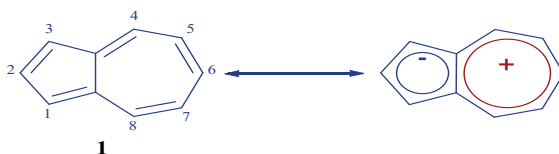
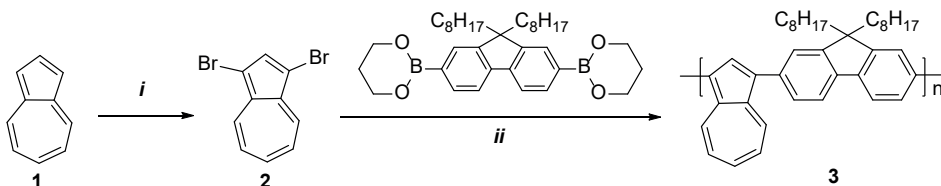
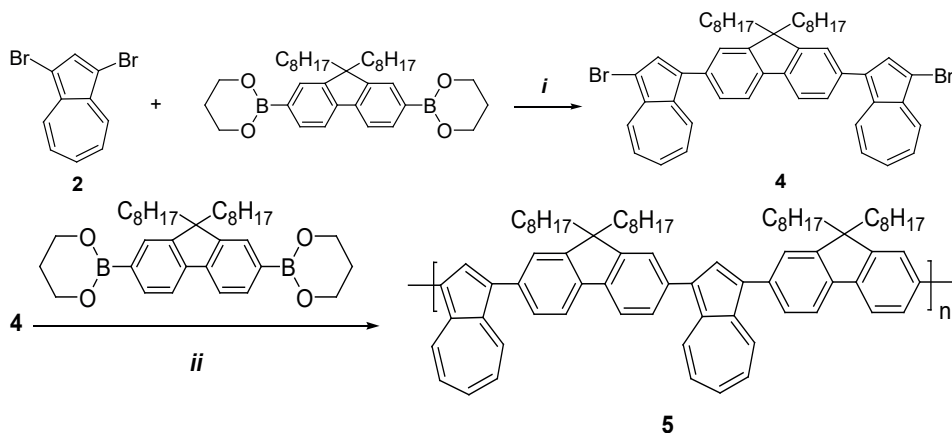


Figure 1. Polarized resonant structure of azulene **1**.



Scheme 1. Synthesis of copolymer **3**: (i) NBS, benzene, room temperature; (ii) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(\text{o-tol})_3$, Et_4NOH , toluene, 85°C .



Scheme 2. Synthesis of copolymer **5**: (i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Ag_2CO_3 , THF, 75°C ; (ii) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(\text{o-tol})_3$, Et_4NOH , toluene, 85°C .

The thermal stability of copolymers **3** and **5** was investigated by nitrogen flow thermogravimetric analysis at a heating rate of 10°C per minute. The onset of degradation **3** and **5** (loss was 5%) was recorded at 416 and 430°C ,

respectively, showing good thermal stability of the synthesized copolymers (Figure 2). Differential scanning calorimetry measurements for copolymers **3** and **5** were performed at the scanning rate of 10 °C per minute. No endothermic or exothermic transition was observed over the entire scanning range of 20 to 300 °C (Figure 3).

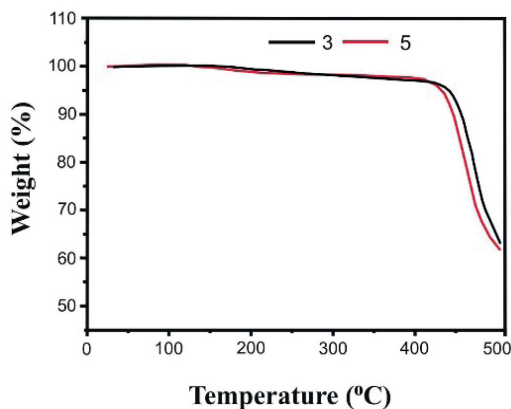


Figure 2. Thermogravimetric measurements of copolymers **3** and **5**.

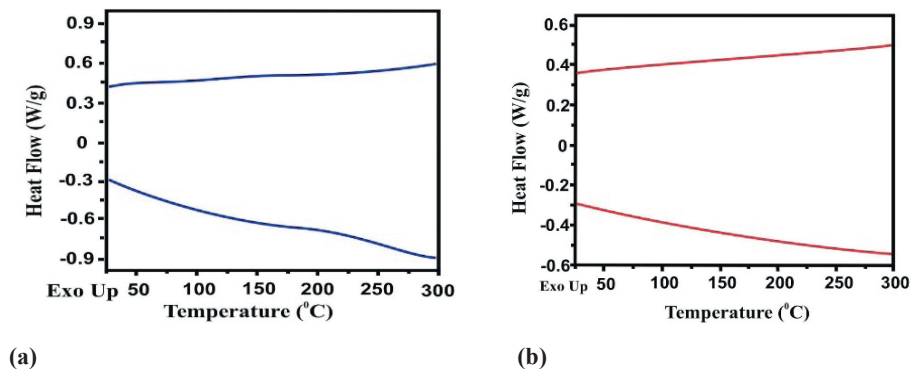


Figure 3. Differential scanning calorimetry measurements of copolymers **3** (a) and **5** (b)

Absorption spectra of copolymers **3** and **5** in the UV-Vis range, including protonated states, are presented in Figure 2, and the corresponding data are summarized in Table 1. In the electron absorption spectra of polymer **3** in tetrahydrofuran (THF), three absorption bands were observed with maxima at 345 ($\epsilon = 75850$) nm, 468 ($\epsilon = 37120$) nm and 675 ($\epsilon = 1050$) nm (Table 1). Similarly, polymer **5** showed two absorption bands π - π^* electron junction at 344 ($\epsilon = 72500$) nm and 462 ($\epsilon = 34900$) nm, as well as absorption in the long-wave region at 673 ($\epsilon = 1015$) nm. Weak absorption bands with maxima at 675 (for **3**) nm and 673 (for **5**) nm correspond to the energy transition $S_0 \rightarrow S_1$.

Table 1 - Optical data of copolymers **3** and **5**

Copolymers	Absorption					Fluorescence ^a	
	Unprotonated			Protonated		Protonated	
	Solvent	λ_{abs} , nm	ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹	Solvent ^b	λ_{abs} , nm	Solvent ^b	λ_{em} , nm
3	THF	345	75850	TFA/THF(2:8)	320	TFA/ THF(2:8)	380
	THF	468	37120	TFA/THF(2:8)	467		
	THF	675	1050	TFA/THF(2:8)	534		
5	THF	344	72500	TFA/THF(2:8)	321	TFA/ THF(2:8)	380
	THF	462	34900	TFA/THF(2:8)	466		
	THF	673	1015	TFA/THF(2:8)	534		

^a λ_{ex} (excitation wavelength) = 295 nm for **3** and **5**. ^b TFA/THF = v/v.

Upon protonation (by addition of 5%, 10%, 15% and 20% trifluoroacetic acid) of copolymers **3** and **5** in THF in electron spectra, new absorption bands with λ_{max} at 534 nm were observed (Table 1), characteristic of azulene cations **3-H⁺** and **5-H⁺**. The maxima of their absorption showed the significant redshift of 182 nm compared to the cation of the initial azulene **1** (λ_{max} 352 nm [13]), due to the expansion of the π -conjugation in the five-membered ring by fluorene fragments. In addition, the isobestic points were observed in these spectra at 495 and 496 nm (Figure 4), suggesting the presence of convertible copolymers: neutral **3/5** and protonated **3-H⁺** / **5-H⁺**.

Discoloration of copolymers **3** and **5** was also observed when different amounts of TFA were added. Unlike the dark blue color of the initial azulene **1**, the tetrahydrofuran solutions of copolymers **3** and **5** had the yellowish green color. Adding different concentrations of TFA to the copolymer solution resulted in color change from light orange to dark green (Figure 4). Treatment of protonated solutions **3** and **5** with triethylamine resulted in recovery of the starting state, which indicated the reversible protonation-deprotonation reaction.

It is known that compared to colorless naphthalene, the color of azulene **1** is caused by weak repulsion energy between electrons on practically orthogonal HOMO and LUMO. It is also known that substitutions at the C₁ or C₃ atoms of azulene significantly change the electronic structure and optical properties (Wang, et al, 2003). Therefore, the color changes of **3** and **5** are closely related to the HOMO and LUMO state changes of azulene links induced under protonation conditions.

Thus, TFA doping of polymers **3** and **5** results in the formation of polymeric azulonium cations, with subsequent changes in their electronic spectrum and color.

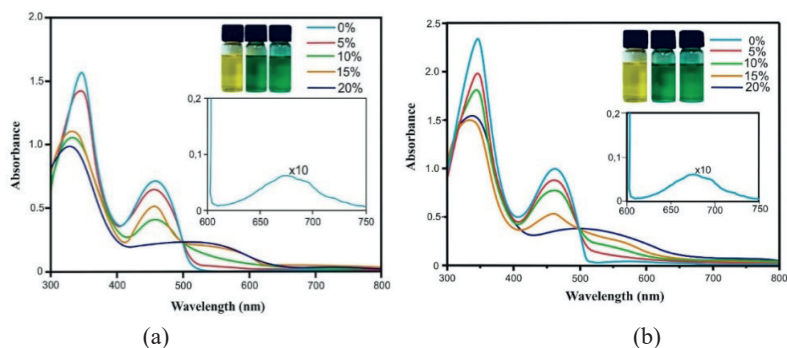


Figure 4. UV-visible spectra of (a) **3** and (b) **5** ($C=3 \cdot 10^{-5}M$ in THF; in the presence of trifluoroacetic acid).

The fluorescence spectra of copolymers **3** and **5**, including protonated states, are given in Figure 3, and the relevant data are tabulate (Table 1). As shown, the spectra lack emission bands **3** and **5** in THF (Figure 5). However, when TFA was added (i.e., 5%, 10%, 15%, 20%), the solutions of copolymers **3** and **5** emitted light with λ_{em} at 380 nm (Table 1). As can be seen from the fluorescence spectra, the emission intensity of the copolymers varied depending on the TFA concentration. Thus, the intensity of radiation **3** and **5** reached its highest level at 20% concentration of TFA. However, further increases in TFA concentration resulted in a drop-in fluorescence intensity. This was probably due to strong self-absorption or the presence of unprotonated azulene fragments in the polymer backbone, which also led to the decrease in radiation intensity.

As described above, the abnormal anti-Kasha fluorescence of azulene from state S_2 instead of S_1 was due to the large energy gap S_1-S_2 . Obviously, under the conditions of protonation of copolymers **3** and **5** TFA with the subsequent formation of azulenyl cations, a noticeable change in the energy levels S_1 and S_2 occurs, as well as the decrease in the gap between HOMO and LUMO. The following factors obviously affect the decrease in the HOMO-LUMO energy gap: 1) the presence of azulenyl cations in the system and 2) the decrease in the degree of delocalization of π -electrons in the five-membered azulene ring.

Therefore, it can be argued that the «launching» of the radiation in **3-H⁺** and **5-H⁺** copolymers is the consequence of the significant change in the energy of the frontal molecular orbitals HOMO-LUMO.

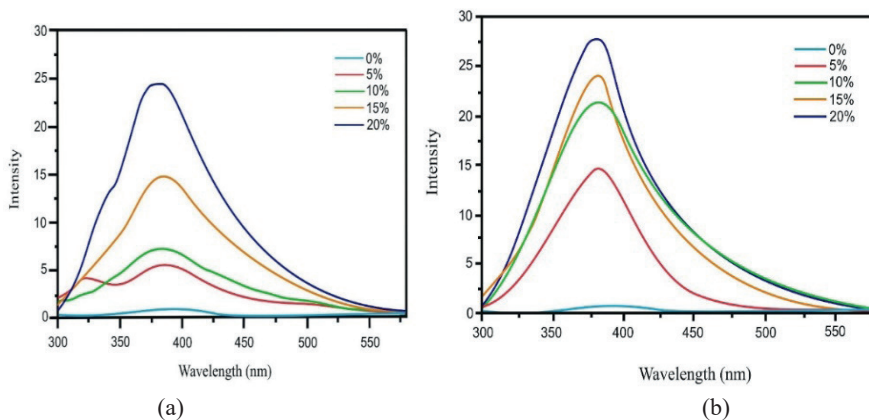


Figure 5. Fluorescence spectra of (a) **3** and (b) **5** ($C=3 \cdot 10^{-5}M$ в THF; in the presence of trifluoroacetic acid). The excited wavelengths (λ_{ex}) are 295 nm.

Conclusion

In conclusion, fluorene-azulene π -conjugated copolymers were synthesized using the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction with high yields: poly[2,7-(9,9-dioctylfluorenyl)-alt-(1',3' - azulenylyl)] **3** and poly[1,3-bis(9',9'-dioctylfluoren-2'-yl) azulenylyl]-alt-[1'',3'' - azulenylyl] **5**. Copolymers are nonfluorescent, because of the existence of azulene units in the system, which suppress radiation. However, in the presence of trifluoroacetic acid, these copolymers became fluorescent with emission maxima (λ_{em}) at 380 nm. The formation of azulenylyl cations in **3-H⁺** and **5-H⁺** copolymers has been shown to significantly affect fluorescence activation. It has also been found that solutions of the obtained copolymers in THF significantly change color when different amounts of trifluoroacetic acid are added.

The results obtained demonstrate that the introduction of azulene units into the polymer backbone has great potential for the development of new proton functional materials.

REFERENCES

- Lash, T. D., El-Beck, J. A., & Ferrence, G. M. (2007). Syntheses and Reactivity of *meso*-Unsubstituted Azuliporphyrins Derived from 6- *tert* -Butyl- and 6-Phenylazulene. *The Journal of Organic Chemistry*, 72(22), 8402–8415. <https://doi.org/10.1021/jo701523s>
- Wakabayashi, S., Kato, Y., Mochizuki, K., Suzuki, R., Matsumoto, M., Sugihara, Y., & Shimizu, M. (2007). Pyridylazulenes: Synthesis, Color Changes, and Structure of the Colored Product. *The Journal of Organic Chemistry*, 72(3), 744–749. <https://doi.org/10.1021/jo061684h>
- López-Allied, C. M., Park, S. J., Lee, D. J., Murfin, L. C., Kociok-Köhn, G., Hann, J. L., Wenk, J., James, T. D., Kim, H. M., & Lewis, S. E. (2021). Azulene-based fluorescent chemosensor for adenosine diphosphate. *Chemical Communications*, 57(81), 10608–10611. <https://doi.org/10.1039/D1CC04122C>
- Xin, H., Hou, B., & Gao, X. (2021). Azulene-Based π -Functional Materials: Design, Synthesis, and Applications. *Accounts of Chemical Research*, 54(7), 1737–1753. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00893>
- Anderson, A. G., & Steckler, B. M. (1959). Azulene. VIII. A Study of the Visible Absorption Spectra and Dipole Moments of Some 1- and 1,3-Substituted Azulenes 1,2. *Journal of the American Chemical Society*, 81(18), 4941–4946. <https://doi.org/10.1021/ja01527a046>

- Tomin, V. I., & Włodarkiewicz, A. (2018). Anti-Kasha behavior of DMABN dual fluorescence. *Journal of Luminescence*, 198, 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.041>
- Nenov, A., Borrego-Varillas, R., Oriana, A., Ganzer, L., Segatta, F., Conti, I., Segarra-Martí, J., Omachi, J., Dapor, M., Taioli, S., Manzoni, C., Mukamel, S., Cerullo, G., & Garavelli, M. (2018). UV-Light-Induced Vibrational Coherences: The Key to Understand Kasha Rule Violation in trans -Azobenzene. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(7), 1534–1541. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00152>
- Dunlop, D., Ludvíková, L., Banerjee, A., Ottosson, H., & Slanina, T. (2023). Excited-State (Anti) Aromaticity Explains Why Azulene Disobeys Kasha's Rule. *Journal of the American Chemical Society*, 145(39), 21569–21575. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c07625>
- Wang, F., & Lai, Y.-H. (2003a). Conducting Azulene–Thiophene Copolymers with Intact Azulene Units in the Polymer Backbone. *Macromolecules*, 36(3), 536–538. <https://doi.org/10.1021/ma025662i>
- Wang, F., Lai, Y.-H., & Han, M.-Y. (2004). Stimuli-Responsive Conjugated Copolymers Having Electro-Active Azulene and Bithiophene Units in the Polymer Skeleton: Effect of Protonation and p-Doping on Conducting Properties. *Macromolecules*, 37(9), 3222–3230. <https://doi.org/10.1021/ma035335q>
- Mrozek, T., Görner, H., & Daub, J. (2001). Multimode-Photochromism Based on Strongly Coupled Dihydroazulene and Diarylethene. *Chemistry*, 7(5), 1028–1040. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010302\)7:5<1028::AID-CHEM1028>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010302)7:5<1028::AID-CHEM1028>3.0.CO;2-7)
- Dong, J.-X., & Zhang, H.-L. (2016). Azulene-based organic functional molecules for optoelectronics. *Chinese Chemical Letters*, 27(8), 1097–1104. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2016.05.005>
- Ou, L., Zhou, Y., Wu, B., & Zhu, L. (2019). The unusual physicochemical properties of azulene and azulene-based compounds. *Chinese Chemical Letters*, 30(11), 1903–1907. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2019.08.015>
- Kihara, N., Nakayama, H., & Fukutomi, T. (1997). True Polyazulene: Soluble Precursor of So-Called "Polyazulene." *Macromolecules*, 30(20), 6385–6387. <https://doi.org/10.1021/ma970510m>
- Wang, F., Lai, Y.-H., Kocherginsky, N. M., & Koteski, Yu. Yu. (2003). The First Fully Characterized 1,3-Polyazulene: High Electrical Conductivity Resulting from Cation Radicals and Polycations Generated upon Protonation. *Organic Letters*, 5(7), 995–998. <https://doi.org/10.1021/ol0274615>
- Wang, F., Lai, Y.-H., & Han, M. Y. (2003). Post-Coordination of Multinuclear Transitional Metal Clusters to Azulene-Based Polymers: A Novel Strategy for Tuning Properties in π -Conjugated Polymers. *Organic Letters*, 5(25), 4791–4794. <https://doi.org/10.1021/ol0357346>
- Sprutta, N., Siczek, M., Latos-Grażyński, L., Pawlicki, M., Szterenber, L., & Lis, T. (2007). Dioxadiazuliporphyrin: A Near-IR Redox Switchable Chromophore. *The Journal of Organic Chemistry*, 72(25), 9501–9509. <https://doi.org/10.1021/jo7015218>
- Ito, S., Ando, M., Nomura, A., Morita, N., Kabuto, C., Mukai, H., Ohta, K., Kawakami, J., Yoshizawa, A., & Tajiri, A. (2005). Synthesis and Properties of Hexakis(6-octyl-2-azulenyl)benzene as a Multielectron Redox System with Liquid Crystalline Behavior. *The Journal of Organic Chemistry*, 70(10), 3939–3949. <https://doi.org/10.1021/jo0500986>
- Anderson, A. G., Nelson, J. A., & Tazuma, J. J. (1953). Azulene. III. Electrophilic Substitution¹⁻³. *Journal of the American Chemical Society*, 75(20), 4980–4989. <https://doi.org/10.1021/ja01116a030>

NEWS

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

Volume 3. Number 460 (2024), 160–174
<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.244>

UDC: 665.63-404; 665.631.64

**A.N. Nefedov, A.K. Akurpekova, A.T. Taikenova, S.A. Kurguzikova,
D.K. Beisenbaev, 2024.**

JCS D.V. Sokolskiy Institute of Fuel Catalysis and Electrochemistry,
Almaty, Kazakhstan.

E-mail: a.nefedov@ifce.kz, a.akurpekova@ifce.kz

DETERMINATION OF AMINE CONCENTRATION BY POTENTIOMETRIC AND CONDUCTOMETRIC TITRATION METHODS

Alexander Nikolaevich Nefedov – Ph.D. in Chemistry, Head of the Competence Center for Corrosion Problems of the D.V.Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry,
E-mail: a.nefedov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0002-9070-0398>;

Altynai Kadyrzhanovna Akurpekova – Ph.D. in Chemistry, Lead Engineer of the Competence Center for Corrosion Problems of the D.V.Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, E-mail: a.akurpekova@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0002-8021-4644>;

Arailym Tolegenkyzy Taikenova - Senior Engineer of the Competence Center for Corrosion Problems of the D.V.Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, E-mail: a.taykenova@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0002-8354-1704>;

Svetlana Andreevna Kurguzikova - Lead Engineer of the Competence Center for Corrosion Problems of the D.V.Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, E-mail: s.kurguzikova@ifce.kz, <https://orcid.org/0009-0003-1906-0820>;

Dauren Kayyrgazinovich Beysenbaev - Head of Certification Department Center for Corrosion Problems of the D.V.Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistr, E-mail: d.beissenbayev@ifce.kz, <https://orcid.org/0009-0005-3783-9832>.

Abstract. Hydrocarbon gas streams generated during oil refining, as well as natural gases and associated gases from oil fields, may contain compounds such as hydrogen sulfide and carbon dioxide, which must be removed in order to reduce the corrosiveness of gaseous environments. The most widely used are absorption methods for purifying hydrocarbon gases from H₂S and CO₂, which use chemical and physical absorbents and their combinations. Alkanolamines are the most widely used chemisorbents. The most well-known alkanolamines used in gas purification processes from H₂S and CO₂ are: monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), methyldiethanolamine (MDEA)

The paper proposes methods for determining the concentration of amines in aqueous solutions using conductometry and potentiometric titration. A comparison of two analysis methods is carried out. To determine alkanolamines in aqueous solutions with percentage concentrations (5-40%), potentiometric titration is possible, since

alkanolamines are weak bases with an alkaline reaction of their aqueous solutions. The difficulty of determining alkanolamines arises when solutions contain other substances that have an alkaline reaction and thus overestimate the content of alkanolamines. During potentiometric titration, despite the linear dependence, the calculated DEA content in the solution is higher than its actual value. Accurate determination of DEA concentration by potentiometric method is possible for solutions with no more than 5% alkanolamine content. The method for determining DHEA concentration by measuring conductivity is more sensitive. The concentration of DHEA can be determined by conductometric titration in the range from 1 to 12% DHEA.

Key words: Diethanolamine, methyldiethanolamine, titrator, conductometer, concentration, hydrogen sulfide, carbon dioxide.

**А.Н. Нефедов, А.К. Акурпекова, А.Т. Тайкенова, С.А. Кургузикова,
Д.К. Бейсенбаев**

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

E-mail: a.nefedov@ifce.kz, a.akurpekova@ifce.kz

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯЛЫҚ ЖӘНЕ КОНДУКТОМЕТРИЯЛЫҚ ТИТРЛЕУ ӘДІСТЕРІМЕН АМИН КОНЦЕНТРАЦИЯСЫН АНЫҚТАУ

Нефедов А.Н. химия ғылымдарының кандидаты, коррозия мәселелері бойынша құзыреттілік Орталығының жетекшісі, отын, катализ және электрохимия институты. Д.В. Сокольский. 050010. Алматы, Қазақстан, E-mail: a.nefedov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0002-9070-0398>;

Акурпекова А.К. химия ғылымдарының кандидаты, коррозия мәселелері бойынша құзыреттілік орталығының жетекші инженері, отын, катализ және электрохимия институты. Д.В. Сокольский. 050010. Алматы, Қазақстан, E-mail: a.akurpekova@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0002-8021-4644>;

Тайкенова А.Т. - коррозия мәселелері бойынша құзыреттілік орталығының аға инженері, отын, катализ және электрохимия институты. Д.В. Сокольский. 050010. Алматы, Қазақстан, E-mail: a.taykenova@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0002-8354-1704>;

Кургузикова С.А. - коррозия мәселелері бойынша құзыреттілік орталығының жетекші инженері, отын, катализ және электрохимия институты. Д. В. Сокольский, 050010. Алматы, Қазақстан, E-mail: s.kurguzikova@ifce.kz, <https://orcid.org/0009-0003-1906-0820>;

Бейсенбаев Д.К. - коррозия мәселелері жөніндегі құзыреттілік орталығының, отын, катализ және электрохимия институтының сертификаттау бөлімінің меңгерушісі. Д.В. Сокольский. 050010. Алматы, Қазақстан, E-mail: d.beissenbaev@ifce.kz, <https://orcid.org/0009-0005-3783-9832>.

Аннотация. Мұнай өңдеу кезінде түзілетін көмірсутекті газ ағындары, сондай-ақ мұнай кен орындарынан алынатын табиғи газдар мен ілеспе газдар құрамында күкіртті сутегі және көмірқышқыл газы сияқты қосылыстар болуы мүмкін, олар газ тәрізді орталардың коррозиясын азайту үшін жойылуы керек. Көбінесе химиялық және физикалық абсорбенттерді және олардың комбинацияларын пайдаланатын көмірсутек газдарын H₂S және CO₂-ден тазарту үшін абсорбциялық әдістер кеңінен қолданылады. Алканоламиндер ең көп қолданылатын хемосорбенттер болып табылады. H₂S және CO₂ газды тазарту процестерінде қолданылатын ең танымал алканоламиндер: моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА)

Жұмыста кондуктометрия және потенциометриялық титрлеу арқылы сулы ерітінділердегі аминдердің концентрациясын анықтау әдістері ұсынылған. Екі талдау әдісін салыстыру жүргізіледі. Пайыздық концентрациясы бар сулы ерітінділердегі (5-40%) алканоламиндерді анықтау үшін потенциометриялық титрлеуге болады, өйткені алканоламиндер сулы ерітінділерінің сілтілі реакциясы бар әлсіз негіздер болып табылады. Алканоламиндерді анықтаудың қиындығы ерітінділерде сілтілі реакциясы бар басқа заттар болған кезде туындайды және осылайша алканоламиндердің мазмұнын асыра бағалайды. Потенциометриялық титрлеу кезінде сызықтық тәуелділікке қарамастан ерітіндідегі есептелген ДЭА мөлшері оның нақты мәнінен жоғары болады. ДЭА концентрациясын потенциометриялық әдіспен дәл анықтау алканоламин мөлшері 5%-дан аспайтын ерітінділер үшін мүмкін. Өткізгіштікті өлшеу арқылы ДЭА концентрациясын анықтау әдісі неғұрлым сезімтал. ДЭА концентрациясын 1-ден 12% диапазонында кондуктометриялық титрлеу арқылы анықтауға болады.

Түйін сөздер: Диэтаноламин, метилдиэтаноламин, титратор, кондуктометр, концентрация, күкірттісутек, көмірқышқыл газы.

**А.Н. Нефедов, А.К. Акурпекова, А.Т. Тайкенова, С.А. Кургузикова,
Д.К. Бейсенбаев,**

АО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
Алматы, Казахстан.

E-mail: a.nefedov@ifce.kz, a.akurpekova@ifce.kz

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АМИНОВ МЕТОДАМИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО И КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Нефедов А.Н. – кандидат химических наук, руководитель Центра компетенции по проблемам коррозии, Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, 050010, Алматы, Казахстан, E-mail: a.nefedov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0002-9070-0398>;

Акурпекова А.К. – кандидат химических наук, ведущий инженер Центра компетенции по проблемам коррозии, Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, 050010, Алматы, Казахстан, E-mail: a.akurpekova@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0002-8021-4644>;

Тайкенова А.Т. – старший инженер Центра компетенции по проблемам коррозии Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, 050010, Алматы, Казахстан, E-mail: a.taykenova@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0002-8354-1704>;

Кургузикова С.А. – ведущий инженер Центра компетенции по проблемам коррозии, Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, 050010, Алматы, Казахстан, E-mail: s.kurguzikova@ifce.kz, <https://orcid.org/0009-0003-1906-0820>;

Бейсенбаев Д.К. – заведующий отделом сертификации Центра компетенции по проблемам коррозии, Института топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, 050010, Алматы, Казахстан, E-mail: d.beissenbaev@ifce.kz, <https://orcid.org/0009-0005-3783-9832>.

Аннотация. В потоках углеводородных газов, образующихся при переработке нефти, а также в природных газах и попутных газах нефтяных месторождений могут присутствовать такие соединения, как сероводород и углекислота, которые

необходимо удалять в целях снижения коррозионной активности газовых сред. Наиболее широко применяемыми являются абсорбционные методы очистки углеводородных газов от H_2S и CO_2 , в которых используются химические и физические абсорбенты и их комбинации. Из хемосорбентов наиболее широко применяются алканол амины. Наиболее известными алканол аминами, используемыми в процессах очистки газа от H_2S и CO_2 , являются: моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА).

В работе предлагаются методики определения концентрации аминов в водных растворах методами кондуктометрии и потенциометрического титрования. Проводится сравнение двух методов анализа. Для определения алканол аминов в водных растворах, имеющих процентные концентрации (5-40%), возможно потенциометрическое титрование, т. к. алканол амины являются слабыми основаниями с щелочной реакцией их водных растворов. Сложность определения алканол аминов возникает при содержании в растворах других веществ, имеющих щелочную реакцию и завышающих таким образом содержание алканол аминов. При потенциометрическом титровании, несмотря на линейную зависимость, расчетное содержание ДЭА в растворе получается выше, чем его фактическое значение. Точное определение концентрации ДЭА потенциометрическим методом возможно для растворов не выше 5% содержания алканол амина. Метод определения концентрации ДЭА путем измерения проводимости более чувствительный. Концентрация ДЭА может быть определена методом кондуктометрического титрования в диапазоне от 1 до 12% ДЭА.

Ключевые слова: диэтаноламин, метилдиэтаноламин, титратор, кондуктометр, концентрация, сероводород, диоксид углерод

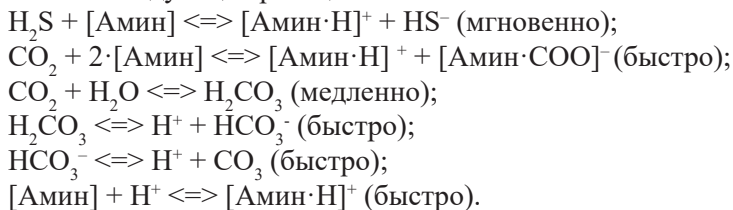
Введение

Важнейшим этапом подготовки природных газов к переработке является очистка от кислых примесей, в первую очередь, от сероводорода и диоксида углерода, в результате чего образуются товарный газ и кислые газы – сырье для производства газовой серы. Для очистки газов от кислых примесей широко применяют алканол амины, так как они обладают низкой вязкостью, эффективно очищают газ в широком диапазоне парциальных давлений H_2S и CO_2 , почти не абсорбируют углеводороды (УВ) (Golubeva, 2020; Shirokov, 2008; Grushevenko, 2018; Nabokov, 2015; Abdullaeva 2016). Обычно аминовая очистка газа проводится с помощью процесса Griboto1, в котором задействуется абсорбционная колонна и рекуператор. В абсорбционной колонне аминовый раствор поглощает сероводород и углекислый газ, преобразуя серосодержащий газ в нейтральный. Обогащенный амин постепенно направляется на рекуператор, где сероводород и углекислый газ отделяются, а чистый амин возвращается в абсорбционную колонну (Bazhenov, 2019; Shukhtuev, 2018; Zakharov, 2017; Ibragimov 2013).

Сероводород, также как и диоксид углерода, в присутствии воды образует кислоты, которые вызывают химическую и электрохимическую коррозию металлов (Khasanov 2015; Ostapenko 2014). При определенных условиях сероводород

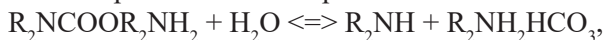
является причиной сульфидного растрескивания металлов. Присутствие значительного количества диоксида углерода в газе снижает его теплоту сгорания, которая также регламентируется. Эти причины привели к разработке и промышленной реализации множества способов очистки углеводородных газов от кислых компонентов (Nabokov, 2015).

Механизм поглощения H_2S и CO_2 водными растворами аминов рассмотрен в работах (Chakma, 1984; Al-Chawas 1989; Nasteka, 1995; Blauwhoff, 1983; Koul, 1968; Stryuchkov, 1984). Алканолламины, будучи щелочами, легко вступают в реакцию с кислыми газами H_2S (CO_2), образуя водорастворимые соли. При этом протекают следующие реакции:



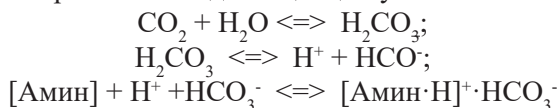
Все амины реагируют с H_2S одинаковым образом с образованием гидросульфида или сульфида амина, причем реакция классифицируется как мгновенная. Первичные и вторичные амины могут реагировать с CO_2 с образованием карбамата (соли замещенной карбаминовой кислоты – амин- $COO\cdot H^+$), которая трактуется как быстрая реакция второго порядка. Кроме того, с CO_2 образуются карбонаты и бикарбонаты аминов, но образованию их предшествует медленная реакция растворения CO_2 в воде с образованием угольной кислоты H_2CO_3 . Считается, что при умеренных степенях карбонизации амина (до 0,5 моль CO_2 /моль амина) преимущественно протекает реакция образования карбамата (Kobilov, 2017).

Карбаматы аминов – нестойкие соединения и в слабощелочной среде они медленно разлагаются с образованием бикарбоната.



где R – $HOCH_2$ CH_2

У третичного алканолламина нет подвижного атома H^+ в аминовой группе, поэтому становится невозможным протекание прямой и быстрой реакции с CO_2 по карбаматному типу, а взаимодействие осуществляется через предварительную и медленную стадию образования и диссоциации угольной кислоты:



Конечными продуктами реакции являются бикарбонат и карбонат. Таким образом, разница в скоростях реакции третичных аминов с H_2S (мгновенная реакция) и CO_2 (медленная реакция) гораздо значительнее, чем для первичных и вторичных аминов. Это позволяет использовать на практике третичные амины для селективного извлечения H_2S из смеси его CO_2 . Реакционная способность алканолламинов изменяется в ряду первичные > вторичные > третичные и коррелирует с их щёлочностью (Afanasyev, 1986).

Диоксид углерода образуется алканаминами различные побочные продукты. Часть из них на стадии регенерации абсорбента разрушается и снова выделяет алканаминами, другая часть не регенерируется, вызывая потери амина. Наибольшее количество нерегенерируемых соединений характерно для первичных аминов.

Меркаптаны, будучи кислотами, обратимо реагируют с алканаминами с образованием водорастворимых меркаптидов. Кислотность меркаптанов значительно ниже, чем H_2S и CO_2 , вследствие чего последние вытесняют меркаптаны из их соединений с аминами.

Меркаптиды – нестойкие соединения, легко разрушающиеся при нагревании. Сероокись углерода (COS) может непосредственно вступать в реакцию с первичными вторичными аминами. При этом с первичными аминами образуются нерегенерируемые продукты, вторичные и третичные амины реагируют с COS обратимо. Аналогичным образом реагирует с алканаминами и сероуглерод (CS_2). Побочные продукты он образует и с первичными и вторичными аминами. Сульфиды и дисульфиды с алканаминами не взаимодействуют. Наличие в газе второго компонента H_2S или CO_2 снижает растворимость другого; соответственно увеличивается равновесное давление компонента над раствором.

Метилдиэтаноламин (МДЭА) применяется в основном для селективной очистки от H_2S в присутствии CO_2 . Однако, когда требуется одновременное извлечение H_2S и CO_2 необходимо нивелировать фактор селективности. Для этого было предложено применять водные растворы МДЭА и ДЭА (Zapozhets, 2016). Растворимость метана и этана в водных растворах ДЭА в пределах рабочих концентраций при парциальных давлениях в газе, имеющих место в большинстве практических случаев, близка к растворимости их в воде.

Растворимость углеводородов в водных растворах МДЭА ниже, чем в растворах МЭА и ДЭА при одинаковых концентрациях. Это является преимуществом МДЭА, благодаря которому снижается потеря производственного газа. Добавкой ДЭА к раствору МДЭА в различных соотношениях можно регулировать степень извлечения CO_2 при практически полном удалении H_2S .

Растворимость углеводородов возрастает с увеличением концентрации амина в растворе, причём растворимость этана (C_2H_6) зависит от концентрации сильнее, чем для метана (CH_4). Регенерация использованного амина для повторного использования экономически и экологически целесообразна. Некоторые кислоты могут быть извлечены из растворов аминов нагреванием, высвобождая часть связанного амина со снижением коррозионной активности. Гидроксид натрия освобождает связанный амин, обновляя кислотную емкость амина, но не снижает концентрацию анионов кислот, поглощаемых раствором очистки.

Концентрацию аминов в растворах можно определить методом кондуктометрического титрования.

Кондуктометрический метод анализа основан на изучении зависимости между проводимостью раствора и концентрацией ионов в этом растворе. Электрическая проводимость (или электропроводность раствора электролита) является результатом диссоциации растворенного вещества и миграции

ионов под действием внешнего источника напряжения. В электрическом поле движущиеся в растворе ионы испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя и окружающих противоположно заряженных ионов. Это так называемые релаксационный и электрофоретический эффекты. Результатом такого тормозящего действия является сопротивление раствора прохождению электрического тока. Электропроводность раствора определяется в основном числом, скоростью (подвижностью) мигрирующих ионов, количеством переносимых ими зарядов и зависит от температуры и природы растворителя.

При титровании кислотой (HCl) растворов аминов может определяться избыток OH^- , свободный амин и анионы слабых кислот.

При титровании основанием (NaOH) определяется связанный амин. Избыток OH^- может присутствовать, если NaOH добавлять к раствору амина в размере, который превышает эквивалентную сумму термостабильных солей амина.

Избыток OH^- первым вступает в реакцию при добавлении кислоты во время титрования. После того, как OH^- израсходован, кислотный титрант реагирует со свободным амином, затем с любым анионом слабой кислоты.

Методы регенерации могли бы быть более эффективными, если бы методы непосредственного измерения концентраций, связанных и свободных аминов, были бы доступны. Имеются аналитические методы определения общего амина титрованием сильной кислотой, но они как правило, не решают проблему контроля содержания амина в растворах для регенерации.

Концентрация амина, как правило, напрямую не определяется, но вычисляется из разницы двух больших количеств, общего и свободного амина, и может быть не точна. Титрование свободного амина часто практикуется таким образом, что анионы слабых кислот (например, ацетат и формиат) мешают определению, способствуя завышению концентрации свободного амина. Эта ситуация приводит к тому, что концентрации аминов определяются в размере более 100% от его количества, добавленного в систему.

Общая концентрация амина рассчитывается из суммы концентраций связанного и свободного аминов. Метод кондуктометрического титрования пригоден для определения концентрации амина от 100 частей на миллион до 95% масс. Уникальным для этого метода является отделение свободного амина от анионов слабой кислоты и определение избытка NaOH. В методе используется обычное оборудование для титрования, но используется проводимость (кондуктометрия), а не pH (потенциометрия), для обнаружения конечной точки титрования. Измерение проводимости более чувствительно, чем pH и часто обеспечивает более четкую фиксацию конечных точек и раскрывает дополнительные сведения о химии раствора амина. Этот метод можно использовать для определения концентрации амина в кислых растворах для очистки газа, для контроля концентрации амина на нефтеперерабатывающих заводах, для обнаружения амина в водные отходах или процесса последующей регенерации амина. (Arthur, 1990).

Принцип работы потенциометрического титрования заключается в следующем. Вблизи от точки эквивалентности обычно происходит сильное изменение или

даже скачок потенциала индикаторного электрода. Величина данного скачка будет зависеть силы кислоты или же основания, а также от концентрации раствора. Если же проводить титрование смесей различных кислот, то можно наблюдать несколько скачков заодно титрование. Данный способ получил довольно широкое распространение, а также имеет свои преимущества, которые выгодно выделяют его среди других методов анализа. Точку эквивалентности при потенциометрическом титровании определяют графическим методом на кривой титрования. Обычно используют одну из следующих видов кривых титрования: интегральную, дифференциальную или кривую Грана.

Цель настоящей работы – определение концентрации аминов методом кондуктометрического и потенциометрического титрования.

Экспериментальная часть

Концентрацию аминов определяли методами кондуктометрическим и потенциометрическим титрованием. Для титрования использовали автоматический титратор АТП-02 и стационарный кондуктометр Hanna HI 4521. Образец раствора амина смешивают с водой и титруют 0,1 н HCl, в зависимости от потребления HCl рассчитывают концентрацию амина. ДЭА с разной концентрацией 1, 5, 7, 10, 12, 20, 30% смешивают с водой и измеряется электропроводность водного раствора. Исследования проводилась при температуре 20°C.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 показана дифференциальная кривая потенциометрического титрования для 10% раствора диэтанолamina. Точку эквивалентности находят по скачку потенциала на кривой титрования, который соответствует моменту завершения реакции (прибавляемое в дальнейшем количество титранта является избытком). Концентрация амина рассчитывается как следует из формулы:

$$[B] = V * N / W \quad (1)$$

Где [B] = концентрация амина, мг-экв/г

V = объем титранта HCl в эквивалентной точке, мл

N = нормальность титранта HCl, мг-экв/мл

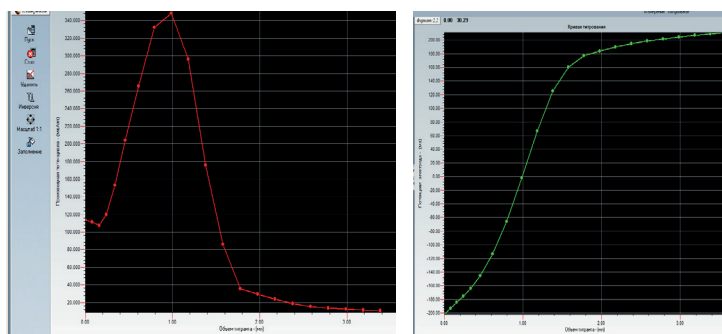
W = масса образца амина, г

Преобразование концентрации амина из мг-экв/г в вес. % достигается путем:

$$w \% = (\text{мг-экв/г}) * M / 10 \quad (2)$$

Где M = эквивалентная масса амина, мг/м-экв= 119 для МДЭА, 61 для МЭА, 105 для ДЭА.

На рисунке 1 показаны дифференциальные и интегральные кривые потенциометрического титрования для 1% раствора диэтанолamina.



а) б)

Рисунок 1 - Кривые потенциметрического титрования:
а — дифференциальная: б — интегральная/

Образец: 1% водный раствор ДЭА, Титрант: HCl 0,1н раствор

Для нахождения концентрации амина как титрант была выбрана соляная кислота с концентрацией 0,1н, и чтобы уменьшить расход титранта, было взято меньше раствора амина 1,01г. По графику определена эквивалентная точка $V(\text{экв})=0,99\text{мл}$

$$[B] = \frac{0,99\text{мл} \cdot 0,1 \frac{\text{МГ-ЭКВ}}{\text{МЛ}}}{1,01\text{г}}$$

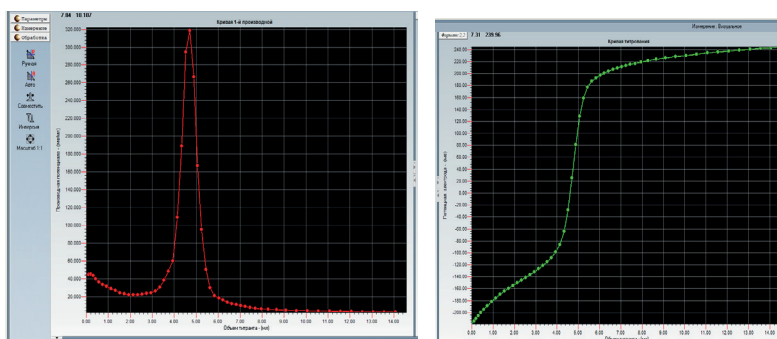
$[B]$ (концентрация амина, мг-экв/г) = 0,098

Преобразование концентрации амина из мг-экв/г в вес. % достигается путем:

$$w \% = \frac{0,098 \frac{\text{МГ-ЭКВ}}{\text{Г}} \cdot 105 \text{МГ/М-ЭКВ}}{10}$$

w (концентрация амина) = 1,03%

На рисунке 2 показаны дифференциальные и интегральные кривые потенциметрического титрования для 5% раствора диэтанолamina



а) б)

Рисунок 2 - Кривые потенциметрического титрования:
а — дифференциальная: б — интегральная.

Образец: 5% водный раствор ДЭА. Титрант: HCl 0,1н раствор

Для нахождения концентрации амина как титрант была выбрана соляная кислота с концентрацией 0,1н, и было взято раствор амина 0,96г. По графику определена эквивалентная точка $V(\text{эkv})=4,71\text{мл}$

$$[B] = \frac{4,71\text{мл} \cdot 0,1 \frac{\text{мг-эkv}}{\text{мл}}}{0,96\text{г}}$$

$[B]$ (концентрация амина, мг-эkv/г) = 0,491

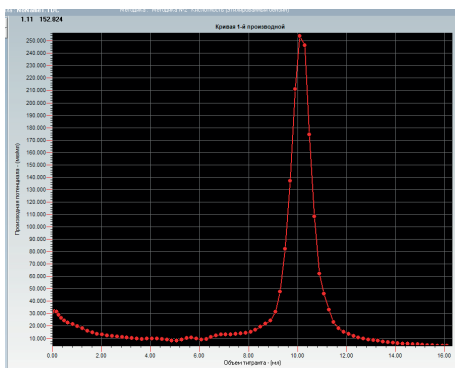
Преобразование

концентрации амина из мг-эkv/г в вес. % достигается путем:

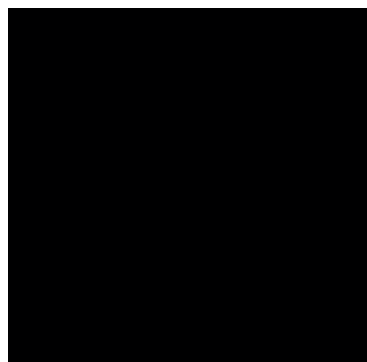
$$w \% = \frac{0,491 \frac{\text{мг-эkv}}{\text{г}} \cdot 105 \frac{\text{мг}}{\text{мг-эkv}}}{10}$$

w (концентрация амина) = 5,15%

На рисунке 3 показаны дифференциальные и интегральные кривые потенциометрического титрования для 10% раствора диэтанолamina.



а)



б)

Рисунок 3 - Кривые потенциометрического титрования:

а — дифференциальная; б — интегральная.

Образец: 10% водный раствор ДЭА, Титрант: HCl 0,1н раствор

Для нахождения концентрации амина как титрант была выбрана соляная кислота с концентрацией 0,1н, и было взято раствор амина 1,01г. По графику определена эквивалентная точка $V(\text{эkv})=10,09\text{мл}$

$$[B] = \frac{10,09\text{мл} \cdot 0,1 \frac{\text{мг-эkv}}{\text{мл}}}{1,01\text{г}}$$

$[B]$ (концентрация амина, мг-эkv/г) = 0,999

Преобразование концентрации амина из мг-эkv/г в вес. % достигается путем:

$$w \% = \frac{0,999 \frac{\text{мг-эkv}}{\text{г}} \cdot 105 \frac{\text{мг}}{\text{мг-эkv}}}{10}$$

w (концентрация амина) = 10,49%

На рисунке 4 показаны дифференциальные и интегральные кривые потенциометрического титрования для 20% раствора диэтанолamina

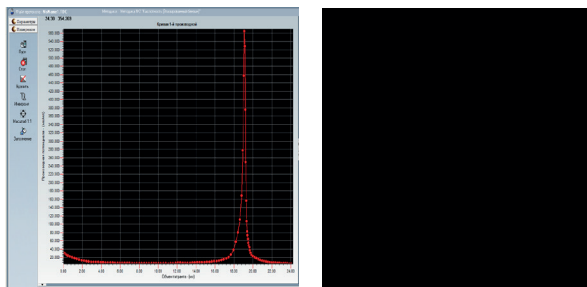


Рисунок 4 - Кривые потенциометрического титрования:
 а — дифференциальная: б — интегральная.
 Образец: 20% водный раствор ДЭА, Титрант: 0,1н раствор HCl

Для нахождения концентрации амина как титрант была выбрана соляная кислота с концентрацией 0,1н, и было взято раствор амина 0,99г. По графику определена эквивалентная точка $V(\text{эkv})=19,02\text{мл}$.

$$[B] = \frac{19,02\text{мл} + 0,1 \frac{\text{мг-эkv}}{\text{мл}}}{0,99\text{г}}$$

$$[B] \text{ (концентрация амина, мг-эkv/г)} = 1,92$$

Преобразование концентрации амина из мг-эkv/г в вес. % достигается путем:

$$w \% = \frac{1,92 \frac{\text{мг-эkv}}{\text{г}} * 105 \frac{\text{мг}}{\text{мг-эkv}}}{10}$$

$$w \text{ (концентрация амина)} = 20,17\%$$

На рисунке 5 показаны дифференциальные и интегральные кривые потенциометрического титрования для 30% раствора диэтанолamina

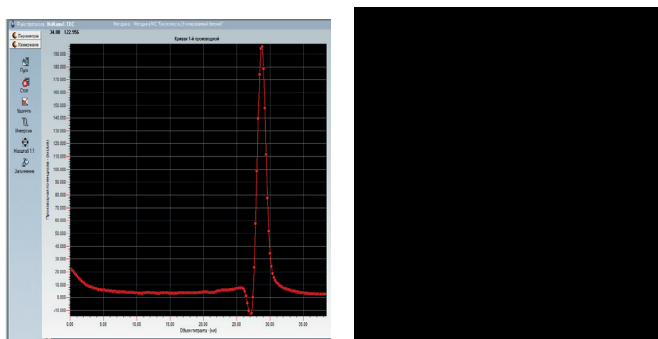


Рисунок 5 - Кривые потенциометрического титрования:
 а — дифференциальная: б — интегральная.
 Образец: 30% водный раствор ДЭА, Титрант: HCl 0,1н раствор

Для нахождения концентрации амина как титрант была выбрана соляная кислота с концентрацией 0,1н, и было взято меньше раствор амина 1,00г. По графику определена эквивалентная точка $V(\text{эkv})=28,82\text{мл}$.

$$[B] = \frac{28,82 \text{ мл} \cdot 0,1 \frac{\text{мг-экв}}{\text{мл}}}{1,00 \text{ г}}$$

[B] (концентрация амина, мг-экв/г) = 2,88.

Преобразование концентрации амина из мг-экв/г в вес. % достигается путем:

$$w \% = \frac{2,88 \frac{\text{мг-экв}}{\text{г}} \cdot 105 \text{ мг/м-экв}}{10}$$

w (концентрация амина) = 30,24%.

На рисунке 6 приведена зависимость концентрации ДЭА (от 1 до 30%) от объема титранта (HCl) в ДЭА точке эквивалентности.

Таким образом, потенциометрическое титрование демонстрирует линейную зависимость между концентрацией ДЭА и количеством 0,1н HCl, израсходованным на титрование.

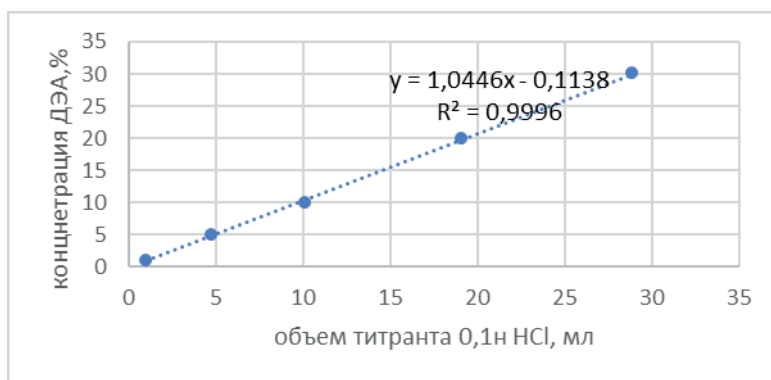


Рисунок 6 – Зависимость концентрации ДЭА от объема титранта HCl потенциометрическое титрование растворов ДЭА различной концентрации

Для определения алканоламинов в водных растворах, имеющих процентные концентрации (5-40%), возможно потенциометрическое титрование, т. к. алканоламины являются слабыми основаниями с щелочной реакцией их водных растворов. Сложность определения алканоламинов возникает при содержании в растворах других веществ, имеющих щелочную реакцию и завышающих таким образом содержание алканоламинов. Таким образом, метод потенциометрического титрования менее надежен, чем использование значений электропроводности растворов алканоламинов в процессе кондуктометрического титрования.

При потенциометрическом титровании, несмотря на линейную зависимость, при пересчете на процентное содержание ДЭА получается более 100%. Таким образом, расчетная концентрация амина не соответствует реальной, а является завышенной даже для чистого раствора ДЭА. Точное определение концентрации ДЭА возможно для растворов не выше 5% содержания алканоламина, для смешанных растворов метод потенциометрического титрования не является специфичным.

На рисунке 7 показана зависимость электропроводности растворов ДЭА от концентрации.

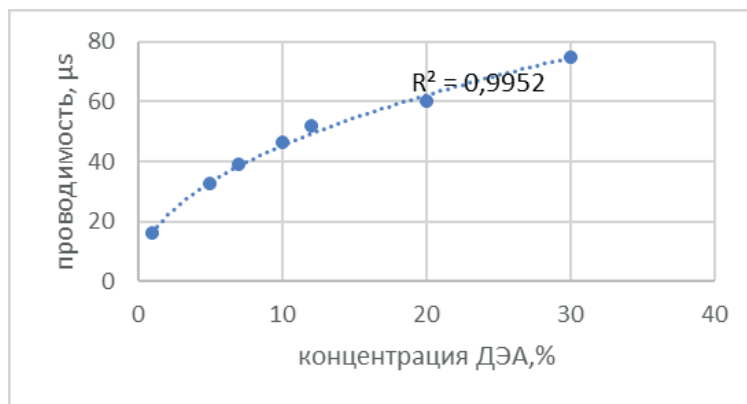


Рисунок 7 - Зависимость электропроводимости растворов ДЭА от концентрации

Как видно из рисунка 6 с ростом концентрации увеличивается электропроводимость ДЭА. Метод определения концентрации ДЭА путем измерения проводимости более чувствительный. Из графика на рисунка 6 видно, что более точно может быть определена концентрация при помощи кондуктометрического титрования для концентраций от 1 до 12% ДЭА. Измерение проводимости для определения концентрации амина к тому же раскрывает дополнительные сведения о химии раствора.

Кондуктометрический метод можно использовать для контроля концентрации амина на нефтеперерабатывающих заводах.

Таким образом, при потенциометрическом титровании, несмотря на линейную зависимость, при пересчете на процентное содержание ДЭА получается более 100%. Расчетная концентрация амина не соответствует реальной, а является завышенной даже для чистого раствора ДЭА. Точное определение концентрации ДЭА возможно для растворов не выше 5% содержания алканоламина. Метод определения концентрации ДЭА путем измерения проводимости более чувствительный. Более точно может быть определена концентрация при помощи кондуктометрического титрования для концентраций от 1 до 12% ДЭА.

Литература

- Абдуллаева Sh.Sh. (2016) Наука и образование сегодня [Электронный ресурс] 2:31-32.
- Аль-Чавас Н.А., Хагевише Д.П., Руир-Ибанкс Г., Сандалл О.С. (1989) Инженерный журнал, 34: 385-391.
- Артур Л. Каммингс, Фред К. Витч, Альфред Э. Келлер, Шейд М. Мекум и Роберт М. Каммиллер (1990) Метод анализа для определения связанных и свободных алканоламинов в растворах, загрязненных HSS <https://www.digitalrefining.com/article/1000273>.
- Афанасьев, А.И. Газовая промышленность [текст] / А.И. Афанасьев. Баженов С. Д., Новицкий Е. Г., Василевский В. П., Грушевенко Е. А., Биенко А. А., Волков А. В. (2019) Журнал прикладной химии [Электронный ресурс] 8:957-979.
- Блаухофф П.М.М., Ферстиг Г.Ф., Сваидж В.П.М. (1983) Химическая инженерия, наука 9: 1411-1436 (на английском языке).
- Голубева И. А., Дашкина А. В., Шульга И. В. (2020) Нефтехимия 1: 51-56.

Грушевенко Е. А., Баженов С. Д., Василевский В. П., Новицкий Е. Г., Волков А. В. (2018) Журнал прикладной химии [Электронный ресурс] 4:533-541.

Захаров Н.М., Огрызков М.Ю., Шорстов К.В. (2017) В сборнике: Последние тенденции в науке и образовании. Сборник статей по материалам международной научно-практической конференции "В сборнике: новые тенденции в науке и образовании. Сборник статей по материалам международной научно-практической конференции. С. 176-180.

Запорожец П., Зиберт Г.К., Запорожец Е.Е., Андреева Н.Н., Зиберт А.Г., Вальпуллин И.М. (2016) Издательский центр Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. № 322.

Ибрагимов, И.М. Энергосбережение и водоподготовка / И.М. Ибрагимов, С.В. Приходько // Энергосбережение и водоподготовка.

Кобилев, А. Б. (2017) Вопросы науки и образования [Электронный ресурс]. Кул А.Л., Ризенфельд Ф.С. (1968) Очистка газов.

Майсен А., Чакма А. (1984) Переработка углеводородов. 6:21-26 (на английском языке).

Набоков С.В., Петкина Н.П. (2015) Новости газовой науки 1:3-8.

Набоков С.В., Петкина Н.П. (2015) Новости газовой науки [Электронный ресурс] 1:21-25.

Настека В.И. (1995) Дис. ... д-ра техн. наук. 57 (на русском языке).

Остапенко С.В., Пономаренко В.В., Степанов В.А., Туголуков А.В., Федосенко Д.В., Шуплик О.Ю. (2004) Патент РФ № 2223943.

Шухтуев Р. А., Чуракова С. К., Маннанов Т. И. (2018) Башкирский химический журнал. № 3:102-109.

Стрючков В.М., Афанасьев А.И., Шкляр Р.Л. (1984) Подготовка и переработка газа и газового конденсата: обзор [Электронный ресурс] / В.М. Стрючков, А.И. Афанасьев, Р.Л. Шкляр. Информация. – М.: ВНИИЭгазпром] 6: 60 (на русском языке).

Хасанов А.С., Саторов М.О., Ямалетдинова А.А. (2015) Молодой ученый. № 2. С.221-222.

References

Golubeva I. A., Dashkina A. V., Shulga I. V. (2020) Petrochemistry [Neftehimiya] 1: 51–56 (in Russ).

Shirokov S.N., Geraskin V.I., Emelkina V.A., Alimova M.S., Mirovskaya E.A. (2008) Exposition [Ekspozitsiya] 10:36-38 (in Russ).

Grushevenko E. A., Bazhenov S. D., Vasilevsky V. P., Novitsky E. G., Volkov A. V. (2018) Journal of Applied Chemistry [Zhurnal prikladnoi khimii] 4:533-541 (in Russ).

Nabokov S.V., Petkina N.P. (2015) News of gas science 1:3-8 (in Russ).

Abdullaeva Sh.Sh. (2016) Science and education today [Nauka i obrazovanie segodnya] 2:31-32 (in Russ.).

Bazhenov S. D., Novitsky E. G., Vasilevsky V. P., Grushevenko E. A., Bienko A. A., Volkov A. V. (2019) Journal of Applied Chemistry [Zhurnal prikladnoi khimii] 8:957-979 (in Russ).

Shukhtuev R. A., Churakova S. K., Mannanov T. I. (2018) Bashkir Chemical Journal [Bashkirskij khimicheskij zhurnal] 3:102-109 (in Russ.).

Zakharov N.M., Ogryzkov M.Yu., Shorstov K.V. (2017) In the collection: The latest trends in science and education. Collection of articles based on the materials of the international scientific and practical conference [V sbornike: Novejshie tendenczii v nauke i obrazovanii. Sbornik statej po materialam mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoi konferenczii] 176-180 (in Russ.).

Ibragimov I.M., Prihodko S.V. (2013) Energy saving and water treatment [Energoberezhenie i vodopodgotovka] 2:44-45 (in Russ.).

Khasanov A.S., Satorov M.O., Yamaletdinova A.A. (2015) Young scientist [Molodoi uchënyi] 2:P.221-222 (in Russ.).

Ostapenko S.V., Ponomarenko V.V., Stepanov V.A., Tugolukov A.V., Fedosenko D.V., Shuplik O.Yu. (2004) RF patent No. 2223943 (in Russ.).

Nabokov S.V., Petkina N.P. (2015) News of gas science [Vesti gazovoi nauki] 1:21-25 (in Russ.).

Chakma A. Maisen A. (1984) Hydrocarbon Processing. 6:21–26 (in Eng).

Al-Chawas N.A., Hagewiesche D.P., Ruir-Ibanex G., Sandall O.C. (1989) Journal Engineering 34:385–391.

- Nasteka V.I. (1995) Dis. Doctor of Technical Sciences [Dis. d-ra tehničeskikh naýk] 57 (in Russ.).
- Blauwhoff P.M.M., Versteeg G.F., Swaaij V.P.M. (1983) Chemical Engineering Science 9:1411-1436 (in Eng).
- Koul A.L., Riesenfeld F.S. (1968) Gas purification 392 (in Russ.).
- Stryuchkov V.M., Afanasyev A.I., Shklyar R.L. (1984) Preparation and processing of gas and gas condensate: review [Podgotovka i pererabotka gaza i gazovogo kondensata: obz. Informatsiya. – M.: VNIIEgazprom] 6: 60 (in Russ.).
- Kobilov, A. B. (2017) Questions of science and education [Voprosy naýki i obrazovaniya] 11:25-26 (in Russ.).
- Afanasyev, A.I. (1986) Gas industry [Gazovaya promyshlennost] 4:20-21 (in Russ.).
- Zaporozhets P., Siebert G.K., Zaporozhets E.E., Andreeva N.N., Siebert A.G., Valpullin I.M. (2016) Publishing Center of the Russian State University of Oil and Gas named after I.M. Gubkina. 322 (in Russ.).
- Arthur L Cummings, Fred C Veatch, Alfred E Keller, Shade M Mecum and Robert M Kammiller (1990) Analysis method for determining bound and free alkanolamines in HSS contaminated solutions <https://www.digitalrefining.com/article/1000273>

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 3, Number 460 (2024), 175–185

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.245>

UDC 547.92:547.579

M. Toktarbek*, G.A. Seitimova, G.Sh. Burasheva, 2024.

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

*E-mail: meruyertkozha@mail.ru

OPTIMISATION METHOD FOR OBTAINING A BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES FROM THE PLANT *PETROSIMONIA BRACHIATA*

Toktarbek M. – PhD, senior lecturer. AL-Farabi Kazakh National University. 050040. Almaty, Kazakhstan. E-mail: meruyertkozha@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0979-6944>;

Seitimova G.A. – PhD, Associate professor. AL-Farabi Kazakh National University. 050040. Almaty, Kazakhstan. E-mail: sitigulnaz@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-5157-1255>;

Burasheva G.Sh. – Doctor of chemical sciences, Professor. AL-Farabi Kazakh National University. 050040. Almaty, Kazakhstan. E-mail: gauharbur@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-2935-3531>.

Abstract. Kazakhstan is rich in medicinal plants, so it needs to be studied. Ten species of the *Petrosimonia* belonging to the *Chenopodiaceae* family are growing in Kazakhstan. These plants have been adapted to harsh climatic conditions in the country's salty, saline, and desert areas. *Petrosimonia* plants are a new species that has not been fully studied. Chinese researchers studied *Petrosimonia sibirica* species and found that the plant contains alkaloids, steroids, terpenes, flavonoids, and phenolic acids and has antibacterial activity (Wen et al, 2015; Ying et al, 2016). The qualitative and quantitative compositions of biologically active substances in *P. sibirica*, *P. Glaucescens*, *P. triandra*, and *P. brachiata* growing in Kazakhstan were studied. To prepare phytopreparations from *P. Sibirica*, *P. Glaucescens* and *P. triandra* plants were extracted using the classical maceration method, and individual representatives of biologically active compounds were isolated (Toktarbek et al, 2021). In this study, a phytochemical study of *P. brachiata* was conducted. The method for obtaining biologically active complexes with high efficiency was optimised by using supercritical fluid and ultrasonic extraction methods. These methods have a short extraction time, can be carried out at room temperature, are cost effective, and are a modern green chemical approach. Using supercritical fluid CO₂ extraction (180 bar, 2 hours), the plant was purified from lipophilic substances. Further, a biologically active complex was obtained by pouring 70% ethanol-water solvent into the plant raw material and performing ultrasound extraction. The obtained complex was analysed by thin-layer chromatography using different organic solvent

systems. Based on our analysis, steroids, terpenes, phenolic acids, and flavonoid glycosides were found in the extract. Hexane and ethyl acetate fractions were obtained as a result of liquid-liquid extraction of the extract using organic solvents. Stigmasterol 3-O- β -D-galactopyranoside, isovanillic acid, quercetin 3-O- β -D-glucopyranoside, and isorhamnetin 3-O- α -L-rhamnopyranoside were isolated by washing the hexane and ethyl acetate fractions in a silica gel column with an organic solvent system. The isolated compounds will be tested for biological activity.

Keywords: *Chenopodiaceae* family, *Petrosimonia brachiata*, ultrasonic extraction, supercritical fluid extraction, chromatography.

Funding: This research work was supported by AP22685598 under grant funding for young scientists under the “Zhas Galym” project for 2024-2026 from the Scientific Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan.

М. Тоқтарбек*, Г.А. Сейтимова, Г.Ш. Бурашева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, КЕАҚ, Алматы, Қазақстан.

*E-mail: meruyertkozha@mail.ru

PETROSIMONIA BRACHIATA ӨСІМДІГІНЕН БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ЗАТТАРДЫ АЛУ ӘДІСІН ОҢТАЙЛАНДЫРУ

Тоқтарбек М. – PhD, аға оқытушы. әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті. 050040.

Алматы, Қазақстан. E-mail: meruyertkozha@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0979-6944>;

Сейтимова Г.А. – PhD, доцент. әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті. 050040. Алматы, Қазақстан. E-mail: sitigulnaz@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-5157-1255>;

Бурашева Г.Ш. – химия ғылымдарының докторы, профессор. әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті. 050040. Алматы, Қазақстан. E-mail: gauharbur@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-2935-3531>.

Аннотация. Қазақстан аумағы дәрілік өсімдіктерге өте бай және олар зерттеуді қажет етеді. Еліміз аумағында Алабұта (*Chenopodiaceae*) туысына жататын *Petrosimonia* тұқымдасының 10 түрі өседі. Бұл өсімдіктер еліміздегі тұзды, сортаң және шөлейтті жерлерде қатаң климат жағдайына бейімделген. *Petrosimonia* өсімдіктері толық зерттелмеген жаңа нысан болып табылады. Қытай ғалымдары *Petrosimonia sibirica* түрін зерттеп, өсімдік құрамында алкалоидтар, стероидтар, терпендер, флавоноидтар және фенол қышқылдары қатарлы екіншілік метаболиттердің бар екенін анықтап, бактерияға қарсы белсенділік көрсеткенін дәлелдеген (Wen et al, 2015; Ying et al, 2016). Қазақстанда өсетін *P. Sibirica*, *P. Glaucescens*, *P. triandra* және *P. brachiata* түрлерінің құрамындағы биологиялық белсенді заттардың сапалық және сандық құрамы зерттелінген. *P. Sibirica*, *P. Glaucescens* және *P. triandra* өсімдіктерінен фитопрепарат алу үшін класикалық мацерация-экстракцияланып, биологиялық белсенді заттардың жеке өкілдерін бөліп алған (Toktarbek et al, 2021). Бұл зерттеуде *P. brachiata* өсімдігіне фитохимиялық

зерттеу жүргізілді. Жоғары критикалық флюидті және ультрадыбысты экстракция әдістерін пайдалану арқылы тиімділігі жоғары биологиялық белсенді кешен алудың жолы оңтайландырылды. Аталған әдістер экстракция уақыты қысқа, бөлме температура жағдайында жүргізілетін, артық шығынсыз және заманауи жасыл химиялық бағыт болды. Жоғары критикалық флюидті CO₂ экстракцияны (180 бар, 2 сағат) қолданып өсімдік құрамы липофильді заттардадан тазартылды. Ары қарай өсімдік шикізатына 70% этанол-су еріткішін құйып, ультрадыбыспен экстракция жасау арқылы биологиялық белсенді кешен алынды. Алынған кешенге жұқа қабатты хроматографияда, әр түрлі органикалық еріткіштер жүйесі көмегімен сараптама жасалынды. Сараптаудың негізінде экстракт құрамында сетроидтар, терпендер, фенол қышқылдары және флавоноид гликозидтерінің бары анықталды. Экстрактіге органикалық еріткіштерімен сұйық-сұйықтық экстракциясын жүргізу нәтижесінде гексан және этилацетат фракциялары алынды. Гексан және этилацетат фракцияларын силикагель бағанасында органикалық еріткіштер жүйесі арқылы жуу нәтижесінде стигмастеролдың 3-О-β-D-галактопиранозиді, изованил қышқылы, кверцетиннің 3-О-β-D-глюкопиранозиді және изорамнетиннің 3-О-α-L-рамнопиранозиді бөлінді. Бөлінген жеке заттардың биологиялық белсенділігін тексеру жоспарлануда.

Түйін сөздер: *Chenopodiaceae* тұқымдасы, *Petrosimonia brachiata*, ультрадыбыстық экстракция, жоғары критикалық флюидті экстракция, хроматография.

М. Токтарбек*, **Г.А. Сейтимова**, **Г.Ш. Бурашева**

¹НАО «Казахский национальный университет им. аль-Фараби»,
Алматы, Казахстан.

*E-mail: meruyertkozha@mail.ru

СПОСОБ ОПТИМИЗАЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТЕНИЯ *PETROSIMONIA BRACHIATA*

Токтарбек М. – PhD, старший преподаватель. Казахский национальный университет имени аль-Фараби, 050040, Алматы, Казахстан, E-mail: meruyertkozha@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0979-6944>;

Сейтимова Г.А. – PhD, доцент, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040, Алматы, Казахстан, E-mail: sitigulnaz@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-5157-1255>;

Бурашева Г.Ш. – доктор химических наук, профессор, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040, Алматы, Казахстан. E-mail: gauharbur@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-2935-3531>.

Аннотация. Казахстан богат лекарственными растениями, поэтому его необходимо изучать. В Казахстане произрастают десять видов *Petrosimonia* семейства маревых. Эти растения адаптированы к суровым климатическим условиям засоленных и пустынных территорий страны. Растения *Petrosimonia* – новый вид, до конца не изученный. Китайские ученые изучили виды *Petrosimonia sibirica* и обнаружили, что растение содержит алкалоиды, стероиды, терпены, флавоноиды и фенольные кислоты и обладает антибактериальной активностью

(Wang et al, 2015; Ying et al, 2016). Изучен качественный и количественный состав биологически активных веществ *P. sibirica*, *P. Glaucescens*, *P. triandra* и *P. brachiata*, произрастающих в Казахстане. Для приготовления фитопрепаратов из растений *P. Sibirica*, *P. Glaucescens* и *P. triandra* экстрагировали классическим методом мацерации и выделяли отдельные представители биологически активных соединений (Toktarbek et al, 2021). В данном исследовании было проведено фитохимическое исследование *P. brachiata*. Оптимизирован метод получения биологически активных комплексов с высокой эффективностью за счет использования методов сверхкритической флюидной и ультразвуковой экстракции. Эти методы имеют короткое время экстракции, могут проводиться при комнатной температуре, являются экономически эффективными и представляют собой современный экологически чистый химический подход. С помощью сверхкритической флюидной CO₂-экстракции (180 бар, 2 часа) установка была очищена от липофильных веществ. Далее биологически активный комплекс получали путем заливки в растительное сырье 70% растворителя этанол-вода и проведения ультразвуковой экстракции. Полученный комплекс анализировали методом тонкослойной хроматографии с использованием различных систем органических растворителей. На основании нашего анализа в экстракте были обнаружены стероиды, терпены, фенольные кислоты и флавоноидные гликозиды. Гексановую и этилацетатную фракции получали в результате жидкостной экстракции экстракта органическими растворителями. Стилмастерол 3-О-β-D-галактопиранозид, изованилиновая кислота, кверцетин 3-О-β-D-глюкопиранозид и изорамнетин 3-О-α-L-рамнопиранозид выделены промывкой гексановой и этилацетатной фракций на силикагеле. Колонка с системой органических растворителей. Выделенные соединения будут проверены на биологическую активность.

Ключевые слова: семейство *Chenopodiaceae*, *Petrosimonia brachiata*, ультразвуковая экстракция, сверхкритическая флюидная экстракция, хроматография

Introduction

Medicinal products of plant origin have been used since ancient times, and even ancient times, civilisations were famous for using plants for healing. The oldest records date back to approximately 5,000 years when plants were used medicinally. The Greeks developed medicinal plants and herbs. Theophrastus (ca. 300 BC) wrote «Historia Plantarum», or the «History of Plants», one of the most important books on plant pharmacology and ancient natural history, in which he discussed the anatomy of plants and their pharmacological uses (Atanasov et al, 2021).

Much of the knowledge of Greco-Roman medicine was lost during the Middle Ages, but Arab and Islamic scholars from Andalusia and the Middle East were able to preserve and update the practises of that era. This progress in medicine occurred between the 9th and 12th centuries, after which the Renaissance began, and science began to be studied and developed more and more in the Western world. For thousands of years, plant extracts have been used to treat diseases. The past 200 years have witnessed

the discovery, isolation, and determination of the structures of thousands of natural compounds.

The new drug discovery approach has not hindered the study of natural compounds. A study of all newly approved drugs from 1981 to 2014 found that a total of 1211 new drugs were approved worldwide. Among them, 320 were natural compounds or their derivatives. These drugs comprise 32.7% of all authorised drugs in the world in the last 30 years (Li et al, 2018).





Compounds obtained from natural sources are not only medicinal products but also important tools for the discovery of new aspects of physiology. Currently, there is an interest in systematic research on low-molecular-weight inhibitors of the main steps of biochemical processes. Because many assays involve phenotyping, changes in living cells are likely to provide natural products that are useful as probes in such studies.

Our research objective: Plants belonging to the *Chenopodiaceae* family that grow in saline environments, are viable, and have high physiological capacity. They are widely used in folk medicine for the treatment of digestive, respiratory, genitourinary, and blood vessel disorders (Boneva et al, 2022). There are 11 species of *Petrosimonia* plants belonging to the *Chenopodiaceae* family worldwide, and 10 species grow in the desert and the desert regions of Kazakhstan. These species are: *P. monandra*, *P. triandra*, *P. litwinowii*, *P. squarrosa*, *P. hirsutissima*, *P. crassifolia*, *P. glaucescens*, *P. brachyphylla*, *P. glauca*, *P. brachiata*, and *P. sibirica*. The chemical compositions of all types of *Petrosimonia* plants have not been fully studied. The qualitative and quantitative compositions of biologically active substances in *P. sibirica*, *P. Glaucescens*, *P. triandra*, and *P. brachiata* growing in Kazakhstan were studied. According to the methods of the first edition of the State Pharmacopeia of the Republic of Kazakhstan, qualitative and quantitative analysis of biological active substances was performed, and the authenticity of plant raw materials was determined. The results of the study are shown in table 1 and table 2 (Seitimova et al, 2022).

Table 1. Quantification and authenticity of the main biological active groups of *P. Sibirica*, *P. Glaucescens*, *P. triandra*, and *P. Brachiata*

Plant names	<i>P. triandra</i>	<i>P. glaucescens</i>	<i>P. brachiata</i>	<i>P. sibirica</i>
Quality indicators of plant raw materials, (%)±SEM				
Humidity	8.09±0.03	5.90±0.04	10.22±0.04	7.81±0.03
Ash content	17.52±0.07	24.50±0.06	20.45±0.15	24.71±0.06
Extractives (80% ethanol-water)	42.70±0.04	46.10±0.02	46.90±0.06	52.90±0.04
Quantification of the main groups of biologically active substances, (%)±SEM				
Saponins	4.53±0.03	8.6±0.03	1.92±0.03	0.6±0.02
Flavonoids	2.55±0.04	4.1±0.03	4.53±0.04	1.92±0.04
Taninns	1.75±0.03	1.1±0.02	0.1±0.01	0.1±0.01
Alkaloids	1.56±0.04	0.27±0.03	0.53±0.04	0.4±0.03
Polysaccharides	1.78±0.01	1.4±0.01	5.14±0.02	4.2±0.04
Free organic acids	0.52±0.03	0.6±0.04	5.51±0.04	3.5±0.04
Coumarins	0.18±0.02	0.9±0.03	0.13±0.03	0.3±0.02

Table 2. Comparative conditions for extracting plant raw materials

Plant Names	<i>Petrosimonia triandra</i>	<i>Petrosimonia glaucescens</i>	<i>Petrosimonia brahiata</i>	<i>Petrosimonia sibirica</i>
Plant pictures				
Extraction type	First, lipophilic substances were removed using super critical fluid extraction, followed by extraction using the maceration method.	Maceration method	First, lipophilic substances were removed using super critical fluid extraction, followed by extraction using ultrasonic method.	Maceration method
Solvent	80% ethanol-water	80% ethanol-water	80% ethanol-water	80% ethanol-water
Extraction time	For super critical fluid extraction 2 hours and for maceration 72 hours	72 hours	For super critical fluid extraction 2 hours and for ultrasonic extraction 30 minutes	72 hours
Extraction temperature	Room temperature	Room temperature	40 °C	Room temperature
Biological activity of the obtained extracts	Antibacterial activity	No activity	Anti-inflammatory activity	No activity

It is important to use modern advanced technologies to obtain ecologically clean products and reduce factors that have an indirect effect on the extraction and distribution of biologically active substances from plant raw materials, especially secondary metabolites. The potential of CO₂ supercritical fluids and ultrasonic extraction to solve these problems is enormous (Nguyen et al, 2023; Shi et al, 2023; Herrero, 2024).

Materials and methods

Materials

The plant raw material was as follow:

The research object was the above-ground parts of *P.brachiata* plant belonging to the *Chenopodiaceae* family. This plant was collected in September 2023 from the saline land of the Enbekshikazakh district of the Almaty region. *Petrosimonia's* specie plant was identified with the help of leading specialists at the Institute of Botany and phytoproduction, Almaty. Collected plant was dried at room temperature and protected from light. The dried plant raw material was ground to a diameter of 4 mm using sieves.

Solvents used:

1) Common solvents:

Ethanol and water were used as extractants for extracting plant raw materials.

2) Solvents for NMR spectroscopy:

Dimethylsulfoxide DMSO-d₆ (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.), Methanol CD₃OD-d₄ (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.), and Acetone C₃D₆O-d₆ (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.).

Chromatography materials

Normal phase thin-layer chromatography (Aluminum Silica gel 60 F254) Merck KgaA; Reversed phase thin-layer chromatography (Glass Silica gel 60 RP-18 F254S) Merck Millipore; Silica gel 60, 0.04 – 0.063 mm (230 – 400 μm) Merck; Silica gel 60, 0.063 – 0.200 mm (70 – 230 μm) Merck, and Column.

Methods*Research methods*

For extraction procedure: Supercritical fluid CO₂ extraction and ultrasonic extraction; Isolation and purification procedure: chromatography; Structural elucidation procedure: ¹H-NMR - AVANCE NEO-400, at 400 MHz and ¹³C-NMR, BB, DEPT - AVANCE NEO-400 at 100, 125 and 150 MHz; two-dimensional: NMR ¹H-¹³C HSQC, HMBC, ¹H-¹H COSY-45 °C, NOESY, IR -spectroscopy (Bruker Vector 22, Japan), EI-MS (JEOL 600H-1, Inlet: Direct Probe), FAB-MS (JEOL 600H-2, Inlet: Direct Probe), and melting points were determined by Buchi M-560 apparatus.

Preparation of extracts

The plant raw material was treated to eliminate lipophilic substances using supercritical fluid CO₂ extraction at 180 bar, followed by extraction with 80% ethanol-water at a ratio of 1:8 for 2 hours at room temperature twice by an ultrasonic extractor. The prepared extracts were combined and concentrated under vacuum at a temperature of 45-50 °C. The suspension was prepared by adding 500 ml of distilled water to 177 g of dry extract. Sequential liquid-liquid extraction was performed by adding hexane and ethyl acetate to the suspension according to polarity, and all extracts were desolvated in a rotary evaporator at temperatures not exceeding 50 °C.

The hexane extract was qualitatively analyzed by TLC (solvent system n-Hexane: ethyl acetate 9:1 → 1:9), a solution of Ce(SO₄)₂ in 15% H₂SO₄ was used as a reagent. The presence of lipophilic substances such as steroids and terpenes was determined in this study.

General experimental procedure for isolation of compounds

Silica gel column chromatography was used to separate 10 g of hexane extract into fractions and isolate individual compounds. The column was first washed with 100% hexane solvent, and then chromatography was performed by increasing the concentration of the polar solvent (ethyl acetate, methanol) according to the hexane:ethyl acetate 10:1 → 1:10, 100% ethyl acetate, and ethyl acetate:methanol 10:1 → 7:3. The fractions were combined with similar R_f values and spot colors in TLC to obtain 10 (H1-H10) fractions. Each fraction was concentrated under mild conditions using a rotary evaporator. Fraction H10 was isolated as a pure compound, corresponding to **1** (35 mg).

The ethyl acetate fraction was qualitatively analyzed with the help of TLC (solvent system n-Hexane:ethyl acetate:acetone 8:1:1), as well as a solution of the determining reagent $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ in 15% H_2SO_4 was sprinkled, and as a result of analyzing the color of the spots formed under UV light (254 and 366 nm), the extract contained phenolic acids, flavonoid aglycones, flavonoid glycosides, and alkaloidal compounds were detected (Li, 2024).

5 g of dried and powdered ethyl acetate extract was chromatographed in SG-60 column chromatography with increasing polarity: 100% hexane \rightarrow hexane-ethyl acetate (in different ratios) \rightarrow 100% ethyl acetate \rightarrow ethyl acetate-methanol (in different ratios) \rightarrow 100% methanol, resulting in 11 fractions (E1-E10) were obtained. Substance **2** (29 mg) was separated from E2 fraction. Pure compound **3** (42 mg) and subfraction E8S1 were separated from fraction E8. The subfraction E8S1 was purified by chromatography on a Sephadex LH-20 column with 100% methanol, and compound **4** (7 mg) was isolated.

The structures of isolated compounds were determined by melting point, IR, FAV-MS, and NMR data analyses.

Results and Discussions

Compounds **1-4** were isolated for the first time from the *Petrosimonia brachiata* species.

Compound **1** is a white crystalline powder, molecular formula $\text{C}_{35}\text{H}_{58}\text{O}_6$, molecular weight m/z 574, melting point 264-266 °C, a single spot in thin-layer chromatography (solvent system dichloromethane:methanol 9:1) after treatment with 15% H_2SO_4 showed a deep green.

The $^1\text{H-NMR}$ spectrum (DMSO, 500MHz) of compound **1** showed six methyl groups: δ_{H} 0.65 (3H, c, H-18), 0.79 (3H, d, $J = 8.1$, H-29), 0.80 (3H, d, $J = 6.9$, H-27), 0.84 (3H, d, $J = 6.3$, H-26), 0.95 (3H, d, $J = 6.3$, H-21), 0.99 (3H, s, H-19); proton occupying one olefinic position δ_{H} 5.15 (1H, br.d, $J = 4.8$, H-6); two protons 4.83 (1H, dd, $J = 8.4, 15$, H-23) and 4.97 (1H, dd, $J = 8.4; 15.0$, H-22); and one anomeric proton showed chemical shift values of 4.19 (1H, d, $J = 7.8$, H-1').

By analyzing the $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum, this compound was found to contain 35 carbon signals. A chemical shift of δ_{C} 100.76 indicates the presence of a monosaccharide molecule with an anomeric carbon C-1', whereas chemical shift values of δ_{C} 69.87, 73.22, 75.54, and 76.15 indicate four methanes and methylene at δ_{C} 61.43 chemical shifts C-2', C-3', C-4', C-5', and C. According to the C-6' carbons, the product was found to be β -D-galactopyranose.

The δ_{C} 78.72 shift region corresponds to the C-3 carbon atom bonded to the alcohol hydroxyl group. Chemical shifts δ_{C} 121.71 (C-6), δ_{C} 137.92 (C-23), δ_{C} 128.79 (C-22), and δ_{C} 139.97 (C-5) represent olefinic carbons in the sterol molecule. The value of $J = 7.8$ Hz for the anomeric proton H-1' shows that it is in an axial position to the proton H-2', which indicates that this galactopyranoside fragment is bound to the sterol fragment in the β position.

Based on $^1\text{H-}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ chemical shift values and physical data, it was proved that compound **1** is stigmasterol 3-O- β -D-galactopyranoside.

Compound **2** was isolated from the ethyl acetate extract. They were subjected to a qualitative reaction with TLC (Hexane:Ethyl acetate 5:1) using 15% H₂SO₄ and a brown spot formed. These compounds exhibited purple under UV light.

Compound **2** is a white crystalline compound with a melting point of 208–210 °C. The mass spectrum of the isolated compound EI-MS *m/z* 168.1 [M]⁺; molecular formula corresponds to C₈H₈O₄. The valence vibration band in the IR spectrum defines the C=O group at 1682 cm⁻¹ and the OH group at 3484 cm⁻¹. Absorption at 1598 and 1523 cm⁻¹ indicates C=C groups in the aromatic ring, and the band at 1206 cm⁻¹ indicates a C-O bond.

In the ¹H-NMR (CD₃OH, 500MHz) spectrum of the compound **2**, the chemical shift signal at δ_H 3.83 indicates the presence of an OCH₃ group in the molecular structure of the compound. The high-field signals δ_H chemical shifts at 7.61, 7.44, and 6.86 identify the H-2, H-6, and H-5 protons of the aromatic ring, respectively.

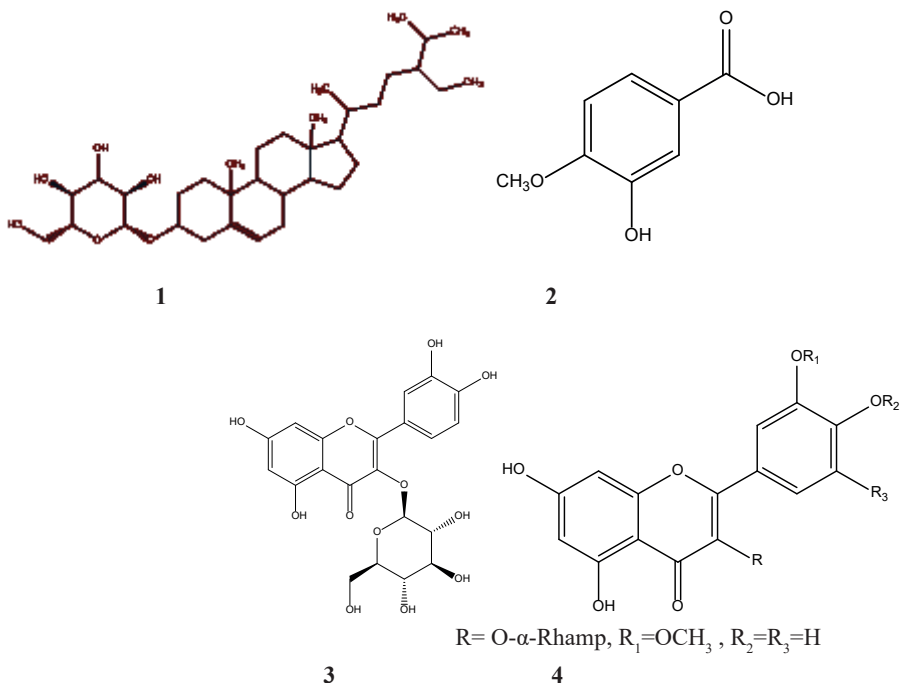
The ¹³C-NMR spectrum of the compound showed 8 signals with 3 methine, 4 quaternary and 1 methyl carbons. The δ_C 55.5 signal is the chemical shift characteristic of the carbon atom in the methoxy group. And the δ_C 167.2 signal region indicates the C=O group of the acidic fragment of the molecular structure. The high-field signals at δ_C 149.1 and 151.2 indicate the shift characteristics of the C-3 and C-4 carbons, respectively, in the aromatic ring. ¹H-NMR, ¹³C-NMR spectral data, etc. based on its physical properties, compound **2** was identified as isovanillic acid.

Compound **3** was isolated as a yellow powder with a melting point of 231–232 °C. FAB-MS corresponding to the molecular formula C₂₁H₂₀O₁₂ showed a molecular ion peak [M+H]⁺ at *m/z* 464.14. ¹H and ¹³C NMR spectra in CD₃OH solvent showed that the aromatic protons were resolved as a single ABX system (B ring). The δ_H 7.849 (d, *J* = 2.3 Hz, H-2'), δ_C 117.90 for δ_H 6.871 (d, *J* = 8.3 Hz); δ_C 116.3 and δ_H 7.586 for H-5' (dd, *J* = 8.3, 2.3 Hz) δ_C 123.05 for H-6'. Another ABX-based (A ring) system δ_H 6.204 (brs), δ_C 100.02 and δ_H 6.407 (brs), δ_C 94.85 assigned to H-6 and H-8 protons, respectively. The ¹³C values of C-3' and C-4' were 150.08, which were assigned 145.94 respectively. The anomeric sugar protons δ_H appeared at 5.16 (d, *J* = 7.53 Hz); δ_C is 103.95. An anomeric proton coupling constant *J* = 7.53 Hz confirmed the β-linkage of the sugar. Based on ¹H- and ¹³C-NMR chemical shift values and physical data, it was proved that compound **3** is quercetin 3-O-β-D-glucopyranoside.

Compound **4** was isolated as a yellow amorphous powder with an FAB-MS 462.40 at an *m/z* [M]⁺ molecular formula corresponding to C₂₂H₂₂O₁₁.

In the ¹H NMR (C₃D₆O) spectrum of compound **4**, three protons of the methoxy group exhibited a singlet signal in the region of δ_H = 3.94. Aromatic protons of ring B show doublet signals at 6.97 (1H, d, *J*=8.45, H-3') and 8.05 (1H, d, *J*=2, H-6'), and 7.66 (1H, dd, *J*=8.5, *J*= 2.05, H-2') proton was in the doublet doublet displacement level. In addition, we observed the aromatic H-6 and H-8 protons of ring A at the 6.28 (1H, t) and 6.53 (1H, t) triplet signal shifts, respectively. The anomeric H-1'' proton of the sugar moieties gave a doublet signal in the chemical shift region of 5.02 (1H, d, *J*= 2.05).

Using ¹³C NMR and HMBC spectra, the binding sites of the sugars were determined. By comparing the results of the physicochemical analysis with the literature data, compound **4** was identified as isorhamnetin 3-O-α-L-rhamnopyranoside (Bojilov et al, 2023).



Conclusion

First, a phytochemical study was conducted on *P. brachiata*. Plant raw materials were extracted using modern methods, including supercritical fluid extraction and ultrasound extraction. The obtained extract was subjected to liquid-liquid extraction using hexane and ethyl acetate solvents. The qualitative composition of the hexane and ethyl acetate fractions was analysed by chromatography, and the presence of steroids, terpene substances, and flavonoid classes was determined. For further purification of the hexane and ethyl acetate fractions, silica gel column chromatography was performed; stigmasterol 3-O- β -D-galactopyranoside, isovanillic acid, quercetin 3-O- β -D-glucopyranoside, and isorhamnetin 3-O- α -L-rhamnopyranoside compounds were isolated, and modern physicochemical methods, including ¹H-NMR, ¹³C-NMR, 2D NMR, EI-MS, FAB-MS, and IR spectroscopy were used to determine their structures. The isolated compounds will be tested for biological activity.

References

- Wen Sun, Zhongyi Ma, Xue Zhang, Hongbing Yang, and Wanfu Sun. (2015) Secondary metabolites of *Petrosimonia Sibirica*, *Chemistry of Natural Compounds*, 2015. – Vol. 51(3). – Pp. 530-531. DOI:10.1007/s10600-015-1331-7 (in Eng.).
- Ying Wang, Hengwei Zhang, Xuewu Su, Hongbing Yang, and Wanfu Sun. (2016) Flavonoids and phenolic compounds of *Petrosimonia sibirica*, *Chemistry of Natural Compounds*, 2016. – Vol. 52(3). – Pp. 482-483. DOI:10.1007/s10600-016-1679-3 (in Eng.).
- Toktarbek M., Seitimova G. A., Eskalieva B. K., Burasheva G. Sh., Choudhary M. Iqbal and Atia-tul-Wahab. (2021) Phenolic compounds from the plant *Petrosimonia triandra*, *Chemistry of Natural Compounds*, 2021. – Vol. 57(3). – Pp. 536-538. DOI:10.1007/s10600-021-03407-w (in Eng.).

Seitimova G.A., Toktarbek M., Yeskaliyeva B.K., Burasheva G.Sh., Choudhary M. Iqbal. (2022) Phytochemical analysis of some Kazakhstan plant species of the genus *Petrosimonia*, Family Chenopodiaceae, *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022. – Vol. 4. – Pp. 241–248. DOI: 10.14258/jcprm.20220411303 (in Russ.).

Atanasov A.G., Zotchev S.B., Dirsch V.M. and Supuran C.T. (2021) Natural products in drug discovery: advances and opportunities, *Nature reviews Drug discovery*, 2021. – Vol. 20(3). – Pp. 200-216.

Li G. and Lou H.X. (2018) Strategies to diversify natural products for drug discovery, *Medicinal research reviews*, 2018. – Vol. 38(4). – Pp. 1255-1294. DOI:10.1002/med.21474 (in Eng.).

Boneva V.S. and Petkova N.T. (2022) Studies on the Bulgarian members of the family Chenopodiaceae s. stricto: a review, *BioRisk*, 2022. – Vol.18. – Pp. 17-34. DOI: 10.3897/biorisk.18.78548 (in Eng.).

Nguyen T.L., Ora A., Häkkinen S.T. Ritala, A. Räisänen R., Kallioinen-Mänttari M. and Melin K. (2023) Innovative extraction technologies of bioactive compounds from plant by-products for textile colorants and antimicrobial agents, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023. – Vol.1. – Pp. 1-30. DOI:10.1007/s13399-023-04726-4 (in Eng.).

Shi M.Z., Yu Y.L., Zhu S.C., Yang J. and Cao J. (2023) Latest development of matrix solid phase dispersion extraction and microextraction for natural products from 2015-2021, *Separation & Purification Reviews*, 2023. – Vol. 52(3). – Pp. 262-282. DOI:10.1080/15422119.2022.2094274 (in Eng.).

Herrero M. (2024) Towards green extraction of bioactive natural compounds, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2024. – Vol. 416(9). – Pp. 2039-2047. DOI:10.1007/s00216-023-04969-0 (in Eng.).

Li W., Zhang X., Wang S., Gao X. and Zhang X. (2024) Research Progress on Extraction and Detection Technologies of Flavonoid Compounds in Foods, *Foods*, 13(4):628. DOI:10.3390/foods13040628 (in Eng.).

Bojilov D., Manolov S., Nacheva A., Dagnon S. and Ivanov I. (2023) Characterization of polyphenols from *Chenopodium botrys* after fractionation with different solvents and study of their in vitro biological activity, *Molecules*, 2023. – Vol. 28(12). – Pp. 4816. DOI:10.3390/molecules28124816 (in Eng.).

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3. Number 460 (2024), 186-198

<https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.246>

UDC 54.057+621.386.8+546.654:442+66-971

**M.T. Turdiyev¹, B.K. Kasenov^{2*}, A. Nukhuly¹, Zh.I. Sagintaeva²,
Sh.B. Kasenova², E.E. Kuanyshbekov², M. Stoev³, 2024.**

¹ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan;

² Chemical and Metallurgical Institute named after. Zh. Abisheva,
Karaganda, Kazakhstan.

³ - South-West University "Neofit Rilski", Blagoevgrad, Bulgaria.

E-mail: kasenov1946@mail.ru

SYNTHESIS AND RADIOGRAPHY OF NEW ZIRCON-MANGANITES OF LANTHANUM AND ALKALINE EARTH METALS AND CALCULATION OF THEIR THERMODYNAMIC PROPERTIES

Turdiyev Myktybek Tolkynbayuly – doctoral student of L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, e-mail: turdiev.miktibek@gmail.com, Nukhuly Altynbek – Doctor of Chemical Sciences, Professor of L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, e-mail: nukhuly@mail.ru <https://orcid.org/0000-0001-5006-879X>;

Kasenov Bulat Kunurovich - Doctor of chemical sciences, professor, head of the laboratory of thermochemical processes of Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan, e-mail: kasenov1946@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9394-0592;

Kasenova Shuga Bulatovna - Doctor of chemical sciences, professor, chief researcher of the laboratory of thermochemical processes of Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan, e-mail: kasenovashuga@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9755-7478;

Sagintaeva Zhenisgul Imangaliyevna - candidate of chemical sciences, associate professor, leading researcher of the laboratory of thermochemical processes of Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan, e-mail: kai_sagintaeva@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8655-356;

Kuanyshbekov Erbolat Ermekovich - Master of engineering, leading engineer of the laboratory of thermochemical processes of Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan, e-mail: mr.ero1986@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9172-9566;

Stoev Mitko - associate Professor, Neofit Rilski South-West University, Blagoevgrad, Bulgaria, e-mail: stove.mitko@gmail.com.

Abstract. The synthesis of $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{ZrMnO}_6$ compounds (Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) was carried out using ceramic technology in the range of 800-1200°C by the interaction of lanthanum (III) oxides of the "extra clean" qualification, zirconium (IV), manganese (III) and magnesium, calcium, strontium and barium carbonates of the "clean for analysis" brand". The weights of the starting materials were weighed with an accuracy of up to the fourth decimal place. Stoichiometric amounts of the starting materials were carefully ground in an agate mortar, then poured into alund crucibles and subjected to

heat treatment for solid-phase interaction in air in the "SNOL" furnace.

X-ray methods have established that all synthesized zircon-manganites crystallize in cubic symmetry with the following lattice parameters: $\text{LaMgZrMnO}_6 - a = 13,46 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 2437,86 \pm 0,05 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\circ}_{\text{elem cell}} = 609,47 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{x-ray}} = 4,42 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn}} = 4,35 \pm 0,07 \text{ g/cm}^3$; $\text{LaCaZrMnO}_6 - a = 14,50 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 3048,63 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\circ}_{\text{elem cell}} = 762,16 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{x-ray}} = 3,67 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn}} = 3,62 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$; $\text{LaSrZrMnO}_6 - a = 14,56 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 3087,52 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\circ}_{\text{elem cell}} = 771,88 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{x-ray}} = 4,03 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn}} = 3,99 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$; $\text{LaBaZrMnO}_6 - a = 14,79 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 3233,45 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\circ}_{\text{elem cell}} = 808,36 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{x-ray}} = 4,25 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn}} = 4,19 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$. It was found that with an increase in the ionic radii in the $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ series, the values of the parameter "a", the volumes of lattices and elementary cells of zircon-manganites increase. The calculation of the temperature dependence of the heat capacity and the standard heat capacity by indirect methods is carried out. The equations of temperature dependences of the investigated zircon-manganites of lanthanum and alkaline earth metals are derived.

Keywords: lanthanum, zircon-manganite, alkaline earth metals, synthesis, radiography, heat capacity.

**М.Т. Турдиев¹, Б.Қ. Қасенов^{2*}, А. Нұхұлы¹, Ж.И. Сағынтаева²,
Ш.Б. Қасенова², Е.Е. Қуанышбеков² М. Стоев³**

¹ Л.Н. Гумилёв атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан;

² Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан;

³ Оңтүстік-батыс университеті "Неофит-Рильский", Благоевград, Болгария.

E-mail: kasenov1946@mail.ru

ЖАҢА ЛАНТАН ЖӘНЕ СІЛТІЛІ-ЖЕР МЕТАЛДАРЫ ЦИРКОН МАНГАНИТТЕРІНІҢ СИНТЕЗИ МЕН РЕНТГЕНОГРАФИЯСЫ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЕСЕПТЕУ

Турдиев Мықтыбек Толқынбайұлы – Л.Н. Гумилёв атындағы Евразия ұлттық университетінің докторанты, Астана қ, Қазақстан, e-mail: turdiev.miktibek@gmail.com;

Нұхұлы Алтынбек – Л.Н. Гумилёв атындағы Евразия ұлттық университеті, химия ғылымдарының докторы, профессор, Астана қ, Қазақстан, e-mail: nukhuly@mail.ru <https://orsid.org/0000-0001-5006-879X>;

***Қасенов Болат Қоңырұлы** – химия ғылымдарының докторы, профессор, Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты термохимиялық процестер зертханасының меңгерушісі, Қарағанды қ., Қазақстан, e-mail: kasenov1946@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9394-0592;

Қасенова Шұға Болатқызы – химия ғылымдарының докторы, профессор, Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты термохимиялық процестер зертханасының бас ғылыми қызметкері, Қарағанды қ., Қазақстан, e-mail: kasenovashuga@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9755-7478;

Сағынтаева Жеңісгүл Иманғалиқызы – химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты термохимиялық процестер зертханасының жетекші ғылыми қызметкері, Қарағанды қ., Қазақстан; e-mail: kai_sagintaeva@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8655-356x;

Қуанышбеков Ерболат Ермақұлы – техника ғылымдарының магистрі Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты термохимиялық процестер зертханасының ғылыми қызметкері, Қарағанды қ., Қазақстан, e-mail: mr.ero1986@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9172-9566;

Стоев Митко – қауымдастырылған профессор, «Неофит Рильский» Оңтүстік-батыс университеті, Благоевград, Болгария, e-mail: stove.mitko@gmail.com.

Аннотация. $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{ZrMnO}_6$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) қосылыстарының синтезі керамикалық технология бойынша $800\text{-}1200^\circ\text{C}$ аралықтарында тазалығы «аса таза» лантан (III) тотығы, «талдау үшін таза» маркалы цирконий (IV), марганец (III) тотықтары мен магний, кальций, стронций және барий карбонаттарының өзара әрекеттесуімен жүргізілді. Бастапқы заттардың өлшемдері үтірден кейінгі төртінші орынға дейін өлшеніп алынды. Бастапқы заттардың стехиометриялық мөлшері ағат келіде мұқият ұнтақталған, содан кейін алунд тигельдеріге салынып, «SNOL» пешінде ауадағы қатты фазалық өзара әрекеттесу үшін термиялық өңдеуден өткен.

Рентгендік дифракция әдістерін қолдана отырып, барлық синтезделген циркон-манганиттер келесі тор параметрлері бар текшелік жүйеде кристалданатыны анықталды: $\text{LaMgZrMnO}_6 - a = 13,46 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 2437,86 \pm 0,05 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\circ}_{\text{эл.ұяш}} = 609,47 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 4,42 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{никн.}} = 4,35 \pm 0,07 \text{ г/см}^3$; $\text{LaCaZrMnO}_6 - a = 14,50 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 3048,63 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\circ}_{\text{эл.ұяш}} = 762,16 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 3,67 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{никн.}} = 3,62 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$; $\text{LaSrZrMnO}_6 - a = 14,56 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 3087,52 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\circ}_{\text{эл.ұяш}} = 771,88 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 4,03 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{никн.}} = 3,99 \pm 0,04 \text{ г/см}^3$; $\text{LaBaZrMnO}_6 - a = 14,79 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 3233,45 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\circ}_{\text{эл.ұяш}} = 808,36 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 4,25 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{никн.}} = 4,19 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$. $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ қатарындағы иондық радиустардың ұлғаюымен циркон-манганиттердің «а» параметрінің, тор көлемдерінің және бірлік ұяшықтарының мәндері өсетіні анықталды. Жылу сыйымдылығы мен стандартты жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігі жанама әдістермен есептелді. Зерттеліп отырған лантан және сілтілі-жер металдарының циркон-манганиттерінің температураға тәуелділік теңдеулері шығарылды.

Түйін сөздер: лантан, циркон-манганит, сілтілі-жер металдары, синтез, рентгенография, жылу сыйымдылығы.

**М.Т. Турдиев¹, Б.К. Касенов^{2*}, А. Нухулы¹, Ж.И. Сагинтаева²,
Ш.Б. Касенова², Е.Е. Куанышбеков², М. Стоев³**

¹ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилёва,
Астана, Казахстан;

² Химико-Металлургический институт им. Ж. Абишева,
Караганда, Казахстан;

³ Юго-Западный университет «Неофит-Рильский», Благоевград, Болгария.
E-mail: kasenov1946@mail.ru

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЯ НОВЫХ ЦИРКОНО-МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И РАСЧЕТ ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Турдиев Мыктыбек Толкынбайулы – докторант Евразийского национального университета им Л.Н. Гумилёва, Астана, Казахстан, e-mail: turdiev.miktibek@gmail.com;

Нухулы Алтынбек – доктор химических наук, профессор Евразийского национального университета им Л.Н. Гумилёва, Астана, Казахстан, e-mail: nukhuly@mail.ru <https://orsid.org/0000-0001-5006-879X>;

Касенов Булат Кунурович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией термохимических процессов Химико-металлургического института им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан, e-mail: kasenov1946@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9394-0592;

Касенова Шуга Булатовна – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории термохимических процессов Химико-металлургического института им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан, e-mail: kasenovashuga@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9755-7478;

Сагинтаева Женисгуль Имангалиевна – кандидат химических наук, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории термохимических процессов Химико-металлургического института им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан, e-mail: kai_sagintaeva@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8655-356x;

Куанышбеков Ерболат Ермакович – магистр технических наук, ведущий инженер лаборатории термохимических процессов Химико-металлургического института им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан, e-mail: mr.ero1986@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9172-9566;

Стоев Митко – ассоциированный профессор Юго-Западного университета «Неофита Рильского», Благоевград, Болгария, e-mail: stove.mitko@gmail.com.

Аннотация. Синтез соединений $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{ZrMnO}_6$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) проводили по керамической технологии в интервале $800-1200^\circ\text{C}$ взаимодействием оксидов лантана (III) квалификации «ос.ч.», циркония (IV), марганца (III) и карбонатов магния, кальция, стронция и бария марки «ч.д.а.». Навески исходных веществ, взвешивались с точностью до четвертого знака после запятой. Стехиометрические количества исходных веществ, тщательно перетирали в агатовой ступке, затем пересыпались в алундовые тигли и подвергались термообработке для твердофазного взаимодействия на воздухе в печи «SNOL».

Методами рентгенографии установлено, что все синтезированные цирконо-манганиты кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{LaMgZrMnO}_6 - a = 13,46 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 2437,86 \pm 0,05 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\circ}_{\text{эл.яч}} = 609,47 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 4,42 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}} = 4,35 \pm 0,07 \text{ г/см}^3$; $\text{LaCaZrMnO}_6 - a = 14,50 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 3048,63 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\circ}_{\text{эл.яч}} = 762,16 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 3,67$

z/cm^3 ; $\rho_{\text{никн.}} = 3,62 \pm 0,05 z/cm^3$; $LaSrZrMnO_6 - a = 14,56 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 3087,52 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\circ}_{\text{эл.яч}} = 771,88 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 4,03 z/cm^3$; $\rho_{\text{никн.}} = 3,99 \pm 0,04 z/cm^3$, $LaBaZrMnO_6 - a = 14,79 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 3233,45 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\circ}_{\text{эл.яч}} = 808,36 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 4,25 z/cm^3$; $\rho_{\text{никн.}} = 4,19 \pm 0,05 z/cm^3$. Установлено, что с повышением ионных радиусов в ряду $Mg \rightarrow Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$ увеличиваются величины параметра «а», объемов решеток и элементарных ячеек цирконо-манганитов. Проведен расчет температурной зависимости теплоемкости и стандартной теплоемкости по косвенными методами. Выведены уравнения температурных зависимостей исследуемых цирконо-манганитов лантана и щелочноземельных металлов.

Ключевые слова: лантан, цирконо-манганит, щелочноземельные металлы, синтез, рентгенография, теплоемкость

Introduction

Zirconium dioxide (ZrO_2) is interesting as a ceramic material with valuable optical, electrical, thermal, strength and other characteristics, and phase transitions in it and impurity stabilization are the subject of many experimental and theoretical studies (Zimichev, et al, 2014; Zavodinsky, 2005). Zirconium dioxide is in third place among the available raw materials in terms of relative wear resistance after graphite and silicon carbide, which is confirmed by the practice of their operation in extreme conditions. Among the available highly refractory oxides, ZrO_2 occupies a leading position.

Oxide materials based on zirconates of rare earth elements (REE) are widely used in various industries. Thus, such materials are used to create thermal barrier coatings, oxygen-conducting solid electrolytes, as well as to immobilize nuclear waste (Mazilin, et al, 2013). Lanthanide zirconates $Ln_2Zr_2O_7$ have high melting points. These compounds exhibit a number of properties that suggest the high practical importance of developing new functional materials based on them. In particular, they are considered as new solid electrolytes with (Mazilin, et al, 2013) high oxygen-ion conductivity (Fergus, 2014). They exhibit dielectric, piezo- or ferroelectric, as well as fluorescent and phosphorescent properties, can be used as materials of electronic technology, as well as as catalysts (Díaz-Guillen, et al, 2015; Wang, et al, 2023; Shlyakhtina, et al, 2005). REE zirconates have chemical and radiation resistance, high radionuclides and are considered promising highly active materials for nuclear energy, and are also of interest as luminescent materials (Sohn, et al, 2002; Popov, et al, 2013; Erdogan, et al, 2017; Chena, et al, 2009; Zhong, et al, 2014; Mahade, et al, 2016; Gagarin, 2018; Merkushev, et al, 2010).

Lanthanum manganites are a unique system in which their electronic, magnetic and lattice properties are interconnected, which can be regulated by changing the chemical composition and the degree of doping. The search for new polyoxo compounds of zircon and manganese with rare earth elements doped with alkali and alkaline earth metal oxides and the study of their properties is of particular interest both for fundamental research and from the point of view of their practical use.

The aim of the work is to obtain new materials from lanthanum (III) oxides, alkaline earth metals, zirconium (IV) and manganese (III) in the form of zircono-manganites

LaMe^{II}ZrMnO₆ (Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba), their X-ray studies and calculation of their thermodynamic properties.

Materials and basic methods

Solid-phase synthesis of LaMe^{II}ZrMnO₆ compounds (Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) was carried out using ceramic technology from lanthanum (III) oxides of the «extra clean» qualification, zirconium (IV), manganese (III) and magnesium, calcium, strontium and barium carbonates of the «clean for analysis» brand. The stoichiometric amounts of the starting substances, previously dehydrated at 400°C, were thoroughly mixed and ground in an agate mortar. Then they were annealed in alund crucibles in the "SNOL" furnace at first at 600°C for 10 hours, 800°C for 10 hours, 1000°C with and 1200°C for 20 hours. At each temperature, the mixtures were cooled to room temperature with repeated mixing and grinding processes and reheated. To obtain equilibrium phases at low temperatures, low-temperature annealing was performed at 400°C for 10 hours, followed by repetitions of mixing and grinding.

X-ray phase analysis (DRON-2.0 device) confirmed the production of synthesized zircono-manganites with a phase composition of LaMe^{II}ZrMnO₆ (Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba). The intensity of diffraction maxima was estimated on a one-hundred-point scale.

The X-ray images were indexed by the analytical method (Cowba, et al, 1976) (Table 1).

The basic function in thermodynamic modeling is the temperature dependence of the heat capacity, knowledge of which allows us to calculate the change in enthalpy, entropy, and Gibbs energy, i.e. to obtain a wide range of thermodynamic properties of the substance under study (Chumilina, 2016). In fact, the heat capacity is a parameter that characterizes the ability of substances to accumulate and store thermal energy when temperature changes. The study of heat capacity makes it possible not only to calculate thermodynamic functions over a wide temperature range, but also to study various ordering processes that determine, for example, magnetic, ferroelectric or superconductivity properties, as well as the formation of point defects. In connection with the above, we further calculated the temperature dependence of the heat capacity of the studied zircono-manganites of lanthanum and alkaline earth metals.

Based on the dependence of the isochoric heat capacity on temperature according to Debye's theory, Landia (Veritin, et al, 1965) proposed a scheme for calculating the isobaric heat capacity of crystalline inorganic substances. According to Landius, the transition from isochoric to isobaric heat capacity is carried out according to the Magnus–Lindemann equation ($C_p = C_v + \alpha^{3/2}T$). We will carry out a complete calculation scheme borrowed from (Veritin, et al, 1965).

Initial data:

- 1) melting, dissociation and sublimation temperature (T, K);
- 2) standard entropy;
- 3) temperatures of polymorphic (ferromagnetic) transformations.

It should be noted that in his calculations, Landia used a calorie as a thermal unit. We also leave it unchanged.

Designations:

n - is the number of atoms in the compound;

h - is the number of hydrogen atoms in the compounds;

m- is the number of water molecules in crystallohydrates;

$C_v^{a.s.} = (6,6 - a/298) (n - 3m)$ is the heat capacity at V = const and T = 298 To anhydrous salt (in crystallohydrates), and "a" is calculated according to this scheme depending on the type of anhydrous salt and in its standard entropy;

$S^{at} = S^{298}/n$ - is the atomic entropy.

n - is the number of atoms in the compound;

S^{298} - is calculated from the ionic entropy increments of Kumok (Kumok, 1987).

When T is unknown, T' is taken, it is found from the formula $T' = 5070 / S^{at}$

Determine the coefficients a, B and K necessary for the calculation formulas (1-4) below, $a=507+1070 / S^{at}$, $\epsilon=0,8a$, $K=0,34$, $T_{metl} = T'$

Calculation formulas

C'_p is calculated as the sum of atomic heat capacities, which for individual elements are assumed to be equal in our case La, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Mn=6,2,for O=4 cal/mol. degree

$$C''_p = n \left[6,6 - \frac{a}{298} + \frac{6,38}{T_{metl}} \left(6,6 - \frac{a}{298} \right)^2 \right], \quad (1)$$

$$C'''_p = n \left[6,6 - \frac{14,76}{S^{at}} \cdot \frac{n_1^2 + n_2^2}{n^2} + \frac{6,38}{T_{metl}} \left(6,6 - \frac{14,76}{S^{at}} \cdot \frac{n_1^2 + n_2^2}{n^2} \right)^2 \right], \quad (2)$$

where n_1, n_2 is the number of cation and anion atoms in the compound, represented as a salt of oxygen acid.

$$C_{p,T} = n \left[6,6 + \frac{1,24}{T_{Heating}} \left(6,6 - \frac{a}{298} \right)^2 T^{3/2} 10^{-3} \right], \quad (3)$$

$$C_{p,T} = n \left[6,6 - \frac{a}{\epsilon + K(T - \epsilon)} + \frac{1,24}{T_{Heating}} \left(6,6 - \frac{a}{298} \right)^2 T^{3/2} 10^{-3} \right], \quad (4)$$

(up to $T \ll \epsilon$, $K = 1$).

Results

Based on the indexing of radiographs, it was found that all synthesized zircon-manganites crystallize in cubic symmetry. The main parameters of the X-ray and pycnometric density gratings are determined (Table 2).

Table 1 – Indexing of radiographs of $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{ZrMnO}_6$ powders (Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba)

l/l_0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{exp}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{calc.}}$
1	2	3	4	5
LaMgZrMnO_6				
23	15.4449	647.5	422	647.5
8	13.9129	718.8	511	728.4
42	10.1124	988.9	610	998.2
30	8.1796	1223	630	1214
100	7.6729	1303	444	1295
8	6.9169	1446	633	1457
8	6.5025	1538	722	1538
23	5.0625	1975	661	1970
9	4.7961	2085	832	2077
8	4.4521	2246	753	2239
39	3.8025	2630	770	2644
8	3.4225	2922	10.2.2	2914
9	3.0625	3265	11.0.0	3265
8	2.8900	3460	880	3453
6	2.7889	3586	964	3588
32	2.5281	3956	11.5.1	3966
8	2.3716	4217	12.3.2	4236
8	2.1904	4585	11.7.0	4586
11	1.9044	5251	11.7.5	5261
10	1.5129	6610	12.10.1	6610
LaCaZrMnO_6				
11	16.2409	615.7	511	615.7
13	15.4449	647.5	520	661.3
16	9.7344	1027	630	1026
12	8.8209	1134	710	1140
31	8.1225	1231	633	1231
100	7.6176	1313	730	1323
12	5.0176	1993	664	2007
11	4.0401	2475	10.3.0	2486
31	3.8025	2630	953	2623
10	3.3124	3019	10.4.4	3010
6	3.0276	3303	12.1.0	3307
11	2.6569	3764	10.8.1	3763
27	2.4964	4006	12.4.4	4014
4	2.4025	4162	10.9.1	4150
13	1.8769	5328	15.3.0	5336
8	1.5129	6610	17.1.0	6613
LaSrZrMnO_6				
8	15.3664	650.8	511	650.8
20	9.8596	1014	541	1012
100	8.5264	1173	700	1181
69	7.6176	1313	633	1302

12	5.0625	1975	833	1977
29	4.2436	2356	770	2362
25	3.8025	2630	10.3.0	2627
8	3.6864	2713	10.3.2	2724
31	2.8224	3543	11.5.1	3543
12	2.1025	4756	12.7.2	4748
7	1.8769	5328	14.5.0	5327
11	1.6950	5917	11.10.5	5930
6	1.5129	6610	15.7.0	6604
LaBaZrMnO ₆				
9	15.4449	647.5	510	647.5
6	9.9225	1008	540	1021
100	8.8209	1134	631	1146
11	5.8564	1708	821	1718
14	5.1076	1958	725	1943
34	4.4100	2268	931	2266
22	3.8416	2603	10.2.1	2615
5	3.0625	3265	955	3262
37	2.9241	3420	883	3412
4	2.6896	3718	10.7.0	3711
21	2.5600	3906	11.6.0	3910
16	2.1904	4565	12.6.2	4582
7	1.9044	5251	997	5255
14	1.7689	5653	11.9.5	5653
8	1.5376	6504	12.9.6	6500
6	1.4641	6830	12.11.3	6824

The X-ray density (ρ_{x-ray}) of the investigated zircono-manganites was determined by the formula (Kumok, 1987).

$$\rho_{x-ray} = \frac{1,66 \cdot Mr \cdot Z}{V^0}, \quad (5)$$

where

Mr - is the molecular weight of the compound,

Z - is the number of formula units in the lattice,

V⁰ - is the volume of the unit cell.

The experimental values of the densities of the studied compounds were determined by pycnometry in toluene (V=1 ml) (Kiwilis, 1959). In this case, the following operations were performed sequentially: determination of the mass of an empty pycnometer (M_0); then a pycnometer filled with distilled water (M_1); a pycnometer filled with toluene (tetrabromoethane) (M_2); then the test substance was placed in the pycnometer and its mass was determined with a dry substance (M_3); finally, the powder was poured with a pycnometric liquid and determined weight (M_4). The density of the test sample is determined by the formula:

$$\rho_{p\text{icn}} = \frac{M_3 - M_0}{\frac{M_1 - M_0}{\rho_1} + \frac{M_2 - M_0}{\rho_2}} \quad (6)$$

where

ρ_1 - is the density of water at 20⁰ (0.9971 g/cm³);

ρ_2 - is the density of the pycnometric liquid, determined by the formula:

$$\rho_2 = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \cdot \rho_1 \quad (7)$$

The density of each compound was measured 3 times and the data were averaged.

Table 2 shows the parameters of the elementary cells, X-ray and pycnometric densities of the obtained new zircono-manganites of lanthanum and alkaline earth metals (alkaline earth metals).

Table 2 – Lattice parameters of lanthanum zircono-manganites and alkaline earth metals

Zircon-manganite	a, Å	V ^o , Å ³	Z	V ^o _{elem cell} , Å ³	(ρ), g/cm ³	
					ρ _{x-ray}	ρ _{picn}
LaMgZrMnO ₆	13,46 ± 0,02	2437,86 ± 0,05	4	609,47 ± 0,02	4,42	4,35 ± 0,07
LaCaZrMnO ₆	14,50 ± 0,02	3048,63 ± 0,06	4	762,16 ± 0,02	3,67	3,62 ± 0,05
LaSrZrMnO ₆	14,56 ± 0,02	3087,52 ± 0,06	4	771,88 ± 0,02	4,03	3,99 ± 0,04
LaBaZrMnO ₆	14,79 ± 0,02	3233,45 ± 0,06	4	808,36 ± 0,02	4,25	4,19 ± 0,05

Next, we will calculate the heat capacity using the Landius method for zircono-manganites of lanthanum and alkaline earth metals using the example of LaMgZrMnO₆.

$$S_{298}^{\circ} = 185,4 \text{ J/mol K}, S_{298}^{\circ} = \frac{185,4}{4,184} = 44,3117, S^{\text{at}} = \frac{S_{298}^{\circ}}{n} = \frac{44,3117}{10} = 4,4312, T' = \frac{5070}{4,4312} = 1144,17, K = 0,34,$$

$$a = 507 + \frac{1070}{4,4312} = 748,47, B = 0,8 \cdot a = 598,7757, K = 0,34.$$

$$C^{\text{p}} = 6,2 \cdot 4 + 6 \cdot 4 = 48,8 \text{ cal/mol deg},$$

$$C^{\text{p}'} = 10 \left[6,6 - \frac{748,47}{298} + \frac{6,38}{1144,17} \left(6,6 - \frac{748,47}{298} \right)^2 \right] = 41,816 \text{ cal/mol deg},$$

$$C^{\text{p}''} = 10 \left[6,6 - \frac{14,76}{4,4312} \cdot \frac{3^2 + 7^2}{10^2} + \frac{6,38}{1144,17} \left(6,6 - \frac{14,76}{4,4312} \cdot \frac{3^2 + 7^2}{10^2} \right)^2 \right] = 47,896 \text{ cal/mol deg}.$$

Next, go to section 3 of the scheme (Veritin, et al, 1965) and select the item "non-polymorphic transformations", the sub-item "complex oxygen compounds" and the column "consisting of solid oxides" with its subsection "other cases". Then, in section 4 of the scheme (Veritin, et al, 1965), we stop at point V with the wording "calculate C_p at 298 K according to formula (3)". The subparagraph indicates the calculation of C_p at 673 K and T_{dens} according to the formula (4).

$$C_p = \frac{48,8 + 41,816 + 47,896}{3} = 46,1707 \text{ cal/mol deg},$$

$$C_p^{\circ} = 10 \left[6,6 - \frac{748,47}{598,7757 + 0,34(673 - 598,7757)} + \frac{1,24}{673} \left(6,6 - \frac{748,47}{298} \right)^2 \cdot 673^{3/2} \cdot 10^{-3} \right] = 59,383 \text{ cal/mol deg,}$$

$$C_p^{\circ} = 10 \left[6,6 - \frac{748,47}{598,7757 + 0,34(1144,17 - 598,7757)} + \frac{1,24}{1144,17} \cdot 6,6 - \frac{748,47}{298} \right]^2 \cdot 1144,17^{3/2} \cdot 10^{-3} = 63,467 \text{ cal/mol deg}$$

$$1144,17^{3/2} = 38702,22.$$

Based on the values of C_p at 298.15, 673 and 1144 K, we calculate the coefficients of the temperature dependence of the heat capacity, the conclusion of which we gave in the previous sections, and find the equation in the form of the following polynomial:

$$C_p^{\circ} = 58,93 + 4,805 \cdot 10^{-3} T - 12,604 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ cal/mol deg} \quad (8)$$

$$C_p^{\circ} = 246,56 + 20,083 \cdot 10^{-3} T - 52,72 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ J/mol K (298.15-1144K)}. \quad (9)$$

The heat capacities for lanthanum and calcium, strontium and barium zirconomanganites are calculated in a similar way, summarizing the temperature dependence equations are given below in Table 3.

Table 3 – Temperature dependence $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{ZrMnO}_6$ heat capacity according to Landium

Content	Equations of temperature dependence, J/(mol K)			$\Delta T, K$	$C_p^{\circ}(298,15)$ by Land, J/(mol.K)	$C_p^{\circ}(298,15)$ according to Kumok, J/(mol.K)
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$			
LaMgZrMnO_6	246,6	20,08	52,72	298,15-1144	193,2	199,6
LaCaZrMnO_6	246,6	5,0	50,0	298,15-1056	196,5	204,7
LaSrZrMnO_6	246,6	21,34	48,28	298,15-1001	198,7	206,7
LaBaZrMnO_6	247,9	20,04	47,43	298,15-953	200,54	205,8

To compare the standard heat capacity of zircono-manganites calculated using the Landius method, they were also calculated with the independent method of ion increments using (Kiwilis, 1959) according to the scheme:

$$C_p^{\circ}(298,15)\text{LaMe}^{\text{II}}\text{ZrMnO}_6 = C_p^i(298,15)\text{La}^{3+} + C_p^i(298,15)\text{Me}^{2+} + C_p^i(298,15)\text{Zr}^{4+} + C_p^i(298,15)\text{Mn}^{3+} + 6C_p^i\text{O}(298,15)\text{O}^{2-}, \quad (10)$$

where $C_p^i(298,15)$ are the increments of the heat capacity of ions which (J/(molK) $\text{La}^{3+}(29,3)$, $\text{Mg}^{2+}(22,2)$, $\text{Ca}^{2+}(27,3)$, $\text{Sr}^{2+}(29,3)$, $\text{Ba}^{2+}(28,4)$, $\text{Zr}^{4+}(22,9)$, $\text{Mn}^{3+}(25,0)$, $\text{O}^{2-}(16,7)$). As can be seen from the data in Table 3, the $C_p^{\circ}(298,15)$ calculated using the Landius and Kumoku methods are in satisfactory agreement with each other within the error limits of the calculation methods.

Discussion

The reliability, correctness and reliability of the results of indexing and determination of lattice parameters are confirmed by a satisfactory agreement of experimental and calculated values of $10^4/d^2$, X-ray and pycnometric densities. Based on the conducted studies, it was found that the obtained zirconate-manganites crystallize in cubic symmetry and they can be attributed to the spatial group of perovskite $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. It was

revealed that with an increase in ionic radii in the range from Mg to Ba, the values of parameter "a" and the volumes of lattices and elementary cells of synthesized zirconate-manganites increase.

The temperature dependences of the heat capacity of the investigated zircono-manganites were calculated using Landium method. The standard heat capacities of their values are also calculated along with the Landius method by the independent Kumoku ion increment method, the results of which are in satisfactory agreement with each other, which shows the reliability and correctness of the data obtained for the values of standard heat capacities.

Conclusion

1. For the first time using ceramic technology, zirconium-manganites of $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{ZrMnO}_6$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) compositions were obtained from lanthanum (III), zirconium (IV) manganese (III) oxides and magnesium, calcium, strontium and barium carbonates.

2. The types of syngony and the parameters of their gratings were determined by X-ray method. It has been established that all zircono-manganites crystallize in cubic symmetry: $\text{LaMgZrMnO}_6 - a = 13,46 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 2437,86 \pm 0,05 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\circ}_{\text{elem cell}} = 609,47 \pm 0,015 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{x-ray}} = 4,42 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn}} = 4,35 \pm 0,07 \text{ g/cm}^3$; $\text{LaCaZrMnO}_6 - a = 14,50 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 3048,63 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\circ}_{\text{elem cell}} = 762,16 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{x-ray}} = 3,67 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn}} = 3,62 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$; $\text{LaSrZrMnO}_6 - a = 14,56 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 3087,52 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\circ}_{\text{elem cell}} = 771,88 \pm 0,015 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{x-ray}} = 4,03 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn}} = 3,99 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$; $\text{LaBaZrMnO}_6 - a = 14,79 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $V^0 = 3233,45 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\circ}_{\text{elem cell}} = 808,36 \pm 0,015 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{x-ray}} = 4,25 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn}} = 4,19 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$.

It was revealed that the lattice parameters of zirconate-manganites change symbatically with an increase in ionic radii in the $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ series.

3. Using the Landius and Kumok methods, the temperature dependences of the heat capacity and the standard heat capacities of the investigated zircono-manganites were calculated. The results of the research can later be used for thermodynamic justification of reactions involving the above and similar compounds.

4. The results obtained are of interest for the directed synthesis of similar compounds in inorganic materials science and chemical informatics as new in terms of radiographic and thermodynamic characteristics of previously unexplored compounds.

References

- Zimichev A.M., Solovyov E.P. (2014) Zirconium Dioxide Fiber for High temperature applications (overview), *Aviation materials and technologies*, 3: 55-61. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-55-61 (in Russ.).
- Zavodinsky V.G. (2005) Promising materials [Perspektivniye matetiali] 2: 5-9 (in Russ.).
- Mazilin I.V., Baldaev L.H., Drobot D.V. (2013) Promising materials [Perspektivniye matetiali] 7: 21-30 (in Russ.).
- Fergus J.W. (2014) Zirconia and pyrochlore oxides for thermal barrier coatings in gas turbine engines, *Metallurgical and Materials Trans*, 1: P. 118-131 (in Eng.).
- Díaz-Guillen J.A., Dura O.J., Díaz-Guillen M.R., Baue E., Lopez de la Torre M.A., Fuentes A.F. (2015) Thermophysical properties of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ powders prepared by mechanical milling: Effect of homovalent

Gd³⁺ substitution, *J. Alloys Compd.*, 649: 1145-1150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.146> (in Eng.).

Wang H., Xu J., Zhu J., Meng X., Lin L., Zhang P., Gao F. (2023) Rare-Earth-Zirconate Porous High-Entropy Ceramics with Unique Pore Structures for Thermal Insulating Applications, *Materials* 16, 3040 <http://dx.doi.org/10.3390/ma16083040> (in Eng.).

Shlyakhtina A.V., Kolbanev I.V., Khotko A.V., Boguslavskii M.V., Stefanovich S.Yu., Shcherbakova L.G. (2005) *Inorganic Materials*, 41: 8: 975-984. <http://dx.doi.org/10.1007/s10789-005-0226-6> (in Eng.).

Sohn J.M., Woo S.I. (2002) The effect of chelating agent on the catalytic and structural properties of Sm₂Zr₂O₇ as a methane combustion catalyst, *Catalysis Letters*, 79:1-2:45-48. (in Eng.).

Popov V.V., Menushenkov A.P., Zubavichus Ya.V., Veligzhanin A.A., Yaroslavtsev A.A., Chernikov R.V., Leshchev D.S., Petrunin V.F., Korovin S.A., Bednarcik J. (2013) Trends in Formation of the Nanocrystalline Structure and Cationic Ordering in the Dy₂O₃-HfO₂ (1:1) System// *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 58, 3, 331–337. <https://doi.org/10.1134/S0036023613030121> (in Eng.).

Erdogan G., Ustel F., Bobzin K., Öte M., Linke T.F., Zhao L. (2017) Influence of long time post annealing on thermal stability and thermophysical properties of plasma sprayed La₂Zr₂O₇ coatings, *J. Alloys Compd.*, 695: 2549-2555. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.328> (in Eng.).

Chena H., Gao Y., Tao S., Liu Y., Luo H. (2009) Thermophysical properties of lanthanum zirconate coating prepared by plasma spraying and the influence of post-annealing, *J. Alloys Compd.*, 486: 391-399. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.162> (in Eng.).

Zhong X., Zhao H., Zhou X., Liu C., Wang L., Shao F., Yang K., Tao S., Ding C. (2014) Thermal shock behavior of toughened gadolinium zirconate/YSZ double-ceramic-layered thermal barrier coating, *J. Alloys Compd.*, 593: 50-55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.060> (in Eng.).

Mahade S., Curry N., Björklund S., Markocsan N., Nylén P. (2016) Failure analysis of Gd₂Zr₂O₇/YSZ multi-layered thermal barrier coatings subjected to thermal cyclic fatigue, *J. Alloys Compd.*, 689: 1011-1019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.333> (in Eng.).

Gagarin P.G. (2018) Thermodynamic functions of compounds and solid solutions of lanthanide oxides and zirconium dioxide // *Dissn ...for an academic degree. Candidate of Chemical Sciences, Moscow.* 156. (In Russ.).

Merkushkin A.O., Aung T., Mo U. E. (2010) Ceramics based on zirconates, titans and stannates, *Glass and ceramics.*, 11: 16-19 (in Eng.).

Cowba L.M., Trunov V.K. (1976) X-ray phase analysis. MGU 2-e izd, Moscow, Russia. (In Russ.).

Chumilina L.G. (2016) Thermochemical properties of oxide compounds based on elements of group III of Mendeleevs periodic table: Thesis. cand.chem scien: 02.00.04. – Krasnoyarsk., 148 c. (in Russ.).

Veritin U.D., Mashirov V.P., Ryabtsev N.G. (1965) Thermodynamic properties of inorganic substances. Atomizdat, 460. T-06927 (in Russ.).

Kumok V.N. (1987) The problem of harmonizing methods for assessing thermodynamic characteristics., Direct and inverse problems of chemical thermodynamics. Novosibirsk: Nauka, 108-123. (in Russ.).

Kiwilis SS (1959) Technique for measuring density of liquids and solids. Standartgiz, Moscow, Russia. (In Russ.).

CONTENTS

CHEMISTRY

- K.Sh. Akhmetova, B.K. Kenzhaliev, S.V. Gladyshev*, N.K. Akhmadieva, L.M. Imangalieva**
GLOBAL INNOVATIONS IN EXTRACTIVE METALLURGY OF TITANIUM.....5
- O.K. Beisenbayev, B.M. Smailov, S.A. Sakibayeva, A.B. Issa, A.Sh. Kydyralieva**
PRODUCTION AND RESEARCH OF HIGH-STRENGTH STRUCTURED FERTILIZERS BASED ON TECHNOGENIC WASTE.....27
- A.S. Dautbayev, K.A. Kadirbekov, S.O. Abilkasova, L.M. Kalimoldina**
APPLICATION OF ULTRAFLOCCULATION METHOD FOR PURIFICATION OF RECYCLING SOLUTIONS IN URANIUM MINING INDUSTRIES.....42
- B.I. Dikhanbaev, A.B. Dikhanbaev, K.T. Baubekov, S.B. Ybray**
CREATION OF AN ENERGY-EFFICIENT UNIT FOR CLINKER PROCESSING AT ACHISAI MINE.....53
- N.B. Zhumadilda, N.G. Gemejiyeva, A.O. Sapieva, Zh.Zh. Karzhaubekova, N.A. Sultanova**
LIPOPHILIC COMPONENTS OF HEDYSARUM SONGORICUM BONG. HERBS.....68
- B. Imangaliyeva, B. Dossanova, B. Torsykbayeva, I. Nurlybaev, N. Sultanov**
SYNTHESIS OF GLYCYRRHIZIC ACID FROM THE ROOTS OF THE PLANT "RED LICORICE" AND THE STUDY OF CHEMICAL PROPERTIES.....83
- L.M. Kalimoldina, S.O. Abilkasova, M.A. Kozhaisakova, Zh.R. Syrymova, A.A. Sultanayeva**
THE PROSPECT OF USING POLYMER BITUMEN TO IMPROVE THE QUALITY AND SAFETY OF ROAD INFRASTRUCTURE.....101
- Zh.S. Kassymova, N.N. Berikbol, V.I. Markin, L.K. Orazzhanova, A.S. Seitkan**
PRODUCTION OF SODIUM CARBOXYMETHYLCELLULOSE FROM PINE WOOD WASTE AND INVESTIGATION OF ITS PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES.....113
- B.K. Kenzhalyiev, A.K. Koizhanova, T. A. Chepushtanova, A.O. Mukangaliyeva, D.R. Magomedov**
INNOVATIVE METHODS FOR PROCESSING COPPER ORES IN KAZAKHSTAN: A COMPREHENSIVE APPROACH TO ENHANCING THE EFFICIENCY OF VALUABLE COMPONENT EXTRACTION.....124

M.M. Mataev, A.M. Madiyarova, G.S. Patrin, M.R. Abdraimova, M.A. Nurbekova SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF A NEW COMPLEX FERRITE.....	137
N. Merkhatuly, A.N. Iskanderov, S.B. Abeuova, A.N. Iskanderov, S.K. Zhokizhanova, N.G. Atamkulova INCLUSION OF AZULENE STRUCTURAL UNITS IN THE BASIS OF CONJUGATED POLYMERS: IMPROVEMENT OF PROTON SENSITIVITY AND FLUORESCENCE.....	147
A.N. Nefedov, A.K. Akurpekova, A.T. Taiekenova, S.A. Kurguzikova, D.K. Beisenbaev DETERMINATION OF AMINE CONCENTRATION BY POTENTIOMETRIC AND CONDUCTOMETRIC TITRATION METHODS.....	161
M. Toktarbek, G.A. Seitimova, G.Sh. Burasheva OPTIMISATION METHOD FOR OBTAINING A BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES FROM THE PLANT PETROSIMONIA BRACHIATA.....	175
M.T. Turdiyev, B.K. Kasenov, A. Nukhuly, Zh.I. Sagintaeva, Sh.B. Kasenova, E.E. Kuanyshbekov, M. Stoev SYNTHESIS AND RADIOGRAPHY OF NEW ZIRCON-MANGANITES OF LANTHANUM AND ALKALINE EARTH METALS AND CALCULATION OF THEIR THERMODYNAMIC PROPERTIES.....	186

МАЗМҰНЫ

ХИМИЯ

- К.Ш. Ахметова, Б.К. Кенжалиев, С.В. Гладышев, Н.К. Ахмадиева, Л.М. Имангалиева**
 ТИТАН МЕТАЛЛУРГИЯСЫНДАҒЫ ӘЛЕМДІК ИННОВАЦИЯЛАР.....5
- О.К. Бейсенбаев, Б.М. Смайлов, С.А. Сакибаева, А.Б. Иса, А.Ш. Кыдырәлиева**
 ТЕХНОГЕНДІК ҚАЛДЫҚТАР НЕГІЗІНДЕГІ ЖОҒАРЫ БЕРІКТІ ҚҰРЫЛЫМДЫ ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ АЛУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ.....27
- Ә.С. Дәулетбаев, К.А. Кадирбеков, С.О. Абилқасова, Л.М. Калимолдина, А.Д. Алтынбек**
 УРАН ӨНДІРІСІНДЕГІ ҚАЙТАРЫМДЫ ЕРІТІНДІЛЕРДІ ТАЗАЛАУ ҮШІН УЛЬТРАФЛОКУЛЯЦИЯЛЫҚ ӘДІСТІ ҚОЛДАНУ.....42
- Б.И. Диханбаев, А.Б. Диханбаев, К.Т. Баубекөв, С.Б. Ыбрай**
 АЩЫСАЙ КЕНІШНІҢ КЛИНКЕРІН ӨНДЕУ ҮШІН ЭНЕРГИЯ ҮНЕМДЕЙТІН ҚОНДЫРҒЫНЫ ҚҰРУ.....53
- Н.Б. Жұмаділда, Н.Г. Гемеджиева, А.О. Сәпиева, Ж.Ж. Қаржаубекөва, Н.А. Сұлтанова**
HEDYSARUM SONGORICUM BONG. ӨСІМДІГІНІҢ ЛИПОФИЛЬДІ ҚҰРАМДАС БӨЛІКТЕРІ.....68
- Б. Имангалиева, Б. Досанова, Б. Торсықбаева, И. Нурлыбаев, Н. Сұлтанов**
 “ҚЫЗЫЛ МИЯ” ӨСІМДІГІНІҢ ТАМЫРЫНАН ГЛИЦИРРИЗИН ҚЫШҚЫЛЫН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ.....83
- Л.М. Калимолдина, С.О. Әбілқасова, М.А. Қожайсақова, Ж.Р. Сырымова, А.Ә. Сұлтанәева**
 ЖОЛ ИНФРАҚҰРЫЛЫМЫНЫҢ САПАСЫ МЕН ҚАУІПСІЗДІГІН АРТТЫРУ ҮШІН ПОЛИМЕР БИТУМЫН ПАЙДАЛАНУ ПЕРСПЕКТИВАСЫ.....101
- Ж.С. Касымова, Н.Н. Берікбол, В.И. Маркин, Л.К. Оразжанова, А.С. Сейтқан**
 ҚАРАҒАЙ АҒАШЫНЫҢ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН НАТРИЙ КАРБОКСИМЕТИЛЩЕЛЛЮЛОЗА АЛУ ЖӘНЕ ОНЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ.....113

- Б.К. Кенжалиев, А.К. Койжанова, Т.А.Чепуштанова, А.Ө. Мұқанғалиева, Д.Р. Магомедов**
ҚАЗАҚСТАНДАҒЫ МЫС КЕҢДЕРІН ӨҢДЕУДІҢ ИННОВАЦИЯЛЫҚ ӨДІСТЕРІ: ҚҰНДЫ КОМПОНЕНТТЕРДІ АЛУДЫҢ ТИІМДІЛІГІН АРТТЫРУҒА КЕШЕНДІ КӨЗҚАРАС.....124
- М.М. Матаев, А.М. Мадиярова, Г.С. Патрин, М.Р. Абдраймова, М.А. Нурбекова**
ЖАҢА КҮРДЕЛІ ФЕРРИТТІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ.....137
- Н. Мерхатулы, А.Н. Искандеров, С.Б. Абеуова, А.Н. Искандеров, С.К. Жокижанова, Н.Г. Атамкулова**
ҚОСАРЛАНҒАН ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ НЕГІЗІНЕ АЗУЛЕНДІК ҚҰРЫЛЫМДЫҚ БІРЛІКТЕРДІ ҚОСУ: ПРОТОНҒА СЕЗІМТАЛДЫҚ ПЕН ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯНЫ ЖАҚСARTУ.....147
- А.Н. Нефедов, А.К. Акурпекова, А.Т. Тайекенова, С.А. Кургузикова, Д.К. Бейсенбаев**
ПОТЕНЦИОМЕТРИЯЛЫҚ ЖӘНЕ КОНДУКТОМЕТРИЯЛЫҚ ТИТРЛЕУ ӨДІСТЕРІМЕН АМИН КОНЦЕНТРАЦИЯСЫН АНЫҚТАУ.....161
- М. Тоқтарбек, Г.А. Сейтимова, Г.Ш. Бурашева**
PETROSIMONIA BRACHIATA ӨСІМДІГІНЕН БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ЗАТТАРДЫ АЛУ ӨДІСІН ОҢТАЙЛАНДЫРУ.....175
- М.Т. Турдиев, Б.Қ. Қасенов, А. Нұхұлы, Ж.И. Сағынтаева, Ш.Б. Қасенова, Е.Е. Қуанышбеков, М. Стоев**
ЖАҢА ЛАНТАН ЖӘНЕ СІЛТІЛІ-ЖЕР МЕТАЛДАРЫ ЦИРКОН МАНГАНИТТЕРІНІҢ СИНТЕЗІ МЕН РЕНТГЕНОГРАФИЯСЫ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЕСЕПТЕУ.....186

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

К.Ш. Ахметова, Б.К. Кенжалиев, С.В. Гладышев, Н.К. Ахмадиева, Л.М. Имангалиева МИРОВЫЕ ИННОВАЦИИ ЭКСТРАКТИВНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ТИТАНА.....	5
О.К. Бейсенбаев, Б.М. Смайлов, С.А. Сакибаева, А.Б. Иса, А.Ш. Кыдыралиева ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТРУКТУРИРОВАННЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ.....	27
А.С. Даулетбаев, К.А. Кадирбеков, С.О. Абилкасова, Л.М. Калимолдина, А.Д. Алтынбек ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА УЛЬТРАФЛОКУЛЯЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОБОРОТНЫХ РАСТВОРОВ В УРАНОДОБЫВАЮЩИХ ПРОМЫШЛЕННОСТЯХ.....	42
Б.И. Диханбаев, А.Б. Диханбаев, К.Т. Баубеков, С.Б. Ыбрай СОЗДАНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОГО АГРЕГАТА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ КЛИНКЕРА РУДНИКА «АЧИСАЙ».....	53
Н.Б. Жумадильда, Н.Г. Гемеджиева, А.О. Сапиева, Ж.Ж. Каржаубекова, Н.А. Султанова ЛИПОФИЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ТРАВЫ HEDYSARUM SONGORICUM BONG.....	68
Б. Имангалиева, Б. Досанова, Б. Торсыкбаева, И. Нурлыбаев, Н. Султанов СИНТЕЗ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ КОРНЕЙ РАСТЕНИЯ «КРАСНАЯ СОЛОДКА» И ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.....	83
Л.М. Калимолдина, С.О. Абилкасова, М.А. Кожайсакова, Ж.Р. Сырымova, А.А. Султанаева ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО БИТУМА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ ДОРОЖНОЙ ИНФРАСТРУКТУРЫ.....	101

- Ж.С. Касымова, Н.Н. Берикбол, В.И. Маркин, Л.К. Оразжанова, А.С. Сейткан**
ПОЛУЧЕНИЕ НАТРИЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ И ИЗУЧЕНИЕ ЕЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.....113
- Б.К. Кенжалиев, А.К. Койжанова, Т.А.Чепуштанова, А.О. Муқанғалиева, Д.Р. Магомедов**
ИННОВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНЫХ РУД В КАЗАХСТАНЕ: КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ.....124
- М.М. Матаев, А.М. Мадиярова, Г.С. Патрин, М.Р. Абдраймова, М.А. Нурбекова**
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО СЛОЖНОГО ФЕРРИТА.....137
- Н. Мерхатулы, А.Н. Искандеров, С.Б. Абеуова, А.Н. Искандеров, С.К. Жокижанова, Н.Г. Атамкулова**
ВКЛЮЧЕНИЕ АЗУЛЕНОВЫХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ В ОСНОВУ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ: УЛУЧШЕНИЕ ПРОТОННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ.....147
- А.Н. Нефедов, А.К. Акурпекова, А.Т. Тайкенова, С.А. Кургузикова, Д.К. Бейсенбаев**
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АМИНОВ МЕТОДАМИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО И КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ.....161
- М. Токтарбек, Г.А. Сейтимова, Г.Ш. Бурашева**
СПОСОБ ОПТИМИЗАЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТЕНИЯ *PETROSIMONIA BRASILIATA*.....175
- М.Т. Турдиев, Б.К. Касенов, А. Нухулы, Ж.И. Сагинтаева, Ш.Б. Касенова, Е.Е. Куанышбеков, М. Стоев**
СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЯ НОВЫХ ЦИРКОНО-МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И РАСЧЕТ ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.....186

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайтах:

www.nauka-nanrk.kz

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

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

Директор отдела издания научных журналов НАН РК *А. Ботанқызы*

Редакторы: *Д.С. Аленов, Ж.Ш. Әден*

Верстка на компьютере *Г.Д. Жадырановой*

Подписано в печать 30.09.2024.

Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

13,0 п.л. Тираж 300. Заказ 3.