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

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY

№3
2026

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

CENTRAL ASIAN ACADEMIC
RESEARCH CENTER

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY

3 (468)

JULY – SEPTEMBER 2026

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947
PUBLISHED 4 TIMES A YEAR

ALMATY

Editor in chief:

ZHURINOV Murat Zhurinovich, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician of IAAS and NAS RK, General Director of the Research Institute of Petroleum Refining and Petrochemicals (Almaty, Kazakhstan), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602177960, https://www.webofscience.com/wos/author/record/2017489

Editorial board:

ADEKENOV Sergazy Mynzhasarovich (deputy editor-in-chief) doctor of chemical sciences, professor, academician of NAS RK, director of the JSC "Phytochemistry Research and Production Center" (Karaganda, Kazakhstan), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7006153118, https://www.webofscience.com/wos/author/record/48648658

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) https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004624845, https://www.webofscience.com/wos/author/record/28920574

STRNAD Miroslav, head of the laboratory of the Institute of Experimental Botany of the Czech Academy of Sciences, professor (Olomouc, Czech Republic), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=36789185000, https://www.webofscience.com/wos/author/record/18379

BURKITBAYEV Mukhambetkali, doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK, (Almaty, Kazakhstan) https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=8513885600, https://www.webofscience.com/wos/author/record/691218

HOHMANN Judith, head of the department of pharmacognosy, faculty of Pharmacy, University of Szeged, director of the interdisciplinary center for Life sciences (Szeged, Hungary), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004457196, https://www.webofscience.com/wos/author/record/15630788

ROSS Samir, Ph.D, professor, school of Pharmacy, National Center for scientific research of Herbal Products, University of Mississippi (Oxford, USA), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7401610128, https://www.webofscience.com/wos/author/record/47926269

KHUTORYANSKY Vitaly, Ph.D, pharmacist, professor at the University of Reading (Reading, England), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=35606915700, https://www.webofscience.com/wos/author/record/221621

TELTAYEV Bagdat Burkhanbayuly, doctor of technical sciences, professor, academician of NAS RK, (Almaty, Kazakhstan), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6506225641, https://www.webofscience.com/wos/author/record/72161

PHARUK Asana Dar, professor at Hamdard al-Majid college of Oriental medicine, faculty of Oriental medicine, Hamdard University (Karachi, Pakistan), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=55884056900, https://www.webofscience.com/wos/author/record/1796996

FAZYLOV Serik Drakhmetovich, doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK, deputy director of the Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry (Karaganda, Kazakhstan), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701472056, https://www.webofscience.com/wos/author/record/1541357

ZHOROBEKOVA Sharipa Zhorobekovna, doctor of chemistry, professor, academician of NAS of Kyrgyzstan, Institute of Chemistry and chemical technology of NAS KR (Bishkek, Kyrgyzstan), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602652060, https://www.webofscience.com/wos/author/record/31723468

KHALIKOV Jurabay Khalikovich, doctor of chemistry, professor, academician of the Academy of Sciences of Tajikistan, V.I. Nikitin Institute of Chemistry AS RT (Tajikistan), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6603735641, https://www.webofscience.com/wos/author/record/9567106

FARZALIEV Vagif Medzhid ogly, doctor of chemistry, professor, academician of NAS of Azerbaijan (Azerbaijan), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6601962486, https://www.webofscience.com/wos/author/record/21617033

GARELIK Hemda, PhD in chemistry, president of the department of Chemistry and Environment of the International Union of Pure and Applied Chemistry (London, England), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=56010090400, https://www.webofscience.com/wos/author/record/29866743

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

Owner: «Central Asian Academic Research Center» LLP (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 **№ KZ23VPY00121156,**
issued 05.06.2025

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

Periodicity: 4 times a year.

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

© «Central Asian Academic Research Center» LLP, 2026

Бас редактор:
ЖҰРЫНОВ Мұрат Жұрынұлы, химия ғылымдарының докторы, профессор, ХҒАҚ және ҚР ҰҒА академигі, Мұнай өңдеу және мұнай-химиясы ғылыми-зерттеу институтының бас директоры (Алматы, Қазақстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=66021779606, https://www.webofscience.com/wos/author/record/2017489

Редакция алқасы:
ӘДЕКЕНОВ Серғазы Мыңжасарұлы (бас редактордың орынбасары), химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, "Фитохимия" ғылыми-өндірістік орталығы" АҚ директоры (Қарағанды, Қазақстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7006153118, https://www.webofscience.com/wos/author/record/48648658
АГАБЕКОВ Владимир Енокович (бас редактордың орынбасары), химия ғылымдарының докторы, профессор, Беларусь ҰҒА академигі, Жаңа материалдар химиясы институтының құрметті директоры (Минск, Беларусь), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004624845, https://www.webofscience.com/wos/author/record/28920574
СТРНАД Мирослав, профессор, Чехия ғылым академиясының Эксперименттік ботаника институтының зертхана меңгерушісі (Оломоуц, Чехия), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=36789185000, https://www.webofscience.com/wos/author/record/18379
БҮРКІТБАЕВ Мұхамбетқали, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, (Алматы, Қазақстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=8513885600, https://www.webofscience.com/wos/author/record/691218
ХОХМАНН Джудит, Сегед университетінің Фармацевтика факультетінің Фармакогнозия
кафедрасының меңгерушісі, Жаратылыстану ғылымдарының пәнаралық орталығының директоры (Сегед, Венгрия), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004457196, https://www.webofscience.com/wos/author/record/15630788
РОСС Самир, PhD, Миссисипи университетінің Өсімдік өнімдерін ғылыми зерттеу
ұлттық орталығы, Фармация мектебінің профессоры (Оксфорд, АҚШ), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7401610128, https://www.webofscience.com/wos/author/record/47926269
ХУТОРЯНСКИЙ Виталий, философия докторы (PhD, фармацевт), Рединг университетінің профессоры (Рединг, Англия), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=35606915700,
https://www.webofscience.com/wos/author/record/221621
ТЕЛТАЕВ Бағдат Бұрханбайұлы, техника ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, (Алматы, Қазақстан`), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6506225641), https://www.webofscience.com/wos/author/record/72161
ФАРУК Асана Дар, Хамдар аль-Маджида Шығыс медицина колледжінің профессоры, Хамдард университетінің Шығыс медицина факультеті (Карачи, Пәкістан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=55884056900, https://www.webofscience.com/wos/author/record/1796996
ФАЗЫЛОВ Серік Драхметұлы, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, Органикалық синтез және көмір химиясы институты директорының ғылыми жұмыстар жөніндегі орынбасары (Қарағанды, Қазақстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701472056,
https://www.webofscience.com/wos/author/record/1541357
ЖОРОБЕКОВА Шарипа Жоробекқызы, химия ғылымдарының докторы, профессор, Қырғызстан ҰҒА академигі, ҚР ҰҒА Химия және химиялық технология институты (Бішкек, Қырғызстан)
https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602652060, https://www.webofscience.com/wos/author/record/31723468
ХАЛИКОВ Джурабай Халикович, химия ғылымдарының докторы, профессор, Тәжікстан ҒА
академигі, В.И. Никитин атындағы Химия институты (Душанбе, Тәжікстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6603735641, https://www.webofscience.com/wos/author/record/9567106
ФАРЗАЛИЕВ Вагиф Меджидоглы, химия ғылымдарының докторы, профессор, АҰҒА академигі (Баку, Әзірбайжан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6601962486, https://www.webofscience.com/wos/author/record/21617033
ГАРЕЛИК Хемда, философия докторы (PhD, химия), Халықаралық таза және қолданбалы химия одағының Химия және қоршаған орта бөлімінің президенті (Лондон, Англия), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=56010090400, https://www.webofscience.com/wos/author/record/29866743

«ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY».
ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)
Собственник: Республиканское общественное объединение ТОО «Центрально-азиатский академический научный центр» (г. Алматы).
Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации Министерства информации и общественного развития Республики Казахстан **№ KZ23VPY00121156,** выданное 05.06.2025 г.
Тематическая направленность: *органическая химия, неорганическая химия, катализ, электрохимия и коррозия, фармацевтическая химия и технологии.*
Периодичность: 4 раз в год.
http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv
© ТОО «Центрально-азиатский академический научный центр», 2026

Главный редактор:

ЖУРИНОВ Мурат Журинович, доктор химических наук, профессор, академик МААН и НАН РК, Генеральный директор НИИ нефтепереработки и нефтехимии (Алматы, Казахстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602177960, https://www.webofscience.com/wos/author/record/2017489

Редакционная коллегия:

АДЕКЕНОВ Сергазы Мынжасарович (заместитель главного редактора), доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, директор АО «Научно-производственного центра»Фитохимия» (Караганда, Казахстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7006153118, https://www.webofscience.com/wos/author/record/48648658

АГАБЕКОВ Владимир Енокович (заместитель главного редактора), доктор химических наук, профессор, академик НАН Беларуси, почетный директор Института химии новых материалов (Минск, Беларусь), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004624845, https://www.webofscience.com/wos/author/record/28920574

СТРНАД Мирослав, профессор, заведующий лабораторией института Экспериментальной ботаники Чешской академии наук (Оломоуц, Чехия), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=36789185000, https://www.webofscience.com/wos/author/record/18379

БУРКИТБАЕВ Мухамбеткали, доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, (Алматы, Казахстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=8513885600, https://www.webofscience.com/wos/author/record/691218

ХОХМАНН Джудит, заведующий кафедрой Фармакогнозии Фармацевтического факультета Университета Сегеда, директор Междисциплинарного центра естественных наук (Сегед, Венгрия), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004457196, https://www.webofscience.com/wos/author/record/15630788

РОСС Самир, PhD, профессор Школы Фармации национального центра научных исследований растительных продуктов Университета Миссисипи (Оксфорд, США), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7401610128, https://www.webofscience.com/wos/author/record/47926269

ХУТОРЯНСКИЙ Виталий, доктор философии (Ph.D, фармацевт), профессор Университета Рединга (Рединг, Англия), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=35606915700, https://www.webofscience.com/wos/author/record/221621

ТЕЛЬТАЕВ Багдат Бурханбайулы, доктор технических наук, профессор, академик НАН РК, Министерство Индустрии и инфраструктурного развития Республики Казахстан (Алматы, Казахстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6506225641, https://www.webofscience.com/wos/author/record/72161

ФАРУК Ахсана Дар, профессор колледжа Восточной медицины Хамдарда аль-Маджида, факультет Восточной медицины университета Хамдарда (Карачи, Пакистан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=55884056900, https://www.webofscience.com/wos/author/record/1796996

ФАЗЫЛОВ Серик Драхметович, доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, заместитель директора по научной работе Института органического синтеза и углехимии (Караганда, Казахстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701472056, https://www.webofscience.com/wos/author/record/1541357

ЖОРОБЕКОВА Шарипа Жоробековна, **доктор химических наук, профессор, академик НАН Кыргызстана,** Институт химии и химической технологии НАН КР (Бишкек, Кыргызстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602652060, https://www.webofscience.com/wos/author/record/31723468

ХАЛИКОВ Джурабай Халикович, доктор химических наук, профессор, академик АН Таджикистана, Институт химии имени В.И. Никитина АН РТ (Душанбе, Таджикистан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6603735641, https://www.webofscience.com/wos/author/record/9567106

ФАРЗАЛИЕВ Вагиф Меджид оглы, доктор химических наук, профессор, академик НАНА (Баку, Азербайджан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6601962486, https://www.webofscience.com/wos/author/record/21617033

ГАРЕЛИК Хемда, доктор философии (Ph.D, химия), президент Отдела химии и окружающей среды Международного союза чистой и прикладной химии (Лондон, Англия), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=56010090400, https://www.webofscience.com/wos/author/record/29866743

«ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY»
ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)
Меншіктенуші: «Орталық Азия академиялық ғылыми орталығы» ЖШС (Алматы қ.).
Қазақстан Республикасының Ақпарат және қоғамдық даму министрлігінің Ақпарат комитетінде 05.06.2025 ж. берілген **№ KZ23VPY00121156** мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік.
Тақырыптық бағыты: *органикалық химия, бейорганикалық химия, катализ, электрохимия және коррозия, фармацевтикалық химия және технологиялар.*
Мерзімділігі: жылына 4 рет.
http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv

© «Орталық Азия академиялық ғылыми орталығы» ЖШС, 2026

CONTENTS

Abdugalimov A.Sh., Jalmakhanbetova R.I., Mukusheva G.K.
Atomistic insight into solvent effects on the chemical structure of betulonic acid.....11

Assembayeva E.K., Shadi D.K., Nurmukhanbetova D.E., Bozhbanov A.Zh., Gabdullina E.Zh.
Effect of inulin on the quality characteristics of a fermented cheese whey-based beverage 25

Asylbekova D.D., Toktibayeva Kh.R., Kaldybayeva A.R., Zhurkhabayeva L., Tukibayeva A.S.
Electrochemical behavior of phosphorous acid on a platinum electrode and its galvanostatic anodic oxidation using a lead anode 39

Auyeshov A.P., Yeskibayeva Ch.Z., Ibrayeva A.M., Alzhanov K.B., Dzholdasova E.M.
Investigation of the adsorption characteristics of silica obtained from serpentinite by a combined acid–alkali method 58

Galymzhan A., Kozhabekov S., Kuanyshev A., Sansyzbay N., Abdrassilova A.
Effect of octadecyl methacrylate–maleic anhydride copolymer composition on crude oil rheological properties 78

Darmenbayeva A.S., Rajasekharan R.
Investigation of the structural properties of nanocellulose membranes derived from agricultural waste 95

Dmitriyeva E.A., Medvedev A., Kemelbekova A.
Development of a low-temperature gas sensor based on SnO_2 thin films and a precision measurement system for high-resistance detection 109

Dzheldybaeva I.M., Kairbekov Zh., Esenalieva M.Z., Dossumova B.T., Suimbaeva S.M.
Influence of ultrasonic treatment on the structure and physicochemical properties of brown coal humic acids 125

Jumadilov T.K., Khimersen Kh., Imangazy A. Features of heavy metal ion sorption by interpolymer systems formed from homogeneous polyelectrolytes 140

Zhylkybek M., Orazbekova R.S., Yerkibaeva M.K., Aidarova A.O., Baizhumanova T.S.
Co–Mg oxide catalysts for deep oxidation of methane: synthesis, structure, and catalytic activity.....154

Imangaliyeva B., Rakhmetova G., Dossanova B., Sovet N.
Technology of biological fertilizer production by hydrolysis treatment of polymer waste.....169

Karar M.E., Beisenbayev O.K., Alibekov R.S., Shamsudin R. Starch extraction from Baidaly rice and Gala potatoes for application in biodegradable materials.....186

Kudaibergenova G.N., Azimbayeva G.E., Kamysbayeva A.K., Izteleu B.M., Kurbanbayeva N.M.
Fatty acid composition of *Helianthus tuberosus* flowers 204

Massenova A.T., Sass A.S., Torlopov I.I., Rakhmetova K.S., Malgazhdarova M.K.
Tuning of surface acidity in Zn–Me-modified shaped ZSM-5–Al_2O_3 alkylation catalysts.....219

Nurislamov R.M., Nefedov A.N., Beissenbayev D.K., Leontyeva X.A., Imashev B.K.
Effect of oxide films on the corrosion resistance of iron: modeling in COMSOL Multiphysics 6.2.....238

Nurlybayev O., Kudaibergenova R., Taubayeva R., Bekaulova A., Seitmanbetova A.
Textural properties of bentonite–sawdust carbon composites after metal-chloride-assisted carbonization.....250

Puzikova D.S., Bessonova G.V., Kenzin N.R., Zhurinov M.Zh., Torlopov I.I.
Modeling cavitation of oil-containing media in various hydrodynamic configurations.....263

Rakhimov A., Zhanikulov N., Taimasov B., Potapova E., Sarsenbaev B.
Calculation of the raw material composition for cement clinker with the addition of lead slag processing waste.....285

Ryskalieva D., Baibulanova A., Yessenamanova M., Mustafina A., Samat A.
Hydrogen sulfide pollution in the atmosphere of an industrial city: the potential role of evaporation fields (Atyrau, Kazakhstan) 299

Serikbayeva K.T., Chalov T.K., Sadykov K.A.
Rubidium sorption from aqueous solutions by VEMEA–AGE–PEI anion exchangers.....322

Seitkazinova A.R., Nazhipkyzy M., Yeleuov M.A., Zhaparov A.A., Kalybayeva A.K.
Orange peel-derived porous activated carbon 334

Samadun A.I., Taussarova B.R., Asrakulova D.I., Nurmukhanbetova D.E.
Biodegradable packaging films with copper nanoparticles: effect of $NaBH_4$ concentration on morphology and antifungal properties 351

Khamitova T.O., Tyanakh S., Bolatbay A.N., Ma Fengyun, Aitbekova D.E.
Linking geological genesis to the molecular and optical traits of humic acids from coal wastes.....370

Talgatov E., Zamanbekova A., Abilmagzhanov A., Auyezkhanova A., Akhmetova S.
Polymer-modified supported catalysts for the oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide.....389

МАЗМҰНЫ

Абдугалимов А.Ш., Джалмаханбетова Р.И., Мукушева Г.К.
Бетулон қышқылының химиялық құрылымына еріткіштер әсерін атомистикалық тұрғыдан зерттеу 11

Асембаева Э.К., Шәді Д.Қ., Нурмуханбетова Д.Е., Божбанов А.Ж., Габдуллина Е.Ж.
Инулиннің ірімшік сарысуы негізіндегі ашытылған сусынның сапа көрсеткіштеріне әсері.....25

Асылбекова Д.Д., Тоқтыбаева Х.Р., Қалдыбаева А.Р., Журхабаева Л., Түкібаева А.С.
Фосфорлы қышқылдың платина электродындағы электрохимиялық қасиеттері және оны қорғасын анодын қолданып гальваностатикалық анодты тотықтыру.....39

Ауешов А.П., Ескибаева Ч.З., Ибраева А.М., Алжанов К.Б., Джолдасова Э.М.
Қышқылды-сілтілі комбинациялық әдіспен серпентиниттен алынған кремнеземнің адсорбциялық сипаттамаларын зерттеу 58

Ғалымжан А., Кожабеков С., Куанышев А., Сансызбай Н., Абдрасилова А.
Октадецилметакрилат пен малеин ангидриді сополимерлері құрамының мұнайдың реологиялық қасиеттеріне әсері 78

Дарменбаева А.С., Rajasekharan R. Агроқалдықтардан алынған наноцеллюлозалы мембраналардың құрылымдық қасиеттерін зерттеу.....95

Дмитриева Е.А., Медведев А., Кемелбекова А.
SnO_2 жұқа қабықшалары негізіндегі төмен температуралы газ сенсорын және жоғары кедергілерді тіркеуге арналған прецизионды өлшеу жүйесін әзірлеу.....109

Джелдыбаева И.М., Қайырбеков Ж., Есеналиева М.З., Досумова Б.Т., Суймбаева С.М.
Ультрадыбыстық өңдеудің қоңыр көмір гумин қышқылдарының құрылымы мен физика-химиялық қасиеттеріне әсері.....125

Джумадилов Т.К., Химэрсэн Х., Иманғазы А.
Біртекті полиэлектролиттерден құрылған интерполимерлік жүйелердің ауыр металл иондарын сорбциялау ерекшеліктері.....140

Жылқыбек М., Оразбекова Р.С., Еркибаева М.К., Айдарова А.О., Байжұманова Т.С.
Метанды терең тотықтыруға арналған Co–Mg оксидті катализаторлар: синтезі, құрылымы және каталитикалық белсенділігі.....154

Имангалиева Б., Рахметова Г., Досанова Б., Совет Н.
Полимер қалдықтарын гидролиздік өңдеу арқылы биологиялық тыңайтқыш алу технологиясы.....169

Қарар М.Е., Бейсенбаев О.К., Алибеков Р.С., Роснах Шамсудин.
Байдалы күрішінен және Гала сортты картоптан крахмал алу және оны биоыдырайтын материалдарда қолдану.....186

Құдайбергенова Г.Н., Азимбаева Г.Е., Камысбаева А.К., Ізтелеу Б.М., Құрбанбаева Н.М.
Топинамбур гүлдерінің май қышқылдық құрамы 204

Масенова А.Т., Сасс А.С., Торлопов И.И., Рахметова К.С., Малгаждарова М.К.
Zn–Me-модификацияланған қалыпталған ZSM-5–Al_2O_3 алкилдеу катализаторларының беттік қышқылдығын реттеу.....219

Нурисламов Р.М., Нефедов А.Н., Бейсенбаев Д.К., Леонтьева К.А., Имашев Б.К.
Темірдің коррозияға төзімділігіне оксидтік қабықшалардың әсері: COMSOL Multiphysics 6.2 бағдарламасында модельдеу.....238

Нурлыбаев О., Кудайбергенова Р., Таубаева Р., Бекаулова А., Сейтманбетова А.
Металл хлоридтері қатысында карбонизацияланған бентонит–ағаш үгіндісі көміртекті композиттерінің текстуралық қасиеттері.....250

Пузикова Д.С., Бессонова Г.В., Кензин Н.Р., Жұрынов М.Ж., Торлопов И.И.
Әртүрлі гидродинамикалық конструкциялардағы мұнай құрамды орталардың кавитация процесін модельдеу 263

Рахимов А., Жаникулов Н., Таймасов Б., Потапова Е., Сәрсенбаев Б.
Қорғасын қожын өңдеу қалдықтары қосылған цемент клинкерінің шикізат шихтасының құрамын есептеу 285

Серікбаева К.Т., Чалов Т.К., Садықов К.А.
Сулы ерітінділерден рубидийді ВЭМЭА–АГЭ–ПЭИ аниониттерімен сорбциялау.....299

Сейтказинова А.Р., Нажипқызы М., Елеуов М.А., Жапаров А.А., Қалыбаева А.Қ.
Апельсин қабығынан алынған кеуекті белсендірілген көмір.....322

Самадун А.И., Таусарова Б.Р., Асракулова Д.И., Нурмуханбетова Д.Е.
Мыс нанобөлшектері бар биоыдырайтын қаптамалық үлдірлер: $NaBH_4$ концентрациясының морфологияға және саңырауқұлаққа қарсы қасиеттеріне әсері.....334

Хамитова Т.О., Тянах С., Болатбай А.Н., Ма Фэнъюнь, Айтбекова Д.Е.
Көмір қалдықтарынан бөлінген гумин қышқылдарының геологиялық генезисі мен молекулалық және оптикалық қасиеттерінің байланысы 351

Рысқалиева Д.К., Байбуланова А.А., Есенаманова М.С., Мұстафина А.Ж., Самат А.С.
Өнеркәсіптік қала атмосферасының күкіртсутекпен ластануы: булану алаңдарының ықтимал рөлі (Атырау, Қазақстан) 370

Талғатов Э.Т., Заманбекова А.Т., Абильмагжанов А.З., Әуезханова А.С., Ахметова С.Н.
Циклогександы сутек пероксидімен тотықтыруға арналған полимермен модификацияланған тасымалдағышқа бекітілген катализаторлар 389

СОДЕРЖАНИЕ

Абдугалимов А.Ш., Джалмаханбетова Р.И., Мукушева Г.К.
Атомистическое исследование влияния растворителей на химическую структуру бетулоновой кислоты.....11

Асембаева Э.К., Шади Д.К., Нурмуханбетова Д.Е., Божбанов А.Ж., Габдуллина Е.Ж.
Влияние инулина на показатели качества ферментированного напитка на основе сырной сыворотки 25

Асылбекова Д.Д., Токтибаева Х.Р., Калдыбаева А.Р., Журхабаева Л., Тукибаева А.С.
Электрохимическое поведение фосфористой кислоты на платиновом электроде и её гальваностатическое анодное окисление с использованием свинцового анода.....39

Ауешов А.П., Ескибаева Ч.З., Ибраева А.М., Алжанов К.Б., Джолдасова Э.М.
Исследование адсорбционных характеристик кремнезёма, полученного из серпентинита комбинированным кислотно-щелочным методом 58

Галымжан А., Кожабеков С., Куанышев А., Сансызбай Н., Абдрасилова А.
Влияние состава сополимеров октадецилметакрилата и малеинового ангидрида на реологические свойства нефти 78

Дарменбаева А.С., Rajasekharan R.
Исследование структурных свойств наноцеллюлозных мембран, полученных из агроотходов.....95

Дмитриева Е.А., Медведев А., Кемелбекова А.
Разработка низкотемпературного газового сенсора на основе тонких плёнок SnO_2 и прецизионной измерительной системы для регистрации высокоомных сопротивлений.....109

Джелдыбаева И.М., Каирбеков Ж., Есеналиева М.З., Досумова Б.Т., Суймбаева С.М.
Влияние ультразвуковой обработки на структуру и физико-химические свойства гуминовых кислот бурого угля 125

Джумадилов Т.К., Химэрсэн Х., Имангазы А.
Особенности сорбции ионов тяжёлых металлов интерполимерными системами, сформированными из однородных полиэлектролитов.....140

Жылкыбек М., Оразбекова Р.С., Еркибаева М.К., Айдарова А.О., Байжуманова Т.С.
Co–Mg оксидные катализаторы для глубокого окисления метана: синтез, структура и каталитическая активность 154

Имангалиева Б., Рахметова Г., Досанова Б., Совет Н.
Технология получения биологического удобрения путём гидролизной обработки полимерных отходов 169

Карар М.Е., Бейсенбаев О.К., Алибеков Р.С., Роснах Шамсудин.
Получение крахмала из риса «Байдалы» и картофеля сорта «Гала» и его применение в биоразлагаемых материалах 186

Кудайбергенова Г.Н., Азимбаева Г.Е., Камысбаева А.К., Изтелеу Б.М., Курбанбаева Н.М.
Жирнокислотный состав цветков топинамбура 204

Масенова А.Т., Сасс А.С., Торлопов И.И., Рахметова К.С., Малгаждарова М.К.
Регулирование поверхностной кислотности Zn–Me-модифицированных формованных ZSM-5–Al_2O_3 катализаторов алкилирования 219

Нурисламов Р.М., Нефедов А.Н., Бейсенбаев Д.К., Леонтьева К.А., Имашев Б.К.
Влияние оксидных плёнок на коррозионную стойкость железа: моделирование в COMSOL Multiphysics 6.2 238

Нурлыбаев О., Кудайбергенова Р., Таубаева Р., Бекаулова А., Сейтманбетова А.
Текстурные свойства бентонит–углеродных композитов после карбонизации в присутствии хлоридов металлов 250

Пузикова Д.С., Бессонова Г.В., Кензин Н.Р., Журинов М.Ж., Торлопов И.И.
Моделирование процесса кавитации нефтесодержащих сред в различных гидродинамических конструкциях.....263

Рахимов А., Жаникулов Н., Таймасов Б., Потапова Е., Сарсенбаев Б.
Расчёт состава сырьевой шихты для цементного клинкера с добавлением отходов переработки свинцового шлака 285

Серикбаева К.Т., Чалов Т.К., Садыков К.А.
Сорбция рубидия из водных растворов анионитами ВЭМЭА–АГЭ–ПЭИ.....299

Сейтказинова А.Р., Нажипкызы М., Елеуов М.А., Жапаров А.А., Калыбаева А.К.
Пористый активированный углерод, полученный из апельсиновой кожуры.....322

Самадун А.И., Таусарова Б.Р., Асракулова Д.И., Нурмуханбетова Д.Е.
Биоразлагаемые упаковочные плёнки с наночастицами меди: влияние концентрации $NaBH_4$ на морфологию и антигрибковые свойства 334

Хамитова Т.О., Тянах С., Болатбай А.Н., Ма Фэнъюнь, Айтбекова Д.Е.
Связь геологического генезиса с молекулярными и оптическими характеристиками гуминовых кислот из угольных отходов 351

Рыскалиева Д.К., Байбуланова А.А., Есенаманова М.С., Мустафина А.Ж., Самат А.С.
Загрязнение атмосферы промышленного города сероводородом: потенциальная роль полей испарения (Атырау, Казахстан) 370

Талгатов Э.Т., Заманбекова А.Т., Абильмагжанов А.З., Ауезханова А.С., Ахметова С.Н.
Полимер-модифицированные нанесённые катализаторы окисления циклогексана пероксидом водорода 389

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 11–24

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.384

IRSTI: 31.15.27
UDC: 547.915:544.183.2

© Abdugalimov A.Sh.[1], Jalmakhanbetova R.I.[1*], Mukusheva G.K.[2], 2026.
[1]L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan;
[2]Karaganda National Research University named after academician Ye.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan.
E-mail: rjalmakhanbetova@gmail.com

ATOMISTIC INSIGHT INTO SOLVENT EFFECTS ON THE CHEMICAL STRUCTURE OF BETULONIC ACID

Abdugalimov Alisher — L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: aabdugalimov@gmail.com, https://orcid.org/0009-0004-8864-9230;
Jalmakhanbetova Roza — Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: rjalmakhanbetova@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-9937-275X;
Mukusheva Gulim — Candidate of Chemical Sciences, Professor of the Department of Inorganic and Technical Chemistry, Karaganda National Research University named after academician Ye.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan,
E-mail: mukushevagulim5@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-6706-4816.

Abstract. Contemporary scientific inquiry has underscored the tremendous potential inherent in natural substances and their semi-synthetic counterparts, emphasizing their pivotal role as a basis for the development of innovative drug candidates, poised to cater to an expansive array of biological and pharmacological requirements. In this pursuit, the focal point of our investigation centers on the elucidation of the chemical structures and conformations of betulonic acid within various solvent environments. Understanding these structural intricacies stands as a critical milestone in the rational design of betulonic acid derivatives tailored for medical applications. To study this issue, quantum chemical calculations were performed at the atomistic level using the PM6 method in the GAMESS software package. The outcomes of our rigorous study unveiled noteworthy transformations in the chemical structures and conformations of betulonic acid as a direct response to shifts in solvent types. These quantum chemical insights offer a profound glimpse into the dynamic nature of betulonic acid, providing important guidance for their bespoke design within the realm of medicine. This study provides a scientific basis for further development of research on betulonic acid and its derivatives. By uncovering the interaction between chemical structure and solvent dynamics, our study lays a scientific foundation for the rational design of new betulonic

acid derivatives. The results obtained may facilitate the further development of new betulonic acid derivatives and be used in the search for promising compounds for medical use. The practical significance of the study is that the obtained results can be used in the rational design of new betulonic acid derivatives and the prediction of their properties, which is of interest for further research in the field of medicinal chemistry and drug development.

Key words: betulonic acid, PM6 method, solvent effects, solvation model, atomistic modeling

For citations: Abdugalimov A.Sh., Jalmakhanbetova R.I., Mukusheva G.K. Atomistic insight into solvent effects on the chemical structure of betulonic acid. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No. 3. — P. 11–24. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.384

© Абдугалимов А.Ш.[1], Джалмаханбетова Р.И.[1]*, Мукушева Г.К.[2], 2026.
[1]Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан;
[2]Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университеті, Қарағанды, Қазақстан.
E-mail: rjalmakhanbetova@gmail.com

БЕТУЛОН ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРЫЛЫМЫНА ЕРІТКІШТЕРДІҢ ӘСЕРІН АТОМИСТИКАЛЫҚ ТҰРҒЫДАН ЗЕРТТЕУ

Абдугалимов Алишер — Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан, E-mail: aabdugalimov@gmail.com, https://orcid.org/0009-0004-8864-9230;
Джалмаханбетова Роза — химия ғылымдарының докторы, химия кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: rjalmakhanbetova@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-9937-275X;
Мукушева Гулим — химия ғылымдарының кандидаты, бейорганикалық және техникалық химия кафедрасының профессоры, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университеті, Қарағанды, Қазақстан,
E-mail: mukushevagulim5@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-6706-4816.

Аннотация. Табиғи заттар мен олардың жартылай синтетикалық туындылары жаңа биологиялық және фармакологиялық белсенді қосылыстарды әзірлеудің маңызды көзі болып табылады. Осы тұрғыдан алғанда, бетулон қышқылының әртүрлі орта жағдайларындағы құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу оның медициналық мақсатта қолдануға перспективалы туындыларын ұтымды жобалау үшін маңызды. Зерттеудің мақсаты — әртүрлі еріткіштердің бетулон қышқылының молекулалық құрылымына, конформациясына және электрондық қасиеттеріне атомистикалық деңгейде әсерін анықтау. Кванттық-химиялық есептеулер GAMESS бағдарламалық кешенінде жүзеге асырылған жартылай эмпирикалық PM6 әдісімен жүргізілді. Еріткіш полярлығының молекуланың

құрылымдық және электрондық сипаттамаларына әсерін бағалау үшін бетулон қышқылы газ фазасында, суда және диметилсульфоксидте (DMSO) зерттелді. Есептеу нәтижелері молекулалық геометрияның, толық энергияның, сондай-ақ HOMO және LUMO шекаралық молекулалық орбитальдарының энергиясы мен кеңістіктік орналасуының еріткішке тәуелді өзгерістерін көрсетті. Суда және DMSO ортасында сольватация газ фазасымен салыстырғанда молекулалық жүйенің тұрақтануына әкелді, ал ең айқын энергетикалық әсер DMSO ортасында байқалды. Шекаралық молекулалық орбитальдардағы өзгерістер еріткіш ортаның бетулон қышқылының электрондонорлық және электронакцепторлық қасиеттеріне әсер ететінін көрсетті. Алынған нәтижелер еріткіш ортасы мен бетулон қышқылының құрылымдық-электрондық қасиеттері арасындағы байланысты атомистикалық деңгейде түсіндіруге мүмкіндік береді. Зерттеу нәтижелері бетулон қышқылының әртүрлі орталардағы мінез-құлқын болжауға және перспективалы фармакологиялық қасиеттері бар жаңа туындыларды ұтымды жобалауға теориялық негіз бола алады.

Түйін сөздер: бетулон қышқылы, PM6 әдісі, еріткіш әсерлері, сольватация моделі, атомдық модельдеу

© Абдугалимов А.Ш.[1], Джалмаханбетова Р.И.[1]*, Мукушева Г.К.[2], 2026.
[1]Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,
Астана, Казахстан;
[2]Карагандинский национальный исследовательский университет имени
академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан.
E-mail: rjalmakhanbetova@gmail.com

АТОМИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ХИМИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ БЕТУЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Абдугалимов Алишер — Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,
E-mail: aabdugalimov@gmail.com, https://orcid.org/0009-0004-8864-9230;
Джалмаханбетова Роза — доктор химических наук, ассоциированный профессор кафедры химии, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,
E-mail: rjalmakhanbetova@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-9937-275X;
Мукушева Гулим— кандидат химических наук, профессор кафедры неорганической и технической химии, Карагандинский национальный исследовательский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан,
E-mail: mukushevagulim5@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-6706-4816.

Аннотация. Природные вещества и их полусинтетические производные являются важным источником соединений для разработки новых биологически и фармакологически активных веществ. В этой связи изучение структурного поведения бетулоновой кислоты в различных средах имеет существенное значение для рационального конструирования её производных, перспективных

для медицинского применения. Цель исследования заключалась в установлении влияния различных растворителей на молекулярную структуру, конформацию и электронные свойства бетулоновой кислоты на атомистическом уровне. Квантово-химические расчёты выполнены полуэмпирическим методом PM6 с использованием программного комплекса GAMESS. Для оценки влияния полярности среды бетулоновую кислоту исследовали в газовой фазе, воде и диметилсульфоксиде (DMSO). Результаты расчётов выявили зависящие от растворителя изменения молекулярной геометрии, полной энергии, а также энергий и пространственной локализации граничных молекулярных орбиталей HOMO и LUMO. Сольватация в воде и DMSO приводила к стабилизации молекулярной системы по сравнению с газовой фазой, при этом наиболее выраженный энергетический эффект наблюдался в среде DMSO. Изменения характеристик граничных молекулярных орбиталей свидетельствуют о способности растворителя модифицировать электронодонорные и электроноакцепторные свойства бетулоновой кислоты. Полученные результаты позволяют на атомистическом уровне охарактеризовать взаимосвязь между природой растворителя и структурно-электронными свойствами бетулоновой кислоты. Они могут быть использованы для прогнозирования поведения соединения в различных средах и служить теоретической основой для рационального конструирования новых производных с потенциально значимыми фармакологическими свойствами.

Ключевые слова: бетулоновая кислота, метод PM6, влияние растворителей, модель сольватации, атомистическое моделирование

Introduction. Natural triterpenoids represent a large class of secondary metabolites with diverse chemical structures and a wide range of biological activities. Due to their antitumor, anti-inflammatory, antiviral, antioxidant, and antimicrobial properties, these compounds are considered promising candidates for the development of new drugs and biologically active substances (Abdullah et al., 2026; Orchel et al., 2025; Wimmer, 2025). Among the pentacyclic triterpenoids of the lupan series, betulonic acid, which is a product of betulin oxidation, is of particular interest. This compound serves as an important intermediate in the synthesis of many derivatives with improved physicochemical and pharmacological properties (Long et al., 2024; Li et al., 2021).

In recent years, research on betulonic acid has been aimed not only at obtaining new derivatives, but also at studying their biological activities. Betulonic acid derivatives have been shown to exhibit pronounced antitumor activity, inhibit the proliferation of various tumor cells, and have antibacterial and anti-inflammatory activities (Kraynova et al., 2025, Jalmakhanbetova et al., 2024; Bębenek et al., 2024). They are also considered promising compounds for the development of new drugs. However, the effectiveness of such compounds is determined not only by their chemical structure, but also by the characteristics of their electronic structure, which can vary significantly under the influence of the environment. It is known that solvents have a significant effect on the geometric and electronic characteristics of organic molecules. The polarity

of the medium, dielectric constant, electrostatic interactions and polarization processes can change the electron density distribution, dipole moment, energy parameters and reactivity of the compounds under study (Laurence et al., 2024; Paiva, 2022; Medved' et al., 2016). Water is the main medium for many biochemical processes, and dimethyl sulfoxide (DMSO) is widely used as a universal solvent in organic synthesis, pharmaceutical research and computational chemistry. Comparative analysis of the behavior of water and DMSO molecules allows us to assess the effect of different solvents on their structural and electronic properties (Paiva, 2022; Medved' et al., 2016).

Modern computational chemistry methods allow us to study the effect of the solvent on the molecular structure without complex experimental studies. Semiempirical methods occupy an important place among quantum chemical approaches due to their high computational speed and satisfactory accuracy in the study of large organic molecules. One of the most widely used semiempirical methods is PM6, which is successfully used to optimize geometry, calculate the total energy, the energies of the HOMO and LUMO frontier molecular orbitals, and other electronic characteristics of biologically active compounds (Haji et al., 2024, Stewart et al., 2023; Fedik et al., 2023**)**.

Despite numerous studies on the synthesis and biological activity of betulonic acid, the effect of solvents on its molecular structure and electronic properties is still poorly understood. There are practically no works in the literature that have conducted a comparative study of betulonic acid in the gas phase, water, and DMSO using the semi-empirical PM6 method.

Literature review. Betulonic acid is a pentacyclic triterpenoid belonging to the lupane family. It is formed by the oxidation of betulin and is considered one of the most valuable derivatives of natural triterpenes due to its versatile chemical reactivity and broad biological activity. Chemically, betulonic acid is called 3-oxo-lup-20(29)-ene-28-oic acid and has the molecular formula $C_{30}H_{46}O_3$. The molecule consists of a rigid pentacyclic carbon skeleton typical of lupane triterpenoids. The molecular structure contains several chemically important functional groups. The carbonyl group at the C-3 position acts as a strong electron-withdrawing center, while the carboxyl group at the C-28 position promotes the formation of hydrogen bonds and acid-base interactions. These functional groups mainly determine the polarity of the molecule, intermolecular interactions, and reactivity towards nucleophilic and electrophilic reagents. In addition, the double bond located between C-20 and C-29 contributes to the conjugation characteristics and affects the frontier molecular orbitals.

Despite the presence of polar functional groups, betulonic acid remains largely hydrophobic due to its large hydrocarbon structure. Consequently, it has poor solubility in water, but is readily soluble in many organic solvents, such as DMSO, dimethylformamide, acetone, methanol, ethanol, chloroform, and tetrahydrofuran. The solvent environment has a major impact on its molecular geometry, electron distribution, dipole moment, and intermolecular interactions. These solvent-dependent

effects are particularly important when considering pharmaceutical formulations, drug delivery, and computational studies using implicit solvation models.

The electronic properties of betulonic acid are determined by the distribution of electrons in its frontier molecular orbitals. The energies of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) provide valuable information about molecular stability, chemical reactivity, electron donating and accepting abilities. The energy gap between the HOMO and LUMO is often used as an indicator of molecular kinetic stability and chemical toughness. Smaller energy gaps generally correspond to increased chemical reactivity, while larger gaps indicate increased molecular stability.

The solvent is one of the most important factors determining the physicochemical properties of organic compounds. In addition to providing a medium for chemical reactions, solvents significantly affect molecular geometry, electron density distribution, energy characteristics, spectral properties, and reactivity. These changes arise from various types of intermolecular interactions, including electrostatic forces, hydrogen bonds, dipole-dipole interactions, and dispersion forces. In recent years, the effects of solvents have been actively studied using quantum chemical methods, which allow for a detailed analysis of changes in the electronic structure of molecules under different solvent conditions (Becker, 2025; Garcia-Alvarez et al., 2024; Kramer et al., 2023).

Currently, semi-empirical methods are an effective tool for preliminary geometry optimization, electronic structure studies, and analysis of the effects of solvents on molecular properties (Elm et al., 2023)

Parametric Method 6 (PM6) was developed in 2007 by James J.P. Stewart as a further development of the PMx series of semi-empirical methods, including MNDO, AM1, and PM3. The main goal of PM6 was to improve the accuracy of describing molecular geometry, heats of formation, chemical bond lengths, dipole moments, and other molecular characteristics while maintaining high computational speed.

Unlike PM3, the development of PM6 has significantly expanded the parameterization databases and improved the description of interatomic interactions, including hydrogen-bonded systems, carbonyl compounds, and organic molecules containing oxygen, nitrogen, sulfur, and halogens (Christensen et al., 2016).

Current modifications of PM6 (e.g., PM6-D3H4, PM6-ORG) additionally take into account dispersion interactions and more accurately describe hydrogen bonds, which significantly expands the scope of the method in modeling biological systems and large organic molecules (Stewart et al., 2023).

One of the main advantages of the PM6 method is its high computational efficiency. While density functional theory (DFT) calculations for molecules with a few dozen atoms can take hours or even days, PM6 allows for similar optimizations to be performed in minutes. This is especially important when studying natural compounds with complex polycyclic structures.

The method reliably reproduces the main structural characteristics of large organic molecules, including optimized geometry, dipole moment, electron density distribution, HOMO and LUMO frontier molecular orbital energies, total electron energy, and other

parameters. Despite being slightly less accurate than state-of-the-art DFT methods, PM6 provides a good fit to experimental data for many organic compounds at a significantly lower computational cost (Řezáč et al., 2023).

Due to its optimal balance between speed and accuracy, PM6 is widely used for the calculation of molecules consisting of more than 100-300 atoms, as well as for the modeling of proteins, enzymes, ligand-receptor complexes and other biological objects (Stewart et al., 2023).

A review of the current scientific literature indicates that betulonic acid is one of the most promising naturally occurring pentacyclic triterpenoids. In recent years, research on this compound has been mainly focused on developing methods for its preparation, chemical modification, and synthesis of new derivatives with improved pharmacological properties.

Despite the considerable volume of published works, most of the research has been devoted to the experimental synthesis, biological activity, and molecular bonding of betulonic acid derivatives. Relatively little attention has been paid to the fundamental study of its electronic structure and physicochemical properties using computational chemistry methods.

The number of studies aimed at a comparative analysis of the behavior of betulonic acid in the gas phase and in polar solvents using modern continuous solvent models is particularly limited. There are practically no studies in the available scientific literature that simultaneously compare the electronic properties of betulonic acid in the gas phase, water, and DMSO.

However, these media are of greatest practical interest, since water is the main biological medium, and DMSO is widely used as a solvent in the study of natural compounds and in the development of drugs.

Furthermore, no studies have been found that investigate the influence of these solvents on the geometric and electronic properties of betulonic acid using the semi-empirical PM6 method. This method combines high computational efficiency with sufficient accuracy for modeling large organic molecules, making it particularly promising for studying natural triterpenoids. The use of PM6 allows for the assessment of changes in optimized geometry.

The solvent effect on molecular structure is a complex interplay between various factors, including electrostatic interactions, dispersion forces, and hydrogen bonding, among others. These interactions collectively contribute to changes in the solute's conformation, geometry, and energy. Therefore, a comprehensive understanding of how solvents influence the structural properties of betulonic acid can offer profound insights into its behavior in different physiological and chemical environments.

In the pursuit of gaining atomistic insights into the solvent effect on betulonic acid's chemical structures, this study aims to employ quantum chemical calculations. Quantum chemistry provides a robust framework for simulating molecular behavior at the atomic level, enabling the exploration of intricate details that are often inaccessible through experimental means alone. Specifically, we will utilize the semi-empirical PM6 method, a widely employed quantum mechanical approach known for its efficiency and

accuracy in the description of molecular properties. The calculations will be carried out using the freely available GAMESS software, a powerful computational tool renowned for its versatility in performing quantum chemical calculations.

Our primary objective is to elucidate how different solvent environments influence the conformational landscape and electronic structure of betulonic acid. We will systematically investigate the solvation effects by simulating betulonic acid in the presence of various solvents, representing a spectrum of polarity and hydrogen bonding capabilities. By doing so, we intend to unravel the dynamic responses of betulonic acid to changes in its surroundings, providing valuable insights into its behavior in physiological and chemical contexts. The outcomes of this study hold significant implications for a myriad of scientific disciplines. In the realm of drug design, understanding how betulonic acid's chemical structure adapts to different solvents can aid in the rational design of derivatives with optimized pharmacological properties. Moreover, the findings may shed light on the compound's behavior in biological systems, potentially guiding its application in the treatment of various diseases.

Herein, this research embarks on a journey to delve into the atomistic world of betulonic acid and its interaction with solvents. Through quantum chemical calculations and theoretical modeling, we aim to uncover the intricate nuances of how solvents shape the chemical structures of betulonic acid, offering valuable insights that have the potential to reshape the future of drug development and chemical research.

Materials and main methods. Betulonic acid was chosen as a model compound due to its known biological activity and its importance as a versatile precursor for the synthesis of biologically active triterpenoid derivatives. The initial molecular structure was constructed according to its published chemical structure and subsequently underwent full geometry optimization before calculating the electronic properties. All calculations were performed for the molecule in the gas phase and in two solvents to assess the effect of solvent polarity on the molecular structure and electronic properties.

Quantum chemical calculations were performed using the PM6 semi-empirical Hamiltonian (Parametric method 6). PM6 belongs to the NDDO (Neglecting Differential Overlapping of Diatomic Molecules) family of semi-empirical quantum mechanical methods and represents an improved parameterization compared to previous methods such as AM1 and PM3.

The PM6 method was chosen because it provides a favorable balance between computational efficiency and accuracy for medium-sized organic molecules. The betulonic acid molecule contains more than seventy atoms and has a complex five-ring skeleton, as well as oxygen-containing functional groups that can participate in intermolecular interactions. Density functional theory (DFT) calculations for molecules of this size require considerable computational resources, and the PM6 method has been shown to reproduce structural and electronic parameters with satisfactory accuracy for many classes of biologically active organic compounds. Therefore, the PM6 method is well suited for studying solvent-induced changes in molecular geometry and electronic structure.

All quantum chemical calculations were performed using the General Atomic

and Molecular Electronic Structure System (GAMESS). GAMESS is a widely used computational chemistry software. The effect of solvent was investigated by performing calculations in three different environments: in the gas phase, in water, and in DMSO. Since biological processes mainly occur in aqueous media, water was chosen as a representative, highly polar, protic solvent. DMSO was chosen as a highly polar solvent widely used in pharmaceutical research, molecular modeling, and biological analysis due to its ability to dissolve triterpenoid compounds. The solvent effect was characterized using the continuum solvation approach implemented in GAMESS, where the solvent is represented as a homogeneous dielectric medium surrounding the solute molecule. No molecular dynamics simulations were performed in this study; therefore, molecular-dynamics-specific parameters such as force field, temperature, pressure, and simulation time were not applicable. Instead, stationary structures were obtained by quantum-chemical geometry optimization.

After optimizing the geometry for each medium, a series of structural and electronic parameters were calculated to assess the solvent-induced changes in the molecular properties of betulonic acid. The 2D structures of above-mentioned compound is illustrated in Figure 1.

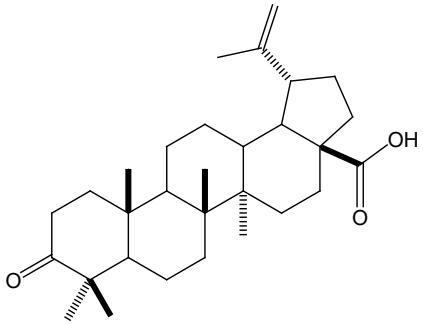


Figure 1 - 2D chemical structure of betulonic acid.

The designed simulation systems were illustrated in Table 1. As can be seen in Table 1, initially we did Quantum Chemical Calculation for pure betulonic acid in the gas phase. After that, we simulated betulonic acid in the presence of water. Then betulonic acid was modeled and simulated in the presence of DMSO.

Table 1 – The designed simulation system for study of betulonic acid in the presence of various solvents

Betulonic acid	Water	DMSO	Intended Purpose
1	-	-	Pure Betulonic acid
1	1	-	Effect of Water
1	-	1	Effect of DMSO

By analytical calculations of the second derivatives of energy, stationary points were confirmed to be tue minima for their potential energy surfaces respectively.

Results. *Pure Betulonic acid.* Firstly, to study the quantum chemical properties for betulonic acid itself, we studied the betulonic acid in terms of optimized structures, molecular orbitals and energies. Now we began our Quantum Chemical Calculation analysis on betulonic acid structure as can be seen in Figure 2.

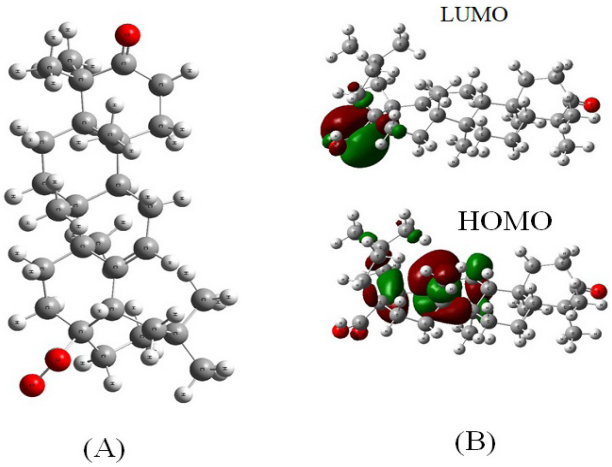


Figure 2 - Quantum chemical calculation based optimized structures of betulonic acid.

Betulonic acid in the presence of water. Secondly, to study the quantum chemical properties for betulonic acid in the presence of water, we studied the betulonic acid in terms of optimized structures, molecular orbitals and energies. Now we began our Quantum Chemical Calculation analysis on betulonic acid structure as can be seen in Figure 3.

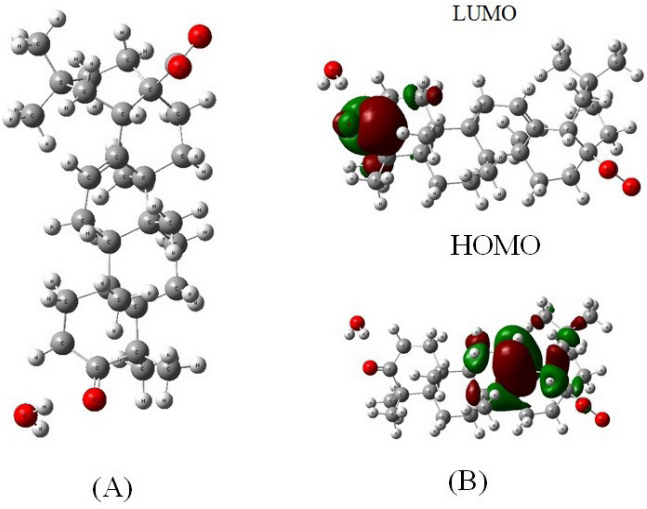


Figure 3 - Quantum chemical calculation based optimized structures of betulonic acid in the presence of water.

Betulonic acid in the presence of DMSO. Lastly, to study the quantum chemical properties for betulonic acid in the presence of DMSO, we studied the betulonic acid in terms of optimized structures, molecular orbitals and energies. We began our analysis with quantum chemical calculations of the structure of betulonic acid in the presence of DMSO, as shown in Figure 4.

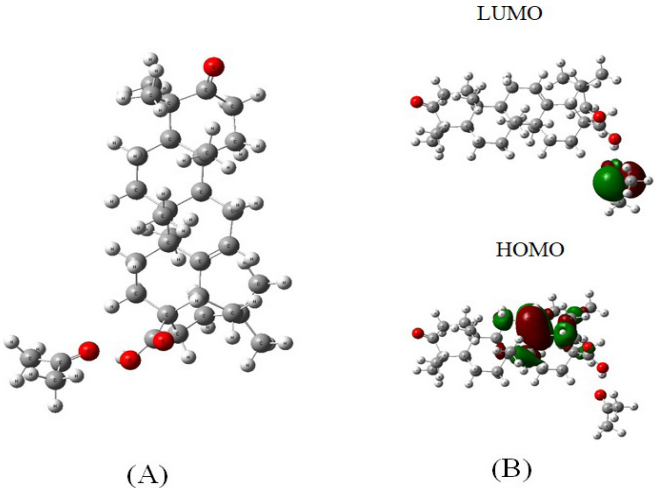


Figure 4 - Quantum chemical calculation based optimized structures of betulonic acid in the presence of DMSO.

Discussions. In this section, we delve into a comprehensive discussion of the gas phase optimization of betulonic acid's molecular structure and its subsequent optimization in the presence of two different solvents: water and DMSO. These computational investigations were carried out using the PM6 method within the GAMESS software package, providing valuable insights into the solvent effect on betulonic acid's structural and electronic properties.

Initially, we conducted a gas phase optimization of betulonic acid's structure to establish a baseline for its molecular properties. The optimized structure in the absence of solvents was characterized by an energy value of -798.55 kJ/mol. This energy value serves as a reference point, allowing us to assess the impact of solvation on the stability and energetics of betulonic acid.

The highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies were also determined for the gas phase structure. The HOMO energy for betulonic acid was approximately -9.21 eV, while the LUMO energy value was approximately 0.66 eV. These values offer insights into the compound's electronic structure and reactivity. Notably, the HOMO orbitals were predominantly localized around the ring of betulonic acid, indicating regions of electron density suitable for nucleophilic attack or electron donation. Conversely, the LUMO orbitals were primarily distributed around the carboxylic groups of betulonic acid, suggesting potential sites for electrophilic interactions or electron acceptance.

To elucidate the influence of solvent environments on betulonic acid, we subsequently performed structural optimizations in the presence of water and DMSO.

In the presence of water, the optimized structure of betulonic acid exhibited an energy value of -1050.21 kJ/mol. Comparing this to the gas phase energy, it is evident that the solvation by water resulted in a more stable structure, indicating favorable interactions between betulonic acid and water molecules. The HOMO energy remained relatively consistent at approximately -9.25 eV, while the LUMO energy decreased slightly to around 0.40 eV. These subtle changes in the electronic energies signify that the presence of water affects the electronic structure of betulonic acid, albeit to a limited extent. The HOMO orbitals continued to be localized around the ring of betulonic acid, the LUMO orbitals were predominantly localized around the carbonyl (C=O) group of the betulonic acid skeleton, indicating that this region may serve as the primary electron-accepting site during intermolecular interactions

Conversely, when betulonic acid was optimized in the presence of DMSO, the resulting structure exhibited an energy value of -1061.46 kJ/mol. This energy is notably lower than the gas phase value, indicating that DMSO has a more pronounced stabilizing effect on the molecule compared to water. However, it's essential to highlight that DMSO is a highly polar aprotic solvent known for its strong solvation capabilities. The HOMO energy was approximately -8.97 eV, and the LUMO energy value decreased significantly to around 0.04 eV. These considerable shifts in the electronic energies underscore the substantial impact of DMSO on the electronic structure of betulonic acid. Importantly, the HOMO orbitals retained their localization around the molecular ring, while the LUMO orbitals were now predominantly situated around the DMSO molecule itself.

The results of our computational study offer valuable insights into how solvents, specifically water and DMSO, influence the structural and electronic properties of betulonic acid. These findings have significant implications for various scientific disciplines, particularly in the fields of drug design and molecular biology.

Understanding the solvation effects on betulonic acid is essential for the rational design of derivatives with tailored pharmacological properties. Our observations suggest that different solvents can indeed modulate the electronic structure of betulonic acid, potentially affecting its reactivity and pharmacological behavior. Future studies could explore a broader range of solvents and extend these findings to guide the optimization of betulonic acid for specific therapeutic applications.

This computational exploration provides atomistic insights into the solvent effect on betulonic acid's chemical structures, offering a foundation for further research and the rational design of novel pharmaceutical agents. The dynamic interplay between betulonic acid and solvents represents a promising avenue for innovative advancements in chemistry and drug development.

Conclusion. In this study, we employed the PM6 method-based quantum chemical calculations using the GAMESS software to investigate the solvent effect on betulonic acid's chemical structures. By simulating betulonic acid in the presence of water and DMSO, we aimed to unravel the intricate interplay between this biologically relevant

compound and various solvents. The outcomes of our computational exploration have provided valuable insights into the solvent-induced changes in the quantum properties of betulonic acid. Our results revealed significant alterations in the molecular structures and electronic properties of betulonic acid in response to different solvent environments. Notably, variations in solvent polarity and hydrogen bonding capabilities played a pivotal role in shaping the conformational landscape of the compound. These changes in molecular structure were accompanied by shifts in the calculated electronic energy levels, in particular, the HOMO and LUMO energies showed solvent-dependent changes.

The implications of our findings extend beyond the realm of fundamental chemical research. Understanding how solvents impact the behavior of betulonic acid holds immense promise for practical applications. In drug design and pharmaceutical development, this knowledge can be harnessed to rationally design betulonic acid derivatives with tailored pharmacological properties. Furthermore, our insights into the solvation effect on betulonic acid provide a foundation for predicting its behavior in biological systems, potentially facilitating its application in the treatment of various diseases. This study has shed light on the atomistic responses of betulonic acid to changes in solvent environments. Our research has unveiled the dynamic nature of this compound and its adaptability to different solvents, underscoring the importance of considering solvent effects in both theoretical and practical investigations. As a future direction, we recommend further studies that explore the solvation effects on betulonic acid in even more diverse solvent systems and extend the application of this knowledge to the rational design of novel pharmaceutical agents and therapeutic strategies. The insights gained from this work pave the way for innovative advancements in the fields of chemistry, drug development, and molecular biology.

References

Abdullah F.F., Putri S.A., Najihah N.A., Nurlelasari Safriansyah W., Awang K., & Supratman U. (2026) Distribution and bioactivities of tirucallane-type triterpenoids from Meliaceae family. *Natural Products and Bioprospecting, 16*. — 65 p. https://doi.org/10.1007/s13659-026-00631-1 (in Eng.)

Bębenek E., Rzepka Z., Hermanowicz J.M., Chrobak E., Surażyński A., Beberok A., & Wrześniok D. (2024) Synthesis, pharmacokinetic profile, anticancer activity and toxicity of the new amides of betulonic acid—In silico and in vitro study. *International Journal of Molecular Sciences, 25*(8). — 4517 p. https://doi.org/10.3390/ijms25084517 (in Eng.)

Becker M. (2025) Dynamic solvation fields: A paradigm shift in solvent effects on chemical reactivity. *Physical Chemistry Chemical Physics*. https://doi.org/10.1039/D5CP02863A (in Eng.)

Christensen A.S., Kubař T., Cui Q., & Elstner M. (2016) Semiempirical quantum mechanical methods for noncovalent interactions for chemical and biochemical applications. *Chemical Reviews, 116*(9). — P. 5301–5337. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00584 (in Eng.)

Elm J., Ayoubi D., Engsvang M., Jensen A.B., Knattrup Y., Kubečka J., Bready C.J., Fowler V.R., Harold S., Longsworth O. M., & Shields G.C. (2023) Quantum chemical modeling of organic enhanced atmospheric nucleation: A critical review. *WIREs Computational Molecular Science, 13*(5). — e1662. https://doi.org/10.1002/wcms.1662 (in Eng.)

Fedik N., Nebgen B., Lubbers N., Barros K., Kulichenko M., Li Y.W., Zubatyuk R., Messerly R., Isayev O., & Tretiak S. (2023) Synergy of semiempirical models and machine learning in computational chemistry. *Journal of Chemical Physics, 159*. — 110901 p. https://doi.org/10.1063/5.0151833 (in Eng.)

Garcia-Alvarez J.C., & Gozem S. (2024) Absorption intensities of organic molecules from electronic

structure calculations versus experiments: The effect of solvation, method, basis set, and transition moment gauge. *Journal of Chemical Theory and Computation, 20*(16). — P. 7227–7243. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.4c00642 (in Eng.)

Haji Dehabadi M., Saidi H., Zafari F., & Irani M. (2024) Assessing the accuracy and efficacy of multiscale computational methods in predicting reaction mechanisms and kinetics. *Scientific Reports, 14*. — 16791 p. https://doi.org/10.1038/s41598-024-67468-x (in Eng.)

Jalmakhanbetova R.I., Mukusheva G.K., Abdugalimov A.S., Zhumagalieva Z.Z., Dehaen W., Anthonissen S., Suleimen Y. M., & Seidakhmetova R.B. (2024) Synthesis and investigation of biological activity of new betulonic acid derivatives containing 1,2,3-triazole fragments. *Molecules, 29*(13). — 3149 p. https://doi.org/10.3390/molecules29133149 (in Eng.)

Kramer A., Pachter R., Hsu J.W.P.H., & Vandenberghe W.G. (2023) The effect of solvent on determining highest occupied molecular orbital energies of semiconducting organic molecules: Insight from a combined computational approach. *Journal of Computational Chemistry, 44*(10). — P. 1064–1072. https://doi.org/10.1002/jcc.27065 (in Eng.)

Kraynova G.F., Tolmacheva I.A., Konysheva A.V., Savinova O.V., Boreko E.I., & Grishko V.V. (2025) Inhibitory and virucidal properties of semisynthetic derivatives of betulin against herpes simplex virus. *Pharmaceutical Chemistry Journal, 59.* — P. 988–993. https://doi.org/10.1007/s11094-026-03481-w (in Eng.)

Laurence C., Legros J., & Vuluga D. (2024) A collection of dispersion induction (DI), electrostatic (ES), and hydrogen bonding α_1 and β_1 parameters for 380 solvents and what they say on solvent effects on rates, equilibria, and spectra. *Journal of Organic Chemistry, 89*(13). — P. 9521–9542. https://doi.org/10.1021/acs.joc.4c00858 (in Eng.)

Li W., Zhang M., Zheng H., Zhou P., Liu Z., Jongkaewwattana A., Luo R., & He Q. (2021) Construction of a recombinant porcine epidemic diarrhea virus encoding nanoluciferase for high-throughput screening of natural antiviral products. *Viruses, 13*(9). — 1866 p. https://doi.org/10.3390/v13091866 (in Eng.)

Long F., Su L., Zhang M., Wang S., Sun Q., Liu J., Chen W., Wang H., & Chen J. (2024) Betulonic acid inhibits type-2 porcine reproductive and respiratory syndrome virus replication by downregulating cellular ATP production. *International Journal of Molecular Sciences, 25*(19). — 10366 p. https://doi.org/10.3390/ijms251910366 (in Eng.)

Medved' M., Budzák Š., Bartkowiak W., & Reis H. (2016) Solvent effects on molecular electric properties. In J. Leszczynski (Ed.), *Handbook of Computational Chemistry*. — P. 1–54. Springer. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6169-8_44-1 (in Eng.)

Orchel A., Skrobek J., Kaps A., Paduszyński P., & Chodurek E. (2025) Current research on the control mechanisms of cell survival and proliferation as potential interaction sites with pentacyclic triterpenoids in ovarian cancer. *International Journal of Molecular Sciences, 26*(23), 11622. https://doi.org/10.3390/ijms262311622 (in Eng.)

Paiva S.-L. (2022) Weighing up solvent effects. *Nature Reviews Chemistry, 6*, 448. https://doi.org/10.1038/s41570-022-00408-3(in Eng.)

Řezáč J., & Stewart J.J.P. (2023) How well do semi-empirical QM methods describe protein structure? *Journal of Chemical Physics, 158*(4), 044118. https://doi.org/10.1063/5.0135091 (in Eng.)

Stewart J.J.P., & Stewart A.C. (2023) A semiempirical method optimized for modeling proteins. *Journal of Molecular Modeling, 29.* — 284 p. https://doi.org/10.1007/s00894-023-05695-1 (in Eng.)

Wimmer Z. (2025) Selected pentacyclic triterpenoids and their derivatives as biologically active compounds. *Molecules, 30*(15). — 3106 p. https://doi.org/10.3390/molecules30153106 (in Eng.)

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 25–38

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.385

IRSTI 65.63.33.
UDC 637.146

© Assembayeva E.K.[1*], Shadi D.K.[1], Nurmukhanbetova D.E.[2], Bozhbanov A.Zh.[1], Gabdullina E.Zh.[1], 2026.
[1]Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan;
[2]Narxoz University, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: asembayevae@bk.ru

EFFECT OF INULIN ON THE QUALITY CHARACTERISTICS OF A FERMENTED CHEESE WHEY-BASED BEVERAGE

Assembayeva Elmira — PhD, Almaty Technological University, Department of Applied Biotechnology, Almaty, Kazakhstan,
E mail: asembayevae@bk.ru, https://orcid.org/ 0000-0001-7964-7736;
Shadi Dariga— Almaty Technological University, Deartment of Applied Biotechnology, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: dariga1611@icloud.com, https://orcid.org/0009-0002-6563-2263;
Nurmukhanbetova Dinara — candidate of technical sciences, Narxoz University, EP "Restaurant and hotel business" Almaty, Kazakhstan,
E-mail: dinara.nurmukhanbetova@narxoz.kz, https://orcid.org/0000-0002-8939-6325;
Bozhbanov Alikhan — candidate of biological sciences, Almaty Technological University, Department of Applied Biotechnology, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: bozhbanov2011@mail.ru, https://orcid.org 0000-0003-2139-4523;
Gabdullina Elzada — doctor of Biological Sciences, associate, Almaty Technological University, Department of Applied Biotechnology, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: elzadag@mail.ru, https://orcid.org 0000-0002-8255-1070.

Abstract. The rational utilization of cheese whey and the production of functional foods with high nutritional and biological value based on this secondary dairy raw material are among the current priorities of modern food biotechnology. The presence of whey proteins, lactose, minerals, and other biologically active components in cheese whey makes it a promising secondary dairy raw material for the production of functional beverages. The aim of this study was to develop a technology for an inulin-enriched fermented beverage based on cheese whey and to evaluate its sensory, physicochemical, and structural-mechanical properties. Inulin was used at concentrations of 3%, 4%, and 5%, and the sensory characteristics of the obtained samples were evaluated by profile analysis using a five-point scale. For the optimal sample, active acidity (pH), titratable acidity, and the mass fractions of protein, fat, total solids, lactose, and dietary fiber were determined. Structural-mechanical stability was assessed based on the degree of

syneresis. The results showed that the optimal concentration of inulin was 4%. This sample received the highest overall sensory score of 4.92 points and was characterized by a homogeneous viscous consistency, a balanced fermented milk taste, and a pleasant aroma. The addition of 4% inulin decreased the pH from 4.61 to 4.53, while titratable acidity increased from 76 to 85 °T. The total solids content increased from 6.19% to 9.97%, the dietary fiber content reached 3.78%, whereas the lactose content decreased from 4.41% to 4.25%, which may be attributed to a reduction in the relative proportion of the whey base following inulin addition. In addition, the incorporation of inulin enhanced the water-holding capacity and significantly reduced the intensity of syneresis. The obtained results confirm the effectiveness of using inulin as a functional ingredient in the production of fermented beverages based on cheese whey and support its application in the development of functional products with enhanced nutritional value and improved structural stability.

Keywords: cheese whey, fermented beverage, inulin, sensory properties, physicochemical properties, syneresis, functional foods

For citations: Assembayeva E.K., Shadi D.K., Nurmukhanbetova D.E., Bozhbanov A.Zh., Gabdullina E.Zh. Effect of inulin on the quality characteristics of a fermented cheese whey-based beverage. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No. 3. — P. 25–38. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.385.

© Асембаева Э.К[1*], Шәді Д.Қ.[1], Нурмуханбетова Д.Е.[2],Божбанов А.Ж.[1], Габдуллина Е.Ж.[1], 2026.

[1]Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан;

[2]Нархоз университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: asembayevae@bk.ru

ИНУЛИННІҢ ІРІМШІК САРЫСУЫ НЕГІЗІНДЕГІ АШЫТЫЛҒАН СУСЫННЫҢ САПА КӨРСЕТКІШТЕРІНЕ ӘСЕРІ

Асембаева Эльмира — PhD, Алматы технологиялық университеті, «Қолданбалы биотехнология» кафедрасы, Алматы, Қазақстан,
E-mail: asembayevae@bk.ru, https://orcid.org/0000-0001-7964-7736;
Шәді Дариға — Алматы технологиялық университеті, «Қолданбалы биотехнология» кафедрасы, Алматы, Қазақстан,
E-mail: dariga1611@icloud.com, https://orcid.org/0009-0002-6563-2263;
Нурмуханбетова Динара — техника ғылымдарының кандидаты, Нархоз университеті, «Мейрамхана және отель бизнесі» БББ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: dinara.nurmukhanbetova@narxoz.kz, https://orcid.org/0000-0002-8939-6325;
Божбанов Алихан — биология ғылымдарының кандидаты, Алматы технологиялық университеті, «Қолданбалы биотехнология» кафедрасы, Алматы, Қазақстан,
E-mail: bozhbanov2011@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-2139-4523;
Габдуллина Ельзада — биология ғылымдарының докторы, Алматы технологиялық университеті, «Қолданбалы биотехнология» кафедрасы, Алматы, Қазақстан,
E-mail: elzadag@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8255-1070.

Аннотация. Ірімшік сарысуын ұтымды пайдалану және оның негізінде тағамдық әрі биологиялық құндылығы жоғары функционалдық өнімдер өндіру қазіргі тағам биотехнологиясының өзекті бағыттарының бірі болып табылады. Ірімшік сарысуының құрамындағы сарысу ақуыздары, лактоза, минералды заттар және басқа да биологиялық белсенді компоненттер оны функционалдық сусындар өндіруге арналған перспективалы екіншілік сүт шикізаты ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. Зерттеудің мақсаты - инулинмен байытылған ірімшік сарысуы негізіндегі ашытылған сусын технологиясын әзірлеу және оның органолептикалық, физика-химиялық және құрылымдық-механикалық қасиеттерін бағалау. Зерттеу барысында инулин 3%, 4% және 5% концентрацияларда қолданылды, ал алынған үлгілердің органолептикалық көрсеткіштері бес балдық шкала бойынша профильдік талдау әдісімен бағаланды. Оңтайлы үлгі үшін белсенді қышқылдық (pH), титрленетін қышқылдық, ақуыздың, майдың, құрғақ заттардың, лактозаның және тағамдық талшықтардың массалық үлестері анықталды. Құрылымдық-механикалық тұрақтылық синерезис дәрежесі бойынша бағаланды. Нәтижелер инулиннің оңтайлы концентрациясы 4% екенін көрсетті. Бұл үлгі 4,92 балл жоғары жалпы органолептикалық баға алды және біртекті тұтқыр консистенциясымен, үйлесімді қышқыл сүт дәмімен және жағымды хош иісімен сипатталды. 4% инулин қосылған кезде pH мәні 4,61-ден 4,53-ке дейін төмендеп, титрленетін қышқылдық 76-дан 85 °Т-қа дейін артты. Құрғақ заттардың мөлшері 6,19%-дан 9,97%-ға дейін жоғарылап, тағамдық талшықтардың мөлшері 3,78%-ға жетті. Лактозаның массалық үлесі 4,41%-дан 4,25%-ға дейін төмендеді, бұл инулин қосылғаннан кейін сарысу негізінің салыстырмалы үлесінің азаюымен түсіндірілуі мүмкін. Сонымен қатар, инулин суды ұстау қабілетін арттырып, синерезис қарқындылығын едәуір төмендетті. Алынған нәтижелер инулинді ірімшік сарысуы негізіндегі ашытылған сусындар өндірісінде функционалдық ингредиент ретінде пайдаланудың тиімділігін дәлелдейді және тағамдық құндылығы жоғары, құрылымдық тұрақтылығы жақсартылған функционалдық өнімдер әзірлеуге мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: ірімшік сарысуы, ашытылған сусын, инулин, органолептикалық қасиеттер, физика-химиялық көрсеткіштер, синерезис, функционалды өнімдер

© Асембаева Э. К.[1*], Шади Д.К.[1], Нурмуханбетова Д. Е.[2], Божбанов А. Ж.[1], Габдуллина Е. Ж.[1], 2026.

[1] Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан;

[2]Университет Нархоз, Алматы, Казахстан.

E-mail: asembayevae@bk.ru

ВЛИЯНИЕ ИНУЛИНА НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ФЕРМЕНТИРОВАННОГО НАПИТКА НА ОСНОВЕ СЫРНОЙ СЫВОРОТКИ

Асембаева Эльмира — PhD, Алматинский технологический университет, кафедра «Прикладная биотехнология», Алматы, Казахстан,

E-mail: asembayevae@bk.ru, https://orcid.org/0000-0001-7964-7736;
Шади Дарига — Алматинский технологический университет, кафедра «Прикладная биотехнология», Алматы, Казахстан,
E-mail: dariga1611@icloud.com, https://orcid.org/0009-0002-6563-2263;
Нурмуханбетова Динара — кандидат технических наук, Университет Нархоз, ОП «Ресторанный и отельный бизнес», Алматы, Казахстан,
E-mail: dinara.nurmukhanbetova@narxoz.kz, https://orcid.org/0000-0002-8939-6325;
Божбанов Алихан — кандидат биологических наук, Алматинский технологический университет, кафедра «Прикладная биотехнология», Алматы, Казахстан,
E-mail: bozhbanov2011@mail.ru. https://orcid.org 0000-0003-2139-4523;
Габдуллина Ельзада — доктор биологических наук, Алматинский технологический университет, «Прикладная биотехнология», Алматы, Казахстан,
E-mail: elzadag@mail.ru, https://orcid.org 0000- 0002-8255-1070.

Аннотация. Рациональное использование сырной сыворотки и производство на её основе функциональных продуктов с высокой пищевой и биологической ценностью являются актуальными направлениями современной пищевой биотехнологии. Наличие в составе сырной сыворотки сывороточных белков, лактозы, минеральных веществ и других биологически активных компонентов позволяет рассматривать её как перспективное вторичное молочное сырьё для производства функциональных напитков. Цель исследования заключалась в разработке технологии ферментированного напитка на основе сырной сыворотки, обогащённого инулином, и оценке его органолептических, физико-химических и структурно-механических свойств. В ходе исследования использовали инулин в концентрациях 3%, 4% и 5%, а органолептические показатели полученных образцов оценивали методом профильного анализа по пятибалльной шкале. Для оптимального образца определяли активную кислотность (pH), титруемую кислотность, массовую долю белка, жира, сухих веществ, лактозы и пищевых волокон. Структурно-механическую стабильность оценивали по степени синерезиса. Установлено, что оптимальная концентрация инулина составляет 4%. Данный образец получил наиболее высокую общую органолептическую оценку — 4,92 балла — и характеризовался однородной вязкой консистенцией, гармоничным кисломолочным вкусом и приятным ароматом. При добавлении 4% инулина значение pH снизилось с 4,61 до 4,53, а титруемая кислотность повысилась с 76 до 85 °T. Содержание сухих веществ увеличилось с 6,19% до 9,97%, содержание пищевых волокон достигло 3,78%, тогда как массовая доля лактозы снизилась с 4,41% до 4,25%, что может быть обусловлено уменьшением относительной доли сывороточной основы при внесении инулина. Кроме того, добавление инулина способствовало повышению водоудерживающей способности и существенному снижению интенсивности синерезиса. Полученные результаты подтверждают эффективность использования инулина в качестве функционального ингредиента при производстве ферментированных напитков на основе сырной сыворотки и обосновывают перспективность его применения для получения продуктов с повышенной пищевой ценностью и улучшенной структурной стабильностью.

Ключевые слова: сырная сыворотка, ферментированный напиток, инулин, органолептические свойства, физико-химические показатели, синерезис, функциональные продукты

Кіріспе. Қазіргі заманауи тамақ өнеркәсібі өндірістің технологиялық процестерін оңтайландырумен қатар дайын өнімнің реологиялық, текстуралық, сенсорлық және тұтынушылық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік беретін функционалды ингредиенттерді белсенді түрде қолданады. Ең перспективалы функционалды ингредиенттердің бірі – инулин. Ол өнімнің құрылымын қалыптастыруға және текстуралық сипаттамаларын жақсартуға, сондай-ақ қанттың алмастырғышы ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Бұдан басқа, инулиннің пребиотикалық қасиеттері пайдалы ішек микрофлорасының өсуін ынталандырып, адам ағзасына оң физиологиялық әсер көрсетеді (Kheto et al., 2023; Canazza et al., 2025).

Көптеген зерттеулер ашытылған сүт өнімдеріне, соның ішінде йогурттар мен ашытылған сүтті сусындарға инулинді қосу құрылымдық-механикалық сипаттамаларын жақсартуға, өнімнің тұрақтылығын арттыруға, тағамдық талшықты арттыруға және пробиотикалық микроорганизмдердің өміршеңдігін сақтауға әсер ететінін көрсетті (El-Kholy et al., 2020; Kamel et al., 2021; Soh et al., 2021). Сонымен қатар, инулиннің өнімнің органолептикалық қасиеттері мен тұтынушылық қолайлылығына әсері көбінесе оның мөлшері мен рецепт бойынша құрамымен анықталатыны анықталды, ал шамадан тыс концентрациялар органолептикалық көрсеткіштерін өзгертіп, өнімнің асқазан-ішек жолына кері әсерін тудыруы мүмкін (Iriondo-DeHond et al., 2020).

Бірқатар зерттеулер инулинді қосу ашытылған сүт өнімдерінің тұтқырлығын, гель құрылымының беріктігін, суды ұстау қабілетін және физикалық тұрақтылығын арттыруға, сондай-ақ олардың сапасына, консистенциясына және сақтау мерзіміне оң әсер ететін синерезис дәрежесін төмендетуге әсер ететінін анықтады (Sarwar et al., 2019; Falah et al., 2021; Rahman et al., 2024). Суды байланыстыру, тұрақты кеңістіктік құрылымды қалыптастыру және текстураны қалыптастырушы функцияларды орындау қабілетінің арқасында инулин функционалды ашытылған өнімдерді әзірлеу кезінде перспективалы ингредиент ретінде қарастырылады (Canazza et al., 2025).

Ірімшік сарысуы – ірімшік өндірісінде өндірілетін және құрамында жоғары құнды сарысу ақуыздары, лактоза, минералды заттар, суда еритін витаминдер және басқа да биологиялық белсенді заттарды қоса алғанда, бастапқы сүттің құрғақ заттарының жартысына жуығы бар құнды екіншілік сүт шикізаты. Қоректік заттардың жоғары болуына байланысты ол сүтті өңдеудің жанама өнімі ретінде емес, функционалды тағамдар мен сусындарды дамытудың перспективалық негізі ретінде қарастырылады (Verma et al., 2024; Zeng et al., 2023).

Ірімшік сарысуын ұтымды пайдалану сүт шикізатын кешенді өңдеудің тиімділігін арттыруға, ірімшік өндірісінің жанама өнімдерін пайдаға жаратумен байланысты экологиялық жүктемені азайтуға, сондай-ақ тағамдық, биологиялық

және функционалдық құндылығы жоғары өнімдерді алуға мүмкіндік береді (Verma et al., 2024). Соңғы жылдары ірімшік сарысуы негізіндегі ашытылған сусындарды әзірлеуге көбірек көңіл бөлінуде, өйткені ашыту процесі олардың органолептикалық қасиеттерін жақсартуға, тағамдық құндылығын арттыруға және функционалдық қасиеттерін кеңейтуге әсер етеді (Zeng et al., 2023).

Ірімшік сарысуы негізіндегі ашытылған сусындарды әзірлеуде инулинді қолдану ерекше қызығушылық тудырады, өйткені бұл пребиотик бір уақытта текстураны қалыптастырушы, тұрақтандырғыш және тағамдық талшық көзі ретінде қызмет ете алады, сонымен қатар дайын өнімнің функционалдық құндылығын арттыруға көмектеседі (Kheto et al., 2023; Canazza et al., 2025). Жарияланған зерттеулердің көпшілігі инулинді йогурттарда және басқа да дәстүрлі ашытылған сүт өнімдерінде қолдануға арналған, ал оның ірімшік сарысуына негізделген ашытылған сусындардың физика-химиялық, құрылымдық-механикалық, микробиологиялық және органолептикалық қасиеттеріне әсері туралы ақпарат шектеулі (Zeng et al., 2023). Ол өнімнің органолептикалық сипаттамаларына кері әсерін бермей, ірімшік сарысуы негізіндегі ашытылған сусындардың технологиялық және тұтынушылық қасиеттерін жақсартуды қамтамасыз ететін инулиннің оңтайлы концентрациясы осы уақытқа дейін нақты анықталмады. Осылайша, инулинмен байытылған ірімшік сарысуы негізінде ашытылған сусынның дамуы жаңа буынның функционалды тағамдарын жасау тұрғысынан айтарлықтай ғылыми-практикалық қызығушылық тудырады. Осыған байланысты осы зерттеудің мақсаты инулинмен байытылған ірімшік сарысуы негізінде ашытылған сусын технологиясын әзірлеу, сондай-ақ оның органолептикалық, физика-химиялық және құрылымдық-механикалық көрсеткіштерін бағалау.

Әдебиеттерге шолу. Заманауи зерттеулерге сәйкес, ірімшік сарысуы ірімшік өндірісінің жанама өнімі ғана емес, сонымен қатар тағамдық және технологиялық құндылығы жоғары толыққұнды екіншілік сүт шикізаты болып табылады. Оның құрамында жеңіл сіңімді сарысу ақуыздары, лактоза, минералдар, суда еритін витаминдер және биологиялық белсенді қосылыстар бар, бұл функционалды тамақ өнімдерін әзірлеу кезінде сарысуды қолдану перспективасын анықтайды (Bandara et al., 2023; Verma et al., 2024).

Bandara және т.б. авторлар (2023) ірімшік сарысуы негізіндегі ашытылған сусындарды әзірлеу қазіргі сүт өнеркәсібінің ең перспективалы бағыттарының бірі екенін атап өтті. Авторлардың пікірінше, ферментация процесі органикалық қышқылдардың, биоактивті пептидтердің және сүт қышқылы микроорганизмдерінің басқа метаболиттерінің жиналуына әсер етеді, органолептикалық қасиеттерін, тағамдық құндылығын және сусындардың сақтау мерзімін жақсартады. Сонымен бірге Verma және т.б. авторлар (2024) сүтпен салыстырғанда сарысудағы ақуыз мен майдың төмен мөлшері өнімнің тығыз құрылымын қалыптастыруды шектейтінін, бұл оның технологиялық қасиеттерін жақсартуға қабілетті функционалды ингредиенттерді қолдануды қажет ететіндігін атап көрсетеді.

Kheto және т.б. авторлар (2023) мәліметтері бойынша инулин пребиотикалық

және технологиялық қасиеттердің үйлесімі арқасында ең перспективалы функционалды ингредиенттерге жатады. Авторлар оны қолдану тағамдық талшықтың мөлшерін арттыруға, өнімнің құрылымын жақсартуға және қантты ішінара ауыстыруға мүмкіндік беретінін атап өтті. Өз кезегінде, Canazza және т.б. авторлар (2025) инулин тұтқырлықтың жоғарылауына, консистенцияның жақсаруына және синерезис қарқындылығының төмендеуіне әсер ететін текстураны қалыптастырушы, тұрақтандырғыш және ылғал сақтаушы ретінде қызмет ететінін көрсетті.

Инулинді ашытылған сүт өнімдерінде қолданудың тиімділігі көптеген зерттеулермен расталды. Сонымен, El-Kholy және т.б. авторлар (2020) инулинді қосу майсыз синбиотикалық йогурт құрылымын жақсартуға және синерезисті азайтуға көмектесетінін анықтады. Осындай нәтижелерге Kamel және т.б. авторлар (2021) қол жеткізді, бұл *Bifidobacterium bifidum* өміршеңдігінің жоғарылауын және өнімнің сенсорлық өнімділігінің жақсарғанын көрсетті. Soh және т.б. авторлар (2021) инулин синбиотикалық йогурт сусынының технологиялық, тағамдық және органолептикалық қасиеттерін бір уақытта жақсартады.

Инулиннің ашытылған сүт өнімдерінің реологиялық қасиеттеріне оң әсері де бірқатар зерттеулермен расталды. Sarwar және т.б. авторлар (2019), Falah және т.б. авторлар (2021) және Rahman және т.б. авторлар (2024) инулинді қолдану синерезис дәрежесін төмендете отырып, тұтқырлықты, суды ұстау қабілетін, гель құрылымының беріктігін және өнімнің физикалық тұрақтылығын арттыруға әсер ететінін анықтады. Сонымен қатар, Iriondo-DeHond және т.б. авторлар (2020) инулиннің органолептикалық көрсеткіштерге әсері оның концентрациясына байланысты екенін көрсетті. Мөлшерінің жоғарылауымен органолептикалық көрсеткіштің өзгеруі және өнімнің тұтынушылық қолайлылығының төмендеуі мүмкін. Осылайша, көптеген зерттеулер инулиннің ашытылған сүт өнімдерінің құрылымдық-механикалық және сенсорлық қасиеттеріне оң әсерін растайды.

Инулинді йогурттарда және басқа да дәстүрлі ашытылған сүт өнімдерінде қолдану туралы көптеген зерттеулерге қарамастан, оны ірімшік сарысуы негізіндегі ашытылған сусындарда қолдану туралы мәліметтер шектеулі. Жарияланған жұмыстарда ашыту мәселелеріне, ашытқы дақылдарын таңдауға және сарысуды өңдеудің жалпы технологиялық аспектілеріне назар аударылады, ал инулиннің әртүрлі концентрациясының сарысудан ашытылған сусындардың органолептикалық, физика-химиялық, құрылымдық-механикалық және микробиологиялық көрсеткіштеріне әсері жеткілікті зерттелмеген (Zeng et al., 2023; Verma et al., 2024). Демек, инулинмен байытылған ірімшік сарысуы негізінде ашытылған сусын технологиясын әзірлеу, сондай-ақ оның оңтайлы мөлшерін таңдау теориялық және практикалық маңызы бар өзекті ғылыми міндет болып саналады.

Зерттеу нысаны мен әдістері. Зерттеу нысанына функционалды ингредиент ретінде инулин қосылған ірімшік сарысуы негізінде жасалған ашытылған сусын үлгілері алынды. Сүт негізі ретінде ірімшіктен алынған екіншілік жанама өнім ірімшік сарысуы қолданылды. Қолданар алдында сарысу механикалық

қоспаларды кетіру үшін сүзіліп, 85±2 °С температурада 15 минут пастерленеді, содан кейін ашыту температурасына (37±1 °С) дейін салқындатылады.

Пребиотикалық компонент ретінде цикорий тамырынан алынған инулин ұнтағы алынды. Оңтайлы концентрацияны анықтау үшін төрт ашытылған сусын үлгілері дайындалды: бақылау (инулин қосылмаған), қоспаның массасының 3 %, 4% және 5% инулині бар ашытылған сусын үлгілері.

Ұйытқы ретінде *Streptococcus thermophilus* және *Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus* микроорганизмдерінен тұратын классикалық йогурт ұйытқысы қолданылды. Ұйытқы енгізілгеннен кейін үлгілер белсенді қышқылдығы pH 4,5–4,6 мәніне жеткенше 37±1 °С температурада ферменттелді. Ферментация аяқталғаннан кейін алынған ұйынды 4±2 °С температураға дейін салқындатылып, біртекті консистенция түзілгенше араластырылды. Одан кейін тәжірибелік үлгілерге дайын өнім массасының 3, 4 және 5%-ы мөлшерінде инулин ұнтағы енгізілді. Бақылау үлгісі инулин қоспай дайындалды.

Органолептикалық бағалау МЕМСТ 31454-2012 «Ашытылған сүт өнімдері. Жалпы техникалық шарттар». Дегустацияны дайындалған сарапшылардан тұратын комиссия жүзеге асырды. Бағалау бес балдық шкала бойынша жүргізілді. Бағалау барысында өнімнің сыртқы түрі, консистенциясы, түсі, дәмі және иісі негізгі сенсорлық көрсеткіштер ретінде қарастырылды. Алынған жеке бағалар негізінде зерттелген үлгілердің органолептикалық профилі құрастырылып, инулин концентрациясының сусынның сенсорлық қасиеттеріне әсері салыстырылды. Органолептикалық бағалау нәтижелері инулиннің оңтайлы концентрациясын таңдаудың негізгі критерийлерінің бірі ретінде пайдаланылды.

Белсенді қышқылдық (pH) зертханалық pH-метрді қолдана отырып, потенциометриялық әдіспен анықталды.Титрлеу қышқылдығы МЕМСТ 3624-92 бойынша анықталды және Тернер градусымен (°Т) көрсетілді. Өлшеу алдында pH-метр тиісті стандартты буферлік ерітінділер бойынша калибрленіп, электрод зерттелетін үлгіге енгізілді. Көрсеткіш тұрақталғаннан кейін pH мәні тіркелді. Белсенді қышқылдықты анықтау ашыту процесінің жүру қарқындылығын және дайын өнімдегі қышқылдық ортаның қалыптасуын бағалауға мүмкіндік берді. Титрлеу қышқылдығы өнім құрамында ашыту барысында түзілген қышқылдардың жалпы мөлшерін сипаттау және бақылау мен тәжірибелік үлгілер арасындағы айырмашылықтарды бағалау үшін қолданылды.

Ақуыздың массалық үлесі Кьелдаль әдісімен, майдың массалық үлесі Гербер әдісімен, лактозаның массалық үлесі рефрактометриялық әдіспен, құрғақ заттардың массалық үлесі тұрақты массаға дейін кептіру әдісімен анықталды.

Тағамдық талшықтың құрамы енгізілген инулин мөлшерін ескере отырып есептелді және ферментативті-гравиметриялық әдіспен анықталды.

Синерезис дәрежесі қағаз сүзгісі арқылы алдын ала бұзылған ұйындының 100 $см^3$ көлемін сүзу кезінде бөлінген сарысу көлеміне сәйкес сүзу әдісімен анықталды. Өлшеу әр сағат сайын бөлінген сарысу көлемін тіркей отырып, бөлме температурасында 5 сағат бойы жүргізілді. Алынған нәтижелер $см^3$ түрінде көрсетілді.

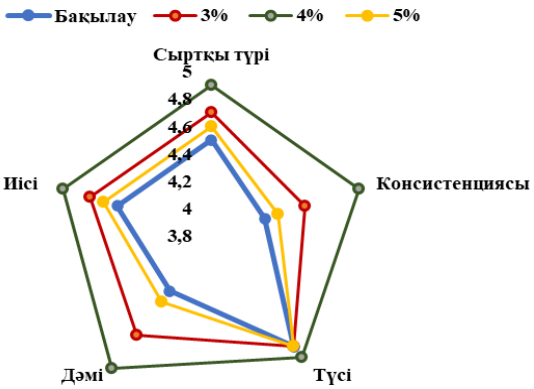
Зерттеу нәтижелері. Ашытылған сүт сусыны дәстүрлі технология бойынша алынды. Ерекшелігі ашытқы дақылдары мен инулин ұнтағын дайындау және қосу. Органолептикалық көрсеткіштер ашытылған сүт өнімдерінің сапасын бағалаудың маңызды критерийі болып табылады, өйткені олар тұтынушылық қасиеттерін көрсетеді және қосылатын инулиннің оңтайлы мөлшерін анықтауға мүмкіндік береді. Ферментация аяқталып, ұйынды 4±2 °С температураға дейін салқындатылғаннан және араластырылғаннан кейін тәжірибелік үлгілерге дайын өнім массасының 3,0, 4,0 және 5,0%-ы мөлшерінде инулин ұнтағы енгізілді. Инулиннің ашытылған сусынның сенсорлық сипаттамаларына әсерін бағалау үшін бақылау және тәжіриебелік үлгілерге органолептикалық бағалау жүргізілді. Зерттеу нәтижелері 1-кестеде келтірілген.

Кесте 1 – Ірімшік сарысуы негізіндегі ашытылған сусындардың органолептикалық көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Бақылау (инулинсіз)	3% инулин қосылған сусын	4% инулин қосылған сусын	5% инулин қосылған сусын
Сыртқы түрі	Біртекті, аздап сұйықтау сұйықтық	Біртекті, аздап тұтқыр	Біртекті, тұтқыр	Біртекті, шамадан тыс тұтқыр
Консистенциясы	Сұйық	Орташа тұтқыр	Біртекті, нәзік, тұтқыр	Қою, тығыз
Түсі	Ашық сары	Ашық крем түсті	Ашық крем түсті	Крем түсті
Дәмі	Таза ашытылған сүт дәмі бар, сарысуға тән дәмі айқын	Таза ашытылған сүт дәмі бар, аздап тәттілеу	Үйлесімді ашытылған сүт дәмі бар, бөгде дәмсіз	Аздап тәттілеу, қою консистенцияға байланысты дәмінің үйлесімділігі төмендеген
Иісі	Таза ашытылған сүт иісі мен сарысуға тән иісі айқын	Таза ашытылған сүт иісі бар, бөгде иіссіз	Таза ашытылған сүт иісі бар, бөгде иіссіз	Ашытылған сүт иісі сақталған, сарысуға тән хош иісі әлсіз

Алынған нәтижелерден инулинді қосу ашытылған сусынның органолептикалық қасиеттеріне айтарлықтай әсер еткенін көруге болады. Бақылау үлгісі сұйық консистенциямен және сарысудың айқын дәмімен сипатталды. Инулинді 3 % қосқан кезде консистенциясы мен дәмдік сипаттамалары жақсарды. Ең жоғары органолептикалық көрсеткіштер 4% инулин қосылған үлгіде байқалды, ол біртекті тұтқыр консистенциямен, үйлесімді ашытылған сүт дәмімен және бөгде дәмнің болмауымен ерекшеленді. Инулинді 5% қосу тұтқырлықтың шамадан тыс жоғарылауына және тәтті дәмнің пайда болуына әкелді, бұл өнімнің жалпы сенсорлық бағасын біршама төмендетті.

Зерттелетін үлгілердің органолептикалық көрсеткіштерін нақты салыстыру үшін сенсорлық сипаттамалардың профилі бейнеленді (1-сурет). Нәтижелер бес балдық шкала бойынша анықталды.



Сурет 1 – Инулиннің әртүрлі мөлшерімен байытылған ашытылған сусындардың органолептикалық көрсеткіштерінің профилі

Органолептикалық көрсеткіштерді профильдік талдау инулинді қосу ашытылған сусынның сенсорлық қасиеттеріне оң әсер ететінін көрсетті (1-сурет). Ең жоғары кешенді органолептикалық бағаны 4% инулин қосылған үлгі алды, оның орташа балы 4,92 болды. Бақылау үлгісі үшін бұл көрсеткіш 4,46 баллды, 3% инулин қосылған үлгі үшін – 4,68 баллды құрады, ал инулин концентрациясы 5% дейін жоғарылатқан кезде 4,54 баллға дейін төмендеді. Нәтижелер 4% инулинді қосу зерттелетін сусынның сыртқы түрін, консистенциясын, дәмін, иісін және түсін оңтайлы үйлестіруді қамтамасыз ететінін көрсетеді. Инулин концентрациясының одан әрі жоғарылауымен сенсорлық бағалаудың біршама төмендеуі байқалды, бұл тұтқырлықтың шамадан тыс жоғарылауымен және айқын тәтті дәмнің пайда болуымен байланысты болуы мүмкін. Алынған нәтижелер El-Kholy et al, (2020), Kamel et al. (2021) және Soh et al. (2021) мәліметтеріне сәйкес келеді. Олар сонымен қатар инулинді оңтайлы концентрацияда қосу ашытылған сүт өнімдерінің органолептикалық сипаттамаларын жақсартатынын, ал оның артық мөлшері дәм мен консистенцияға теріс әсер ететінін көрсетті.

1-кестеде және 1-суретте көрсетілген органолептикалық бағалау нәтижелері негізінде 4% инулині бар үлгі ең оңтайлы деп таңдалды. Одан әрі физика-химиялық талдаулар үшін осы үлгі алынды.

Физика-химиялық көрсеткіштер ашытылған сүт өнімдерінің сапасын бағалаудың маңызды критерийлері болып табылады, өйткені ол құрамын, тұрақтылығын және тағамдық құндылығын сипаттайды. Осыған байланысты 4% инулин қосылған бақылау үлгісі мен ашытылған сусынның негізгі физика-химиялық көрсеткіштеріне талдау жүргізілді. Алынған нәтижелер 2-кестеде келтірілген.

Кесте 2 – Ашытылған сусындардың физика-химиялық көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Бақылау (инулинсіз)	4% инулин қосылған сусын
pH	4,61±0,02	4,53±0,03
Титрлеу қышқылдығы, °T	76±0,5	85±1

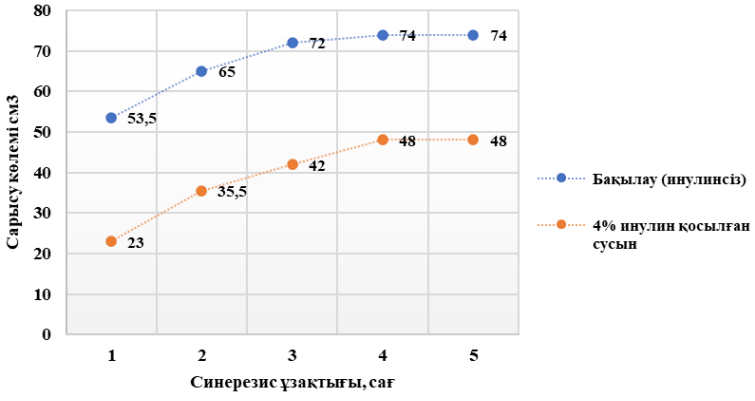
Ақуыз, %	0,82±0,01	0,84±0,02
Май, %	0,28±0,01	0,28±0,01
Құрғақ зат, %	6,19±0,05	9,97±0,06
Лактоза, %	4,41±0,04	4,25±0,03
Тағамдық талшықтар, %	0,00	3,78±0,02

Талдау нәтижелерінен 4% инулинді қосу ашытылған сусынның бірқатар физика-химиялық көрсеткіштерінің өзгеруімен қатар жүрді. pH мәні 4,61±0,02-ден 4,53±0,03 дейін төмендеді, сәйкесінше титрлеу қышқылдығы 76±0,5-тен 85±1 °Т дейін өсті. Ақуыздың массалық үлесі бақылау үлгісінде 0,82±0,01%, ал сәйкесінше инулин қосылған үлгіде 0,84±0,02%, екі үлгідегі майдың массалық үлесі бірдей – 0,28%. Құрғақ заттардың массалық үлесі 6,19±0,05-тен 9,97±0,06% дейін өсті, ал лактозаның массалық үлесі 4,41±0,04-тен 4,25±0,03% дейін төмендеді. Бақылау үлгісінде тағамдық талшық болмады, ал инулин қосылған үлгіде олардың мөлшері 3,78±0,02 %.

Құрылымдық-механикалық қасиеттер органолептикалық қасиеттермен бірге тұтынушының өнімді таңдауда маңызды рөл атқарады. Синерезис дәрежесі ашытылған сүт өнімдерінің құрылымдық-механикалық қасиеттерінің көрсеткіштерінің бірі болып табылады. Сүт өнімдерінің синерезисі – бұл ұйындыдан сарысудың өздігінен бөлінуі. Кейбір сүт өнімдері үшін бұл қажет (сүзбе, ірімшік), ал басқалары үшін – мысалы, ашытылған сүт сусындары керісінше – консистенция ақауларын тудыруы мүмкін. Сарысудың бөлінуі – шикізаттың қанағаттанарлықсыз сапасының, сүтті гомогенизациялау мен пастерлеудің қалыпты режимінен ауытқудың салдары. Өнімнің түріне байланысты бөлінген сарысу 2-3% асатын ашытылған сүт өнімдерін сатуға рұқсат етілмейді (Голубева и др., 2015; Долматова и др., 2024).

Синерезис бөлме температурасында 5 сағат ішінде қағаз сүзгісі арқылы бұзылған ұйындының 100 см^3 сүзу кезінде бөлінген сарысу мөлшерін өлшеу арқылы сүзу әдісімен анықталды.

2-суретте ашыған сүт сусындарының синерезисінің динамикасы көрсетілген.



Сурет 2 – Бұзылған ұйындыны сүзу кезінде сарысудың бөліну динамикасы

2-суреттен сарысудың ең қарқынды бөлінуі сүзудің алғашқы үш сағатында байқалды. ары қарай сарысудың бөліну жылдамдығы төмендейді, ал төрт сағаттан кейін өзгерістер айтарлықтай болмады. Барлық уақыт аралықтарында 4% инулин қосылған үлгідегі бөлінген сарысудың көлемі бақылау үлгісіне қарағанда айтарлықтай төмен болды, бұл суды ұстау қабілетінің жоғарылауын және синерезис дәрежесінің төмендеуін көрсетеді.

Талқылау. Алынған нәтижелер 4 % инулинді қосу ірімшік сарысуы негізіндегі ашытылған сусынның физика-химиялық қасиеттеріне кешенді әсер ететінін көрсетті. Белсенді қышқылдықтың (pH) 4,61-ден 4,53-ке дейін төмендеуі және титрлеу қышқылдығының 76 °T -ден 85 °T-қа дейін жоғарылауы сүтқышқылды ашу процесінің қарқындылығын көрсетеді. Инулиннің пребиотикалық қасиеттері сүтқышқылды микроорганизмдердің өсуі мен метаболикалық белсенділігін ынталандырып, органикалық қышқылдардың қарқынды түзілуіне ықпал етеді. Осындай үрдіс El-Kholy et al. (2020), Kamel et al. (2021) және Soh et al. (2021) зерттеулерінде де байқалған, онда инулинмен байытылған ашытылған сүт өнімдерінде pH төмендеуі және титрлеу қышқылдығының жоғарылауы анықталған.

Инулинді қосу ақуыз бен майдың массалық үлесіне айтарлықтай әсер етпеді. Ақуыздың массалық үлесінің 0,82-ден 0,84 %-ға дейінгі шамалы артуы құрғақ заттардың концентрациясының жоғарылауымен түсіндіріледі, ал майдың массалық үлесі екі үлгіде де өзгеріссіз қалды. Бұл инулиннің ақуыз немесе липид көзі болмауына және олардың сүт шикізатындағы құрамын өзгертпеуіне байланысты.

Ең айқын өзгерістер құрғақ заттардың мөлшерінен байқалды: олардың үлесі 6,19-дан 9,97 %-ға дейін жоғарылады. Бұл инулиннің жоғары құрғақ зат құрамына және суды байланыстырып, өнімде тұрақты кеңістіктік құрылым қалыптастыру қабілетіне байланысты. Құрғақ заттардың көбеюі өнімнің консистенциясын жақсартып, құрылымының тұрақтылығын арттырады. Осындай мәліметтер Canazza et al. (2025), Iriondo-DeHond et al. (2020) және Soh et al. (2021) еңбектерінде де келтірілген.

Лактозаның массалық үлесінің 4,41%-дан 4,25%-ға дейін төмендеуін өнімнің рецептуралық құрамының өзгеруін ескере отырып түсіндіру қажет. Инулин ферментация аяқталғаннан кейін енгізілгендіктен, лактоза мөлшерінің байқалған төмендеуі сүтқышқылды микроорганизмдердің белсенділігімен емес, дайын сусынға 4% инулин қосу нәтижесінде бастапқы сарысу негізінің салыстырмалы үлесінің азаюымен байланысты болуы мүмкін. Сондықтан алынған нәтижелер инулиннің сүтқышқылды микроорганизмдердің лактозаны пайдалану қарқындылығына әсері туралы біржақты қорытынды жасауға мүмкіндік бермейді.

Тағамдық талшықтар бақылау үлгісінде анықталмады, ал 4 % инулин қосылған үлгіде олардың массалық үлесі 3,78 % құрады. Бұл әзірленген сусынның функционалдық құндылығын айтарлықтай арттырады, себебі тағамдық талшықтар ішек микробиотасының қалыпты құрамын сақтауға, ас қорыту жүйесінің қызметін жақсартуға және өнімді профилактикалық тағам

ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Sarwar et al. (2019), Falah et al. (2021) және Rahman et al. (2024) мәліметтері бойынша тағамдық талшықтардың 3–4 % мөлшерде болуы өнімнің тұтынушылық қасиеттерін нашарлатпай, айқын пребиотикалық әсер береді.

Синерезис нәтижелері 4 % инулин қосылған үлгіде сарысудың бөлінуі бақылау үлгісіне қарағанда едәуір төмен болғанын көрсетті. Бұл инулиннің бос суды байланыстырып, сарысудың бөлінуіне кедергі келтіретін тұрақты кеңістіктік құрылым түзу қабілетімен түсіндіріледі. Осындай қорытындылар Sarwar et al. (2019), Falah et al. (2021) және Canazza et al. (2025) зерттеулерінде де келтірілген. El-Kholy et al. (2020**)** құрылымдық тұрақтылықтың артуын инулиннің ақуызбен өзара әрекеттесуі нәтижесінде ылғалдың тиімді ұсталуымен байланыстырады.

Осылайша, жүргізілген зерттеу 4 % инулинді қосу технологиялық тұрғыдан негізделген шешім екенін көрсетті. Бұл концентрация өнімнің физика-химиялық көрсеткіштерін жақсартып, құрғақ заттар мен тағамдық талшықтардың массалық үлесін арттыруға, қышқыл түзілуін оңтайландыруға және синерезисті төмендетуге мүмкіндік берді. Сонымен қатар, ақуыз бен майдың массалық үлесі іс жүзінде өзгеріссіз қалды, бұл инулинді ірімшік сарысуы негізіндегі ашытылған сусындар өндірісінде перспективалы функционалдық ингредиент ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

Қорытынды. Зерттеу нәтижесінде инулинмен байытылған ірімшік сарысуы негізінде ашытылған сусын үлгілері әзірленді. Инулиннің оңтайлы концентрациясы 4% құрайды, осы мөлшері қосылған ашытылған сусын ең жоғары органолептикалық көрсеткіштерге ие болды. Инулиннің қосылуы ақуыз бен майдың құрамына айтарлықтай әсер етпей, құрғақ заттар мен тағамдық талшықтардың массалық үлесінің артуына, титрлеу қышқылдығының жоғарылауына әсер етті. Сонымен қатар, инулинді қолдану синерезис қарқындылығының төмендеуін қамтамасыз етті, бұл өнімнің құрылымдық-механикалық тұрақтылығының жоғарылауын көрсетеді. Алынған нәтижелер инулинді ірімшік сарысуы негізіндегі ашытылған сусындар өндірісінде функционалды ингредиент ретінде қолданудың тиімділігін дәлелдейді және оны жоғары тағамдық құндылығы мен құрылымдық-механикалық тұрақтылығы бар функционалды өнімдерді өндіруде пайдалануға мүмкіндік береді.

References

Bandara T.A., Munasinghe-Arachchige S.P., & Gamlath C.J. (2023) Fermented whey beverages: A review of process fundamentals, recent developments and nutritional potential. International Journal of Dairy Technology, 76(4). — P. 737–757. https://doi.org/10.1111/1471-0307.12993 (in Eng.)

Canazza E., Grauso M., Mihaylova D., & Lante A. (2025). Techno-functional properties and applications of inulin in food systems. Gels, 11(10). — P. 829. https://doi.org/10.3390/gels11100829 (in Eng.)

Dolmatova O.I., & Muhorkina S.V. (2024). Izuchenie reologicheskih svojstv kislomolochnogo napitka. Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernyh tekhnologij [Study of rheological properties of fermented milk potion. Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies], 86(2). — P. 160–165. https://doi.org/10.20914/2310-1202-2024-2-160-165 (in Russ.)

El-Kholy W., Aamer R.A., & Ali A. (2020) Utilization of inulin extracted from chicory (Cichorium

intybus L.) roots to improve the properties of low-fat synbiotic yoghurt. Annals of Agricultural Sciences, 65. — P. 59–67. https://doi.org/10.1016/j.aoas.2020.02.002 (in Eng.)

Falah F., Vasiee A., Yazdi F. T., & Behbahani B. A. (2021) Preparation and functional properties of synbiotic yogurt fermented with Lactobacillus brevis PML1 derived from a fermented cereal-dairy product. BioMed Research International, 2021(1). — P. 1057531. https://doi.org/10.1155/2021/1057531 (in Eng.)

Golubeva L.V., Dolmatova O. I., Gubanova A.A., & Grebenkina A.G. (2015) Izuchenie processa sinerezisa kislomolochnyh napitkov. Pishchevaya promyshlennost' [Study of the syneresis process of fermented milk drinks. Food industry], (4). — P. 42–43. (in Russ.)

Iriondo-DeHond M., Iriondo-DeHond A., Herrera T., Fernández-Fernández A.M., Sorzano C.O.S., Miguel E., & Del Castillo M.D. (2020) Sensory acceptance, appetite control and gastrointestinal tolerance of yogurts containing coffee-cascara extract and inulin. Nutrients, 12(3). — P. 627. https://doi.org/10.3390/nu12030627 (in Eng.)

Kamel D. G., Hammam A., Alsaleem K., & Osman D. M. (2021). Addition of inulin to probiotic yogurt: Viability of probiotic bacteria (Bifidobacterium bifidum) and sensory characteristics. Food Science & Nutrition, 9. — P. 1743–1749. https://doi.org/10.1002/fsn3.2154 (in Eng.)

Kheto A., Bist Y., Awana A., Kaur S., Kumar Y., & Sehrawat R. (2023). Utilization of inulin as a functional ingredient in food: Processing, physicochemical characteristics, food applications, and future research directions. Food Chemistry Advances, *3*. — P. 100443. https://doi.org/10.1016/j.focha.2023.100443 (in Eng.)

Rahman M.S., Emon D.D., Nupur A.H., Mazumder M.A.R., Iqbal A., & Alim M.A. (2024) Isolation and characterization of probiotic lactic acid bacteria from local yogurt and development of inulin-based synbiotic yogurt with the isolated bacteria. Applied Food Research, 4(2). — P. 100457. https://doi.org/10.1016/j.afres.2024.100457 (in Eng.)

Sarwar A., Aziz T., Al-Dalali S., Zhao X., Zhang J., ud Din J., ... & Yang Z. (2019) Physicochemical and microbiological properties of synbiotic yogurt made with probiotic yeast Saccharomyces boulardii in combination with inulin. Foods, 8(10). — P. 468. https://doi.org/10.3390/foods8100468 (in Eng.)

Soh J.I.X., Wilian M., & Yan S.W. (2021) Inulin enhances nutritional, sensorial and technological characteristics of synbiotic yogurt drink. British Food Journal, 123(7). — P. 2571–2581. https://doi.org/10.1108/BFJ-11-2020-1044 (in Eng.)

Verma D.K., Patel A.R., Tripathy S., Gupta A.K., Singh S., Shah N., ... & Aguilar C.N. (2024) Processing and formulation technology of nutritional and functional food products by utilizing cheese and/or paneer whey: A critical review. Journal of King Saud University – Science, 36(11). — P. 103508. https://doi.org/10.1016/j.jksus.2024.103508 (in Eng.)

Zeng X., Wang Y., Yang S., Liu Y., Li X., & Liu D. (2024) The functionalities and applications of whey/whey protein in fermented foods: a review: X. Zeng et al. *Food Science and Biotechnology*, *33*(4). P. 769-790. https://doi.org/10.1007/s10068-023-01460-5 (in Eng.)

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 39–57

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.386

IRSTI 31.15.33
UDC 541.13.

© Asylbekova D.D., Toktibayeva Kh.R., Kaldybayeva A.R., Zhurkhabayeva L., Tukibayeva A.S.*, 2026.
M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan.
E-mail: _tukibayeva_ainur@gmail.com.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF PHOSPHOROUS ACID ON A PLATINUM ELECTRODE AND ITS GALVANOSTATIC ANODIC OXIDATION USING A LEAD ANODE

Asylbekova Dina — candidate of Chemistry, associate professor, M. Auezov South Kazakhstan university, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: asylbekova.dina@inbox.ru, http://orcid.org/0000-0001-8099-0662;
Toktibayeva Khadisha — senior teacher, M. Auezov South Kazakhstan university, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: toktibaeva1965@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-6293-944X;
Kaldybayeva Aru — teacher, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: aru.kaldybaeva@yandex.kz; https://orcid.org/0009-0007-3677-9676;
Zhurkhabayeva Lira — candidate of Chemistry, associate professor, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: Lira_2769@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-6377-2292;
Tukibayeva Ainur — candidate of Chemistry, associate professor. M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: tukibayeva_ainur@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-6663-4272.

Abstract. Anodic oxidation of reduced phosphorus forms - hypophosphorous and phosphorous acids is an attractive approach from both fundamental science and applied applications (purification and phosphorus recycling). The aim of this research is to investigate the anodic oxidation of phosphorous acid under galvanostatic conditions and to comprehensively evaluate the influence of key parameters on the process efficiency and reaction mechanism. Electrochemical property of phosphorous acid was carried out by recording cyclic voltammetry using a Potentiostat/galvanostat Electrochemical Workstation Corrtest Instruments and electrolysis under galvanostatic condition. The influence of the current density, electrolyte concentration, and temperature on the current efficiency of phosphorous acid oxidation has been studied. The obtained results show that the two distinct anodic peaks observed at a potential of approximately +0,7 V and a potential of approximately +0,95 V upon the addition of H_3PO_3) can be confidently assigned to the stepwise electro-oxidation of phosphorous acid. The results demonstrate that under electrolysis conditions, the anodic oxidation of phosphorous

acid yields phosphate ions. Based on the electrochemical data, it was hypothesized that the formed lead oxide layer exhibits an electrocatalytic effect toward this process, significantly enhancing the anodic currents. The practical significance of this work lies in the scientific substantiation and selection of optimal process parameters for the anodic oxidation of phosphorous acid. Replacing expensive noble metals with a lead anode—which is both cost-effective and corrosion-resistant in sulfuric acid media - ensures a high current efficiency for the target product. Based on the obtained scientific results, the proposed electrochemical method for purifying thermal phosphoric acid was tested at the «NDFZ» LLP production facility.

Keywords: phosphorous acid, electrooxidation, cyclic voltammetry, electrolysis, current efficiency, phosphate-ions

***Financing**. This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP19679002)*

For citations: Asylbekova D.D., Toktibayeva Kh.R., Kaldybayeva A.R., Zhurkhabayeva L., Tukibayeva A.S. Electrochemical behavior of phosphorous acid on a platinum electrode and its galvanostatic anodic oxidation using a lead anode. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No. 3. — P. 39–57. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.386.

© Асылбекова Д.Д., Токтыбаева Х., Калдыбаева А.Р., Журхабаева Л., Тукибаева А.С.*, 2026.

[1]М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан.
E-mail: tukibayeva_ainur@gmail.com

ФОСФОРЛЫ ҚЫШҚЫЛДЫҢ ПЛАТИНА ЭЛЕКТРОДЫНДАҒЫ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ ЖӘНЕ ОНЫҢ ҚОРҒАСЫН АНОДЫН ҚОЛДАНЫП ГАЛЬВАНОСТАТИКАЛЫҚ АНОДТЫ ТОТЫҒУЫ

Асылбекова Дина — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: asylbekova.dina@inbox.ru, http://orcid.org/0000-0001-8099-0662;
Тоқтыбаева Хадиша — аға оқытушы, М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: toktibaeva1965@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-6293-944X;
Қалдыбаева Ару — оқытушы, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: aru.kaldybaeva@yandex.kz, https://orcid.org/0009-0007-3677-9676;
Журхабаева Лира — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: Lira_2769@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-6377-2292;
Түкібаева Айнұр — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: _tukibayeva_ainur@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-6663-4272.

Аннотация. Фосфордың тотықсызданған түрлерінің, атап айтқанда гипофосфорлы және фосфорлы қышқылдардың анодтық тотығуы іргелі зерттеулер тұрғысынан да, фосфорды тазарту мен қайта қалпына келтіру сияқты қолданбалы міндеттер үшін де маңызды бағыт болып табылады. Зерттеудің мақсаты — фосфорлы қышқылдың гальваностатикалық жағдайдағы анодтық тотығуын зерттеу және процестің тиімділігі мен реакция механизміне негізгі параметрлердің әсерін кешенді бағалау. Фосфорлы қышқылдың электрохимиялық қасиеттері Corrtest потенциостат-гальваностаты көмегімен циклдік вольтамперометрия әдісімен зерттеліп, кейін гальваностатикалық электролиз жүргізілді. Ток тығыздығының, электролит концентрациясының және температураның фосфорлы қышқылдың тотығу тогы бойынша шығымына әсері анықталды. H_3PO_3 қосылғаннан кейін шамамен +0,70 және +0,95 В потенциалдарында байқалған екі айқын анодтық шың фосфорлы қышқылдың сатылы электрототығуына жатқызылды. Электролиз жағдайында анодтық тотығу нәтижесінде фосфат-иондары түзілетіні анықталды. Электрохимиялық деректер электрод бетінде түзілген қорғасын оксиді қабатының электрокаталитикалық әсер көрсетіп, анодтық токтарды арттыратынын болжауға мүмкіндік береді. Зерттеудің практикалық маңыздылығы фосфорлы қышқылдың анодтық тотығуының оңтайлы технологиялық параметрлерін ғылыми негіздеу және таңдаумен анықталады. Қымбат асыл металдардың орнына күкірт қышқылы ортасында коррозияға төзімді және экономикалық тиімді қорғасын анодын пайдалану мақсатты өнімнің ток бойынша жоғары шығымын қамтамасыз етеді. Алынған нәтижелер негізінде термиялық фосфор қышқылын тазартудың ұсынылған электрохимиялық әдісі «НДФЗ» ЖШС өндірістік жағдайында сынақтан өткізілді.

Түйін сөздер: фосфорлы қышқыл, электрототығу, циклді вольтамперметрия, электролиз, ток бойынша шығым, фосфат-ионы

© **Асылбекова Д.Д., Токтыбаева Х., Калдыбаева А.Р., Журхабаева Л., Тукибаева А.С.*, 2026.**
М. Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан.
E-mail: _tukibayeva_ainur@gmail.com

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ И ЕЕ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОЕ АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВИНЦОВОГО АНОДА

Асылбекова Дина — кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail: asylbekova.dina@inbox.ru, http://orcid.org/0000-0001-8099-0662;
Токтибаева Хадиша — старший преподаватель, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail: toktibaeva1965@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-6293-944X;
Калдыбаева Ару — преподаватель, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,

E-mail: aru.kaldybaeva@yandex.kz; https://orcid.org/0009-0007-3677-9676;
Журхабаева Лира — кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail: Lira_2769@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-6377-2292;
Тукибаева Айнур — кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail: tukibayeva_ainur@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-6663-4272.

Аннотация. Анодное окисление восстановленных форм фосфора, в частности фосфорноватистой и фосфористой кислот, представляет интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и для решения прикладных задач, связанных с очисткой и рекуперацией фосфора. Цель исследования заключалась в изучении анодного окисления фосфористой кислоты в гальваностатических условиях и комплексной оценке влияния основных технологических параметров на эффективность процесса и механизм реакции. Электрохимическое поведение фосфористой кислоты исследовали методом циклической вольтамперометрии с использованием потенциостата-гальваностата Corrtest, после чего проводили гальваностатический электролиз. Изучено влияние плотности тока, концентрации электролита и температуры на выход по току при окислении фосфористой кислоты. После добавления H_3PO_3 на вольтамперограммах наблюдались два выраженных анодных пика при потенциалах около +0,70 и +0,95 В, которые были отнесены к последовательным стадиям электроокисления фосфористой кислоты. Установлено, что в условиях электролиза анодное окисление приводит к образованию фосфат-ионов. На основании электрохимических данных выдвинуто предположение, что образующийся на поверхности электрода слой оксида свинца проявляет электрокаталитическое действие и способствует увеличению анодных токов. Практическая значимость работы заключается в научном обосновании и выборе оптимальных параметров анодного окисления фосфористой кислоты. Замена дорогостоящих благородных металлов свинцовым анодом, характеризующимся экономичностью и коррозионной устойчивостью в сернокислой среде, обеспечивает высокий выход целевого продукта по току. Разработанный электрохимический способ очистки термической фосфорной кислоты был апробирован в производственных условиях ТОО «НДФЗ».

Ключевые слова: фосфористая кислота, электроокисление, циклическая вольтамперометрия, электролиз, выход по току, фосфат-ионы

Introduction. Kazakhstan is one of the largest producers of yellow phosphorus. The main man-made waste product of phosphorus production with a high content of phosphorus and its compounds is phosphorus-containing sludge, which is formed at the stage of yellow phosphorus condensation as a result of incomplete purification of waste dust and gas components.

Thermal sludge phosphoric acid is a product of the thermal production of orthophosphoric acid. It contains phosphorus from the raw materials and suspended solids (sludge) resulting from air or equipment contamination.

Underoxidized forms of phosphorus exist as elemental phosphorus (P_4), hypophosphorous acid (H_3PO_2) and phosphorous acid (H_3PO_3) (Bayeshov et al., 1987).

Purification of thermal slurry phosphoric acid is a critical task for ensuring the production of high-quality phosphoric acid and compliance with environmental standards. Various purification methods, such as flotation, precipitation, ion exchange, sorbent use, and chemical oxidation, effectively remove impurities and improve the quality of the final product. However, further improvement of purification processes requires continued research into new technologies and materials.

The electrochemical oxidation of lower phosphorus oxides has both theoretical and practical significance. Theoretical significance is due to the lack of research on the subject and the contradictory nature of the available data. From a practical point of view, the oxidation of under-oxidized forms of phosphorus allows the purification of thermal sludge phosphoric acid obtained during the processing of phosphorus sludge.

Literary review

The purification of thermal slurry phosphoric acid derived from industrial wastes represents a major technological and environmental challenge due to its highly complex multi-component chemical composition and aggressive acidic matrix. The primary problem is that the target product - orthophosphoric acid (H_3PO_4, oxidation state +5) - is accompanied by substantial amounts of dissolved lower-valence, underoxidized phosphorus species, predominantly represented by phosphorous (H_3PO_3) and hypophosphorous (H_3PO_2) acids. Additionally, the raw technical medium is heavily contaminated with colloidal particles, polyphosphates, organic surfactants, and heavy metal ions such as Fe^{3+}, Al^{3+}, and Ca^{2+} (Petrov et al., 2016; Raut et al., 2021). This severely limits the direct industrial application of the acid and requires deep, selective purification.

Traditional industrial approaches rely primarily on chemical precipitation and coagulation methods. These techniques involve the addition of various external reagents, including iron sulfate, lime, and organic polyelectrolytes, to induce the aggregation and precipitation of colloidal impurities and heavy metals (Mhedhbi et al., 2023; Kumar et al., 2019). Sorption techniques utilizing activated carbons and surface-modified materials are also considered highly promising for removing organic components (Raut et al., 2021). However, despite their localized efficiency, almost all conventional chemical and sorption methods possess significant drawbacks: they are inevitably accompanied by the formation of massive volumes of secondary hazardous chemical sludges, require a continuous consumption of costly reagents, and demand multiple additional processing and filtration stages.

The electrochemical oxidation of lower phosphorus acids has emerged as a much more attractive approach from both fundamental science and applied engineering. Converting underoxidized forms of phosphorus directly solves the core problem of purifying thermal slurry phosphoric acid while enabling efficient phosphorus recycling (Bayeshov et al., 2001; Zhang et al., 2020). Early reports highlighted that lower phosphorus oxoacids could be effectively converted under specific conditions. For instance, A.P. Tomilov (Tomilov et al., 1996) reported that H_3PO_3 oxidation is efficient

on a graphite electrode in the presence of 0,5 N hydrochloric acid. The literature also demonstrates that H_3PO_3 oxidizes effectively even on a nickel anode when a specific ratio between disodium phosphite and caustic soda is maintained in alkaline solutions, with the degree of conversion reaching up to 99%. However, research regarding these alternative environments is still in its early stages, and a significant number of questions remain unanswered regarding efficient operation in highly acidic solutions.

To understand the fundamental kinetics and reaction pathways of lower phosphorus oxoacids, platinum (Pt) has traditionally served as the primary model catalyst. Extensive research has been dedicated to studying the electrochemical behavior of phosphorus-containing acids on Pt electrodes (Prokop et al., 2015; Prokop et al., 2016; Gomes et al., 2022). According to Lunyatskas (Lunyatskas, 1965), phosphites in an alkaline solution can be oxidized on a platinum anode with a current and substance efficiency of roughly 40%. A key finding in this domain is that H_3PO_3 and its reduction products exhibit exceptionally strong adsorption behavior on the platinum surface. This severe adsorption leads to the complete blocking of active catalytic sites, which drastically reduces the overall efficiency of electrochemical reactions, including the oxygen reduction reaction (ORR) in high-temperature proton-exchange membrane fuel cells (HT-PEMFC) (Prokop et al., 2015).

Furthermore, recent cutting-edge investigations (Wibowo et al., 2023; Wibowo et al., 2024) have revealed that Pt is capable of catalyzing the oxidation of an aqueous solution of H_3PO_3 to H_3PO_4 even under room conditions without any external current application. Utilizing advanced surface-sensitive analytical techniques, it was demonstrated that while H_3PO_3 remains entirely stable in the bulk solution, it undergoes unique spontaneous chemical transformations at the Pt/ H_3PO_3 interface. At this boundary, the acid is oxidized by water molecules, simultaneously releasing molecular hydrogen (H_2). The authors suggested that the strong adsorption of H_3PO_3 on the platinum surface strictly in its reactive pyramidal tautomeric form is the key driving force behind this interfacial catalytic phenomenon.

While platinum provides deep insights into the fundamental interfacial kinetics and adsorption phenomena of H_3PO_3, its prohibitive cost restricts its use in large-scale technological applications. Consequently, researchers have extensively sought alternative, industrial-grade anode materials, focusing heavily on lead (Pb), lead dioxide (PbO_2), and carbonaceous substrates. However, historical data regarding these materials remain highly contradictory.

Early literature explicitly demonstrates that lower oxoacids of phosphorus can exhibit completely different reactivities depending on the specific nature of the alternative anode surface. In a report by Baudler and Schellenberg (Osadchenko, 2001), it was stated that phosphorous acid is readily and effectively oxidized to phosphoric acid on a conventional lead anode, though no quantitative kinetic metrics were provided. In sharp contrast to these findings, Hickling and Johnson (Osadchenko, 2001) strongly asserted that no noticeable oxidation of H_3PO_3 is practically observed on platinum, graphite, lead, and lead dioxide anodes up to the potentials of intense oxygen evolution. According to their results, the process is kinetically blocked on these surfaces, and only the addition

of potassium iodide (KI) as a homogeneous catalyst to the solution allows a reasonable current efficiency of 65% to be achieved.

The mechanism and the reasons behind these discrepancies were partially addressed by Trasatti and Alberti (Tomilov et al., 1996), who concluded that the oxidation of H_3PO_3 is heavily dictated by the catalytic properties of the anode surface and the specific tautomeric form of the acid. They also expressed the pioneering opinion that hypophosphorous acid is oxidized via a highly similar pathway to that of phosphoric and phosphorous acids. To expand the understanding of elemental phosphorus conversions, in our early studies, the electrochemical properties of red phosphorus were thoroughly investigated using voltammetric measurements with a novel phosphorus-graphite composite electrode developed by our group (Bayeshov, 2025).

Nevertheless, our comprehensive literature review reveals a very limited number of scientific publications specifically dedicated to the anodic electrochemical conversion of H_3PO_3 in highly acidic media. A significant portion of modern studies still focuses on either complex chemical or sluggish biological oxidation pathways. The available electrochemical data and fundamental insights are largely based on historical results obtained in previous decades, and alternative electrode materials - except for platinum - have not been fully or systematically explored. Crucially, a systematic and rigorous comparison of stable base-metal electrodes operating in highly acidic, industrial-like media remains absent, and the long-term electrochemical stability, selectivity, and kinetic parameters of base-metal anodes (such as lead) remain inadequately discussed.

Accordingly, the *aim of this research* is to investigate the anodic oxidation of phosphorous acid under galvanostatic conditions and to comprehensively evaluate the influence of key operational parameters - namely current density, temperature, and supporting electrolyte concentration - on the process efficiency and reaction mechanism.

The *scientific novelty* of this work lies in establishing that phosphorous acid can be effectively oxidized via a direct electrochemical pathway on a cost-effective lead anode in strongly acidic solutions, bypassing the requirement for expensive noble-metal catalysts.

Methods and materials. The electrochemical behaviour of phosphorous acid was studied by recording cyclic anode-cathodic and cathode-anodic potentiodynamic polarization curves using a CS350 Potentiostat/galvanostat (Electrochemical Workstation Corrtest Instruments, China) equipped with Corrtest software for real-time data acquisition and three-electrode electrochemical cell. The CS Studio6 version software was installed on the instrument that was used to perform data capture and analyses during the studies. The main polarization curves were recorded at the potential sweep rate of 50 mV/sec. Electrochemical measurements were performed in a 4-port glass electrochemical cell with a total solution volume of 100 mL at the room temperature without stirring.

All chemical reagents used in this study were of analytical grade and used as received without further purification. Phosphorous acid (H3PO3, purity ≥ 98,,0%) was purchased from Sigma-Aldrich, and sulfuric acid (H2SO4, 95–98%, density 1,84 g/cm3) was

obtained from Merck. High-purity distilled water (with a specific conductivity of less than 2,0 μS/cm) was utilized for the preparation of all aqueous solutions.

Electrodes Preparation. Saturated silver chloride Ag/AgCl (E= +0,203 V) and graphite (Ø3mm) were used as reference and counter electrodes, respectively. The working platinum anode was prepared immediately before each experiment: its surface was mechanically cleaned with P1200 grit sandpaper to remove natural oxide films, then degreased in ethanol and rinsed with distilled water. The counter graphite electrode was rinsed with distilled water before each experiment. The potentials were measured against a silver/silver chloride (Ag/AgCl) reference electrode filled with a 3 M KCl solution. The potential of the reference electrode was +0,203 V vs. SHE at a temperature of 25 °C. The reference electrode was maintained in a standard working condition and did not undergo any mechanical treatment. The interelectrode distance between the anode and cathode was strictly fixed at 15 mm.

A platinum (Pt) disk electrode with a geometric surface area of 4 mm2 was employed as the working electrode. A high-purity graphite rod with a surface area of 4 cm2 served as the counter electrode. The interelectrode distance between the working and reference electrodes was fixed at 4 mm.

Lead of grade C0 (99,992% purity) with a working surface area of 6 cm2 was used as the anode during electrolysis. A graphite rod with a diameter of 4 mm and a working section length of 20 mm served as the cathode. The interelectrode distance was set at 3.5 cm. Before each experiment, the surface of the lead anode was mechanically cleaned using P1200-grit abrasive paper, degreased in ethanol, and rinsed with distilled water. The graphite cathode was cleaned and rinsed prior to use.

The use of two different electrode materials and experimental setups (a model platinum anode for voltammetry and a lead anode for preparative galvanostatic electrolysis) stems from the fact that platinum is an ideal model catalyst for studying the mechanism, while the lead electrode represents the applied part of the work, where the current density, temperature, and sulfuric acid concentration are optimized to achieve a high current efficiency on a practical lead electrode.

After studying the mechanism of oxidation by voltammetric method, we studied the electrochemical behavior of phosphorous acid by electrolysis. An electrolyte solution was prepared from a specific amount of phosphorous acid, and electrolysis was performed under specified conditions. Phosphorous acid oxidation on solid electrodes was carried out in a thermostatted 100-mL glass electrolyzer without separating the anodic and cathodic spaces under galvanostatic conditions (Figure 1).

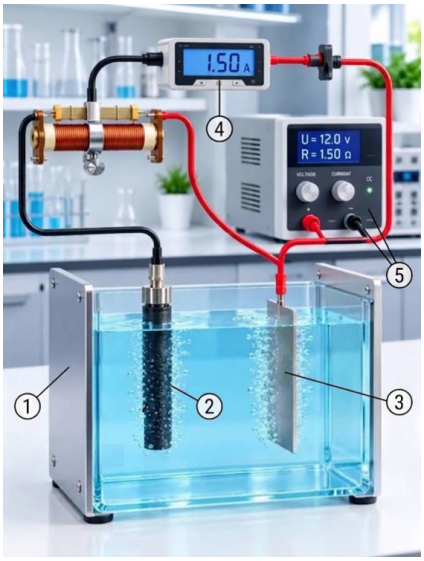


Figure 1 – Schematic diagram of the electrochemical oxidation of phosphorous acid: 1 – electrolyzer body, 2 – cathode (graphite rod), 3 – anode (lead electrode), 4 – ammeter, 5 – current source.

To isolate the fundamental kinetic features of the anodic process and avoid the masking effects of heavy metals and organic impurities typical for real industrial sludges, synthetic model solutions of H_3PO_3 were prepared in a sulfuric acid (H_2SO_4) supporting electrolyte for the laboratory-scale experiments. To validate the scalability and applicability of the developed approach under industrial conditions, pilot-scale trials were subsequently performed using real thermal sludge phosphoric acid directly at the production site of "NDFZ" LLP (Novodzhambul Phosphorous Plant)**.** In the latter case, the real thermal phosphoric acid itself acted as the multi-component technological electrolyte undergoing anodic self-purification.

After electrolysis, the phosphate-ions formed were determined by using the known photocolorimetric method (Moyzhes, 1973). Orthophosphates react with vanadium and molybdenum salts to form yellow compounds with the composition $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 22MoO_3 \cdot nH_2O$. Photocolorimetric measurements were performed on a KFK-3 device at a wavelength of 510-540 nm. Maximum light absorption coefficients of E = 20,000 (λ = 315 nm) and E = 2,500 (λ = 400 nm) indicate peak intensity in a 0,5–1,2 N nitric acid solution; the color develops and remains stable for several days. Small amounts of Si, NH_4, Ca, Ba, Ni, Bi, Mo, and As do not affect the accuracy of the determinations.

Solution A. Dissolve 50 g of ammonium molybdate in 500 ml of water, heat to 50-60°C. (If vanadate turns yellow during dissolution, it is necessary to add a few drops of ammonia). Filter the solution, cool and add 250 ml of HNO_3 1:3.

Solution C. Molybdenovanadium reagent. Solution A is slowly poured into solution B with vigorous stirring, add another 50 ml of concentrated HNO_3 and mix thoroughly. The solution is stable.

Solution D. The standard solution of potassium dihydrogen phosphate 0,4794 g of KH_2PO_4 dried over sulfuric acid is placed in a volumetric flask (1L), dissolved in water, and the volume is brought up to the mark; (1 ml of solution contains 0.00025 g of P_2O_5).

Construction of calibration graph. 10, 14, 18, 22, 26, 30 or 20, 24, 28, 32, 36, 40 ml of standard solution are placed in measuring flasks with a volume of 100 ml. 5 ml of HNO_3 (concentrated), 70 ml of H_2O and 20 ml of solution B are poured into each flask, the volume is brought up to the mark with water, and after 20-30 minutes, colorimetry is carried out on FEK-N-57 with light filter No. 3, FEK-56 with CH-98 lamps at λ=410-430 nm in cuvettes with a length of 10 mm. Measurements were made relative to the reference solution for the first calibration graph containing 10 mm, for the second 20 mm of P_2O_5 solution. According to the obtained results, calibration graphs are built, which allow to determine 2,5-7,5 and 5-10 mg of P_2O_5.

The analysis was carried out according to the linear dependence of the concentrations of phosphate-ions on the optical density of the solution (D=f(C)).

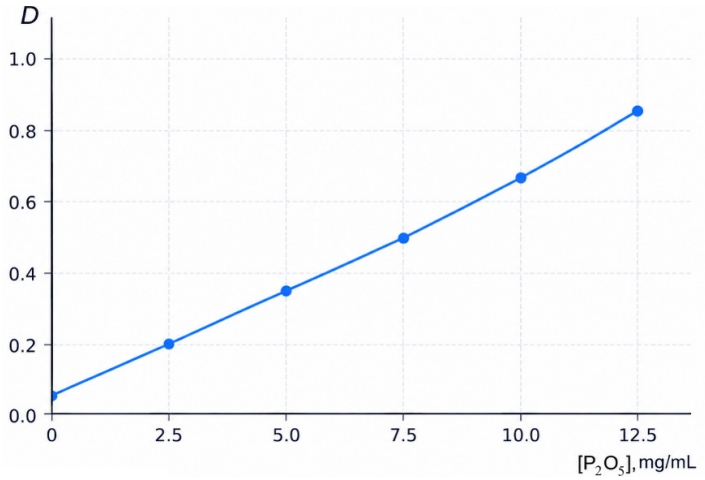


Figure 2 – Calibration graph in coordinates: optical density - concentration P_2O_5 (mg/ml).

The phosphate-ion content according to the calibration curve is determined by this formula:

$$C(PO_4^{-3}) = \frac{A(PO_4^{-3}) \cdot W}{1000 \cdot \alpha} \quad (1)$$

where, $A(PO_4^{-3})$ is the PO_4^{-3} fraction found from the calibration curve; W is the fraction of the main solution, ml; α is the aliquot part of the solution, ml.

Formula for calculating phosphine oxidation (n, %):

$$n = \frac{C(PO_4^{-3})}{C_{total}} \cdot 100\% \quad (2)$$

where $C(PO_4^{-3})$ is the phosphate-ion content formed in the solution after electrolysis, mg; C_{total} - total phosphine content calculated based on phosphate-ions, mg.

To determine the current efficiency, the theoretical mass was calculated using Faraday's law:

$$m_{theor.} = I * q * \tau \quad (3)$$

where I is the current, A; q is the electrochemical equivalent, g/A·h τ is time, h.
The current efficiency was calculated using the following formula:

$$CE = m_{pract}/m_{theor.} * 100\% \quad (4)$$

The influence of the current density, electrolyte concentration, and duration of electrolysis on the current efficiency of phosphorous acid oxidation has been studied.

Statistical Data Processing. To ensure the reproducibility of the electrochemical results, all measurements (including current efficiency tests) were carried out at least three times under identical conditions. Statistical analysis was performed using the standard small-sample methodology. Data are presented as the mean (+) standard deviation (SD) or confidence interval (CI) calculated for a 95% confidence level (P = 0,95). Data visualization, curve fitting, and error bar calculations were performed using OriginPro 2024. The differences between the parameters were considered statistically significant if their 95% confidence intervals did not overlap.

Results. Phosphorous acid (H_3PO_3) is an important chemical compound with unique redox properties, making it an object of interest for electrochemical research.

The pioneering studies were conducted on a potentiostat-galvanostat with the ability to record cyclic voltammograms. A platinum electrode with a carefully prepared polished surface served as the working electrode. The auxiliary electrode was a graphite wire, and a silver chloride electrode was used as the reference electrode.

A solution of phosphorous acid with a concentration of 5 g/L was used for the experiments, prepared in a 0,5 N sulfuric acid solution, which provided an acidic environment and stable ionic strength. The polarization curves were recorded by cyclic voltammetry in the potential range from -0,5 V to +1,5 V at a potential sweep rate of 50 mV/sec.

To unambiguously differentiate the currents associated with (H_3PO_3) oxidation from the background processes on the platinum surface, a control experiment was performed in the pure supporting electrolyte (Fig. 3, curve 1). As can be seen, the blank voltammetric curve exhibits no peak features in the potential range of 0,5 to 1,2 V, indicating that platinum oxide formation contributes negligibly to the overall current in this region. Consequently, the two distinct anodic peaks observed at a potential of approximately +0.7 V and a potential of approximately +0,95 V upon the addition of H_3PO_3) (curve 2) can be confidently assigned to the stepwise electro-oxidation of phosphorous acid (Figure 3). The first peak appears at a potential of E_{p1} = 0.70V with a corresponding

current density of j_{p1} = -4.2 · 10^{-5} A/cm^2. The second oxidation peak is located at E_{p2} = 0,95V with a current density of j_{p2} = -2.7 · 10^{-5} A/cm^2. This quantitative separation confirms a two-step mechanism for the process.

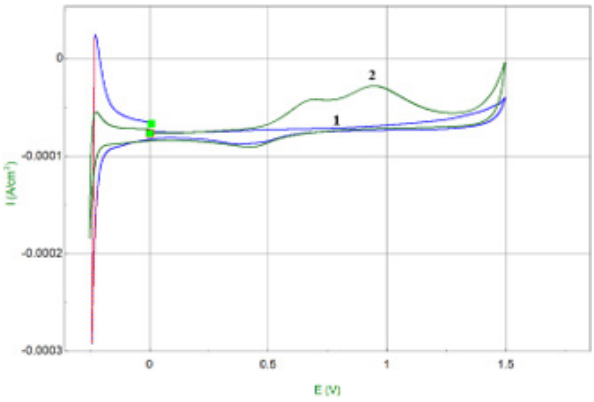


Figure 3 – Cyclic anodic-cathodic potentiodynamic polarization curves of a platinum electrode in a solution containing:
1–0,5 N sulfuric acid (blue line); 2–0,5 N sulfuric acid + 5 g/L phosphorous acid (green line); potential sweep rate: 50 mV/sec

The reduction peaks were less pronounced, indicating possible irreversible or partially reversible reaction behavior. The recorded cyclic voltammogram also showed reduction, indicating the occurrence of electrochemical reactions of phosphorous acid on the surface of the platinum electrode. An analysis of the reverse scan of the cyclic voltammogram (Fig. 3, curve 2) reveals a total absence of cathodic peaks in the potential range from 1,5 to 0 V, which would correspond to the reduction of the phosphorous acid oxidation products. The absence of a measurable cathodic peak current (j_{pc} = 0) precludes the calculation of standard reversibility criteria, such as the peak-to-peak separation (ΔE_p) and the peak current ratio ($|j_{pa}/j_{pc}|$). Therefore, the experimental data strictly demonstrate that the electrochemical oxidation of H_3PO_3 on the Pt electrode is a completely irreversible process.

The effect of the potential scan rate on the electrochemical behavior of phosphorous acid on the platinum electrode was systematically investigated (Figure 4). As can be seen from the cyclic voltammograms, an increase in the potential scan rate from 10 to 300 mV/sec leads to a continuous increase in the peak currents for both anodic oxidation steps of phosphorous acid. To identify the nature of the rate-determining step, diagnostic plots of the peak current density (j_p) as a function of the scan rate parameters were analyzed. The dependencies of j_p versus $\upsilon^{1/2}$ exhibited a strict linear correlation ($R^2 > 0,99$) for all six scan rates. Furthermore, the linear regression of log j_p vs. log υ yielded slopes of 0,51 for Peak 1 and 0,49 for Peak 2. These values perfectly match the theoretical diagnostic criterion of 0,5, unambiguously demonstrating that the electro-oxidation of H_3PO_3 is entirely governed by diffusion control rather than surface kinetic limitations.

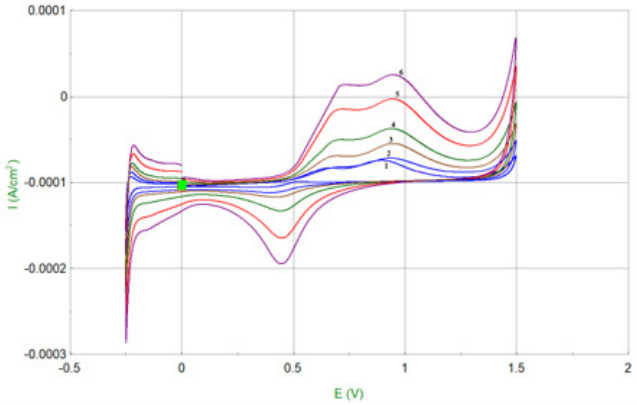


Figure 4 – Anodic-cathodic polarization curve of phosphorous acid in a sulfuric acid solution on a platinum electrode at different potential scan rates: 1–10, 2–30, 3– 50, 4-100, 5–200, 6–300 mV/sec.

After studying the mechanism of electrochemical oxidation by voltammetric method, we continue the research experiments by electrolysis. Galvanostatic electrolysis is characterized by the supply of direct current, which ensures stable and controllable reaction conditions. This allows for a detailed study of the kinetics of the process, determination of optimal parameters, and understanding of the mechanisms of the reactions taking place. The aim of this galvanostatic research is to study the anodic oxidation of phosphorous acid by electrolysis and to investigate the influence of the main factors such as current density, temperature, and electrolyte concentration on the rate of phosphorous acid oxidation.

Anodic oxidation of phosphorous acid is an important electrochemical process that converts H_3PO_3 into phosphoric acid (H_3PO_4). The electrochemical oxidation of phosphorous acid occurs on the surface of the lead anode and allows for focusing on the oxidation process (Tukibayeva, 2025).

During the anodic oxidation of phosphorous acid, the following reaction can occur on the electrode surface:

$$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_3PO_3 + H_2O \qquad E° = -0.276 \text{ B vs. SHE} \qquad 5)$$

The influence of electrochemical factors such as current density, temperature, and electrolyte concentration on the current efficiency of phosphorous acid oxidation was studied.

Our experimental data show that as current density increases from 100 to 500 A/m^2, the oxidation rate of phosphite ions is initially low (Figure 5). All experimental studies to determine current efficiency were performed in triplicate (n = 3).

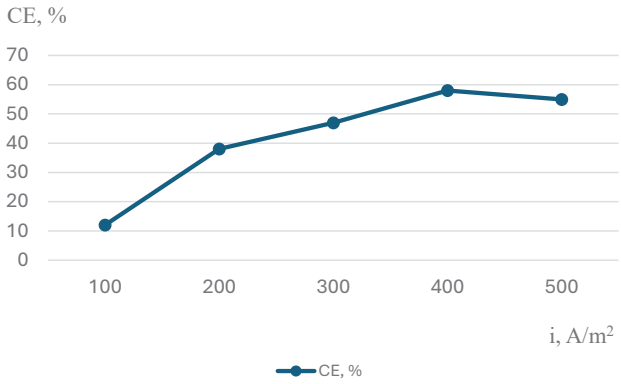


Figure 5 – Effect of current density on the current efficiency of phosphorous acid oxidation: $[H_2SO_4]$ -100 g/L, $[H_3PO_3]$ – 30 g/L; τ

Figure 5 presents the calculated values for standard deviations (SD) and confidence intervals (ΔX), computed using Student's distribution at a confidence level of P = 0,95 (standard for chemical research). Vertical error bars are plotted on the graphs. The statistical analysis fully confirms the validity of selecting the optimal operating mode (400 A/m²; current efficiency: 59,0 ± 2,5%). The confidence intervals for this point do not overlap with those of adjacent modes (300 A/m²: 49,3 ± 3,8%; 500 A/m²: 54,0 ± 2,5%), thereby mathematically demonstrating the reliability and statistical significance of the observed maximum and ruling out the influence of random factors.

Table 1 – Effect of current density on the current efficiency of phosphorous acid oxidation: $[H_2SO_4]$ -100 g/L, $[H_3PO_3]$ – 30 g/L; τ

i, A/m²	100	200	300	400	500
CE,%	11,0 ± 5,0%	39,3 ± 3,8%	49,3 ± 3,8%	59,0 ± 2,5%	54,0 ± 2,5%

We hypothesize that this is due to insufficient electrode potential for efficient anodic reaction. With increasing current density to 400 A/m², a sharp increase in the oxidation rate and, correspondingly, the current efficiency of phosphorous acid oxidation was observed. With further increases in current density, the reaction rate slows down, which is explained by competition with side reactions, such as oxygen evolution.

An investigation of the effect of temperature on current output revealed a monotonic increase in the target value across the entire range studied, from 20 to 60 °C (Table 2).

Table 2 – Effect of electrolyte temperature on the current efficiency of phosphorous acid oxidation: $[H_3PO_3]$ -30 g/L; i= 400 A/m²; τ – 0,5 h

T, °	20	30	40	50	60
CE, %	21,0 ± 5%	24,7 ± 3.8%	34,0 ± 2.5%	50,3 ± 3,8%	60,7 ± 3.8%

Solution temperature directly influences the anodic oxidation process of phosphorous acid. Increasing the temperature accelerates the transport of reactants to the anode, reduces concentration polarization, and increases the rate of the main target reaction. In

our case, increasing the electrolyte temperature from 20 to 60°C favorably affects the rate of the anodic process.

Statistical analysis of the data (n = 3, P = 0.95) confirmed the high reproducibility of the results. With the exception of the 20–30 °C range, where the confidence intervals partially overlap (21,0 ± 5,0%) and (24,7 ± 3,8%), respectively, a further increase in temperature leads to a statistically significant (reliable) increase in current output. The maximum value is reached at 60 °C and amounts to (60,7 ± 3,8%); the lower limit of this regime (56,9%) is strictly higher than the upper limit of the regime at 50 °C (54,1%), which mathematically confirms the selection of this temperature as the optimal one.

When studying the concentration of sulfuric acid solution, anodic oxidation of phosphorous acid initially proceeds at a high rate, and a decrease in the rate of the anodic process is observed when the sulfuric acid concentration reaches 150 g/L (Figure 6). According to the laws of electrochemistry, at high sulfuric acid concentrations, the solution viscosity may increase and ion mobility may decrease, which may impair the transport of phosphorous acid to the anode. Also, as the concentration of sulfate-ions in the electrolyte increases, a very dense layer of lead sulfate with a low solubility product (SP(PbSO4) = 2 · 10-⁸) forms on the surface of the electrode (Dickerson et al., 1982), which reduces the amount of current passing through the circuit:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \quad (6)$$

$$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O \quad E°= +1.691 \text{ V vs. SHE} \quad (7)$$

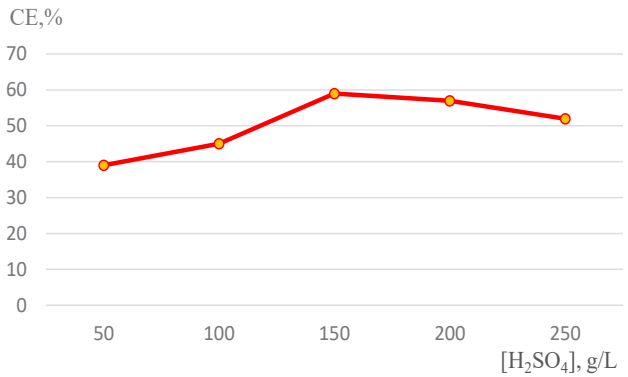


Figure 6 – Effect of sulfuric acid concentration on the current efficiency of phosphorous acid oxidation: $[H_3PO_3]$ -30 g/L; i= 400 A/m^2; τ – 1.0 h

At high current densities, a darkening of the lead anode surface to a brownish-purple color is also observed, indicating that the reaction proceeds through lead dioxide. From a technological perspective, when considering this electrochemical approach as a basis for phosphoric acid purification, the potential contamination of the final product with toxic heavy metal ions must be carefully evaluated. Although direct analytical determination of lead was beyond the scope of this fundamental study, a rigorous thermodynamic

estimation can be applied. In a strongly acidic medium containing an excess of sulfate ions from the supporting electrolyte, the accumulation of free Pb^{2+} is strictly prevented by the immediate precipitation of $PbSO_4$ (K_{sp} = 1,6 · 10-8 – 2,0 · 10^{-8}). Due to the common-ion effect, the residual concentration of dissolved Pb2+ is theoretically limited to less than 4,0 · 10-8 M (~6,6-8,3 ppb). This guarantees that the contamination of the purified acid remains far below the critical thresholds for industrial applications, confirming the viability of the proposed method.

Table 3 – Effect of sulfuric acid concentration on the current efficiency of phosphorous acid oxidation: [H3PO3] -30 g/L; i= 400 A/m2; τ – 1,0 h

$[H_2SO_4]$, g/L	50	100	150	200	250
CE, %	40,0 ± 2,5%	42,0 ± 2,5%	59,7 ± 3,8%	58,7 ± 3,8%	52,3 ± 3,8%

The dependence of current efficiency on sulfuric acid concentration exhibits an extremum, with a maximum at 150 g/L. Statistical analysis of the data (n = 3, P = 0,95) confirms that increasing the concentration from 50 to 150 g/L results in a significant rise in current efficiency to (59,7 ± 3,8%). In the 150–200 g/L range, the values remain stable within the limits of experimental error. However, a further increase in concentration to 250 g/L leads to a statistically significant decrease in the value to (52,3 ± 3,8%), thereby mathematically justifying the selection of 150 g/L as the optimal process parameter.

Discussion. The observed two pronounced oxidation peaks in the anodic direction on the cyclic voltammograms show the anodic oxidation proceeding, which corresponds to the oxidation of phosphorous acid with the probable formation of phosphoric acid or other oxidized forms. This research requires further detailed investigation.

The obtained results show that anodic oxidation of phosphorous acid is electrocatalytic. The mechanism of anodic oxidation of phosphorous acid on a lead anode (Pb) has features that distinguish it from processes on inert anodes such as platinum or graphite. A lead anode is a passivated anode that can participate in reactions not only as a current conductor but also as a reactive surface, forming oxide layers (PbO_2, etc.). Similar results were obtained during the study of anodic oxidation of hypophosphite-ions in neutral solutions (Tukibayeva et al, 2022).

Based on the observed characteristic dark-brown coloration of the lead anode surface during electrolysis, the formation of a lead dioxide (PbO_2) phase can be hypothesized. In strongly acidic media at high anodic potentials, the electrochemical transition of lead to (PbO_2) is thermodynamically favorable. Therefore, we propose a tentative mechanism where (PbO_2) acts as an in situ generated mediator that facilitates the oxidation of phosphite-ions.

$$PbO_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow Pb + 2H_2O \qquad E° = +0{,}665V \text{ vs.SHE} \qquad (8)$$

The electrochemical oxidation of phosphorous acid occurs through chemical oxidation of the phosphorous acid by a layer of PbO_2 formed on the anode surface during anodic polarization and direct electrooxidation on the surface of the lead anode.

During the oxidation of phosphorous acid, chemical oxidation occurs on the lead anode surface:

$$H_3PO_3 + PbO_2 + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_3PO_4 + PbSO_4 + H_2O \quad (9)$$

It should be noted that while the electrochemical data point toward a probable catalytic role of the lead oxide surface layer, its precise phase composition, morphology, and chemical state remain to be confirmed. Detailed surface characterization using XRD, XPS, and SEM/EDS techniques will be the focus of our future studies to comprehensively unravel the reaction mechanism.

Thus, we have studied the anodic oxidation of phosphorous acid on a lead electrode in a sulfuric acid solution. The current efficiency of phosphorous acid oxidation in a sulfuric acid solution on a lead electrode under the preferred operating parameters ($[H_2SO_4]$ = 150 g/L, i = 400 A/m^2, t = 60°C) is 71%.

The industrial viability of the developed electrochemical oxidation method was successfully validated through pilot-scale trials on real thermal sludge phosphoric acid directly at the “NDFZ” LLP production site. The highly efficient performance of the lead anode under optimized regimes (400 A/m², 60 °C) and the obtained technical parameters were officially confirmed by the Testing Act issued by “NDFZ” LLP.

Conclusions

In this work, the electrochemical behavior of phosphorous acid was studied using voltammetric measurements. The cyclic voltammograms shows two pronounced oxidation peaks in the anodic direction at a potential of approximately +0,56 to +0,7 V on platinum electrode, which corresponds to the oxidation of phosphorous acid with the probable formation of phosphoric acid or other oxidized forms. These studies require further detailed investigation.

It was investigated the influence of the main factors such as current density, temperature, and electrolyte concentration on the rate of phosphorous acid oxidation under galvanostatic conditions. The results show that during anodic oxidation of phosphorous acid, oxidation occurs to phosphate-ions. The oxidation of phosphite-ions can be considered electrocatalytic, with the catalyst being the oxide layers formed on the electrode surface. It has been shown that the oxide layer formed on the surface of a lead electrode has a catalytic effect and positively influences the oxidation of phosphite ions. Electrode materials play a key role in ensuring high catalytic activity and efficient charge transfer during phosphorous acid oxidation.

The practical significance of this work lies in the scientific substantiation and selection of optimal process parameters for the anodic oxidation of phosphorous acid. Replacing expensive noble metals with a lead anode—which is both cost-effective and corrosion-resistant in sulfuric acid media - ensures a high current efficiency for the target product. The proposed electrochemical method for purifying thermal phosphoric acid was tested at the NDFZ LLP production facility (Taraz). The test results confirm the feasibility of electrochemically removing lower phosphorus acids from thermal phosphoric acid at ambient temperatures and demonstrate the applicability of the developed method.

References

Bayeshov A., Ibishev K.S. Abishev D.N. (1987) Elektrohimicheskaya pererabotka fosfornogo shlama v kislyh rastvorah [Electrochemical processing of phosphorus sludge in acidic solutions]. KIMS, 6. — 29 p. (in Russian).

Bayeshov A., Tukibayeva A.S., Bayeshova A., Tashenov E., Adyrbekova G.M., Asylbekova D.D. (2025) Patent for Utility Model No. 10860. Method for manufacturing a phosphorus-graphite electrode (in Eng).

Bayeshov A.B., Zhurinov M.Zh. (2001) Elektrohimicheskie metody pererabotki fosforsoderzhashchih promproduktov i sintez fosfidov metallov [Electrochemical methods for processing phosphorus-containing industrial products and synthesis of metal phosphides]. Science and Technology of Kazakhstan. 1. — P. 79-85 (in Russian)

Dickerson R., Great G., Heit D. (1982) Osnovnye zakony himii [Basic Laws of Chemistry]. Moscow: Mir. — 364 p. (in Russian).

Gomes B.F., Prokop M., Bystron T., Loukrakpam R., Lobo C.M.S., Kutter M., Günther T.E., Fink M., Bouzek K., Roth C. (2022) Effect of Phosphoric Acid Purity on the Electrochemically Active Surface Area of Pt-Based Electrodes. J. Electroanal. Chem. 918. — 116450 p. DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116450 (in Eng).

Kumar P., Singh R. (2019) Coagulation and flocculation for phosphoric acid treatment: an overview. Environmental Progress & Sustainable Energy. 38(5). — P. 1345–1353. DOI: 10.1002/ep.13123 (in Eng).

Lunyatskas A.M. (1965) Kataliticheskoe razlozhenie gipofosfitov [Catalytic decomposition of hypophosphites]. Proceedings of the Academy of Sciences of the Lithuanian SSR. Series B. 3(42) (in Russian).

Mhedhbi Ch., Jabli M., Mabrouki N., Hidouri M., Boughzala Kh. (2023) Purification of Phosphoric Acid Solution Using Natural and Activated Clays. J Biochem Technol. 14(4). — P. 83-89 https://doi.org/10.51847/jIOvZK4SgJ

Moyzhes I.P. (1973) Rukovodstvo po analizu v proizvodstve fosfora, fosfornoy kisloty i udobreniy [Handbook of Analysis in the Production of Phosphorus, Phosphoric Acid, and Fertilizers]. Khimiya. — P. 11–13 (in Russian).

Osadchenko I.M. (2001) Elektrohimiya fosforsoderzhashchih soedinenij [Electrochemistry of phosphorus-containing compounds]. Monograph. Volgograd: VolSU. — 150 p. (in Russian).

Petrov K.I., Ivanov M. (2016) Sorbcionnye metody ochistki fosfornoj kisloty [Sorption methods for purification of phosphoric acid]. Journal of Applied Chemistry. 89(12). — P.1997–2003 (in Russian).

Prokop M., Bystron T., Bouzek K. (2015) Electrochemistry of Phosphorous and Hypophosphorous Acid on a Pt Electrode. Electrochim. Acta, 160. — P. 214−218. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.02.046 (in Eng).

Prokop M., Bystron T., Paidar M., Bouzek K. (2016) H_3PO_3 Electrochemical Behaviour on a Bulk Pt Electrode: Adsorption and Oxidation Kinetics. Electrochim. Acta, 212. — P. 465−472. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.07.027 (in Eng)

Raut E., Thakur A., Chaudhari A. (2021) Review on toxic metal ions removal by using activated carbon prepared from natural biomaterials. Journal of Physics: Conference Series. 1913. — 012091 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1913/1/012091 (in Eng)

Tomilov A.P., Osadchenko I.M., Khudenko A.V. (1996) Elektrohimicheskie sintezy na osnove elementnogo fosfora i efirov fosforistoj kisloty [Electrochemical syntheses based on elemental phosphorus and phosphorous acid esters]. Uspekhi khimii. 65(11). — P.1080-1088 (in Russian)

Tukibayeva A., Bazarbayeva A. (2022) Giposfosfit-ionynyn bejtarap eritindilerde elektrohimiyalyk totyguyn zertteu [Investigation of the Electrochemical Oxidation of Hypophosphite Ions in Neutral Solutions]. South Kazakhstan Science Herald. 1(17). — P. 63-69 (in Kazakh)

Tukibayeva A. (2025) Kompleksnaya pererabotka fosfinsoderzhashchih othodov i promproduktov fosfornogo proizvodstva v ekologicheski bezopasnuyu produkciyu [Integrated processing of wastes containing phosphine and intermediate products of phosphorus production into environmentally friendly products]. Report (final). Shymkent. — P. 121p (in Russian)

Wibowo R.E., Garcia-Diez R., Bystron T., Prokop M., van der Merwe M., Arce M.D., Jiménez C.E.,

Hsieh Tz.-En, Frisch J., Steigert A., Favaro M., Starr D.E., Wilks R.G., Bouzek K., and Bär M. (2023) Oxidation of Aqueous Phosphorous Acid Electrolyte in Contact with Pt Studied by X-ray Photoemission Spectroscopy. ACS Applied Materials & Interfaces. 15 (44). — P. 51989-51999. DOI: 10.1021/acsami.3c12557 (in Eng)

Wibowo R.E., Garcia-Diez R., Bystron T., van der Merwe M., Prokop M., Arce M. D., Efimenko A., Steigert A., Bernauer M., Wilks R. G., Bouzek K., and Bär M. (2024) Elucidating the Complex Oxidation Behavior of Aqueous H_3PO_3 on Pt Electrodes via In Situ Tender X-ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy at the P K-Edge, Journal of the American Chemical Society. 146 (11). — P.7386-7399 DOI: 10.1021/jacs.3c12381 (in Eng)

Zhang L., Wang X. (2020) Thermal phosphoric acid production and impurities removal: a review. Journal of Industrial Chemistry. 78(4). — P. 1123–1134. (in Eng)

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 58–77

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.387

IRSTI 31.15.35
UDC 544.723:546.284-31:549.623.8

© Auyeshov A.P., Yeskibayeva Ch.Z.*, Ibrayeva A.M., Alzhanov K.B., Dzholdasova E.M., 2026.
M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan.
E-mail: centersapa@mail.ru

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION CHARACTERISTICS OF SILICA OBTAINED FROM SERPENTINITE BY COMBINED ACID-ALKALI METHOD

Auyeshov Abdrazakh — Doctor of technical sciences, Professor, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: abdrazahauesov@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-3504-9117;
Yeskibayeva Chaizada — Candidate of technical sciences, Associate professor, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: centersapa@mail.ru, https://orcid.org/0009-0009-8440-1242;
Ibrayeva Aitkul — Master of Chemical Sciences, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: aytkul.ibraeva@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-0981-0117;
Alzhanov Kurmanbek — Master of Chemical Sciences, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: kurmanbek_1974@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5221-8285;
Dzholdasova Elmira — Master of Chemical Sciences, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: djoldasova_elmira@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-5563-8990.

Abstract. Serpentinite raw materials and chrysotile-asbestos production wastes represent technogenic resources rich in magnesium and silicon. In recent years, considerable attention has been devoted to the production of highly dispersed amorphous silica from such materials. According to the literature, acid-alkali treatment is one of the most promising approaches for obtaining high-purity silica with a developed specific surface area and controllable porous structure. In this study, the processing of serpentinite waste from the Zhitikara deposit (Kazakhstan) using a combined acid-alkali method was investigated. During the sulfuric acid leaching stage, magnesium was selectively extracted, while subsequent alkaline treatment with NaOH enabled the selective dissolution of the silica gel formed as a result of acid decomposition. At the final neutralization stage, amorphous silica was precipitated with a yield exceeding 60% of the initial silicon content in the raw material. The obtained silica was characterized

by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS, Thermo iCAP-Q), and nitrogen adsorption analysis using the BET method. The results demonstrated that the synthesized silica gel belongs to the class of mesoporous materials according to the IUPAC classification, possesses a high specific surface area of 400 $m^2 \cdot g^{-1}$, and shows considerable potential for adsorption and catalytic applications. Furthermore, the developed porous structure and high specific surface area of the obtained silica indicate its strong potential for use in sorbents, catalyst supports, and functional composites. The obtained results confirm the technological efficiency of the integrated processing of serpentinite waste for the production of high-value silica materials.

Keywords: serpentinite, amorphous silica, acid-alkali method, BET analysis, adsorbents, magnesium, waste recycling

Financing. *This research was funded by the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (grant No. AP32722965).*

For citations: *Auyeshov A.P., Yeskibayeva Ch.Z., Ibrayeva A.M., Alzhanov K.B., Dzholdasova E.M. Investigation of the adsorption characteristics of silica obtained from serpentinite by a combined acid–alkali method. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No. 3. — P. 58–77. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.387.*

© Ауешов А.П., Ескибаева Ч.З. *, Ибраева А.М., Алжанов К.Б., Джолдасова Э.М., 2026.
М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан.
E-mail: centersapa@mail.ru

ҚЫШҚЫЛДЫ-СІЛТІЛІ КОМБИНАЦИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН СЕРПЕНТИНИТТЕН АЛЫНҒАН КРЕМНЕЗЕМНІҢ АДСОРБЦИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

Ауешов Абдразах — техника ғылымдарының докторы, профессор, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: abdrazahauesov@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-3504-9117;
Ескибаева Чайзада — техника ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: centersapa@mail.ru, https://orcid.org/0009-0009-8440-1242;
Ибраева Айткул — химия ғылымдарының магистрі, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: aytkul.ibraeva@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-0981-0117;
Алжанов Курманбек — химия ғылымдарының магистрі, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: kurmanbek_1974@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5221-8285;
Джолдасова Эльмира — химия ғылымдарының магистрі, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: djoldasova_elmira@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-5563-8990.

Аннотация. Серпентинит шикізаты мен хризотил-асбест өндірісінің қалдықтары магний мен кремнийге бай техногендік ресурстар болып табылады. Соңғы жылдары осындай шикізаттан жоғары дисперсті аморфты кремнезем алу мәселесіне айрықша назар аударылуда. Қышқылды-сілтілі өңдеу жоғары тазалықтағы, меншікті бетінің ауданы дамыған және кеуектілік құрылымы реттелетін кремнезем алудың перспективалы тәсілдерінің бірі болып саналады. Бұл жұмыста Қазақстандағы Жітіқара кен орнының серпентинит қалдықтарын қышқылды-сілтілі комбинациялық әдіспен өңдеу зерттелді. Күкірт қышқылымен шаймалау кезеңінде магний селективті түрде бөлініп алынды, ал кейінгі NaOH-пен сілтілік өңдеу қышқылдық ыдырау нәтижесінде түзілген кремнезем гелінің селективті еруін қамтамасыз етті. Соңғы бейтараптандыру кезеңінде бастапқы шикізат құрамындағы кремнийдің 60%-дан астам шығымымен аморфты кремнезем тұндырылды. Алынған кремнезем ИҚ-Фурье спектроскопиясы, рентгендік дифракция, энергия-дисперсиялық спектроскопиямен біріктірілген сканерлеуші электрондық микроскопия, индуктивті байланысқан плазмалы масс-спектрометрия және БЭТ әдісі бойынша азот адсорбциясы арқылы зерттелді. Нәтижелер алынған силикагельдің IUPAC жіктемесіне сәйкес мезокеуекті материалдар класына жататынын және меншікті бетінің ауданы 400 $м^2 \cdot г^{-1}$ екенін көрсетті. Дамыған кеуекті құрылымы мен жоғары меншікті бетінің ауданы алынған кремнеземді сорбенттер, катализатор тасымалдағыштары және функционалдық композиттер құрамында қолдануға мүмкіндік береді. Алынған нәтижелер серпентинит қалдықтарын кешенді өңдеу арқылы қосылған құны жоғары кремнезем материалдарын өндірудің технологиялық тиімділігін дәлелдейді.

Түйін сөздер: серпентинит, аморфты кремнезем, қышқылды-сілтілі әдіс, БЭТ әдісі, адсорбенттер, магний, қалдықтарды қайта өңдеу

© Ауешов А.П., Ескибаева Ч.З. *, Ибраева А.М., Алжанов К.Б., Джолдасова Э.М., 2026.
Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан.
E-mail: centersapa@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КРЕМНЕЗЕМА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ СЕРПЕНТИНИТА КОМБИНИРОВАННЫМ КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫМ МЕТОДОМ

Ауешов Абдразах — доктор технических наук, профессор, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail: abdrazahauesov@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-3504-9117;
Ескибаева Чайзада — кандидат технических наук, ассоциированный профессор, Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail: centersapa@mail.ru, https://orcid.org/0009-0009-8440-1242;
Ибраева Айткул — магистр химии, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail: aytkul.ibraeva@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-0981-0117;
Алжанов Курманбек — магистр химии, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,

E-mail: kurmanbek_1974@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5221-8285;
Джолдасова Эльмира — магистр химии, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail: djoldasova_elmira@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-5563-8990.

Аннотация. Серпентинитовое сырьё и отходы хризотил-асбестового производства представляют собой техногенные ресурсы, богатые магнием и кремнием. В последние годы значительное внимание уделяется получению из такого сырья высокодисперсного аморфного кремнезёма. Кислотно-щелочная обработка рассматривается как один из наиболее перспективных способов получения высокочистого кремнезёма с развитой удельной поверхностью и регулируемой пористой структурой. В настоящей работе исследована переработка серпентинитовых отходов Житикаринского месторождения Казахстана комбинированным кислотно-щелочным методом. На стадии сернокислотного выщелачивания осуществлялось селективное извлечение магния, а последующая обработка NaOH обеспечивала селективное растворение кремнезёмного геля, образовавшегося при кислотном разложении. На заключительной стадии нейтрализации был осаждён аморфный кремнезём с выходом более 60% от исходного содержания кремния в сырье. Полученный материал исследовали методами ИК-Фурье-спектроскопии, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ. Установлено, что полученный силикагель относится к классу мезопористых материалов по классификации IUPAC и обладает высокой удельной поверхностью - 400 $м^2 \cdot г^{-1}$. Развитая пористая структура и высокая удельная поверхность свидетельствуют о перспективности его применения в качестве сорбента, носителя катализаторов и компонента функциональных композитов. Полученные результаты подтверждают технологическую эффективность комплексной переработки серпентинитовых отходов для получения кремнезёмных материалов с высокой добавленной стоимостью.

Ключевые слова: серпентинит, аморфный кремнезём, кислотно-щелочной метод, метод БЭТ, адсорбенты, магний, переработка отходов

Кіріспе. Соңғы онжылдықтарда минералдық шикізаттарды кешенді және қалдықсыз өңдеу мәселесі әлемдік ғылыми қауымдастықтың негізгі зерттеу бағыттарының біріне айналды. Әсіресе магний силикатты жыныстарды, оның ішінде серпентиниттерді тиімді қайта өңдеу өзекті болып отыр, себебі бұл минералдар бір мезгілде магний, кремний, темір және никель сияқты бағалы компоненттердің көзі болып табылады (Shayakhmetova et al., 2024; Carmignano et al., 2020). Сонымен қатар, негізгі құрамы серпентиниттер болып келетін хризотил-асбест өндірісінің қалдықтары (MgO – 43%, SiO_2 – 45%-ға дейін) көптеген елдерде ірі техногендік жинақталу объектілерін құрайды және олардың ұзақ мерзімді сақталуы экологиялық қауіп туғызады (Shayakhmetova et al., 2024). Серпентиниттер – гидратталған магний силикаттары тобына жататын

табиғи минералдар. Олардың негізгі минералдық түрлеріне хризотил, антигорит және лизардит жатады (Carmignano et al., 2020). Жалпы химиялық формуласы: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Бұл минералдардың құрылымы тетраэдрлік кремний-оттекті қабаттар мен октаэдрлік магний гидроксидтік қабаттардың кезектесуінен тұрады (Carmignano et al., 2020, Wypych et al., 2004). Осындай қабатты құрылым олардың қышқылдармен әрекеттесу кезінде жоғары реакциялық қабілетін қамтамасыз етеді. Қышқылдық ортада ең алдымен Mg–O байланыстары бұзылып, магний ерітіндіге өтеді, ал кремнийлі қаңқа біртіндеп аморфты кремнеземге айналады (Wypych et al., 2004; Vieira et al., 2022; Fedoročková et al., 2015). Серпентиниттердің қышқылдық ыдырауы келесі реакциямен сипатталады:

$$Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ \rightarrow 3Mg^{2+} + 2SiO_2 + 5H_2O \quad (1)$$

Реакция нәтижесі – магний тұздары мен аморфты кремнезем алу мүмкіндіктерін көрсетеді.

Әдебиеттерге шолу. Соңғы жылдары серпентиниттерден жоғары дисперсті аморфты кремнезем алу бағытындағы зерттеулер ерекше қарқын алды (Fedoročková et al., 2015; Çakan and Gönen, 2024; Wang et al., 2006). Мұның негізгі себебі – аморфты SiO_2-нің өнеркәсіптің көптеген салаларында кеңінен қолданылуы. Атап айтқанда, кремнезем: адсорбент; катализатор тасымалдаушысы; полимерлік материалдардың толтырғышы; мембраналық материал; цемент және геополимер өндірісінің белсенді қоспасы; агрохимиялық кремний көзі ретінде маңызды орын алады (Carmignano et al., 2020, Wypych et al., 2004). Қазіргі уақытта өнеркәсіпте кремнезем алу үшін негізінен: кварц құмы; тетраэтоксисилан; кремний тетрахлориді; натрий силикаты қолданылады. Алайда бұл технологиялардың көпшілігі: жоғары энергия шығынын; күрделі жабдықтарды; қымбат реагенттерді қажет етеді. Осыған байланысты табиғи магний силикаттарын, әсіресе серпентинитті қалдықтарды кәдеге жарату экономикалық және экологиялық тұрғыдан тиімді альтернатива ретінде қарастырылуда (Fedoročková et al., 2015; Çakan and Gönen, 2024). Әлемдік әдебиеттерде серпентиниттерді өңдеудің тиімді жолдары ретінде бірнеше бағыттары қарастырылған (Shayakhmetova et al., 2024; Carmignano et al., 2020, Wypych et al., 2004; Vieira et al., 2022; Fedoročková et al., 2015; Çakan and Gönen, 2024; Wang et al., 2006; Teir et al., 2007; Kelemen et al., 2011): магний қосылыстарын алу; кремнезем синтездеу; CO_2 минералдық секвестрациясы; сорбенттер мен катализаторлар алу. Олардың ішінде қышқылдық-сілтілік әдіс ерекше қызығушылық тудырады, себебі бұл әдіс: жоғары тазалықтағы кремнезем; үлкен меншікті бет; реттелетін кеуектілік; төмен қоспалық құрам алуға мүмкіндік береді (Fedoročková et al., 2015; Çakan and Gönen, 2024).

Әдістің химиялық негіздері: қышқылдық өңдеу барысында серпентин құрылымы бұзылып, Mg^{2+} ерітіндіге өтеді. Кейін, қалған кремнийлі қалдық сілтілік ерітіндіде ерітіліп, натрий силикаты түзіледі:

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O \quad (2)$$

Натрий силикатының ерітіндісін бейтараптандыру нәтижесінде аморфты кремнезем тұнбаға түседі:

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow SiO_2\downarrow + Na_2SO_4 + H_2O \quad (3)$$

Fedoročková және авторлар (Fedoročková et al., 2015) серпентинит қалдықтарын өңдеу арқылы жоғары тазалықтағы аморфты кремнезем алуға болатынын көрсетті. Wang және әріптестері (Wang et al., 2006) табиғи хризотилді қышқылдық өңдеу нәтижесінде дамыған талшықты құрылымы бар кремнезем материалдарын алуға болатынын анықтаған. Мұндай кремнезем негізіндегі материалдардың адсорбенттер мен функционалдық материалдар ретінде қолданылу перспективалары әдебиетте кеңінен қарастырылған (Carmignano et al., 2020). Сонымен қатар, қазіргі зерттеулердің маңызды бағыты – серпентинитті өңдеуді көмірқышқыл газын байланыстыру технологияларымен интеграциялау болып табылады (Vieira et al., 2022; Kelemen et al., 2011). Қышқылдық өңдеу кезінде магний ерітіндіге Mg^{2+} иондары түрінде өтеді (Teir et al., 2007). Кейін бұл иондар көмірқышқыл газымен әрекеттесіп, магний карбонаттарын түзе отырып, CO_2 минералдық фиксациясына қатыса алады (Kelemen et al., 2011):

$$Mg^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow MgCO_3\downarrow \quad (4)$$

Бұл бағыт carbon farming және climate-tech технологиялары үшін ерекше перспективалы болып саналады (Huijgen and Comans, 2005).

Қазақстан үшін серпентиниттік шикізатты кешенді өңдеудің маңызы өте жоғары, олар: серпентинит минералдары; хризотил-асбест қалдықтары; никелькұрамдас серпентиниттер түрлерінде ірі көлемде кездеседі (Shayakhmetova et al., 2024). Олардың ішінде «Қостанай минералдары» АҚ-ның өндірістік қалдықтарын өнеркәсіптік масштабтағы қайта өңдеу объектісі ретінде зерттеудің маңызы үлкен. Бұл қалдықтарды кешенді пайдалану: экологиялық жүктемені азайтуға; импорт алмастыруға; Mg және Si негізіндегі жаңа өнімдер шығаруға мүмкіндік береді (Shayakhmetova et al., 2024; Carmignano et al., 2020). Серпентиниттен алынатын кремнеземнің агрохимиялық перспективасы да жоғары. Кремний өсімдіктердің: құрғақшылыққа; тұзданuға; биотикалық және абиотикалық стресс факторларына төзімділігін арттыратыны белгілі. Сондықтан Mg–Si негізіндегі өнімдерді Қазақстанның құрғақ климаттық жағдайында перспективалы тыңайтқыштық материалдар ретінде қарастыруға болады (Datnoff et al, 2001).

Осыған байланысты серпентинитті қышқылды-сілтілі әдіспен өңдеу арқылы аморфты кремнезем алу, оның құрылымы мен қасиеттерін ИҚ-Фурье, РФТ, ICP-MS және БЭТ әдістерімен кешенді зерттеу ғылыми және қолданбалы тұрғыдан маңызды мәселе болып табылады.

Осы жұмыста серпентиниттерді қышқылдық өңдеудің тағы бір тәсілі қолданылды, ол магний мен кремнийді қышқылды-сілтілі аралас әдіспен кешенді түрде бөліп алуға негізделген. Әдісті одан әрі дамыту серпентиниттерді кәдеге

жарату мүмкіндіктерін күшейтеді. Мұндай сипаттағы үдерістерді зерттеу әдебиеттерде эпизодтық сипатқа ие. Мәселен, Matus және т.б. (Matus et al., 2020) оливиннен магнийді тізбекті шаймалау арқылы тиімді бөліп алу мүмкіндігін көрсетті. Ulum және т.б. (Ulum et al., 2023) шлактардан жоғары тазалықтағы кремнезем алудың сілтілік тұндыруға негізделген оңтайландырылған үдерісін әзірледі. Басқа зерттеулерде серпентинит негізіндегі қалдықтарды адсорбенттер мен құрылыс қоспалары сияқты функционалдық материалдар алу үшін қолдану мүмкіндігі көрсетілген (Peng et al., 2022). Қабатты магнийсиликаттардан алынатын аморфты кремнеземнің негізгі ерекшеліктерінің бірі — қышқылдық өңдеу нәтижесінде түзілген кремнеземнің бастапқы минералдардың морфологиясын сақтауы болып табылады (Zulumyan et al., 2002). Қабатты силикаттардан алынған кремнеземнің меншікті беткі ауданының типтік мәндері мынадай: талықтан алынған кремнезем үшін SBET ≈ 130 $м^2 \cdot г^{-1}$ (Yang et al., 2006), оливиннен/серпентиниттерден алынған кремнезем үшін SBET шамамен 1000 $м^2 \cdot г^{-1}$ дейін (Lazaro et al., 2019, Raza et al., 2018), ал серпентиниттен алынған кремнезем үшін SBET шамамен 50-400 $м^2 \cdot г^{-1}$ аралығында болады (Cakan and Gonen, 2024). Көпсатылы тазарту нәтижесінде серпентиниттен микрокұрылымы сақталған жоғары тазалықтағы SiO_2 (>99,5 %) алынды. Қабатты магнийсиликаттардан алынатын аморфты кремнеземнің адсорбциялық қасиеттері көп жағдайда серпентинит шикізатының морфологиясына, яғни әртүрлі кен орындарының минералогиялық ерекшеліктеріне байланысты. Түзілетін кремнезем морфологиясының текстурасы қышқылдық өңдеу кезіндегі гель түзілуінің қалыптасу және даму механизміне де тәуелді болады (магнийдің шығарылуы → H_4SiO_4-тің босап шығуы және/немесе кремнийге бай қабаттың түзілуі). Осылайша қышқылдық өңдеу шарттарына байланысты кеуектіліктің әртүрлі типтері мен параметрлеріне ие аморфты кремнеземнің әртүрлі түрлері түзілуі мүмкін, ал бұл оның әртүрлі салалардағы функционалдық қолданылуын айқындайды. Сондықтан әрбір жағдайда олардың қолданылу саласын анықтау мақсатында адсорбциялық қасиеттерін зерттеу қажеттілігі туындайды. Пайдалы өнімдер алу үшін серпентиниттерді қолданудың жаңа тәсілдері мен баламалы жолдарын іздеу серпентинит жыныстарының мол қорына және хризотил шикізаты қалдықтарының ірі көлеміне ие Қазақстан үшін өзекті болып табылады. Өнеркәсіптік қалдықтарды қайта өңдеу технологияларына қызығушылықтың артуы жағдайында бұл тәсіл Қазақстанда және хризотил шикізатына бай басқа да елдерде серпентинит қалдықтарынан пайдалы магний және кремний өнімдерін алудың негізі бола алады.

Осы жұмыстың мақсаты – Жітіқара кен орнының (Қазақстан) серпентинит қалдықтарын қышқылды-сілтілі комбинациялық әдіспен өңдеу үдерістерін зерттеу. Рентгенфазалық талдау (РФТ), ИҚ-Фурье спектроскопиясы және БЭТ-адсорбция әдістері сияқты физика-химиялық зерттеу әдістерін қолдану арқылы күкірт қышқылындағы серпентиниттің еру механизмі, сондай-ақ серпентинитті қышқылдық және қышқылды-сілтілі аралас өңдеу нәтижесінде алынған аморфты кремнеземнің адсорбциялық сипаттамалары зерттелді.

Материалдар мен әдістер. Зерттеулерде зерттеу нысаны ретінде Жітіқара

кен орнының (Қазақстан) ≤0,14 мм фракциялы серпентинитті қалдық (СҚ) пайдаланылды. Элементтік құрамы, масс. %: Mg – 25,0; Si – 17,45; Fe – 2,93; Al – 0,54; Ca – 0,50.

Рентгенфазалық спектрлер D8 Advance (Bruker) дифрактометрінде Cu-Kα сәулеленуімен, 40 кВ кернеуде және 40 mA ток күшінде алынды. Алынған дифрактограммаларды өңдеу және жазықтықаралық арақашықтықтарды есептеу EVA бағдарламалық қамтамасыз етуі арқылы жүргізілді. Фазаларды сәйкестендіру PDF-2 (JCPDS) ұнтақтық дифрактометрия деректер базасы негізінде Search/Match бағдарламасында жүзеге асырылды. Фазалар келесі JCPDS деректер базалары бойынша анықталды: серпентин – 16-0613, $Mg(OH)_2$ – 07-0239, MgO – 45-0946.

ИҚ-Фурье спектрлері Shimadzu IR Prestige-21 қондырғысында Pike Technologies компаниясының бұзылған толық ішкі шағылысу (ATR) қосалқы қондырғысын қолдану арқылы алынды.

Меншікті беткі аудан мен кеуектердің өлшемдері бойынша таралуын анықтау Principle: Static capacity method, Model: BSD-660S A3, Zone-Test: Degas → Temp Zone қондырғысы арқылы жүргізілді.

Шаймалау және ерітінділерді тазарту процесіндегі элементтердің таралуын анықтауға бағытталған аналитикалық зерттеулер INCA Energy 350 энергодисперсиялық микроанализ жүйесімен жабдықталған JSM-6490LV (JEOL, Жапония) электрондық микроскопында және индуктивті байланысқан плазмалы масс-спектрометрия (ICP-MS, Thermo iCAP-Q, Thermo Scientific, Germany) әдісімен орындалды.

Аморфты кремнеземді (SiO_2) алу қышқылды-сілтілі комбинациялық әдіс арқылы жүзеге асырылды. Тәжірибе үшін құрамында 25,75 г немесе 1,073 моль Mg бар 100 г серпентинит қалдығы (СҚ-0) пайдаланылды. (1) реакция теңдеуіне сәйкес, 100 г СҚ-0 құрамындағы Mg-ді толық шаймалау үшін 1,073 моль H_2SO_4 қажет.

Реакторға құрамында 1,073 моль H_2SO_4 бар 455 $см^3$ ерітінді құйылып, араластыру кезінде уақыт есебін бастап, ерітіндіге 100,0 г СҚ-0 қосылды. Қосу барысында экзотермиялық реакцияға байланысты температураның жоғарылауы қарқынды байқалды. Орныққан температура (95–97 °C) 2 сағат бойы қыздыру арқылы ұсталып тұрды, кейін суспензия ыстық күйінде вакуумдық сүзу әдісімен қағаз сүзгі (көк) арқылы сүзілді. Сүзу уақыты 2 сағатты құрады. Алынған фильтраттың жуынды сумен бірге жалпы көлемі 470 $см^3$, pH = 0,64 болды, ал 105 °C-та кептірілгеннен кейінгі ерімейтін қалдықтың массасы 83,6 г құрады. Ашық жасыл түсті мөлдір фильтрат $MgSO_4$, $CaSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $CrSO_4$ және $Fe_2(SO_4)_3$ металл сульфаттарының ерітіндісі болып табылады.

Аморфты кремнезем алу үшін қышқылда ерімейтін СҚ-1 қалдығы төмендегі реакция бойынша сілтімен өңделді:

$$1{,}25\ MgO{\cdot}1{,}5SiO_2{\cdot}3H_2O + NaOH \rightarrow 1{,}25MgO{\cdot}0{,}075SiO_2{\cdot}3H_2O + \\ +1{,}425Na_2SiO_3 \qquad (5)$$

83,6 г қышқылда ерімейтін қалдық 325 см^3 4,0 М NaOH ерітіндісімен өңделіп, араластыру жағдайында 0,5 сағат қайнатылды, содан кейін вакуум астында сүзілді және тұнба дистилденген сумен жуылды. Сүзу процесі баяу жүргенімен, қанағаттанарлық деңгейде өтті. Сілтілік фильтраттың көлемі V = 1000 см^3, pH = 11,46 болды. Фильтрат 20%-дық H_2SO_4 ерітіндісімен pH = 4,5–5,0 мәніне дейін бейтараптандырылып, тұндыру үшін қалдырылды (2-кесте, 2-реакция). 12–14 сағаттан кейін ұсақ түйіршікті ақ түсті кремнезем тұнбасы түзілді. Тұнба сүзгіден өткізіліп, SO_4^{2-} иондарына теріс реакция бергенге дейін дистилденген сумен жуылды.

105 °С-та кептірілгеннен кейін алынған кремнезем ICP-MS, Thermo iCAP-Q қондырғысында талданды.

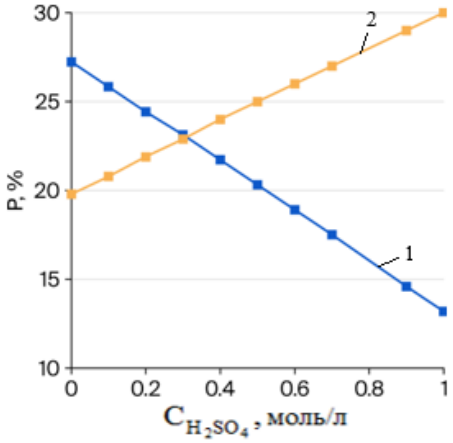
Нәтижелер және оларды талқылау. *«Серпентинит-H_2SO_4» жүйесіндегі әрекеттесу.* Бастапқы серпентинит қалдығын (СҚ-0) қышқылдық өңдеу «Материалдар мен әдістер» бөлімінде келтірілген әдістеме бойынша жүргізілді. Химиялық талдау нәтижелері бойынша фильтрат пен ерімейтін қалдықтың құрамы, сондай-ақ СҚ-0 құрамындағы жекелеген элементтердің шаймалану дәрежесі анықталды. Нәтижелер 1-кестеде келтірілген.

Кесте 1 – СҚ-0 серпентинит қалдығын күкірт қышқылымен шаймалаудан кейінгі фильтрат пен қышқылда ерімейтін қалдық арасындағы элементтердің таралуы

Элемент	Mg	Si	Fe	Mn	Cr	Ca	Al
Фильтраттағы мөлшері (масс. %)	64,8	2,0	27,0	100,0	78,0	92,0	66,0
Ерімейтін қалдықтағы мөлшері (масс. %)	35,2	98,0	73,0	–	22,0	8,0	34,0
Барлығы (масс. %)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

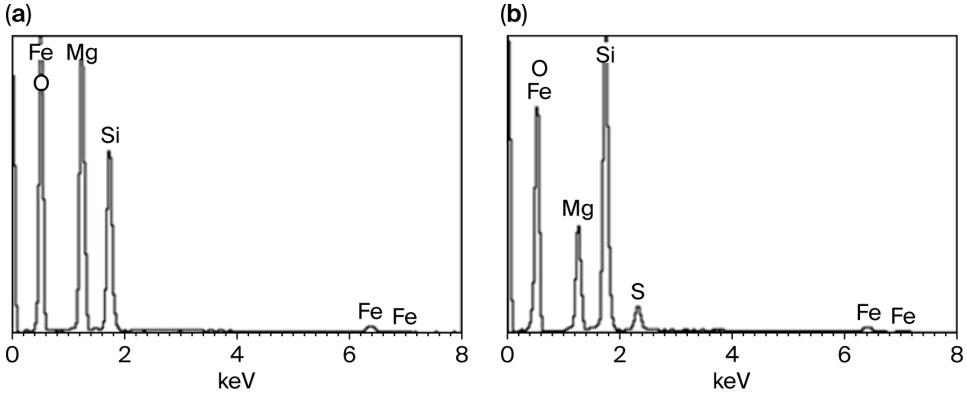
1-кестеден көрініп тұрғандай, СҚ-0 серпентинит қалдығын күкірт қышқылы ерітіндісімен бастапқы қышқылдық өңдеу барысында магний, марганец, хром, кальций және алюминийдің едәуір бөлігі (50%-дан астамы) сульфатты ерітіндіге өтеді. Сонымен қатар, темірдің шаймалануы төмен деңгейде (27%), ал кремнийдің шаймалануы өте мардымсыз (2%) екені анықталды. Шаймалаудан кейінгі ерімейтін қалдық кремниймен (98%-ға дейін) және темірмен (73%-ға дейін) айтарлықтай байиды. Қышқылда ерімейтін қалдықтар құрамының H_2SO_4 концентрациясына тәуелді өзгеруінің жалпы заңдылықтары 1 және 2-суреттерде көрсетілген.

H_2SO_4 концентрациясына қатысты ерімейтін қалдықтағы Si мен Mg мөлшерлерінің өзгеру сипаты (Сурет 1) келтірілген. Қалдықтағы Mg мөлшерінің бірқалыпты азаюы және Si мөлшерінің артуы күкірт қышқылы мен СҚ арасындағы өзара әрекеттесудің кезеңдік-қабаттық сипатта жүретінін көрсетеді.



Сурет 1 – Серпентинит (СҚ-0) пен H_2SO_4 өзара әрекеттесуі кезінде түзілген ерімейтін қалдықтағы магний (1) мен кремний (2) концентрацияларының өзгеруі: 10 г серпентинит (Mg – 0,11 М)/H_2SO_4 (0,1–1,0 моль/л), стехиометриялық қажетті мөлшер (СҚМ), τ = 10 мин, t = 95 °C.

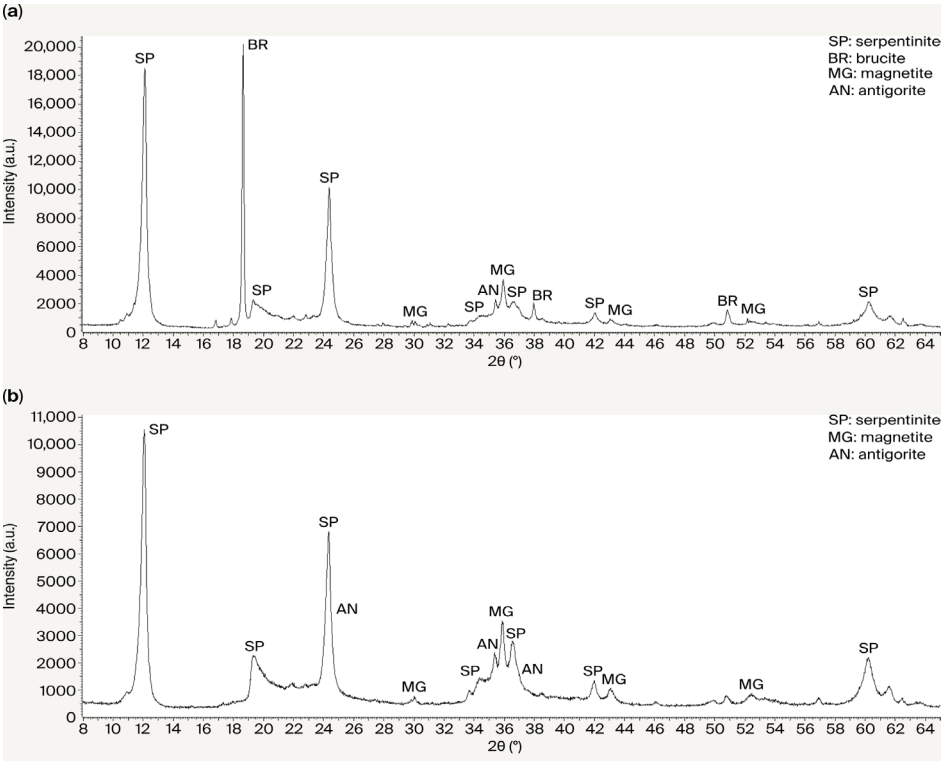
СҚ-ның 1,0 СҚМ (H_2SO_4) ерітіндісімен өңдеуге дейінгі және өңдеуден кейінгі салыстырмалы энергодисперсиялық спектрлері (Сурет 2) қалдықтағы Mg мөлшерінің шамамен 60–65%-ға төмендейтінін көрсетеді. Қалдық құрамында шамамен 12% магний сақталады, олардың, ықтимал, СҚ талшықтарының бұзылмаған терең қабаттарында ғана орналасқаны байқалады.



Сурет 2 – Бастапқы серпентиниттің (а) және оны СҚ:H_2SO_4 = 1:1 стехиометриялық қажетті мөлшер қатынасында ерітіндімен өңдегеннен кейінгі (b) энергодисперсиялық спектрлері.

Бұзылмаған қабат-пакеттер өздерінің молекулалық-құрылымдық қаңқасын сақтайды, олар H^+-иондарының СҚ бөлшектерінің терең қабаттарына одан әрі диффузиялық енуін шектейтін тығыз гидратталған кремнеземді беткі қабатпен қорғалғанын меңзейді.

РФТ және ИҚ-Фурье спектроскопиясы. Бастапқы серпентинитті қышқылды-сілтілі өңдеу процестері барысында жүретін фазалық өзгерістер (Сурет 3а, 3b) көрсетілген. Бастапқы серпентиниттік қалдық дифрактограммасында (а) келесі фазалар идентификацияланды: серпентин-хризотил (SP), антигорит (AN) – $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, брусит (BR) және магнетит – Fe_3O_4. Қышқылмен өңделген серпентинит (СҚ-1) дифрактограммасында (b) келесі фазалар анықталды: хризотил (СҚ), антигорит (AN) – $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ және магнетит – Fe_3O_4. Қышқылдық өңдеуден кейінгі фазалық құрамның негізгі өзгерістеріне жазықаралық арақашықтықтары d/n = 4,77; 2,365; 1,794 Å болатын брусит [$Mg(OH)_2$] (BR) рефлекстерінің жойылуы жатады. Серпентинитті күкірт қышқылымен өңдеу кезінде аморфты кремнеземнің түзілуіне байланысты фазалық өзгерістер қышқылда ерімейтін қалдықтың дифрактограммасында айқын байқалмайды. Алайда, серпентиниттің (СҚ) негізгі d/n = 7,38; 3,661; 2,487; 1,53 Å шыңдарының интенсивтілігінің екі есеге төмендеуі серпентинит бөлшектерінің бетінде аморфты, Si-ге бай қабаттың түзілуімен байланысты болуы мүмкін.

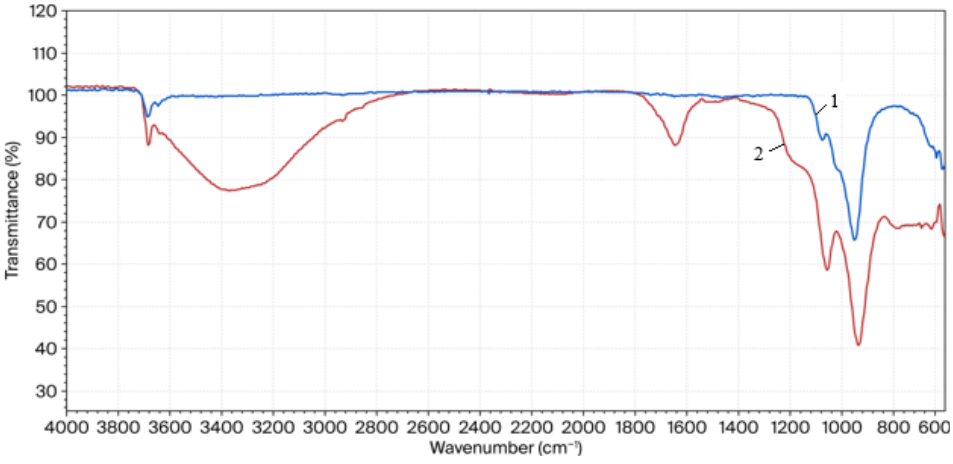


Сурет 3 – Бастапқы серпентинит қалдығының (СҚ-0) (а), қышқылда ерімейтін қалдығының (СҚ-1) (b) рентгендік дифрактограммалары.

Қышқылдық қалдықты (СҚ-1) сілтілік өңдеу кезінде серпентинит минералдарының (СҚ-0) сипаттамалық рентгендік рефлекстері бастапқы

интенсивтіліктерін қайта қалпына келетіні байқалды. Серпентиниттің бастапқы құрылымдық текстурасы қайта түзіледі. Сілтілік қалдықты қышқылмен қайта өңдеу кезінде (қосымша тексеру) (СҚ-3) қайтадан гидратталған аморфты кремнезем фазасының — $SiO_2 \cdot nH_2O$ түзілуі тіркелді. Бұл кезде серпентинит шыңдарының интенсивтілігі қайтадан төмендейді. Серпентинитті қышқылды-сілтілі өңдеу барысында дифрактограммаларда байқалған өзгерістер қышқыл әсеріне көпқабатты магний гидросиликатының беткі қабаты ұшырайтынын көрсетеді. Қышқыл бір мезгілде магнийдің еруін жеделдетіп, кремнеземнің полимерлену және флокуляциялану жылдамдығын модификациялайды. Нәтижесінде гель тәрізді, Si-ге бай қабат түзіледі.

Серпентиниттің силикатты фрагменттерінің қышқылдық өңдеу кезінде аморфты кремнеземге трансформациялану механизмі (Auyeshov et al., 2024) жұмыста ұсынылған. H_2SO_4 ерітінділерімен, концентрациясы С = 0,7-1,0 СҚМ-ға (стехиометриялық қажетті мөлшер) жуық жағдайда қышқылмен өңделген серпентинит үлгілерінің ИҚ-Фурье спектрлерінде (Сурет 4) аморфты кремнеземге тән жұтылу жолақтары — (ν_{as}(Si-O-Si)) және Si-OH гидроксил топтарының сипаттамалық жолақтары анықталды. Анықталған бұл жұтылу жолақтары серпентиниттің кристалдық торындағы тетраэдрлі-октаэдрлі қабатты құрылым тұтастығының едәуір бұзылуын да бір мезгілде дәлелдейді. Сонымен қатар, ИҚ-Фурье спектрлерінде темірге байланысты тербелістер анықталған жоқ. Болжам бойынша, еріту процесі кезінде изоморфты түрде енген темір атомдары Si-ге бай қабаттың түзілуіне қатыспайды.



Сурет 4 – Бастапқы СҚ-0 үлгісінің (1) және өңдеуден кейінгі қышқылда ерімейтін қалдықтың (СҚ-1) (2) ИҚ-спектрлері (Auyeshov et al., 2024).

1160-2040 $см^{-1}$ аймағындағы кең әрі терең шыңдар байланыс энергияларының кең диапазонына ие әртүрлі қышқылдық силанолды (-Si-OH^+) топтардың пайда болуын көрсетеді, ал 3200-3600 $см^{-1}$ аймағындағы жолақтар серпентинит бөлшектерінің бетінде кремнеземнің әртүрлі силоксанды (-Si-O-Si-OH^+)

гидратталған топтарының — мономерлердің, димерлердің, три-, тетра-, полимерлердің және тармақталған тізбектерінің түзілуін, сондай-ақ бөлшек бетінде $SiO_2 \cdot nH_2O$ қабатының қалыптасуы мен гель түзілу процесінің басталуын көрсетеді (Chukin, 2008).

Эксперименттік, РФТ және ИҚ-Фурье зерттеулері негізінде алынған нәтижелер «СҚ-H_2SO_4» жүйесінде түзілетін аморфты кремнеземді қышқылды-сілтілі аралас әдісті қолдану арқылы жеке өнім ретінде бөліп алуға болатындығын болжауға мүмкіндік береді.

Аморфты кремнеземді комбинациялық қышқылды-сілтілі әдіспен алу және оның сипаттамалары.

Бастапқы СҚ-1 үлгісін күкірт қышқылы ерітіндісімен шаймалау нәтижесінде алынған қышқылда ерімейтін қалдықтың элементтік талдау нәтижелері бойынша оның құрамындағы элементтердің массалық үлестері келесідей анықталды: Mg – 15,0%; Si – 21,22%; Fe – 3,0%; Cr – 0,19%; S – 3,18%.

Магний, кремний және оттек мөлшерлері бойынша жүргізілген стехиометриялық есептеулер нәтижесінде аталған қалдықтың құрамы шартты түрде $1{,}25MgO \cdot 1{,}5SiO_2 \cdot 3H_2O$ (СҚ-1) формуласына сәйкес келетіні анықталды. Қышқылдық өңдеуден кейін алынған массасы 83,6 г ерімейтін қалдық (СҚ-1) кейіннен сілтілік өңдеуге ұшыратылды. Берілген құрамның NaOH ерітіндісімен әрекеттесу стехиометриясын және кремнеземді тұндыру шарттарын анықтауға арналған есептеулер 2-кестеде келтірілген (1) және (2) теңдеулерге сәйкес жүргізілді.

Кесте 2 – Кремнеземді тұндыру мақсатында СҚ-1-дің NaOH-пен сандық әрекеттесу теңдеулері мен есептеулері

СҚ-1 ерімейтін қалдығын сілтімен (NaOH) өңдеу									
$1{,}25MgO \cdot 1{,}5SiO_2 \cdot 3H_2O$	+	3NaOH	=	$1{,}5Na_2SiO_3$	+	1,25MgO	+	$4{,}5H_2O$	(1)
194		120		183		50		81,00	
83,6		51,7		78,86		21,54		34,90	
Сілтілік гельді қышқылмен өңдеу және кремнеземді тұндыру									
Na_2SiO_3	+	H_2SO_4	=	SiO_2	+	Na_2SO_4	+	H_2O	(2)
122		98		60		142		18,00	
78,86				38,78					

(1)-теңдеуге сәйкес (Кесте 2), өңдеу үшін 325 см^3 4,0 М NaOH ерітіндісі (ρ = 1,155 г/см^3) пайдаланылды.

Бастапқы үлгінің (СҚ-0), қышқылдық қалдықтың (СҚ-1) және сілтілік қалдықтың (СҚ-2) элементтік талдауы СҚ-0 үлгісін екі сатылы, яғни қышқылдық және кейінгі сілтілік өңдеуден кейін, СҚ-2 қалдығы негізгі элементтер – Mg және Si мөлшері бойынша бастапқы СҚ-0 құрамына жақындайтынын көрсетті. СҚ-0 үлгісінде Mg/Si мольдік қатынасы 1,68 болса, СҚ-2 үлгісінде бұл көрсеткіш 1,56 құрады. Бұл деректер сілтілік өңдеуден кейін, яғни СҚ-1 бөлшектерінің беткі қабатындағы кремнезем қабаты жойылғаннан соң, ішкі қабаттарда серпентиниттік құрылымның $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$ сақталатынын көрсетеді. Осы болжамды растау

мақсатында массасы 36 г болатын сілтілік өңдеу қалдығы (СҚ-2) 2,0 М H_2SO_4 ерітіндісімен қайтадан қышқылдық шаймалауға ұшыратылды (3-саты). Алынған қышқылдық қалдық (СҚ-3) кейіннен сілтілік өңдеуден өткізіліп, нәтижесінде сілтілік қалдық (СҚ-4) алынды. 3-сатыдағы (H_2SO_4-пен өңдеу) және 4-сатыдағы (NaOH-пен өңдеу) эксперименттерді жүргізу әдістемелері 1 және 2-сатылардағы әдістемелермен ұқсас болды. Алынған СҚ-3 және СҚ-4 қалдықтары алдыңғы СҚ-1 және СҚ-2 үлгілері сияқты талданды. Кезекті қышқылды–сілтілі (H_2SO_4 және NaOH) өңдеуден кейін түзілген ерімейтін қалдықтардың элементтік талдауының жинақталған нәтижелері, үш параллель эксперименттің орташа мәні ретінде, 3-кестеде келтірілген.

Кесте 3 – Серпентинитті қалдықты (СҚ-0) H_2SO_4 және NaOH ерітінділерімен кезекті қышқылды-сілтілі өңдеу кезінде ерімейтін қалдықтардың элементтік құрамының (%) өзгеру балансы

Элемент	Бастапқы	1-саты H_2SO_4	2-саты NaOH	3-саты H_2SO_4	4-саты NaOH
Шифр	СҚ-0	СҚ-1	СҚ-2	СҚ-3	СҚ-4
O	51,68	60,04	48,71	42,50	35,71
Mg	25,60	12,61	25,01	12,81	22,95
Al	0,47	0,19	0,27	-	-
Si	17,95	21,04	18,71	31,90	18,17
S	-	4,85	-	-	-
Ca	0,56	0,05	0,18	-	-
Cr	0,20	0,04	0,17	0,04	0,32
Mn	0,11	-	-	-	-
Fe	3,43	3,00	6,95	12,75	22,85
%	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Қалдықтардың шартты құрамы	$3MgO{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$	$1{,}25MgO{\cdot}1{,}5SiO_2{\cdot}3H_2O$	$1{,}13MgO{\cdot}0{,}72SiO_2{\cdot}0.72H_2O$	$0{,}53MgO{\cdot}1{,}14SiO_2{\cdot}H_2O$	$1\ ,\ 2\ 4\ M\ g\ O\ \cdot\ 0{,}84SiO_2$

3-кесте деректерінен сілтілік өңдеуден кейінгі (2 және 4-сатылар) негізгі элементтер – магний мен кремнийдің мөлшері бастапқы серпентиниттегі (СҚ-0) олардың құрамына жақындайтыны байқалады. Қышқылда ерімейтін қалдықтардың шартты құрамдарында қышқылды-сілтілі өңдеу сатыларының артуына байланысты магний мен кремнийді бөліп алу процесі кремниймен байытылумен қатар жүреді. Осыған сәйкес СҚ-0 → СҚ-1 → СҚ-3 қатарында MgO/SiO_2 қатынасы тиісінше 1,5 → 0,83 → 0,46 дейін төмендейді.

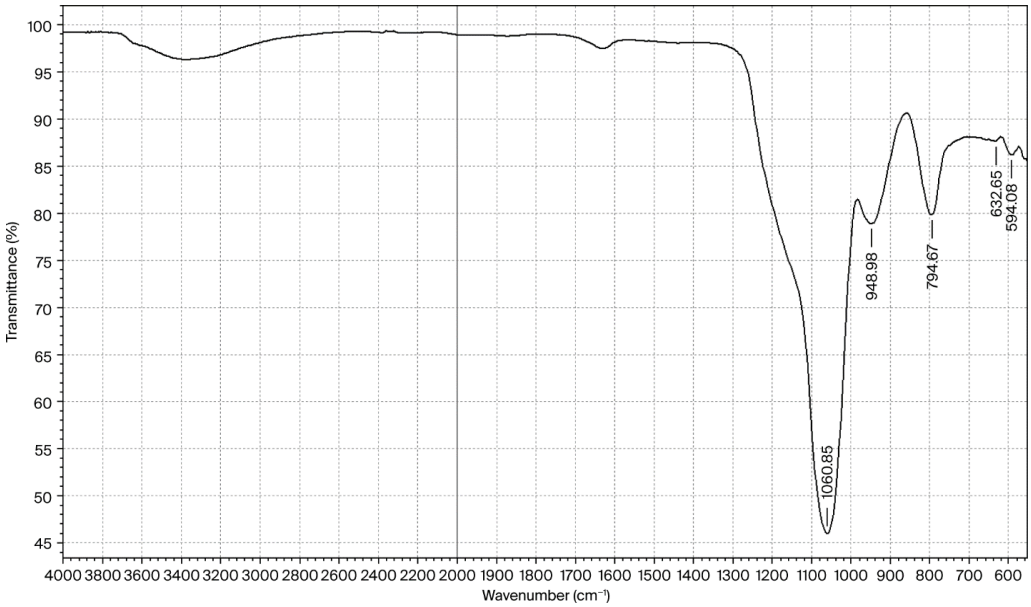
Аморфты кремнеземнің шығымы (екі қышқылдық және екі сілтілік өңдеу сатысынан кейін) келесідей болды: 83,6 г қышқылдық қалдықтан (СҚ-1) – 95,78%; бастапқы үлгіден (СҚ-0) – 60,3%.

Осылайша, алынған нәтижелер серпентинитті қышқылды-сілтілі әдіспен өңдеу кремнийді жеткілікті жоғары шығыммен селективті түрде бөліп алуға мүмкіндік беретінін көрсетті. Сонымен қатар, қышқылдық және сілтілік экстракция сатыларының санын реттеу арқылы кремнийді бөліп алу дәрежесін басқаруға болады.

Аморфты кремнеземнің адсорбциялық сипаттамалары. Комбинациялық қышқылды-сілтілі әдіспен алынған аморфты кремнезем индуктивті байланысқан плазмалы масс-спектрометрия (ICP-MS, Thermo iCAP-Q), ИҚ-Фурье спектроскопиясы (FTIR) және БЭТ-адсорбция әдістері арқылы зерттелді.

ICP-MS (Thermo iCAP-Q) әдісімен жүргізілген аморфты SiO_2 құрамын зерттеу нәтижесінде алынған аморфты SiO_2 құрамында келесі қоспа элементтердің бар екені анықталды, масс. %: Al – 0,1696; Ca – 0,2025; Na – 0,7010. Қоспалардың жалпы мөлшері ~1,08%-ды құрады, сондай-ақ құрамында ~4,02% адсорбцияланған H_2O анықталды.

Алынған өнімнің құрамы формальды түрде $SiO_2 \cdot 0{,}36H_2O$ формуласына сәйкес келеді. Аталған құрамдағы аморфты кремнеземнің ИҚ-спектрі келтірілген (Сурет 5).



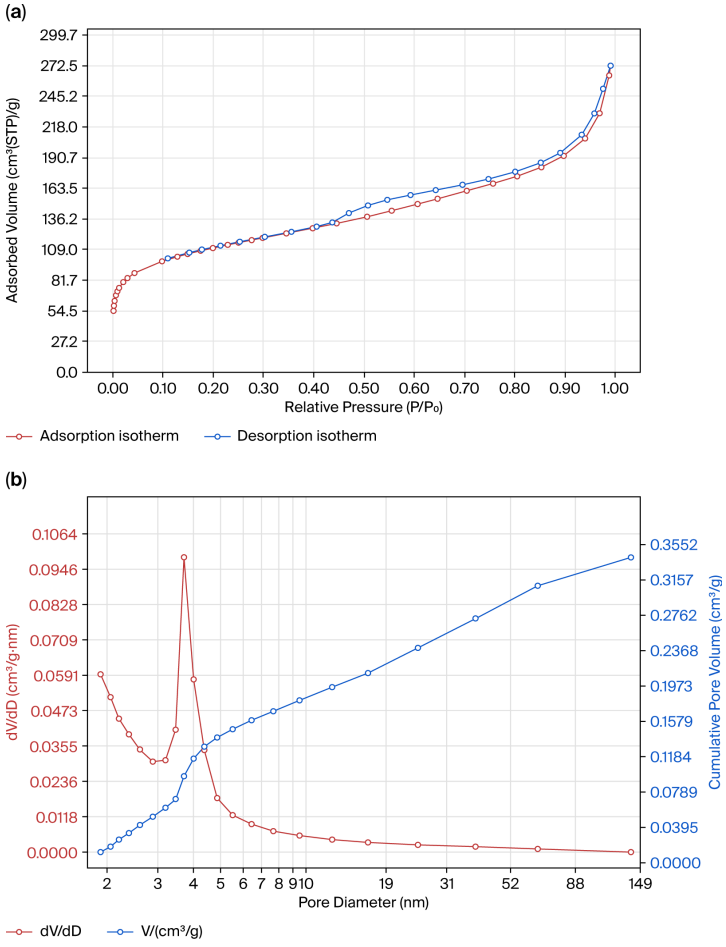
Сурет 5 – $SiO_2 \cdot 0{,}36H_2O$ құрамды кремнеземнің ИҚ-спектрі.

Кремнеземнің ИҚ-спектрінде су молекулаларына тән валенттік және деформациялық тербелістер келесі жиіліктерде байқалады: (ν_{as}O-H) 3200–3600 см$^{-1}$ және (δH-O-H) 1642 см$^{-1}$. Сонымен қатар, силоксан тобының асимметриялық және симметриялық валенттік тербелістері – (ν_{as}Si-O-Si) 1064 см$^{-1}$ және (ν_sSi-O-Si) 794 см$^{-1}$, сондай-ақ силанол тобына тән (νSi-OH) 948 см$^{-1}$ жолақтары анықталды. Аталған тербелістер аморфты кремнеземге тән сипаттамалық жолақтар болып табылады (Chukin, 2008).

Аталған кремнезем үшін азоттың адсорбция–десорбция изотермасының гистерезис ілмегінің пішіні IV типті изотермаға және H3 типті гистерезиске сәйкес келеді (Сурет 6а). Бұл қатты зат кеуектерінде азоттың ішінара

конденсациялануымен сипатталатын микро- және мезокеуекті құрылымның бар екенін көрсетеді. Салыстырмалы төмен қысым аймағында P/P_0 = 0–0,2 кезінде сорбциялық қисықтың 0-ден 90 $см^3 \cdot г^{-1}$ дейін күрт жоғарылауы өлшемі 0,35–2 нм аралығындағы микрокеуектердің болуын көрсетеді. Десорбциялық тармақтағы шағын иіннің байқалуы кеуектердің саңылау тәрізді сипатын растайды. Изотермада P/P_0 = 0,2–0,96 аралығында адсорбция мөлшерінің 90 $см^3 \cdot г^{-1}$-нан 204 $см^3 \cdot г^{-1}$-ға дейін едәуір артуы микро- және мезокеуектердің қатар болуын дәлелдейді. Ал P/P_0 > 0,96 болғанда адсорбция мөлшерінің қосымша 65–68 $см^3 \cdot г^{-1}$-ға жоғарылауы макрокеуектердің (50-200 нм) бар екенін көрсетеді.

Сонымен қатар, зерттелген кремнезем құрылымында микрокеуектер мен мезокеуектердің үлесі басым екені анықталды, бұл микрокеуекті сорбенттерге тән қасиет болып табылады. Мұны төмен қысымдар аймағында және P/P_0 = 0,96 дейін сорбциялық қисықтың күрт жоғарылауы айқын дәлелдейді.



Сурет 6 – Синтезделген аморфты кремнеземнің 77 К температурадағы азот адсорбциясы-десорбциясы изотермалары (BET) (а) және кеуектердің таралуы (BJH) (b).

BJH әдісі бойынша (десорбция тармағы) кеуектердің таралуын талдау (Сурет 6b) шамамен ~3,7 нм аймағында айқын максимумның бар екенін көрсетті, бұл мезокеуектердің басым екенін және материал құрылымының біртектілігін білдіреді. Сонымен қатар, DR және DA әдістерімен расталған 1,7–2,1 нм аралығындағы микрокеуектердің болуы да анықталды.

Кеуектердің диаметр бойынша таралуы алынған кремнеземнің микро- және мезокеуекті құрылымға ие екенін дәлелдейді. Микрокеуектердің (0,35–2 нм) үлесі меншікті бет ауданы бойынша 46%-ды, ал кеуек көлемі бойынша 21%-ды құрайды. Ал мезокеуектердің (2–10 нм) үлесі бет ауданы бойынша 48%-ды және кеуек көлемі бойынша 42%-ды қамтамасыз етеді. Осылайша, микро- және мезокеуектер жиынтық түрде жалпы бет ауданының 95%-ын және кеуек көлемінің 63%-ын құрап, синтезделген кремнезем құрылымының біртектілігін растайды.

Кеуектердің жалпы көлемінің 0,418 $см^3 \cdot г^{-1}$ болуы материалдың дамыған кеуекті құрылымға ие екенін көрсетеді, бұл оны адсорбциялық және каталитикалық қолданулар үшін перспективалы материал ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. Кремнеземнің текстуралық қасиеттерін сипаттайтын негізгі параметрлер 4-кестеде келтірілген.

Кесте 4 – Кремнеземнің текстуралық қасиеттерін сипаттайтын негізгі параметрлер

Үлгі	S, $м^2 \cdot г^{-1}$	∑Vpore, $см^3 \cdot г^{-1}$	Vmicro, $см^3 \cdot г^{-1}$	davg, нм		dmode, нм	Изотерма түрі	Гистерезис ілмегі
Аморфты кремнезем (SiO_2)	400,06 (BET, P/P_0=0,02-0,13); 559,13 (Langmuir)	0,42 (T-Plot); 0,42 (Langmuir)	0,09 (T-Plot); 0,15 (DR), 0,16 (H-K orig)	4,18 (BET); 1,57 (DR micro)	5,68 (BJH десорб.); 1,82 (DA micro);	3,73 (BJH десорб.); 2,14 (DA)	IV	H3
Ескерту: Sм.а., $м^2 \cdot г^{-1}$ – меншікті беткі аудан; ∑Vкеуек, $см^3 \cdot г^{-1}$ – барлық кеуектердің жалпы көлемі; Vмикрокеуек, $см^3 \cdot г^{-1}$ – микрокеуектердің үлесі; davg, нм – кеуектердің орташа диаметрі; dmode, нм – кеуектердің ең ықтимал диаметрі								

Кремнеземнің текстуралық сипаттамаларын талдау материалдың жоғары меншікті беткі ауданға ие екенін көрсетті: BET (БЭТ) әдісі бойынша 400 $м^2 \cdot г^{-1}$ және Langmuir әдісі бойынша 559,13 $м^2 \cdot г^{-1}$, бұл оның дамыған мезокеуекті құрылымымен сәйкес келеді. Кеуектердің жалпы көлемі 0,418 $см^3 \cdot г^{-1}$ құрады, ал микрокеуектердің үлесі (T-plot әдісі бойынша) 0,089 $см^3 \cdot г^{-1}$-ға тең болды, бұл материалдың микро- және мезокеуекті аралас құрылымға ие екенін растайды.

BET әдісі (4V/S) бойынша кеуектердің орташа диаметрі 4,18 нм болса, BJH әдісімен (десорбция тармағы бойынша) анықталған мәні жоғарырақ – 5,68 нм, бұл мезокеуектердің таралу ерекшеліктерімен байланысты. BJH-десорбция әдісі бойынша кеуектердің ең ықтимал диаметрі (dmode) 3,73 нм құрап, салыстырмалы түрде тар саңылаутәрізді мезокеуектердің басым екенін көрсетті.

DR және DA әдістері бойынша жүргізілген қосымша есептеулер диаметрі 1,57–2,14 нм болатын микрокеуектердің бар екенін анықтады, ал Хорват-Кавазое (H-

K) әдісі де шамамен 1,6–1,9 нм аралығындағы микрокеуектердің болуын растады. Осылайша, материал кеуектердің бимодальды таралуымен сипатталады: <2 нм аймағындағы микрокеуектер және шамамен 3–6 нм аралығындағы мезокеуектер. Текстуралық қасиеттерге негізгі үлесті диаметрі 3–6 нм болатын мезокеуектер қосады, олардың үлесіне меншікті беткі ауданның ~ 64%-ы және кеуек көлемінің ~ 52%-ы тиесілі. Ал микрокеуектердің (<2 нм) үлесі беткі аудан бойынша ~ 21%-ды және көлем бойынша ~ 46%-ды құрайды. Мезокеуектердің тар диапазонда таралуы мен олардың микрокеуектермен үйлесуі синтезделген кремнеземнің құрылымдық біртектілігін дәлелдейді. IUPAC классификациясына сәйкес, кремнеземнің азоттық адсорбция-десорбция изотермасы H3 типті гистерезис ілмегі бар IV типке жатады, бұл агрегатталған пластина тәрізді бөлшектерден түзілген саңылаутәрізді кеуектері бар мезокеуекті материалдарға тән. Жоғары меншікті беткі аудан (400 $м^2 \cdot г^{-1}$) және кеуектердің едәуір жалпы көлемі (0,418 $см^3 \cdot г^{-1}$) IUPAC-тың 2015 жылғы жаңартылған ұсынымдарына сәйкес (Thommes et al., 2015), «жақсы дамыған мезокеуекті құрылым» ретінде сипатталады және өнеркәсіптік адсорбенттерге (кептіргіштер, катализатор тасымалдағыштары, хроматография материалдары) қойылатын талаптарға сәйкес келеді.

Осы зерттеулер барысында кремнеземді қышқылда ерімейтін қалдықтан бөліп алуға әсер ететін басқа параметрлерге (температура, реагенттердің стехиометриялық қатынасы және басқа факторлар) ерекше назар аударылған жоқ. Алайда алынған нәтижелер серпентинитті қышқылды-сілтілі кешенді өңдеу әдісін қолдану арқылы жақсы текстуралық сипаттамаларға ие аморфты кремнезем алуға болатынын көрсетті.

Қорытынды. Серпентинит қалдықтарын қышқылды-сілтілі кешенді өңдеу әдісі магнийді тиімді еріту және кремнийді селективті бөліп алу арқылы дәстүрлі бірсатылы тәсілдердің шектеулерін еңсеруге мүмкіндік береді. Қышқылдық өңдеу нәтижесінде түзілетін беткі кремнезем қабатының сілтіде еруі H_3O^+ иондарының минералдың ішкі қабаттарына кейінгі енуін келесі қышқылдық өңдеу кезеңінде жеңілдетеді. Алынған аморфты кремнезем жоғары тазалықпен (>95% SiO_2) және дамыған мезокеуекті құрылыммен сипатталады, бұл оны адсорбент немесе катализатор тасымалдағышы ретінде қолдануға перспективалы материал етеді. Алынған нәтижелер серпентиниттен магний мен кремнийді қышқылды-сілтілі комбинациялық әдіспен бөліп алу технологиясын одан әрі дамытуға, серпентиниттерді өңдеудің жаңа технологиялық сызбаларын әзірлеуде пайдалы және олардың өміршеңдігін арттыруға мүмкіндік береді. Практикалық тұрғыдан алынған аморфты кремнеземді адсорбент ретінде қолдану перспективасы бар зерттеу бағыты екендігі анықталды.

References

Auyeshov A., Arynov K., Yeskibayeva Ch., Dikanbayeva A., Auyeshov D., Raiymbekov Y. (2024) Transformation of Silicate Ions into Silica under the Influence of Acid on the Structure of Serpentinite. Molecules, 29:2502. DOI: 10.3390/molecules29112502 (in Eng.).

Carmignano O.R.D.R., Vieira S.S., Brandão P.R.G., Bertoli A.C., Lago R.M. (2020) Serpentinites: Mineral Structure, Properties and Technological Applications. Journal of the Brazilian Chemical Society, 31:2–14. DOI: 10.21577/0103-5053.20190215 (in Eng.).

Cakan Y. and Gonen M. (2024) Amorphous Silica Production from Serpentine and its Techno-Economic Analysis. Journal of the Turkish Chemical Society, Section B, **7**:61–68. DOI: 10.58692/jotcsb.1435352 (in Eng.).

Chukin G.D. (2008) Himiya poverhnosti i stroenie dispersnogo kremnezema [Surface chemistry and structure of dispersed silica]. Moscow: Paladin Printa LLC. — 172 p. (in Russ.).

Datnoff L.E., Snyder G.H., Korndörfer G.H. (Eds.). (2001) Silicon in Agriculture. Studies in Plant Science. Amsterdam: Elsevier, 8:403 (in Eng.).

Fedoročková A., Raschman P., Sučik G., Plešingerová B., Popovič Ľ., Briančin J. (2015) Processing of serpentinite tailings to pure amorphous silica. Ceramics–Silikáty, 59:275–282 (in Eng.).

Huijgen W.J.J. and Comans R.N.J. (2005) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. ECN Report (in Eng.).

Kelemen P.B., Matter J.M., Streit E.E., Rudge J.F., Curry W.B., Blusztajn J. (2011) Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: Natural processes and recipes for enhanced, in situ CO_2 capture and storage. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 39:545–576. DOI: 10.1146/annurev-earth-092010-152509 (in Eng.).

Lazaro A., Chen Y., Verhoeven C., Hendrix Y. (2019) One-step synthesis of ordered mesoporous silica from olivine and its pore size tailoring. Journal of Cleaner Production, 238:117951. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.117951 (in Eng.).

Matus M., Korbicz A., Pietrzyk S. (2020) Mechanism of Nickel, Magnesium, and Iron Recovery from Olivine-Bearing Ore during Leaching with Hydrochloric Acid Including a Carbonation Pre-Treatment. Metals, 10:811. DOI: 10.3390/met10060811 (in Eng.).

Peng X., Liu W., Liu W., Zhao P., Yu X., Wang Y. (2022) Fabrication of eco-friendly adsorbent derived from serpentine tailings for removal of organic dyes. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 643:128761. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.128761 (in Eng.).

Raza N., Raza W., Madeddu S., Agbe H., Kumar R.V., Kim K.-H. (2018) Synthesis and characterization of amorphous precipitated silica from alkaline dissolution of olivine. RSC Advances, 8:32651–32658. DOI: 10.1039/C8RA06257A (in Eng.).

Shayakhmetova R.A., Mukhametzhanova A.A., Akbayeva D.N., Terlikbayeva A.Zh., Osipov P.A., Alimzhanova J.M., Zharmenov A.A. (2024) Magnesium and silicon recovery from chrysotile asbestos waste of the deposit Zhitikara, Kazakhstan. Scientific Reports, 14:83239. DOI: 10.1038/s41598-024-83239-0 (in Eng.).

Teir S., Revitzer H., Eloneva S., Fogelholm C.-J., Zevenhoven R. (2007) Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. International Journal of Mineral Processing, 83:36–46. DOI: 10.1016/j.minpro.2007.04.001 (in Eng.).

Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 87:1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117 (in Eng.).

Ulum R., Natalin R., Ahmad M. (2023) Pyro-Hydrometallurgy Routes to Recover Silica from Indonesian Ferronickel Slag. Recycling, 8:13. DOI: 10.3390/recycling8010013 (in Eng.).

Vieira K.R.M., Arce G.L.A.F., Luna C.M.R., Facio V.O., Carvalho Jr. J.A., Soares Neto T.G., Ávila I. (2022) Understanding the acid dissolution of serpentinites (tailings and waste rock) for use in indirect mineral carbonation. South African Journal of Chemical Engineering, 40:154–164. DOI: 10.1016/j.sajce.2022.02.005 (in Eng.).

Wang L., Lu A., Wang C., Zheng X., Zhao D., Liu R. (2006) Nano-fibriform production of silica from natural chrysotile. Journal of Colloid and Interface Science, 295:436–439. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.08.055 (in Eng.).

Wypych F., Adad L.B., Mattoso N., Marangon A.A.S., Schreiner W.H. (2005) Synthesis and characterization of disordered lamellar silica obtained by selective leaching of octahedral sheets from chrysotile and phlogopite. Journal of Colloid and Interface Science, 283:107–112. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.139 (in Eng.).

Yang H., Du C., Hu Y., Jin S., Yang W., Tang A., Avvakumov E.G. (2006) Preparation of porous material

from talc by mechanochemical treatment and subsequent leaching. Applied Clay Science, 31:290–297. DOI: 10.1016/j.clay.2005.10.015 (in Eng.).

Zulumyan N.O., Oganesyan E.B., Oganesyan Z.G., Karahanyan S.S. (2002) O termokislotnoj obrabotke serpentinitov severo-vostochnogo poberezh'ya ozera Sevan [On thermoacid treatment of serpentinites of the northeastern coast of Lake Sevan]. Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, 102:238–242. (in Russ.).

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 78–94

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.388

IRSTI 31.15.37v
UDC 621.546.06

© Galymzhan A.[1], Kozhabekov S.[1], Kuanyshev A.[1], Sansyzbay N.[2], Abdrassilova A.[1,3*], 2026.
[1]Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan;
[2]NCOC, Atyrau, Kazakhstan;
[3]Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: albinabdrs@gmail.com

EFFECT OF OCTADECYL METHACRYLATE-MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER COMPOSITION ON CRUDE OIL RHEOLOGICAL PROPERTIES

Galymzhan Aknur — PhD candidate, Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: aknurzg@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-3080-7206;
Kozhabekov Serik — candidate of chemical Sciences, professor, Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: s.kozhabekov@kbtu.kz, https://orcid.org/0000-0002-7689-9089;
Kuanyshev Albert — Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: hailrake1510@gmail.com, https://orcid.org/0009-0006-3307-4753;
Sansyzbay Nurkhan — Process Engineer, NCOC, Atyrau, Kazakhstan,
E-mail: nurkhansansyzbay@gmail.com, https://orcid.org/my-orcid?orcid=0009-0001-5563-9405;
Abdrassilova Albina — PhD, leading researcher, Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: albinabdrs@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-9560-6464.

Abstract. Waxy crude oils are characterized by the deterioration of their rheological and low-temperature properties due to paraffin crystallization during cooling. This leads to increased viscosity, reduced flowability, and difficulties in safe transportation through industrial pipeline systems. Therefore, the development of effective polymeric pour point depressants and the establishment of relationships between their composition and functional properties are important tasks for the modern oil production industry. The aim of this study was to investigate the effect of the initial molar ratio of octadecyl methacrylate (ODMA) to maleic anhydride (MA) on the rheological properties of crude oil, determine the optimal composition, and evaluate the effect of subsequent chemical modification. ODMA-MA copolymers were synthesized by free-radical copolymerization using initial ODMA:MA monomer molar ratios of 1:1, 2:1, 3:1 and 4:1. The most effective copolymer was modified with octadecanol and octadecylamine. The obtained materials were characterized using Fourier-transform

infrared spectroscopy, size-exclusion chromatography, viscometry, and rheometry. The effects of the obtained copolymers on the rheological properties of waxy crude oil from the Akshabulak oilfield were evaluated at an additive concentration of 750 ppm. The OM-3 copolymer with an initial ODMA:MA molar ratio of 3:1 exhibited the highest efficiency, reducing the apparent viscosity of the crude oil at 10°C from 0.087 to 0.025 Pa·s. For OM-3-OD and OM-3-ODA, the corresponding values were 0.031 and 0.045 Pa·s, respectively. OM-3 and OM-3-ODA reduced the pour point of the crude oil from 9 to 3°C, while OM-3-OD reduced it to 6°C. The practical significance of this study lies in the potential use of the ODMA-MA copolymer with an initial ODMA:MA molar ratio of 3:1 as a promising basis for developing pour point depressants that improve the low-temperature flowability and transportation characteristics of waxy crude oils.

Keywords: waxy crude oil, pour point depressant, octadecyl methacrylate, maleic anhydride, rheological properties

This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan AP32723795 Development of import-substituting multifunctional depressant-dispersant additives to improve the low-temperature properties of petroleum products.

For citations: Galymzhan A., Kozhabekov S., Kuanyshev A., Sansyzbay N., Abdrassilova A. Effect of octadecyl methacrylate–maleic anhydride copolymer composition on crude oil rheological properties. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No. 3. — P. 78–94. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.388.

© Ғалымжан А.З. [1], Кожабеков С.С. [1], Куанышев А. [1], Сансызбай Н. [2], Абдрасилова А.К.[1,3*], 2026.

[1]Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан;

[2]NCOC, Атырау, Қазақстан;

[3]Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан.

E-mail: albinabdrs@gmail.com

ОКТАДЕЦИЛМЕТАКРИЛАТ ПЕН МАЛЕИН АНГИДРИДІ СОПОЛИМЕРЛЕРІ ҚҰРАМЫНЫҢ МҰНАЙДЫҢ РЕОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ

Ғалымжан Ақнұр — PhD докторант, Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,

E-mail: aknurzg@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-3080-7206;

Кожабеков Серик — химия ғылымдарының кандидаты, профессор, Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,

E-mail: s.kozhabekov@kbtu.kz, https://orcid.org/0000-0002-7689-9089;

Куанышев Альберт — магистрант, Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,

E-mail: hailrake1510@gmail.com, https://orcid.org/0009-0006-3307-4753;

Сансызбай Нұрхан — инженер-технолог, NCOC, Атырау, Қазақстан,
E-mail: nurkhansansyzbay@gmail.com, https://orcid.org/my-orcid?orcid=0009-0001-5563-9405;
Абдрасилова Альбина — PhD, жетекші ғылыми қызметкер, Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: albinabdrs@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-9560-6464.

Аннотация. Жоғары парафинді мұнайлар салқындату кезінде парафиндердің кристалдануы салдарынан реологиялық және төмен температуралық қасиеттерінің нашарлауымен сипатталады. Бұл тұтқырлықтың артуына, аққыштықтың төмендеуіне және мұнайды өнеркәсіптік құбыр жүйелері арқылы қауіпсіз тасымалдаудың қиындауына әкеледі. Осыған байланысты тиімді полимерлік депрессорлық қоспаларды әзірлеу және олардың құрамы мен функционалдық қасиеттері арасындағы өзара байланысты анықтау қазіргі мұнай өндірісінің өзекті міндеттерінің бірі болып табылады. Зерттеудің мақсаты — октадецилметакрилаттың (ОДМА) малеин ангидридіне (МА) бастапқы мольдік қатынасының мұнайдың реологиялық қасиеттеріне әсерін зерттеу, оңтайлы сополимер құрамын анықтау және кейінгі химиялық модификацияның әсерін бағалау. ОДМА–МА сополимерлері мономерлердің бастапқы ОДМА:МА мольдік қатынастары 1:1, 2:1, 3:1 және 4:1 болған жағдайда радикалдық сополимерлеу әдісімен синтезделді. Ең тиімді сополимер октадеканол және октадециламинмен модификацияланды. Алынған материалдар Фурье-түрлендірілген инфрақызыл спектроскопия, эксклюзиялық хроматография, вискозиметрия және реометрия әдістерімен зерттелді. Синтезделген сополимерлердің Ақшабұлақ кен орнының жоғары парафинді мұнайының реологиялық қасиеттеріне әсері қоспаның 750 ppm концентрациясында бағаланды. Бастапқы ОДМА:МА мольдік қатынасы 3:1 болатын ОМ-3 сополимері ең жоғары тиімділік көрсетіп, 10 °C температурада мұнайдың көрінетін тұтқырлығын 0,087-ден 0,025 Па·с-қа дейін төмендетті. ОМ-3-ОД және ОМ-3-ОДА үшін бұл көрсеткіш тиісінше 0,031 және 0,045 Па·с болды. ОМ-3 және ОМ-3-ОДА мұнайдың қату температурасын 9-дан 3 °C-қа дейін, ал ОМ-3-ОД 6 °C-қа дейін төмендетті. Зерттеудің практикалық маңыздылығы ОДМА:МА бастапқы мольдік қатынасы 3:1 болатын ОДМА–МА сополимерін жоғары парафинді мұнайлардың төмен температурадағы аққыштығы мен тасымалдау қасиеттерін жақсартатын депрессорлық қоспаларды әзірлеудің перспективалы негізі ретінде пайдалану мүмкіндігімен анықталады.

Түйін сөздер: жоғары парафинді мұнай, депрессорлық қоспа, октадецилметакрилат, малеин ангидриді, реологиялық қасиеттер

© Галымжан А.[1], Кожабеков С.С.[1], А. Куанышев[1], Н. Сансызбай[2], Абдрасилова А.К.[1,3]*, 2026.
[1]Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан;
[2]NCOC, Атырау, Казахстан;
[3]Институт проблем горения, Алматы, Казахстан.
E-mail: albinabdrs@gmail.com

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ ОКТАДЕЦИЛМЕТАКРИЛАТА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

Галымжан Акнур — PhD докторант, Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан,
E-mail: aknurzg@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-3080-7206;
Кожабеков Серик — кандидат химических наук, профессор, Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан,
E-mail: s.kozhabekov@kbtu.kz, https://orcid.org/0000-0002-7689-9089;
Куанышев Альберт — магистрант, Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан,
E-mail: hailrake1510@gmail.com, https://orcid.org/0009-0006-3307-4753;
Сансызбай Нурхан — инженер-технолог, NCOC, Атырау, Казахстан,
E-mail: nurkhansansyzbay@gmail.com, https://orcid.org/my-orcid?orcid=0009-0001-5563-9405;
Абдрасилова Альбина — PhD, ведущий научный сотрудник, Институт проблем горения, Алматы, Казахстан,
E-mail: albinabdrs@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-9560-6464.

Аннотация. Высокопарафинистые нефти характеризуются ухудшением реологических и низкотемпературных свойств вследствие кристаллизации парафинов при охлаждении. Это приводит к повышению вязкости, снижению текучести и осложнению безопасной транспортировки нефти по промышленным трубопроводным системам. В связи с этим разработка эффективных полимерных депрессорных присадок и установление взаимосвязи между их составом и функциональными свойствами являются актуальными задачами современной нефтедобывающей отрасли. Цель исследования заключалась в изучении влияния исходного мольного соотношения октадецилметакрилата (ОДМА) и малеинового ангидрида (МА) на реологические свойства нефти, определении оптимального состава сополимера и оценке влияния его последующей химической модификации. Сополимеры ОДМА–МА синтезировали методом радикальной сополимеризации при исходных мольных соотношениях мономеров ОДМА:МА 1:1, 2:1, 3:1 и 4:1. Наиболее эффективный сополимер модифицировали октадеканолом и октадециламином. Полученные материалы исследовали методами ИК-Фурье-спектроскопии, эксклюзионной хроматографии, вискозиметрии и реометрии. Влияние полученных сополимеров на реологические свойства высокопарафинистой нефти месторождения Акшабулак оценивали при концентрации присадки 750 ppm. Сополимер с исходным мольным соотношением ОДМА:МА = 3:1 (ОМ-3) продемонстрировал наибольшую эффективность,

снизив кажущуюся вязкость нефти при 10 °C с 0,087 до 0,025 Па·с. Для ОМ-3-ОД и ОМ-3-ОДА соответствующие значения составили 0,031 и 0,045 Па·с. ОМ-3 и ОМ-3-ОДА снизили температуру застывания нефти с 9 до 3 °C, тогда как ОМ-3-ОД — до 6 °C. Практическая значимость работы заключается в возможности использования сополимера ОДМА–МА с исходным мольным соотношением ОДМА:МА = 3:1 в качестве перспективной основы для разработки депрессорных присадок, улучшающих низкотемпературную текучесть и транспортные характеристики высокопарафинистых нефтей.

Ключевые слова: высокопарафинистая нефть, депрессорная присадка, октадецилметакрилат, малеиновый ангидрид, реологические свойства

Введение. Высокопарафинистые нефти представляют собой сложные многокомпонентные дисперсные системы, транспортировка которых существенно осложняется при снижении температуры. При охлаждении ниже температуры начала кристаллизации растворенные в нефти н-парафины переходят в твердую фазу с образованием кристаллов, которые растут, агрегируют и формируют пространственную структуру, удерживающую жидкую углеводородную фазу. Это сопровождается повышением вязкости и постепенной потерей текучести нефти, что приводит к увеличению гидравлического сопротивления, энергозатрат на транспортировку и риску остановки трубопроводов (Li et al., 2024). Низкотемпературные свойства высокопарафинистой нефти определяются не только общим содержанием парафинов, но и их молекулярно-массовым распределением, а также содержанием смол и асфальтенов (Adams et al., 2023).

Одним из наиболее эффективных способов улучшения низкотемпературных свойств нефти является применение депрессорных присадок. Полимерные депрессоры изменяют процессы зарождения, роста и агрегации парафиновых кристаллов, препятствуя формированию прочной пространственной структуры (Andrade and Negrão, 2025). Среди известных депрессоров особый интерес представляют полиалкил(мет)акрилаты, содержащие длинные алкильные заместители, способные к совместной кристаллизации с н-парафинами. Их эффективность определяется химическим строением, молекулярной массой и соотношением гидрофобных и полярных фрагментов (Zhou et al., 2015).

Перспективным направлением является использование сополимеров октадецилметакрилата (ОДМА) и малеинового ангидрида (МА). Длинные алкильные цепи ОДМА обеспечивают взаимодействие с парафиновыми кристаллами, тогда как ангидридные группы МА позволяют проводить последующую химическую модификацию полимера. Реакции этерификации и имидизации открывают возможность целенаправленного изменения химического строения и полярности макромолекулы, что может существенно повлиять на депрессорную эффективность. Однако влияние мольного соотношения ОДМА и МА, а также последующей модификации сополимеров длинноцепочечными спиртами и аминами изучено недостаточно.

Целью настоящей работы является исследование влияния исходного мольного

соотношения октадецилметакрилата и малеинового ангидрида на депрессорную эффективность сополимеров, выбор оптимального состава и изучение влияния последующей этерификации октадеканолом и имидизации октадециламином на низкотемпературные и реологические свойства высокопарафинистой нефти месторождения Акшабулак.

Литературный обзор. Полимерные депрессорные присадки изменяют процессы кристаллизации парафинов, влияя на размеры, форму и степень агрегации образующихся кристаллов. Длинные алкильные заместители способны совместно кристаллизоваться с н-парафинами, тогда как полярные функциональные группы адсорбируются на поверхности кристаллов и препятствуют их дальнейшему росту и объединению (Hu et al., 2023).

Наиболее распространенными полимерными депрессорами являются сополимеры этилена с винилацетатом, полиалкилакрилаты, полиалкилметакрилаты и функционализированные сополимеры малеинового ангидрида (Martins et al., 2025). Среди них полиоктадецил(мет)акрилаты привлекают особое внимание благодаря наличию боковых цепей C18, способных эффективно взаимодействовать с парафинами. Показано, что их эффективность зависит от молекулярной массы и химического состава полимера. Кроме того, введение полярных сомономеров позволяет регулировать депрессорные свойства. Так, сополимеры октадецилакрилата и метилбутенола обеспечивали максимальное снижение температуры застывания при определенном соотношении мономеров (Yang et al., 2025). Аналогичные результаты получены для сополимеров винилацетата и октадецилакрилата (Dutta et al., 2025).

Малеиновый ангидрид широко применяется в качестве полярного сомономера благодаря высокой реакционной способности ангидридной группы. Помимо влияния на свойства исходного сополимера, ангидридные группы могут быть химически модифицированы. Реакция со спиртами приводит к образованию сложноэфирных производных, тогда как взаимодействие с первичными аминами сопровождается образованием имидных структур. Такая модификация позволяет изменять химическое строение полимера и, как следствие, его взаимодействие с парафиновыми кристаллами. При синтезе сополимеров на основе алкилакрилатов и малеинового ангидрида показано, что состав сополимера оказывает существенное влияние на депрессорную эффективность (Wagh et al., 2025). Вместе с тем влияние последующей этерификации длинноцепочечными спиртами и имидизации длинноцепочечными аминами изучено недостаточно.

Эффективность депрессорных присадок обычно оценивают по изменению температуры застывания и вязкости нефти. Дополнительную информацию о механизме действия присадки дают реологические исследования, позволяющие оценить изменение структуры парафиновой сетки после обработки полимером (Shi et al., 2024; Xia et al., 2022). Кроме того, применение полимерных депрессоров способствует снижению массы и механической прочности парафиновых отложений (Wang et al., 2022).

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что влияние

мольного соотношения октадецилметакрилата и малеинового ангидрида на депрессорную эффективность изучено недостаточно. Практически отсутствуют сведения о влиянии последующей этерификации октадеканолом и имидизации октадециламином на свойства сополимеров ОДМА-МА. Поэтому в настоящей работе сначала определено оптимальное исходное мольное соотношение ОДМА и МА, после чего наиболее эффективный сополимер был модифицирован октадеканолом и октадециламином с последующей оценкой влияния полученных производных на свойства высокопарафинистой нефти месторождения Акшабулак.

Экспериментальная часть. *Получение сополимеров ОДМА-МА*

Сополимер ОДМА-МА синтезировали методом радикальной сополимеризации в растворе при различных исходных мольных соотношениях мономеров (ОДМА:МА = 1:1, 2:1, 3:1 и 4:1). Схема реакции представлена на рисунке 1.

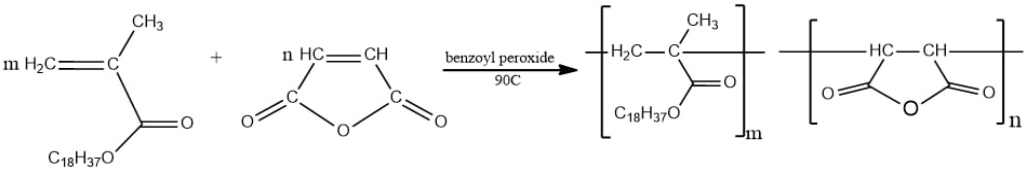


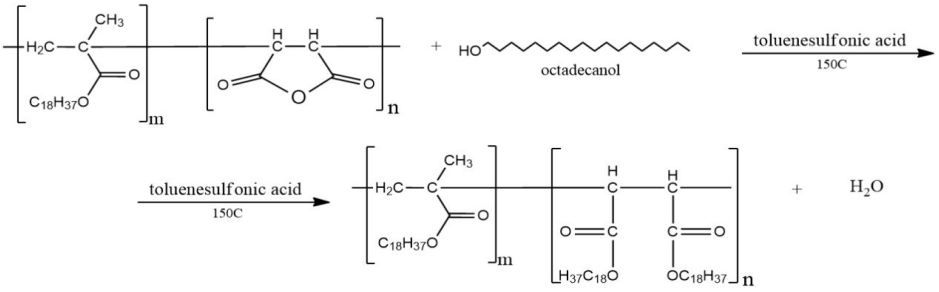
Рисунок 1 – Сополимеризация октадецилметакрилата с малеиновым ангидридом

Синтез проводили в четырехгорлой круглодонной колбе объемом 100 мл, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и системой подачи азота. Реакционную смесь, содержащую мономеры и 13 мл толуола, нагревали при непрерывной продувке сухим азотом в течение 30 мин. После достижения температуры 80°С в реакционную систему вводили пероксид бензоила (1 мас. %), предварительно растворенный в 6 мл толуола, равными порциями через каждые 30 мин в течение первых 2 ч. Сополимеризацию проводили при 90°С в течение 6 ч. Полученный сополимер очищали повторным осаждением в этаноле и высушивали под вакуумом при 50°С. Образцы с исходным мольным соотношением ОДМА:МА 1:1, 2:1, 3:1 и 4:1 обозначили как ОМ-1, ОМ-2, ОМ-3 и ОМ-4 соответственно.

Модификация сополимеров ОДМА-МА

Модификацию осуществляли реакциями этерификации с октадеканолом (ОД) и имидизации с октадециламином (ОДА) (рисунок 2).

а)



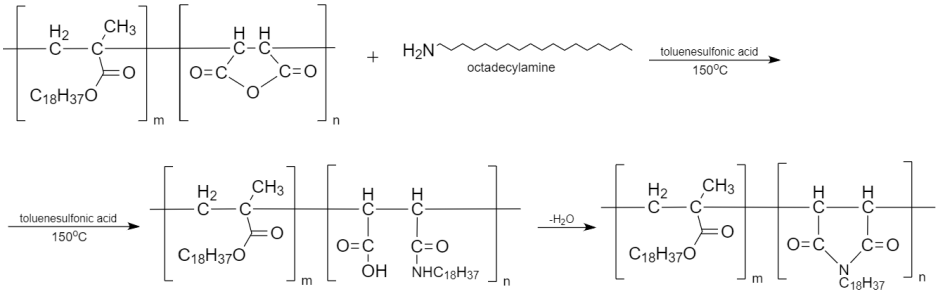


Рисунок 2 – Уравнение модификации сополимера с октадеканолом (а) и октадециламином (б).

Реакцию проводили в 100 мл круглодонной колбе, оснащенной насадкой Дина-Старка для контроля количества выделяющейся воды. В реакционную смесь добавляли п-толуолсульфокислоту (1 мас. %), растворенную в ксилоле, после чего температуру постепенно повышали до 150°C. Реакцию продолжали в течение 8 ч. Полученные модифицированные сополимеры очищали повторным осаждением в этаноле и сушили под вакуумом при 50°C.

Физико-химические характеристики образцов. ИК-Фурье-спектроскопические исследования проводили на спектрометре Nicolet 5700 в диапазоне волновых чисел 400–4000 $см^{-1}$. Молекулярную массу полимеров определяли методом эксклюзионной хроматографии (SEC) на приборе PSS SECcurity^2 GPC/SEC с использованием тетрагидрофурана в качестве элюента. Характеристическую вязкость определяли методом Хаггинса путем экстраполяции зависимости приведенной вязкости $\eta_{уд}/C$ к нулевой концентрации полимера. Кажущуюся вязкость образцов нефти измеряли на ротационном реометре Anton Paar RheolabQC (Австрия) с использованием программного обеспечения RheoPlus и измерительной системы DGR-42. Перед проведением измерений образцы исходной нефти и нефти с присадкой термообрабатывали при 60°C в течение 30 мин, перемешивая каждые 5 мин. Затем их охлаждали до 30°C и переносили в измерительную систему реометра. Измерения проводили при постоянной скорости сдвига 10 $с^{-1}$ и скорости охлаждения 25°C/ч. Температуру застывания образцов нефти определяли в соответствии со стандартом ASTM D5853. Температурный режим поддерживали с помощью термостата LAUDA ECO RE 200.

Результаты. Основные характеристики синтезированных сополимеров представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные параметры синтезированных сополимеров

Образец	Выход, %	M_w, г/моль	M_n, г/моль	D
ОМ-1	87	85 874	32 901	2.61
ОМ-2	89	96 397	22 735	4.24
ОМ-3	91	87 262	28 164	3.09
ОМ-4	92	79 973	34 323	2.33
ОМ-3-ОД	77	91 697	30 021	3.05
ОМ-3-ОДА	82	83 290	29 172	2.86

Как видно из таблицы 1, выход синтезированных сополимеров составил 77-92%, что свидетельствует о высокой эффективности процесса полимеризации. Для исследованных образцов значения средневесовой молекулярной массы (M_W) находились в диапазоне от 79 973- 96 397 г·моль$^{-1}$, а среднечисловой молекулярной массы (Mn) от 22 735 до 34 323 г·моль$^{-1}$. Индекс полидисперсности (D) составил 2,33-4,24, что свидетельствует о различной ширине молекулярно-массового распределения синтезированных сополимеров. Полученные данные показывают, что изменение исходного мольного соотношения мономеров в реакционной смеси и последующая химическая модификация сопровождаются изменением молекулярно-массовых характеристик синтезированных сополимеров.

На рисунке 3 представлены ИК-спектры сополимеров ОДМА-МА, синтезированных при различных исходных мольных соотношениях мономеров.

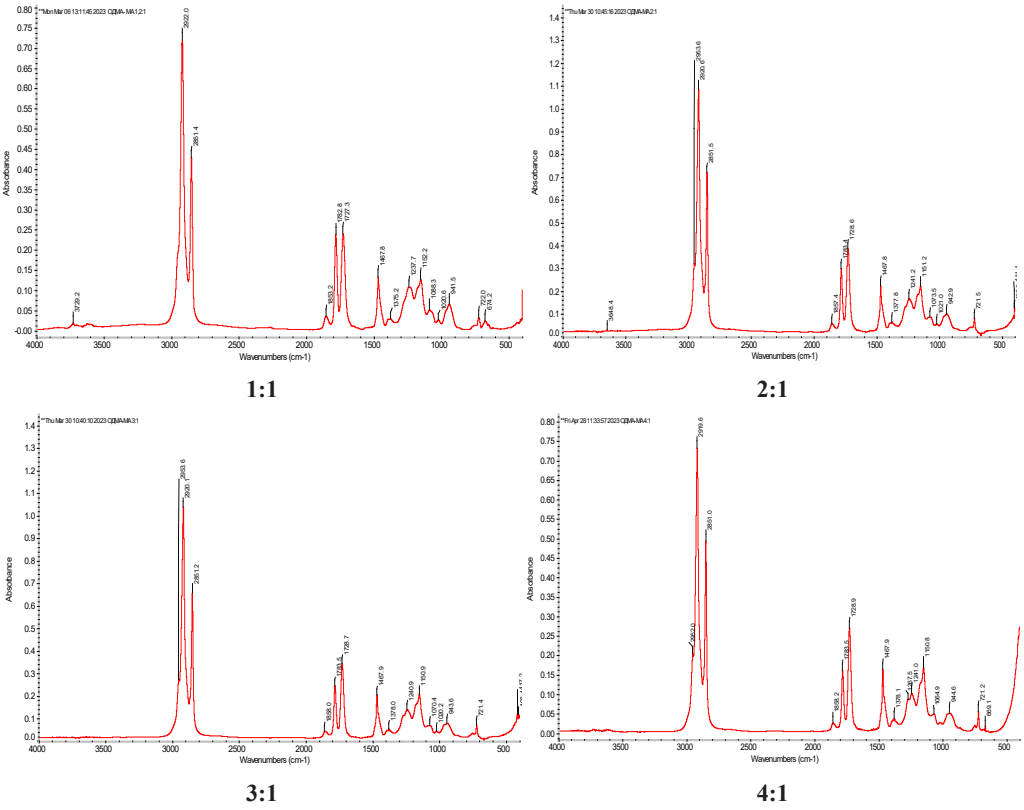


Рисунок 3 – ИК-спектры сополимеров при различных исходных мольных соотношениях ОДМА-МА.

Как видно из рисунка 3, ИК-спектры сополимеров с различными исходными мольными соотношениями ОДМА и МА имеют сходный характер. Во всех спектрах наблюдаются полосы поглощения при 2921 и 2851 см$^{-1}$, соответствующие

валентным колебаниям С–Н связей метильных и метиленовых групп. Полосы при 1857 и 1783 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям карбонильных групп малеинового ангидрида, а полоса при 1728 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям С=О-связей сложноэфирных групп ОДМА. Полосы при 1468 и 1377 $см^{-1}$ обусловлены деформационными колебаниями С–Н-связей алкильных групп. Полосы при 1241 и 1151 $см^{-1}$ относятся к колебаниям С–О-связей сложноэфирных фрагментов. Наличие указанных полос во всех исследованных образцах подтверждает образование сополимеров ОДМА-МА.

Для определения характеристической вязкости синтезированных сополимеров ОДМА-МА использовали вискозиметрический метод. Значение характеристической вязкости определяли методом экстраполяции зависимости приведенной вязкости к нулевой концентрации (рисунок 4).

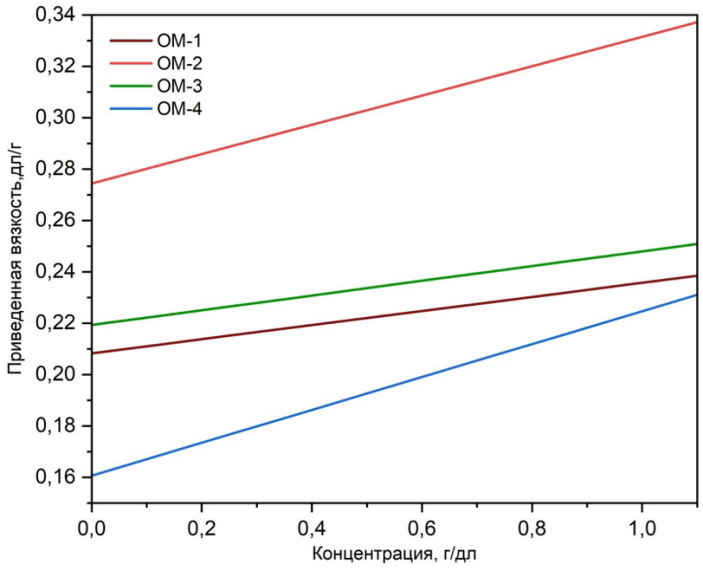


Рисунок 4 – Зависимость приведенной вязкости от концентрации сополимеров ОДМА-МА при различных исходных мольных соотношениях мономеров.

На рисунке 4 представлены зависимости приведенной вязкости от концентрации для сополимеров ОДМА-МА, синтезированных при различных исходных мольных соотношениях мономеров. Наибольшее значение характеристической вязкости, равное 0,2744 дл/г, установлено для сополимера ОМ-2, который также характеризовался наибольшей средневесовой молекулярной массой M_w = 96 397 г/моль. Для сополимера ОМ-3 характеристическая вязкость составила 0,2193 дл/г при M_w = 87 262 г/моль.

Депрессорную эффективность синтезированных сополимеров оценивали методом реологического анализа нефти месторождения Акшабулак при концентрации присадок 750 ppm. Полученные результаты представлены на рисунке 5.

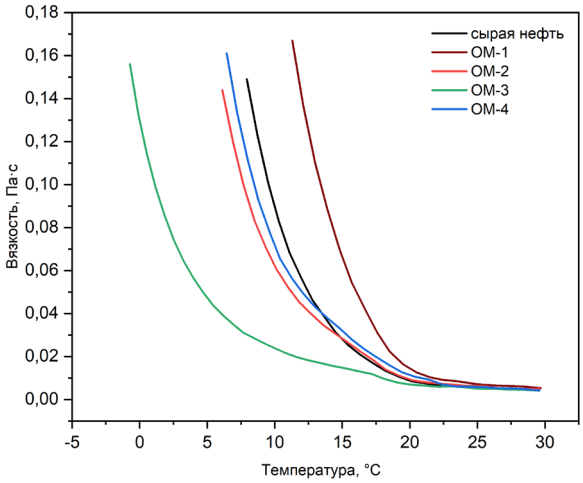
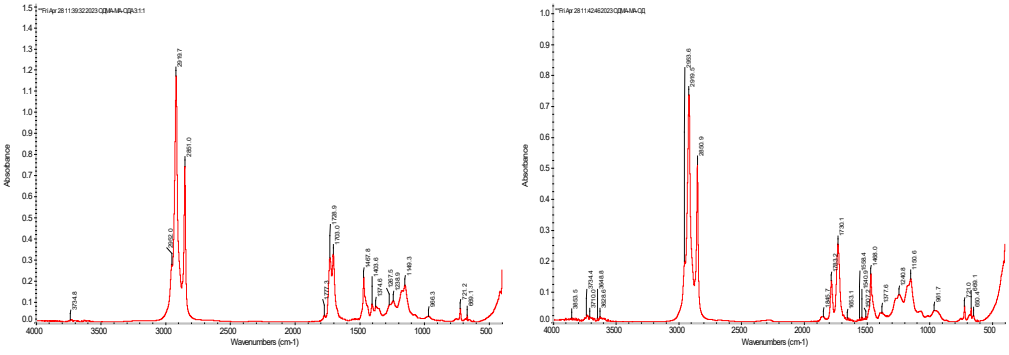


Рисунок 5 – Влияние исходного мольного соотношения мономеров ОДМА и МА на реологические свойства нефти месторождения Акшабулак.

На рисунке 5 представлены зависимости кажущейся вязкости нефти месторождения Акшабулак от температуры в присутствии депрессорных присадок на основе сополимеров ОМ-1, ОМ-2, ОМ-3 и ОМ-4. Наиболее выраженное снижение наблюдается для образца ОМ-3, который обеспечивает минимальные значения вязкости во всем исследованном диапазоне температур. По эффективности снижения кажущейся вязкости исследованные присадки располагаются в следующем порядке: ОМ-3 > ОМ-2 > ОМ-4 > ОМ-1. На основании полученных результатов ОМ-3 был выбран для дальнейшей химической модификации октадециламином и октадеканолом.

ИК-спектры модифицированных сополимеров представлены на рисунке 6.



а) б)

Рисунок 6 – ИК-спектры сополимера ОДМА-МА (3:1) после модификации ОДА (а) и ОД (б).

В спектрах обоих модифицированных сополимеров наблюдаются характерные полосы поглощения при 2919 и 2851 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям С-Н связей метильных и метиленовых групп. Полоса при 1730 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям карбонильной группы сложноэфирных фрагментов, а полоса около 1703 $см^{-1}$ соответствует колебаниям карбонильной группы имидного фрагмента. Полосы при 1468 и 1377 $см^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям С-Н связей алкильных групп. Полоса при 1403 $см^{-1}$ соответствует колебаниям связи С-N, а полосы при 1241 и 1151 $см^{-1}$ относятся к колебаниям связи С-О. Для ОМ-3-ОДА наблюдается полоса около 1703 $см^{-1}$, тогда как в спектре ОМ-3-ОД сохраняются полосы в области 1780–1850 $см^{-1}$.

На рисунке 7 представлены зависимости приведенной вязкости от концентрации для исходного сополимера ОМ-3 и его модифицированных производных.

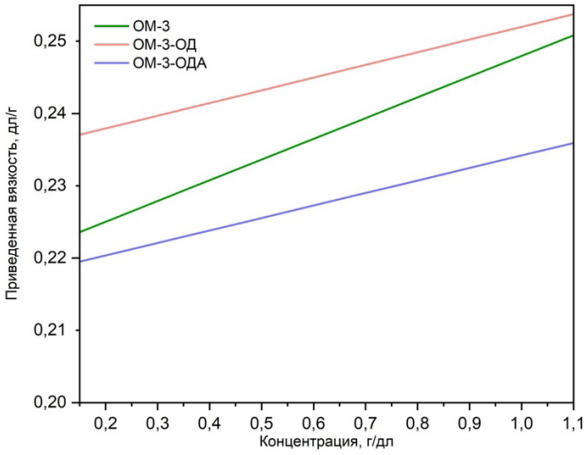


Рисунок 7 – Зависимость приведенной вязкости от концентрации ОМ-3 и его модифицированных производных ОМ-3-ОД и ОМ-3-ОДА.

После модификации октадеканолом характеристическая вязкость увеличилась с 0,2193 до 0,2344 дл/г. После модификации октадециламином ее значение составило 0,2169 дл/г. Таким образом, для ОМ-3-ОД наблюдалось увеличение характеристической вязкости относительно исходного ОМ-3, тогда как для ОМ-3-ОДА отмечено ее незначительное снижение.

Влияние химической модификации на депрессорную эффективность оценивали по реологическим свойствам нефти месторождения Акшабулак в присутствии сополимеров ОМ-3, ОМ-3-ОД и ОМ-3-ОДА при концентрации 750 ppm. Результаты представлены на рисунке 8.

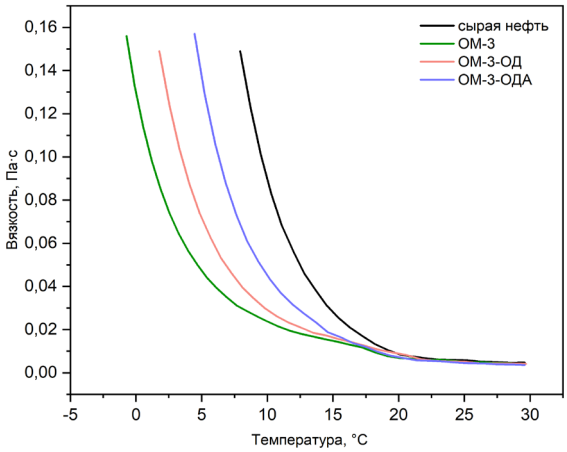


Рисунок 8 – Влияние ОМ-3 и его модифицированных производных на температурную зависимость кажущейся вязкости нефти месторождения Акшабулак.

Все исследованные сополимеры при концентрации 750 ppm снижают кажущуюся вязкость нефти по сравнению с исходным образцом. При температуре 10°С кажущаяся вязкость исходной нефти составляет около 0,087 Па·с. При введении ОМ-3, ОМ-3-ОД и ОМ-3-ОДА она снижается до 0,025, 0,031 и 0,045 Па·с соответственно. С повышением температуры вязкость всех образцов уменьшается, а различия между ними становятся менее выраженными. Наименьшие значения вязкости во всем исследованном диапазоне температур обеспечивает исходный сополимер ОМ-3. Среди модифицированных сополимеров более низкие значения вязкости получены для ОМ-3-ОД по сравнению с ОМ-3-ОДА.

Для оценки влияния исследуемых сополимеров на низкотемпературные свойства нефти месторождения Акшабулак определяли температуру ее застывания при концентрации присадок 750 ppm. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние сополимеров на температуру застывания нефти Акшабулак

Образец	Дозировка присадки, ppm	Температура застывания, °С	Снижение температуры застывания, °С
Нефть месторождения Акшабулак	-	9	-
ОМ-3	750	3	6
ОМ-3-ОД		6	3
ОМ-3-ОДА		3	6

Температура застывания исходной нефти составляет 9°С. Сополимеры ОМ-3 и ОМ-3-ОДА снижают температуру застывания до 3°С, обеспечивая ее снижение на 6°С. Сополимер ОМ-3-ОД снижает температуру застывания до 6°С, что соответствует снижению на 3°С. Таким образом, среди модифицированных образцов ОМ-3-ОДА обеспечивает более выраженное снижение температуры застывания по сравнению с ОМ-3-ОД.

Обсуждение. Полученные результаты показывают, что исходное мольное соотношение ОДМА и МА оказывает существенное влияние реологические свойства нефти в присутствии синтезированных сополимеров. При этом различия в эффективности не связаны с образованием принципиально различных функциональных групп, поскольку ИК-спектры сополимеров с различными исходными мольными соотношениями мономеров имеют сходный характер. Характерные полосы ангидридных, карбонильных и алкильных групп присутствуют во всех исследованных образцах, что подтверждает образование сополимеров ОДМА-МА и сохранение их основного химического строения при изменении исходного мольного соотношения мономеров в реакционной смеси. Эти спектральные характеристики согласуются с данными, приведенными для полимеров, содержащих малеиновый ангидрид (Nasirtabrizi et al., 2013; Varga, 2023).

Значения характеристической вязкости в целом согласуются с молекулярно-массовыми характеристиками исследуемых сополимеров. Наибольшая характеристическая вязкость установлена для ОМ-2, который также имеет максимальное значение молекулярной массы. Это соответствует общей зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы и гидродинамического объема макромолекул в растворе. Вместе с тем максимальная молекулярная масса и характеристическая вязкость не обеспечили максимальную депрессорную эффективность, поскольку наибольшее снижение вязкости нефти наблюдалось для ОМ-3. Это указывает на то, что эффективность исследуемых сополимеров определяется не только их молекулярно-массовыми характеристиками, но и соотношением функциональных фрагментов макромолекулы.

Наибольшая эффективность ОМ-3 указывает на оптимальность исходного мольного соотношения ОДМА и МА. Депрессорное действие сополимеров может быть связано с их гребнеобразным строением. Длинные алкильные заместители ОДМА способны участвовать в совместной кристаллизации с н-парафинами, изменяя рост и объединение парафиновых кристаллов, тогда как полярные звенья могут препятствовать их дальнейшей агрегации. В результате ослабляется формирование пространственной парафиновой структуры, что способствует снижению вязкости нефти (Ansari et al., 2022; Li et al., 2024). Аналогичная зависимость эффективности от состава сополимера отмечена в литературе. Для сополимера октадецилакрилата с метилбутенолом наилучшие показатели были получены при мольном соотношении 3:1 (Yang et al., 2025), тогда как для сополимеров октадецилакрилата со стиролом максимальная эффективность наблюдалась при соотношении 3:2 (Fu et al., 2020). Следовательно, увеличение доли длинноцепочечного мономера само по себе не приводит к последовательному повышению депрессорной эффективности, а оптимальный состав определяется природой и соотношением обоих звеньев. Более низкая эффективность ОМ-1 может быть связана с недостаточной долей длинных алкильных заместителей, тогда как в ОМ-4 уменьшение содержания звеньев МА, вероятно, нарушает оптимальный баланс компонентов сополимера.

Химическая модификация ОМ-3 октадеканолом и октадециламином привела к изменениям ИК спектров, характерным для образования соответствующих функциональных производных. Появление полосы около 1703 $см^{-1}$ в спектре ОМ-3-ОДА может быть связано с образованием имидных структур, тогда как сохранение полос в области 1780–1850 $см^{-1}$ в спектре ОМ-3-ОД указывает на наличие непрореагировавших ангидридных групп (Jin et al., 2019; Shin and Koenig, 2002). Эти изменения подтверждают протекание реакций химической модификации исходного сополимера.

Модификация также повлияла на характеристическую вязкость сополимеров. Ее увеличение для ОМ-3-ОД по сравнению с исходным ОМ-3 может быть связано с образованием сложноэфирных групп и изменением гидродинамического объема макромолекул в растворе. В случае ОМ-3-ОДА наблюдалось небольшое снижение характеристической вязкости, что может быть обусловлено образованием имидных групп и изменением пространственной конформации макромолекул. Таким образом, природа функциональных групп, образующихся при модификации, влияет на пространственные характеристики синтезированных сополимеров.

Несмотря на успешную химическую модификацию ОМ-3, исходный сополимер продемонстрировал наиболее выраженное снижение кажущейся вязкости нефти. При 10 °С ОМ-3 снизил ее до 0,025 Па·с, тогда как значения для ОМ-3-ОД и ОМ-3-ОДА составили 0,031 и 0,045 Па·с соответственно. Это может быть связано с сохранением в ОМ-3 оптимального соотношения гидрофобных и полярных фрагментов, обеспечивающего эффективное взаимодействие с парафиновыми кристаллами и препятствующего их росту и агрегации. Данное предположение согласуется с литературными данными, согласно которым депрессорная эффективность сополимеров на основе малеинового ангидрида определяется их химическим составом и балансом гидрофобных и полярных фрагментов (Wu et al., 2012).

Среди модифицированных образцов ОМ-3-ОД оказался эффективнее ОМ-3-ОДА по снижению кажущейся вязкости. Это различие может быть обусловлено изменением баланса полярных и гидрофобных фрагментов после модификации октадеканолом. В случае ОМ-3-ОДА образование имидных функциональных групп изменяет полярность и структуру сополимера, что может влиять на характер его взаимодействия с парафиновыми компонентами нефти. Влияние химической модификации сополимеров малеинового ангидрида на их депрессорную эффективность также отмечалось ранее (Cao et al., 2015).

При этом результаты определения температуры застывания демонстрируют несколько иную зависимость. ОМ-3-ОДА снижает температуру застывания исходной нефти с 9 до 3°С и по этому показателю превосходит ОМ-3-ОД, который снижает ее только до 6°С. Таким образом, модификация октадециламином оказалась более эффективной в отношении снижения температуры застывания, тогда как модификация октадеканолом обеспечила более выраженное снижение кажущейся вязкости среди модифицированных образцов. Это показывает,

что влияние химической модификации на депрессорные свойства не является однозначным и зависит от оцениваемого параметра. В целом полученные результаты свидетельствуют о том, что для улучшения реологических свойств нефти необходимо учитывать наличие длинноцепочечных и полярных фрагментов, а также условия получения и последующей химической модификации сополимера.

Заключение. В настоящей работе сополимеры ОДМА-МА были успешно синтезированы при различных исходных мольных соотношениях мономеров и охарактеризованы с использованием ИК-Фурье-спектроскопии, вискозиметрии и реологических исследований. ИК-спектроскопический анализ подтвердил образование сополимеров, а также успешное протекание реакций этерификации октадеканолом и имидизации октадециламином, сопровождавшихся превращением ангидридных групп в соответствующие функциональные производные. Реологические исследования показали, что исходное мольное соотношение мономеров оказывает существенное влияние на депрессорную эффективность полученных материалов. Наиболее высокие показатели продемонстрировал сополимер с исходным мольным соотношением ОДМА:МА = 3:1, обеспечивший максимальное снижение вязкости нефти. Установлено, что химическая модификация влияет на характеристическую вязкость и депрессорные свойства сополимеров. ОМ-3-ОД обеспечивал более выраженное снижение кажущейся вязкости, тогда как ОМ-3-ОДА демонстрировал более значительное снижение температуры застывания нефти. Полученные результаты показывают, что оптимизация исходного мольного соотношения ОДМА и МА является ключевым фактором, определяющим реологическую эффективность исследованных сополимеров, тогда как последующая химическая модификация по-разному влияет на вязкость и температуру застывания нефти. Синтезированный сополимер ОДМА-МА с исходным мольным соотношением 3:1 может рассматриваться как перспективная основа для разработки эффективных полимерных депрессоров, предназначенных для повышения текучести и улучшения транспортных характеристик высокопарафинистых нефтей.

References

Adams J.J., Tort F., Loveridge J., Bolton N., Forney J. (2023) Physicochemical approach to pour point depressant treatment of waxy crudes. Energy & Fuels, 37(9):6432-6449. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c04166 (in Eng.).

Andrade D.E.V., Negrão C.O.R. (2025) Rheology of waxy oils: A critical review. Applications in Engineering Science, 21:100202. DOI: 10.1016/j.apples.2024.100202 (in Eng.).

Ansari F., Shinde S.B., Paso K.G., Sjöblom J., Kumar L. (2022) Chemical additives as flow improvers for waxy crude oil and model oil: A critical review analyzing structure-efficacy relationships. Energy & Fuels, 36(7):3372-3393. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c03747 (in Eng.).

Cao K., Zhu Q.J., Wei X.X., Yao Z. (2015) Study on the influence of the imidization degree of poly (styrene-co-octadecyl maleimide) as a flow improver in waxy crude oils with asphaltenes. Energy & Fuels, 29(2):993-1000. DOI: 10.1021/ef501281u (in Eng.).

Dutta P.P., Dutta R., Saikia P.J. (2025) Influence of poly (octadecyl methacrylate-co-vinyl acetate) as flow modifier on waxy crude and its rheological and morphological study. Fuel, 398:135494. DOI: 10.1016/j.fuel.2025.135494 (in Eng.).

Fu X., Zhu L., He B., Zhu L. (2020) Influence of monomer ratio on the performance of poly (octadecyl acrylate-co-styrene) as pour-point depressants. Energy & Fuels, 34(6):6791-6798. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c00174 (in Eng.).

Hu J., Pu X., Fang S., Qian J., Zhao K., Han X., Ye L., Liu P., Liu Z., Liu J. (2023) Continuous addition terpolymerization of maleic anhydride, octadecyl acrylate, and docosyl acrylate: Experimenting the terpolymers as pour point depressants for waxy crude oils. Industrial & Engineering Chemistry Research, 62(19):7352-7364. DOI: 10.1021/acs.iecr.2c04628 (in Eng.).

Jin Z., Du L., Zhang C., Sugiyama Y., Wang W., Palui G., Wang S., Mattoussi H. (2019) Modification of poly (maleic anhydride)-based polymers with H_2N-R nucleophiles: Addition or substitution reaction? Bioconjugate Chemistry, 30(3):871-880. DOI: 10.1021/acs.bioconjchem.9b00008 (in Eng.).

Li B., Guo Z., Du M., Han D., Han J., Zheng L., Yang C. (2024) Research status and outlook of mechanism, characterization, performance evaluation, and type of pour point depressants in waxy crude oil: A review. Energy & Fuels, 38(9):7480-7509. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.3c04555 (in Eng.).

Martins M.F., de Sousa I.V.J.B., da Silva V.A.M.C., Severo P.V.R., Alves B.F., Nunes R.C.P., Alvares D.R.S., Lucas E.F. (2025) Modifying commercial poly (ethylene-vinyl acetate) to improve its performance as a pour point depressant: A study in waxy model oils at different concentrations. ACS Omega, 10(37):42392-42402. DOI: 10.1021/acsomega.5c03230 (in Eng.).

Nasirtabrizi M.H., Ziaei Z.M., Jadid A.P., Fatin L.Z. (2013) Synthesis and chemical modification of maleic anhydride copolymers with phthalimide groups. International Journal of Industrial Chemistry, 4(1):11. DOI: 10.1186/2228-5547-4-11 (in Eng.).

Shi L., Yang F., Li C., Sun G., Wang Y., Yao B., Ma R. (2024) Morphology of wax crystals affects the rheological properties and thermal conductivity of waxy oils. Industrial & Engineering Chemistry Research, 63(36):15683-15695. DOI: 10.1021/acs.iecr.4c02248 (in Eng.).

Shin E.M., Koenig J.L. (2002) Study of the interfacial reaction of styrene/maleic anhydride copolymer and (amine)-terminated butadiene-acrylonitrile copolymer using FTIR imaging techniques. The Journal of Adhesion, 78(10):877-894. DOI: 10.1080/00218460214098 (in Eng.).

Varga C. (2023) FT-IR measurement as a simple tool for following formation of acidic functional groups in maleic anhydride containing polymers. MethodsX, 11:102453. DOI: 10.1016/j.mex.2023.102453 (in Eng.).

Wagh S.G., Dahiya K., Katariya S.S., Soni H.P. (2025) Maleic anhydride-based polymeric pour point depressants for crude oils: Select the right additive to save energy. ChemistrySelect, 10(5): e202404604. DOI: 10.1002/slct.202404604 (in Eng.).

Wang C., Chen H., Shi H., Ma K., Ma Q., Gong J. (2022) Role of a nanocomposite pour point depressant on wax deposition in different flow patterns from the perspective of crystallization kinetics. ACS Omega, 7(13):11200-11207. DOI: 10.1021/acsomega.2c00068 (in Eng.).

Wu Y., Ni G., Yang F., Li C., Dong G. (2012) Modified maleic anhydride co-polymers as pour-point depressants and their effects on waxy crude oil rheology. Energy & Fuels, 26(2):995-1001. DOI: 10.1021/ef201444b (in Eng.).

Xia X., Li C., Dai S., Duan Z., Lian W., Yao B., Sun G., Yang F. (2022) Modification effect of macroporous comb-like polymeric pour point depressants on the flow behavior of model waxy oils. Fuel, 314:123113. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.123113 (in Eng.).

Yang Y., Chen H., Sun Z., Bai M., Jing G., Liu Y., Liu X. (2025) Preparation and evaluation of poly (octadecyl acrylate-methylbutenol) as a pour point depressant for waxy oil. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 168:105938. DOI: 10.1016/j.jtice.2024.105938 (in Eng.).

Zhou M., He Y., Chen Y., Yang Y., Lin H., Han S. (2015) Synthesis and evaluation of terpolymers consist of methacrylates with maleic anhydride and methacrylic morpholine and their amine compound as pour point depressants in diesel fuels. Energy & Fuels, 29(9):5618-5624. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b01072 (in Eng.).

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 95–108

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.389

IRSTI 31.25.19
UDC 547.458:678.7:620.22

© Darmenbayeva A.S. [1,*], Rajasekharan R. [2], 2026.
[1] M.Kh. Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan;
[2] Providence College of Engineering, Kerala, India.
E-mail: maral88.ad@gmail.com

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL PROPERTIES OF NANOCELLULOSE MEMBRANES DERIVED FROM AGRICULTURAL WASTE

Darmenbayeva Akmaral — PhD in Chemistry, Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology, M.Kh. Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan,
E-mail: maral88.ad@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2974-0398;
Rajasekharan Reshmy — PhD in Chemistry, Associate Professor of the Department of Natural Sciences and Humanities, Providence Engineering College, Kerala, India,
E-mail: reshmypkumar@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2091-0135.

Abstract. In this article, the structural properties of nanocellulose membranes obtained from agricultural waste were studied. Alfalfa and oat straw were used as raw materials for membrane production. The extraction process included the following stages: alkaline and acid treatment and a bleaching process to remove lignin and hemicellulose components from the plant biomass. The obtained cellulose was mechanically dispersed to form nanosized suspensions, and nanocellulose membranes were prepared by solvent casting. Various modifiers were introduced into the nanocellulose matrix to change the structural characteristics of the membranes. Copper nanoparticles were added to the alfalfa-based membranes, and graphene was added to the oat-based membranes. The structural features of the obtained composites were analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The IR analysis confirmed that the main functional groups characteristic of cellulose were preserved in all studied samples. After modification, significant changes in the intensity of the hydroxyl group absorption bands can be observed from the spectra, which indicate changes in intermolecular interactions and hydrogen bonds within the cellulose matrix. Changes in the regions corresponding to C–O–C and β-glycosidic bonds indicated structural changes caused by the incorporation of graphene and copper nanoparticles. X-ray diffraction analysis revealed diffraction peaks characteristic of the crystalline structure of cellulose in all membranes. However, nanomodified samples showed changes in peak intensity and crystallographic order compared to untreated cellulose membranes. The

decrease in diffraction peak intensity indicated partial disruption of ordered crystalline regions and changes in the supramolecular structure of cellulose after the incorporation of nanoparticles. The study revealed that the nanomodification process contributes to changes in the molecular and crystal structure of nanocellulose membranes obtained from agro-waste. The results of the study indicate that the obtained materials have high potential for use in the creation of environmentally safe functional biocomposites and membrane systems.

Keywords: agricultural waste, nanocellulose, nanocellulose membrane, graphene, copper nanoparticles, crystallinity

Financing. *The study was conducted with the financial support of the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (AP22686347).*

For citations: Darmenbayeva A.S., Rajasekharan R. Investigation of the structural properties of nanocellulose membranes derived from agricultural waste. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No. 3. — P. 95–108. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.389.

© Дарменбаева А.С. [1,*], Rajasekharan R. [2], 2026.
[1]М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан;
[2]Провиденс инженерлік колледжі, Керала, Үндістан.
E-mail: maral88.ad@gmail.com

АГРОҚАЛДЫҚТАРДАН АЛЫНҒАН НАНОЦЕЛЛЮЛОЗАЛЫ МЕМБРАНАЛАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Дарменбаева Ақмарал — химия мамандығы бойынша PhD, М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, «Химия және химиялық технология» кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Тараз, Қазақстан,
E-mail: maral88.ad@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2974-0398;
Rajasekharan Reshmy — химия мамандығы бойынша PhD, қауымдастырылған профессор, Жаратылыстану және гуманитарлық ғылымдар бөлімі, Провиденс инженерлік колледжі, Үндістан,
E-mail: reshmypkumar@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2091-0135.

Аннотация. Мақалада ауыл шаруашылығы қалдықтарынан алынған наноцеллюлозалы мембраналардың құрылымдық қасиеттері зерттелді. Мембраналарды алу үшін шикізат ретінде жоңышқа мен сұлы сабаны пайдаланылды. Целлюлозаны бөліп алу процесі өсімдік биомассасынан лигнин мен гемицеллюлозаны жоюға бағытталған сілтілік және қышқылдық өңдеу, сондай-ақ ағарту кезеңдерін қамтыды. Тазартылған целлюлоза наноөлшемді суспензиялар алу үшін механикалық дисперсияға ұшыратылып, наноцеллюлозалы мембраналар ерітіндіден құю әдісімен дайындалды. Мембраналардың құрылымдық сипаттамаларын өзгерту мақсатында наноцеллюлоза матрицасына әртүрлі наномодификаторлар енгізілді: жоңышқа негізіндегі мембраналарға мыс

нанобөлшектері, ал сұлы негізіндегі мембраналарға графен қосылды. Алынған композиттердің құрылымдық ерекшеліктері Фурье-түрлендірілген инфрақызыл спектроскопия (FTIR) және рентгендік дифракция (XRD) әдістерімен зерттелді. FTIR талдауы барлық үлгілерде целлюлозаға тән негізгі функционалдық топтардың сақталғанын көрсетті. Модификациядан кейін гидроксил топтарының жұтылу жолақтары қарқындылығының өзгеруі целлюлоза матрицасындағы молекулааралық өзара әрекеттесулер мен сутектік байланыстардың өзгергенін көрсетті. C–O–C және β-гликозидтік байланыстарға сәйкес аймақтардағы өзгерістер графен мен мыс нанобөлшектерінің енгізілуіне байланысты құрылымдық қайта ұйымдасуды көрсетті. Рентгендік дифракциялық талдау барлық мембраналарда целлюлозаның кристалдық құрылымына тән дифракциялық максимумдардың бар екенін анықтады. Сонымен қатар, наномодификацияланған үлгілерде бастапқы мембраналармен салыстырғанда шыңдардың қарқындылығы мен кристаллографиялық реттелу дәрежесінің өзгеруі байқалды. Дифракциялық максимумдар қарқындылығының төмендеуі реттелген кристалдық аймақтардың ішінара бұзылғанын және нанобөлшектер енгізілгеннен кейін целлюлозаның супрамолекулалық құрылымының өзгергенін көрсетеді. Зерттеу нәтижелері наномодификация агроқалдықтардан алынған наноцеллюлозалы мембраналардың молекулалық және кристалдық құрылымын өзгертуге мүмкіндік беретінін көрсетті. Алынған материалдар экологиялық қауіпсіз функционалдық биокомпозиттер мен мембраналық жүйелерді жасау үшін перспективалы болып табылады.

Түйін сөздер: ауылшаруашылық қалдықтары, наноцеллюлоза, наноцеллюлозалы мембрана, графен, мыс нанобөлшектері, кристалдылық

© Дарменбаева А.С. [1,*], Rajasekharan R.[2], 2026.
[1]Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан;
[2] Инженерный колледж Провиденса, Керала, Индия.
E-mail: maral88.ad@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МЕМБРАН, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ АГРООТХОДОВ

Дарменбаева Акмарал — PhD по химии, ассоциированный профессор кафедры химии и химической технологии Таразского университета имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,
E-mail: maral88.ad@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2974-0398;
Rajasekharan Reshmy — PhD по химии, ассоциированный профессор кафедры естественных и гуманитарных наук Инженерного колледжа Провиденса, Керала, Индия,
E-mail: reshmypkumar@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2091-0135.

Аннотация. В статье исследованы структурные свойства наноцеллюлозных мембран, полученных из сельскохозяйственных отходов. В качестве растительного сырья для получения мембран использовали люцерну и овсяную солому. Процесс выделения целлюлозы включал щелочную и кислотную обработку, а также отбеливание, направленное на удаление из растительной биомассы лигнина и гемицеллюлозы. Очищенную целлюлозу подвергали

механическому диспергированию с получением наноразмерных суспензий, после чего наноцеллюлозные мембраны формировали методом литья из раствора. Для изменения структурных характеристик мембран в наноцеллюлозную матрицу вводили различные наномодификаторы: в мембраны на основе люцерны добавляли наночастицы меди, а в мембраны на основе овсяной соломы — графен. Структурные особенности полученных композитов исследовали методами ИК-Фурье-спектроскопии (FTIR) и рентгеновской дифракции (XRD). ИК-спектроскопический анализ подтвердил сохранение во всех исследованных образцах основных функциональных групп, характерных для целлюлозы. После модификации отмечено изменение интенсивности полос поглощения гидроксильных групп, что свидетельствует об изменении межмолекулярных взаимодействий и системы водородных связей в целлюлозной матрице. Изменения в областях, соответствующих связям C–O–C и β-гликозидным связям, указывают на структурную реорганизацию, вызванную введением графена и наночастиц меди. Рентгенодифракционный анализ выявил во всех мембранах дифракционные максимумы, характерные для кристаллической структуры целлюлозы. Вместе с тем в наномодифицированных образцах наблюдались изменения интенсивности пиков и степени кристаллографической упорядоченности по сравнению с немодифицированными мембранами. Снижение интенсивности дифракционных максимумов свидетельствует о частичном нарушении упорядоченных кристаллических областей и изменении супрамолекулярной структуры целлюлозы после введения наночастиц. Установлено, что наномодификация способствует изменению молекулярной и кристаллической структуры наноцеллюлозных мембран, полученных из агроотходов. Полученные материалы обладают высоким потенциалом для создания экологически безопасных функциональных биокомпозитов и мембранных систем.

Ключевые слова: сельскохозяйственные отходы, наноцеллюлоза, наноцеллюлозная мембрана, графен, наночастицы меди, кристалличность

Introduction. Currently, the issue of processing environmentally safe and renewable raw materials is of particular importance. It is known that the long-term non-degradation of synthetic polymers obtained from oil and oil products in the environment leads to aggravation of environmental problems. In this regard, research on the production of biodegradable materials based on natural polymers is currently being intensively developed. One of such promising biopolymers is cellulose (Ansari et al., 2024). It is a material that is widespread in nature, highly biocompatible, chemically stable and amenable to various types of modification (Wang et al., 2024).

In recent years, interest in technologies for obtaining nanocellulose through the processing of agricultural waste has increased significantly. This approach not only allows for the effective use of plant waste, but also creates conditions for obtaining materials with high functional properties. Oat straw, alfalfa and other agro-industrial waste are considered to be a suitable source of raw materials for obtaining nanocellulose due to the high cellulose content in their composition. Nanocellulose is characterized by

high specific surface area, mechanical strength, low density, and a developed hydrogen bond system. Due to these properties, it is widely used to produce membrane materials, sorbents, packaging materials, biomedical coatings, and functional biocomposites. The properties of nanocellulose membranes directly depend on their structural organization and degree of crystallinity. The ratio of crystalline and amorphous regions affects the mechanical stability, moisture resistance, and permeability properties of the material (Qureshi et.al., 2024).

The nature of the plant-based raw material has a significant impact on the structure of nanocellulose. The difference in the amount of lignin, hemicellulose, and cellulose in the raw material causes changes in the morphological and structural features of the obtained materials. In addition, chemical processing methods also affect the crystalline structure of cellulose. In this regard, it is scientifically important to study the structural properties of nanocellulose materials obtained from various agro-wastes (Das et al., 2023).

Currently, one of the effective ways to improve the properties of nanocellulose is its modification with nanoparticles. Graphene-based carbon nanomaterials increase the mechanical strength and barrier properties of membranes, while copper nanoparticles give the materials antibacterial activity. The interaction of nanoparticles with the cellulose matrix leads to changes in hydrogen bonds and structural reorganization, which, as a result, changes in the degree of crystallinity of the material (Ma et al., 2025). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) are widely used to characterize the structural features of nanocellulose materials. The IR method allows us to determine the changes in functional groups and intermolecular interactions, while XRD analysis is used to assess the crystal structure and degree of crystallinity of the material. The combined use of these methods allows us to comprehensively characterize the structural properties of nanocellulose membranes.

Although there are sufficient studies in the literature on nanocellulose obtained from plant residues, there is insufficient comparative study of the structural properties of nanocellulose membranes obtained from various agro-residues and modified with nanoparticles. In particular, there is limited information on the effect of graphene and copper nanoparticles on the structural organization and degree of crystallinity of the membranes. In this regard, the aim of this work is to study the structural properties of nanocellulose membranes obtained from agro-residues using IR spectroscopy and X-ray diffraction methods, as well as to determine the effect of graphene and copper nanoparticles on the structure and degree of crystallinity of the material.

Literature review. Currently, nanocellulose occupies a special place among biodegradable and environmentally friendly materials. Its high mechanical strength, large specific surface area, biocompatibility and susceptibility to chemical modification are of interest to many researchers. In recent years, research on the production of nanocellulose from agricultural waste has gained significant momentum, as this approach allows for the effective use of cheap and affordable raw materials. The literature indicates that nanocellulose based on agricultural waste is considered a functional material with low environmental impact (Ansari et al., 2024; Wang et al., 2024). Plant lignocellulosic

raw materials are often used to produce nanocellulose. Among them, wheat straw, rice husk, oat straw, sugarcane waste and various natural fibers are considered promising sources of raw materials. The amount of cellulose in plant waste, the ratio of lignin and hemicellulose directly affect the structure and properties of the obtained material. Therefore, comparative studies of the structural features of nanocellulose obtained from various agro-wastes are one of the important scientific directions (Qureshi et.al., 2024).

Studies have shown that the properties of nanocellulose also depend on the methods of its production (Mamudu et al., 2025). Typically, alkaline treatment, bleaching and acid hydrolysis methods are widely used in the production of nanocellulose. As a result of such treatment, lignin and hemicellulose are separated, and the crystalline structure of cellulose is formed more clearly. In addition, the hydrolysis process contributes to the decomposition of amorphous regions, increasing the degree of crystallinity of the material. Some studies have shown that the crystallinity index of nanocellulose is significantly increased compared to the starting material (Rasheed et al., 2024). In order to improve the structural properties of nanocellulose materials, modification with various nanoparticles is being carried out (Ghosh et al., 2024). In recent years, graphene-based carbon nanomaterials and metal nanoparticles have been widely studied (Ren et al., 2024). The high mechanical strength and large specific surface area of graphene allow improving the barrier and strength properties of nanocellulose membranes. Copper nanoparticles are considered one of the important components for obtaining functional biocomposites due to their antibacterial activity.

The introduction of nanoparticles into the cellulose matrix leads to a change in the structure of the material. It has been shown in the literature that such changes are associated with the reorganization of hydrogen bonds, a change in the ratio of crystalline and amorphous regions. As a result, the mechanical stability, thermal properties and sorption activity of the membranes change (Makhado et al., 2025). Therefore, the study of the structural properties of nanomodified nanocellulose is also important from a practical point of view.

IR and X-ray diffraction methods are widely used in the study of the structure of nanocellulose materials. IR spectroscopy allows us to identify functional groups, hydrogen bonds and chemical changes in cellulose. In particular, the vibrations of O-H groups in the 3200-3400 cm^{-1} region and β-glycosidic bonds in the 890 cm^{-1} region are considered the main signals characterizing the structure of cellulose. X-ray diffraction analysis is an important method for determining the crystal structure, degree of crystallinity, and structural order of cellulose (Rao et al., 2023; Mamudu et al., 2025).

Although the number of works on the structural properties of nanocellulose obtained from various agro-wastes has increased in recent years, the comparative study of the structure and crystallinity of nanocellulose membranes modified with graphene and copper nanoparticles is still insufficiently studied. In particular, information on the combined effect of the nature of the plant raw material and nanomodification is limited. In this regard, the study of the structural properties of nanocellulose membranes obtained from agro-wastes is currently one of the most relevant scientific directions.

Materials and methods of research. *Preparation of nanocellulose-based membranes.* Alfalfa straw and oat straw grown on the Zhumabai farm, Zhualy district,

Zhambyl region, were used as plant agro-residues in the research work. The initial plant raw materials were dried in natural conditions, mechanically crushed, and cleaned of foreign impurities. Nanocellulose extraction consisted of several stages: alkaline treatment, acid treatment, and bleaching (Reshmy et al., 2015). At the first stage, the plant raw materials were treated with a 2% sodium hydroxide (NaOH) solution to remove hemicellulose and lignin. The treatment was carried out in an autoclave at a temperature of 120°C and a pressure of 20 bar for 40 minutes. After alkaline treatment, the samples were washed several times with distilled water and cleaned to a neutral environment. Then, a mixture of nitric acid (HNO_3), acetic acid (CH_3COOH), and distilled water was used for additional purification of the cellulose. As a result of acid treatment, the amount of residual lignin and hemicellulose was reduced and the purity of the cellulose structure was increased. During the bleaching stage, the material obtained was treated with a 1% sodium hypochlorite (NaOCl) solution, resulting in a high-purity white cellulose.

The purified cellulose was processed to a nanoscale structure by mechanical dispersion, and a stable nanocellulose suspension was prepared. Nanocellulose membranes were formed by solvent casting (Norrrahim et al., 2021; Ruan et al., 2023). The prepared suspension was poured into special molds and dried at room temperature. In order to improve the functional properties of the membranes, various nanomodifiers were introduced into the nanocellulose matrix. 1% copper nanoparticles were added to the alfalfa-based membranes, and 1% graphene was added to the oat-based membranes. The nanoparticles were pre-dispersed and then mixed with the nanocellulose suspension by mechanical mixing until a homogeneous system was formed. The resulting composite mixtures were poured into molds and dried to prepare functionalized nanocellulose membranes. Four different samples were considered in the study: raw cellulose from alfalfa (AC), alfalfa-based membrane modified with copper nanoparticles (AC2), raw cellulose from oats (OC), and graphene-modified oat-based membrane (OC2). The technological scheme for obtaining nanocellulose-based membranes based on agroresidues is shown in Figure 1.

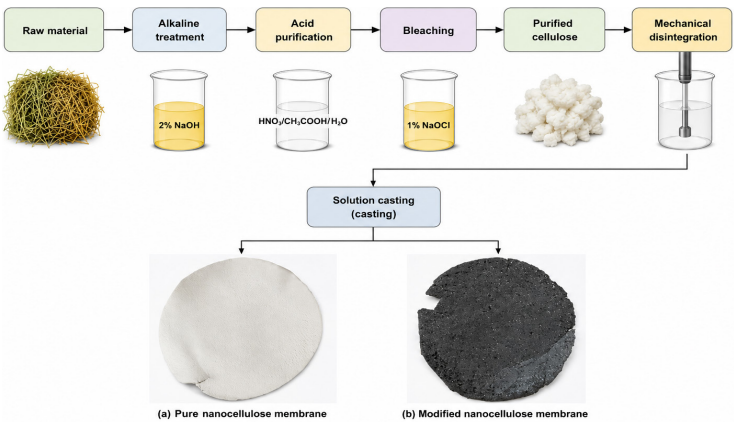


Figure 1 – Scheme for the production of nanocellulose membranes based on agro-waste

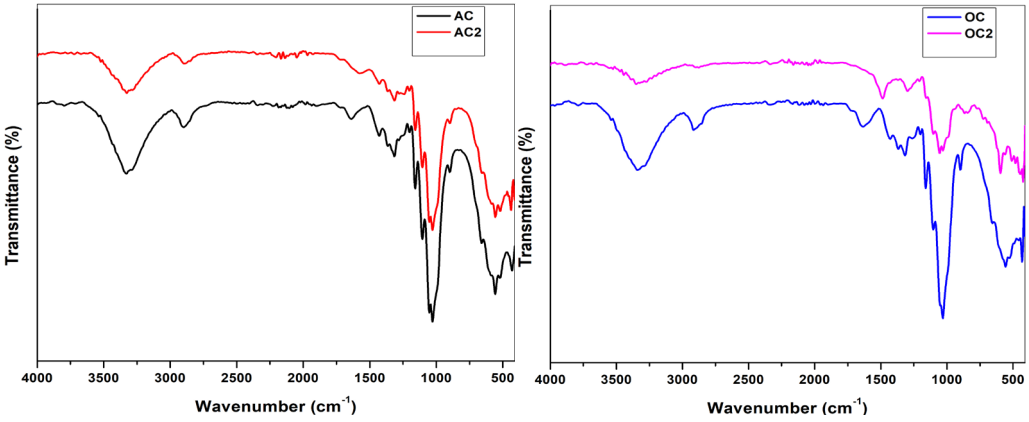
X-ray diffraction (XRD). X-ray diffraction (XRD) was performed to determine the crystal structure and degree of crystallinity of the samples. The crystalline properties of cellulose materials significantly affect their mechanical strength, thermal stability, and moisture absorption capacity. In addition, the occurrence of structural changes as a result of chemical treatment and nanomodification is accompanied by a change in the degree of crystallinity. In this regard, the crystalline features of the original and modified nanocellulose membranes were studied using the XRD method. X-ray diffraction patterns were taken on a Bruker D8 Advance (Germany) X-ray diffractometer using CuKα radiation (λ = 1.5405 Å). Measurements were carried out in the range of 2θ = 10-90°. Based on the obtained diffractograms, the main diffraction maxima, structural arrangement, and changes in the degree of crystallinity of cellulose were analyzed.

Fourier transform infrared spectroscopy (IR). The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method was used to determine the chemical structure and functional groups of nanocellulose membranes. FTIR analysis allows us to assess the changes in functional groups in the material structure, intermolecular interactions, and structural features resulting from nanomodification. FTIR spectra of the samples were recorded on a Shimadzu infrared spectrometer. Measurements were carried out in the range of 4000-400 cm-1. The obtained spectra were analyzed for changes in hydroxyl groups, β-glycosidic bonds, and the main functional groups of cellulose. All experiments were repeated at least three times. The results obtained were statistically processed and expressed as the arithmetic mean and standard deviation. Experimental data processing was carried out using the OriginPro program.

Research results

Analysis of IR spectroscopy results. In order to determine the chemical structure and functional groups of the obtained nanocellulose membranes, IR spectra were studied (Fig. 2). IR results showed that the main functional groups characteristic of cellulose were preserved in all samples. In addition, certain changes were observed in the spectra as a result of nanomodification.

IR spectra of alfalfa-based AC and AC2 samples are shown in Fig. 2a. A broad intense absorption band is observed in the spectra in the region of 3200-3400 cm^{-1}, which corresponds to the valence vibrations of hydroxyl groups (O–H). A decrease in the intensity of this band in the AC2 sample indicates a change in the hydrogen bond system due to the introduction of copper nanoparticles. In addition, signals in the region of approximately 2900 cm^{-1} are characteristic of the valence vibrations of C–H bonds. The weak signals observed in the range of 1400-1600 cm^{-1} are associated with the deformation vibrations of adsorbed water molecules and cellulose structure. The intense absorption bands in the region of 1000-1160 cm^{-1} correspond to the vibrations of C–O–C and C–O bonds. The clear signal in the region of 1030-1050 cm^{-1} proves the preservation of β-1,4-glycosidic bonds. In the AC2 sample, the intensity of the bands in this region decreases and the spectral shape changes, which may be due to the interaction of copper nanoparticles with the cellulose matrix (Fig. 2a).



(a) (b)

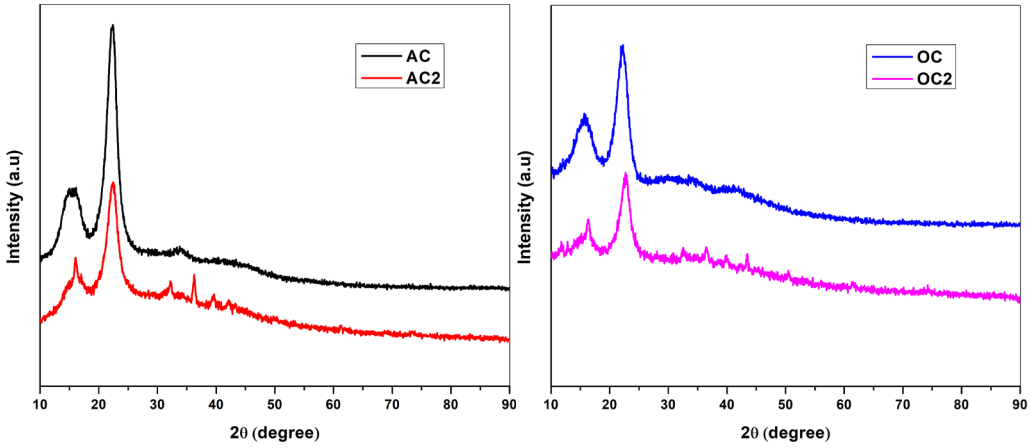
Figure 2 – IR spectra of nanocellulose membranes: (a) based on alfalfa; (b) based on oat straw.

The FTIR spectra of oat-based OC and OC2 samples are shown in Fig. 2b. In the OC sample, intense signals of the main functional groups characteristic of cellulose are observed. In the OC2 sample, the intensity of the absorption band characteristic of the O-H group in the 3200-3400 cm^{-1} region decreased after the introduction of graphene. This indicates that the graphene particles affected the intermolecular interactions between the cellulose chains. In addition, the change in the signals in the 1000-1100 cm^{-1} region indicates that structural reorganization occurs due to the binding of graphene to the cellulose structure.

Overall, the IR results showed that the hydrogen bonding system in the cellulose matrix changes upon the introduction of nanoparticles, and these changes lead to the reorganization of the material structure.

X-ray diffraction analysis of nanocellulose membranes. In order to assess the crystal structure and degree of crystallinity of nanocellulose membranes, X-ray diffraction analysis was performed. The X-ray diffraction results showed that there are differences in the structural features of the original and modified samples.

The X-ray diffraction patterns of the alfalfa-based AC and AC2 samples are shown in Figure 3a. In the AC sample, a clear intense peak is observed in the region of $2\theta \approx 22$-$23°$, which corresponds to the (200) crystallographic plane characteristic of the cellulose I structure. In addition, a weak maximum is observed in the region of $2\theta \approx 15$-$16°$, which characterizes the semi-crystalline structure of cellulose. In the AC2 sample, the intensity of the main diffraction peak is observed to decrease. This indicates a decrease in the structural order in the cellulose matrix as a result of the introduction of copper nanoparticles. In addition, the appearance of additional weak maxima in the range of 30-45° proves that the copper nanoparticles contributed to the structural changes.



(a) (b)

Figure 3 – X-ray diffraction patterns of nanocellulose membranes: (a) based on alfalfa; (b) based on oat straw.

The X-ray diffraction patterns of the OC and OC2 samples are shown in Fig. 3b. In the OC sample, an intense peak in the region of 2θ ≈ 22° was clearly observed, indicating that the crystalline structure of cellulose was preserved. In the OC2 sample modified with graphene, the intensity of the main peak decreased, and some signs of amorphization of the structure were observed. In addition, the appearance of weak diffraction maxima in the range of 35-45° may be due to the interaction of graphene with the cellulose matrix.

The results of the general X-ray phase analysis showed that graphene and copper nanoparticles affect the crystalline structure of nanocellulose membranes. As a result of nanomodification, a decrease in the degree of crystallinity and structural reorganization phenomena were observed. These changes are explained by the influence of nanoparticles on the intermolecular bonds between cellulose chains.

Discussion of the results. The conducted IR and X-ray diffraction studies showed that the structural organization of nanocellulose membranes obtained from agroresidues depends on the nature of the plant raw material and the type of nanomodifier introduced. The spectral and X-ray characteristics of the samples based on alfalfa and oats differed from each other, which may be due to their chemical composition and supramolecular organization. In addition, a comparative analysis of the obtained spectra and diffractograms revealed that the original cellulose structure was preserved, but the introduction of graphene and copper nanoparticles led to a change in intermolecular interactions and reorganization of crystalline regions.

In the IR spectra of all samples, a broad absorption band was observed in the range of 3200-3400 cm^{-1} (Fig. 2). This region is characteristic of the valence vibrations of hydroxyl groups and indicates the formation of hydrogen bonds in cellulose. However, the intensity of this band decreased in the AC2 and OC2 samples. This change indicates a reorganization of the interactions between cellulose chains after the introduction of nanoparticles. Similar phenomena were described in the work of Mokhena et al.,

where it was shown that the hydrogen bonds in the nanocellulose structure weaken and the internal organization of the matrix changes when graphene oxide is introduced (Mokhena et al, 2024).

In all samples, the signals observed around 2900 cm^{-1} correspond to the vibrations of C–H bonds. This indicates that the main polysaccharide backbone of cellulose was preserved during chemical treatment. In addition, the intense absorption bands in the range of 1000-1160 cm^{-1} were characteristic of C–O–C and C–O bonds. In particular, the maximum in the region of 1030-1050 cm-1 confirms the preservation of β-1,4-glycosidic bonds. However, in the AC2 and OC2 samples, the change in signals in this region indicates that structural reorganization is taking place due to the interaction of nanomodifiers with the cellulose matrix.

The clearer observation of signals characteristic of some functional groups in the oat-based OC sample compared to the alfalfa-based AC sample may be due to the higher degree of structural organization of oat fibers. The literature shows that the lignocellulosic composition of different agro-industrial wastes is not the same, and these differences affect the morphology and crystallinity of the obtained nanocellulose. Qureshi et al. noted that the properties of cellulose nanocrystals obtained from different plant residues depend on the amount of cellulose, hemicellulose and lignin in the raw material (Qureshi et al., 2024).

The X-ray diffraction results complemented the structural changes detected by IR analysis. A clear intense maximum was observed in the $2\theta \approx 22\text{-}23°$ region in the diffractograms of AC and OC samples (Fig. 3). This peak is associated with the main crystallographic plane characteristic of the cellulose I structure. In addition, weak signals in the 15-16° region indicated the semi-crystalline nature of the materials. Such results are consistent with the data given in the literature for natural cellulose. Das et al. showed that the XRD maxima of nanocellulose obtained from agro-residues are located in this range (Das et al., 2023).

In the nanomodified AC2 and OC2 samples, the intensity of the main diffraction peaks was observed to decrease. This phenomenon indicates that the crystalline regions were disrupted to some extent as a result of the introduction of graphene and copper nanoparticles. In other words, the nanoparticles affected the initial ordered arrangement of cellulose chains and increased the proportion of amorphous regions. A review article by Yusuf and colleagues in 2024 stated that similar structural changes were observed in nanocellulose-graphene hybrid composites and that graphene affects the internal organization of the matrix (Yusuf et al., 2024).

The observation of weak additional peaks in the 35-45° range in the OC2 sample may be associated with the arrangement of graphene particles in the cellulose structure. Such results have also been described in studies of graphene-based nanocellulose composites. Yang and colleagues showed that additional weak peaks may appear in the X-ray diffraction spectrum as a result of the formation of new interfacial bonds of graphene in the cellulose matrix (Yang et al., 2023).

The structural changes in the AC2 sample are explained by the influence of copper nanoparticles. Copper particles can interact with hydroxyl groups and change the

intermolecular bonds between polymer chains. As a result, the degree of order of the crystal structure decreases and the intensity of diffraction maxima weakens. However, since only X-ray diffraction and IR methods were used in this work, it was not possible to fully determine the exact phase state of copper particles. In this regard, in the future, there is a need to use additional methods such as SEM, TEM and X-ray diffraction.

Analysis of the obtained results showed that nanomodification significantly affects the structural organization of nanocellulose membranes. Based on the X-ray diffraction and IR data, it was determined that the introduction of graphene and copper nanoparticles changes the intermolecular interactions in the cellulose matrix and the reorganization of the crystal structure. A decrease in the intensity of the main diffraction maxima in nanomodified samples indicates a change in the degree of structural order. In addition, the change in the bands characteristic of functional groups in the IR spectra confirms the interaction of nanoparticles with cellulose chains. The obtained results showed that the structural properties of nanocellulose membranes depend on the nature of the starting plant raw materials and the type of nanomodifier used. Overall, the obtained results prove that the structural properties of nanocellulose membranes obtained from agro-waste depend on the nature of the starting raw materials and the type of nanoparticles introduced. While the IR results indicate changes in the level of intermolecular bonds, the X-ray diffraction analysis confirmed that these changes affected the crystal structure. It was found that the introduction of graphene and copper nanoparticles allows to reorganize the structure of nanocellulose membranes and change their functional properties. The results obtained indicate that such materials have high prospects for use in sorption systems, filter membranes, and antibacterial coatings.

Conclusion. Thus, the structural features of nanocellulose membranes obtained from agro-waste were studied using X-ray diffraction and IR methods. As a result of the analyses, it was found that the main functional groups and crystal structure characteristic of cellulose were preserved in the obtained materials. It was also observed that the introduction of graphene and copper nanoparticles affected the structural organization of the membranes and led to a change in intermolecular interactions. The preservation of bands characteristic of hydroxyl groups and β-glycosidic bonds in the IR spectra confirmed the cellulose nature of the obtained membranes. The change in the intensity and shape of some absorption bands in the nanomodified samples indicated the interaction of nanoparticles with the cellulose matrix. The X-ray diffraction results revealed that the initial and modified samples have a semi-crystalline structure. The change in diffraction maxima after nanomodification was associated with the reorganization of the structure and a change in the degree of crystal ordering. As a result of the comparative analysis, it was found that the structural properties of nanocellulose membranes based on alfalfa and oats are not the same. This is explained by the chemical composition and fiber structure of the original plant raw materials. In addition, the effect of graphene and copper nanoparticles was observed to be of different nature, which indicated that it depends on the nature of the modifiers used. The results obtained prove that it is possible to obtain functional nanocellulose membranes based on agro-waste and that their structural properties can be changed through nanomodification.

References

Ansari M.M., Heo Y., Do K., Ghosh M., Son Y.O. (2024) Nanocellulose derived from agricultural biowaste by-products – Sustainable synthesis, biocompatibility, biomedical applications, and future perspectives: A review. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 8. — 100529 p. https://doi.org/10.1016/j.carpta.2024.100529 (in Eng.)

Das R., Lindström T., Khan M., Rezaei M., Hsiao B.S. (2023) Nanocellulose preparation from diverse plant feedstocks, processes, and chemical treatments: A review emphasizing non-woods. BioResources, 19(1). (in Eng.)

Ghosh T., Roy S., Khan A., Mondal K., Ezati P., Rhim J.W. (2024) Agricultural waste-derived cellulose nanocrystals for sustainable active food packaging applications. Food Hydrocolloids, 154. — 110141 p. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2024.110141 (in Eng.)

Kumar N., Kumar B., Gupta H., Kumar A. (2023) Development and evaluation of cellulose/graphene-oxide based composite for removing phenol from aqueous solutions. Polymers, 15(3). — 572 p. https://doi.org/10.3390/polym15030572 (in Eng.)

Ma Y., Bao H., Mai Z., Wei J., Guo X., Dong W. (2025) Research on the development of nanocellulose based on agricultural waste and its processing and utilization in food sausages. CyTA – Journal of Food, 23(1). — 2532494 p. (in Eng.)

Makhado E., Seleka W.M., Mahlaule-Glory L., Selowa K., Elella M.H.A., Botlhoko O.J., Hato M.J. (2025) Comparative extraction and characterisation of cellulose nanostructures from sawdust and maize stalk biomass. International Journal of Biological Macromolecules. — 147842 p. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.147842 (in Eng.)

Mamudu U., Kabyshev A., Bekmyrza K., Kuterbekov K.A., Baratova A., Omeiza L.A., Lim R.C. (2025) Extraction, preparation and characterization of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic Simpor leaf residue. Molecules, 30(7). — 1622 p. https://doi.org/10.3390/molecules30071622 (in Eng.)

Mokhena T.C., Mochane M.J., Mtibe A., Sigonya S., Ntsendwana B., Masibi E.G., Motsoeneng T.S. (2024) Recent advances on nanocellulose-graphene oxide composites: A review. Cellulose, 31(12). — P. 7207–7249. https://doi.org/10.1007/s10570-024-06055-9 (in Eng.)

Norrrahim M.N.F., Nurazzi N.M., Jenol M.A., Farid M.A.A., Janudin N., Ujang F.A., Ilyas R.A. (2021) Emerging development of nanocellulose as an antimicrobial material: An overview. Materials Advances, 2(11). — P. 3538–3551. https://doi.org/10.1039/D1MA00116G (in Eng.)

Qureshi S.S., Nizamuddin S., Xu J., Vancov T., Chen C. (2024) Cellulose nanocrystals from agriculture and forestry biomass: Synthesis methods, characterization and industrial applications. Environmental Science and Pollution Research, 31(49). — P. 58745–58778. https://doi.org/10.1007/s11356-024-35127-3 (in Eng.)

Rao L.N., Lakavat M., Gandi S., Sri G.K. (2023) Extraction and characterization of cellulose from agricultural waste materials. Materials Today: Proceedings, 80. — P. 2740–2743. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.030 (in Eng.)

Rasheed H.A., Adeleke A.A., Nzerem P., Olosho A.I., Ogedengbe T.S., Jesuloluwa S. (2024) Isolation, characterization and response surface method optimization of cellulose from hybridized agricultural wastes. Scientific Reports, 14(1). — 14310 p. https://doi.org/10.1038/s41598-024-65229-4 (in Eng.)

Ren H., Huang Y., Yang W., Ling Z., Liu S., Zheng S., Zheng Y. (2024) Emerging nanocellulose from agricultural waste: Recent advances in preparation and applications in biobased food packaging. International Journal of Biological Macromolecules, 277. — 134512 p. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.134512 (in Eng.)

Reshmy R., Madhavan A., Sherin C.V., et al. (2015) Extraction and characterization of cellulose nanofibers from agro-industrial residues. Industrial Crops and Products, 72. — P. 46–54. (in Eng.)

Ruan H., Aulova A., Ghai V., Pandit S., Lovmar M., Mijakovic I., Kadar R. (2023) Polysaccharide-based antibacterial coating technologies. Acta Biomaterialia, 168. — 42–77. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2023.07.023 (in Eng.)

Wang Y., Wang Z., Lin Y., Qin Y., He R., Wang M., Peng Y. (2024) Nanocellulose from agro-industrial wastes: A review on sources, production, applications, and current challenges. Food Research International, 192. — 114741 p. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2024.114741 (in Eng.)

Yang H., Zheng H., Duan Y., Xu T., Xie H., Du H., Si C. (2023) Nanocellulose-graphene composites: Preparation and applications in flexible electronics. International Journal of Biological Macromolecules, 253. — 126903 p. (in Eng.)

Yusuf J., Firdaus A.H.M., Sapuan S.M., Rashid U., Ilyas R.A., Hassan M.R., Ansari M.A. (2024) Nanocellulose-graphene hybrid composites: Fabrication, characterization, applications and environmental impact. International Journal of Biological Macromolecules, 282. — 137244 p. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.137244 (in Eng.)

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 109–124

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.390

IRSTI 544.6; 621.382.3
UDC 31.15.23; 31.43.00

© Dmitriyeva E.A., Medvedev A., Kemelbekova A.*, 2026.
Institute of Physics and Technology, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: a.kemelbekova@satbayev.university

DEVELOPMENT OF A LOW-TEMPERATURE GAS SENSOR BASED ON SNO_2 THIN FILMS AND A PRECISION MEASUREMENT SYSTEM FOR HIGH-RESISTANCE DETECTION

Dmitriyeva Elena — Candidate of Phys.-Math. Sc., professor, leading researcher, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: y.dmitriyeva@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0002-1280-2559;
Medvedev Aleksand — engineer, «Institute of Physics and technology», Almaty, Kazakhstan,
E-mail: a.medvedev@satbayev.university, https://orcid.org/0009-0006-4361-8099;
Kemelbekova Ainagul — PhD, IPT senior researcher, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: a.kemelbekova@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0003-4813-8490.

Abstract. This study presents the results of a comprehensive investigation aimed at developing a room-temperature gas sensor based on tin oxide thin films and creating a high-precision measurement system capable of detecting very small resistance variations in the sensing element. The relevance of this work is driven by the need to improve safety in industrial environments where explosive gas leaks may occur, as well as by the challenge of reducing the operating temperature of semiconductor gas sensors, which traditionally function at 300–500 °C. Such high temperatures not only increase energy consumption but also pose a risk of igniting gas mixtures, making the development of room-temperature sensors particularly important. Tin oxide (SnO_2) thin films were used as the sensing material. They were deposited onto glass substrates by spray pyrolysis at 400 °C using three types of precursor systems based on $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. The structure and morphology of the films were examined using SEM and X-ray diffraction, while their optical properties were studied by spectrophotometry. Changes in electrical resistance under exposure to water vapor were measured using the four-probe method, enabling evaluation of the material's sensitivity at room temperature. To accurately measure high resistances, a precision measurement system was developed using the 16-bit ADS1115 ADC. The system incorporates a four-wire measurement configuration, a stabilized current source, and software for real-time data visualization. Major noise sources inherent to high-resistance measurements including thermal noise, operational amplifier input current noise, electromagnetic interference, and ADC internal noise were analyzed, and effective mitigation strategies were implemented. Long-term

testing demonstrated excellent stability, low noise levels, and a measurement error not exceeding 0.5% within the 100 Ω–1000 kΩ range. These results confirm the suitability of the proposed approach for developing low-temperature humidity and gas sensors, as well as its potential for use in hazardous environments where high-temperature sensors are unsafe.

Keywords: gas sensors, low-temperature sensors, tin oxide, high-resistance sensors, sensitive element

Financing. *The work was supported by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan under the program BR28712683 "Development of technology to reduce energy consumption and waste without compromising efficiency in the processing of lithium-ion batteries".*

For citations: Dmitriyeva E.A., Medvedev A., Kemelbekova A. Development of a low-temperature gas sensor based on SnO_2 thin films and a precision measurement system for high-resistance detection. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No. 3. — P. 109–124. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.390.

© Дмитриева Е., Медведев А., Кемелбекова А.*, 2026.

Физика-техникалық институты, Satbayev University, Алматы, Қазақстан.
E-mail: a.kemelbekova@satbayev.university

SNO_2 ЖҰҚА ҚАБЫҚШАЛАРЫ НЕГІЗІНДЕГІ ТӨМЕН ТЕМПЕРАТУРАЛЫ ГАЗ СЕНСОРЫН ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ КЕДЕРГІЛЕРДІ ТІРКЕУГЕ АРНАЛҒАН ПРЕЦИЗИОНДЫ ӨЛШЕУ ЖҮЙЕСІН ДАМЫТУ

Дмитриева Елена — физика-математика ғылымдарының кандидаты, профессор, жетекші ғылыми қызметкер, Физика-техникалық институты, Satbayev University, Алматы, Қазақстан,
E-mail: y.dmitriyeva@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0002-1280-2559;
Медведев Александр — инженер, Физика-техникалық институты, Satbayev University, Алматы, Қазақстан,
E-mail: a.medvedev@satbayev.university, https://orcid.org/0009-0006-4361-8099;
Кемелбекова Айнагүл — PhD, аға ғылыми қызметкер, Физика-техникалық институты, Satbayev University, Алматы, Қазақстан,
E-mail: a.kemelbekova@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0003-4813-8490.

Аннотация. Бұл жұмыста қалайы оксидінің жұқа қабықшалары негізінде төмен температурада жұмыс істейтін газ сенсорын әзірлеуге және сезгіш элемент кедергісінің аз өзгерістерін жоғары дәлдікпен тіркеуге арналған өлшеу жүйесін жасауға бағытталған кешенді зерттеу нәтижелері ұсынылған. Зерттеудің өзектілігі жарылыс қаупі бар газдардың ағып кетуі мүмкін өндірістік ортадағы қауіпсіздікті арттыру қажеттілігімен және әдетте 300–500 °C температурада жұмыс істейтін жартылай өткізгіш газ сенсорларының жұмыс температурасын төмендету міндетімен байланысты. Жоғары температура энергия шығынын арттырып

қана қоймай, газ қоспаларының тұтану қаупін де жоғарылатады, сондықтан бөлме температурасында жұмыс істейтін сенсорлық жүйелерді әзірлеу ерекше маңызға ие. Сезгіш материал ретінде SnO_2 жұқа қабықшалары пайдаланылды. Олар $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ негізіндегі үш түрлі прекурсорлық жүйені пайдалана отырып, 400 °C температурада шыны төсеніштерге спрей-пиролиз әдісімен түсірілді. Қабықшалардың құрылымы мен морфологиясы сканерлеуші электрондық микроскопия және рентгендік дифракция әдістерімен зерттелді, ал оптикалық қасиеттері спектрофотометриялық әдіспен бағаланды. Су буының әсері кезіндегі электрлік кедергінің өзгеруі төрт зондты әдіспен өлшеніп, материалдың бөлме температурасындағы сезімталдығы анықталды. Жоғары кедергілерді дәл өлшеу үшін 16-разрядты ADS1115 аналогтық-цифрлық түрлендіргіші негізінде прецизионды өлшеу жүйесі әзірленді. Жүйе төрт сымды өлшеу сұлбасын, тұрақтандырылған ток көзін және деректерді нақты уақыт режимінде визуализациялауға арналған бағдарламалық қамтамасыз етуді қамтиды. Жоғары кедергілерді өлшеуге әсер ететін негізгі шу көздері, соның ішінде жылулық шу, операциялық күшейткіштің кіріс тогының шуы, электромагниттік кедергілер және АЦТ-ның ішкі шуы талданып, оларды азайтудың тиімді тәсілдері қолданылды. Ұзақ мерзімді сынақтар жүйенің тұрақты жұмысын, төмен шу деңгейін және 100 Ом–1000 кОм диапазонында 0,5%-дан аспайтын өлшеу қатесін көрсетті. Алынған нәтижелер ұсынылған тәсілдің төмен температуралы ылғалдылық және газ сенсорларын әзірлеуге жарамдылығын дәлелдейді және оны жоғары температуралы сенсорларды пайдалану қауіпті болатын өндірістік жағдайларда қолдану мүмкіндігін көрсетеді.

Түйін сөздер: газ сенсорлары, төмен температуралы сенсорлар, қалайы оксиді, жоғары кедергілерді өлшеу, сезгіш элемент

© Дмитриева Е., Медведев А., Кемелбекова А.*, 2026.
Физико-технический институт, Satbayev University, Алматы, Казахстан.
E-mail: a.kemelbekova@satbayev.university

РАЗРАБОТКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОВОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК SNO_2 И ПРЕЦИЗИОННОЙ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ВЫСОКООМНЫХ СОПРОТИВЛЕНИЙ

Дмитриева Елена — кандидат физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Физико-технический институт, Satbayev University, Алматы, Казахстан,
E-mail: y.dmitriyeva@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0002-1280-2559;
Медведев Александр — инженер, Физико-технический институт, Satbayev University, Алматы, Казахстан,
E-mail: a.medvedev@satbayev.university, https://orcid.org/0009-0006-4361-8099;
Кемелбекова Айнагуль — PhD, старший научный сотрудник, Физико-технический институт, Satbayev University, Алматы, Казахстан,
E-mail: a.kemelbekova@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0003-4813-8490.

Аннотация: В работе представлены результаты комплексного исследования, направленного на разработку низкотемпературного газового сенсора на основе тонких плёнок оксида олова и создание высокоточной измерительной системы для регистрации малых изменений сопротивления чувствительного элемента. Актуальность исследования обусловлена необходимостью повышения безопасности промышленных процессов, связанных с риском утечки взрывоопасных газов, а также задачей снижения рабочей температуры полупроводниковых сенсоров, традиционно функционирующих при 300–500 °C. Высокие рабочие температуры не только увеличивают энергопотребление, но и создают риск воспламенения газовых смесей, что обусловливает актуальность разработки сенсоров, способных функционировать при комнатной температуре. В качестве чувствительного материала использовали тонкие плёнки SnO_2, полученные методом спрей-пиролиза на стеклянных подложках при 400 °C с применением трёх типов прекурсорных систем на основе $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. Структуру и морфологию плёнок исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, а их оптические свойства — спектрофотометрическим методом. Изменение электрического сопротивления при воздействии паров воды измеряли четырёхзондовым методом, что позволило оценить чувствительность материала при комнатной температуре. Для точной регистрации высоких сопротивлений была разработана прецизионная измерительная система на базе 16-разрядного аналого-цифрового преобразователя ADS1115, включающая четырёхпроводную схему подключения, источник стабилизированного тока и программное обеспечение для визуализации данных в реальном времени. Проанализированы основные источники шумов, характерные для измерений высоких сопротивлений, включая тепловой шум, шум входного тока операционного усилителя, электромагнитные помехи и собственный шум АЦП, а также реализованы меры по их снижению. Длительные испытания подтвердили стабильность работы системы, низкий уровень шумов и погрешность измерений не более 0,5% в диапазоне сопротивлений 100 Ом–1000 кОм. Полученные результаты подтверждают пригодность предложенного подхода для разработки низкотемпературных датчиков влажности и газовых сенсоров, а также перспективность его применения в потенциально опасных средах, где использование высокотемпературных сенсоров нежелательно.

Ключевые слова: газовые сенсоры, низкотемпературная сенсорика, оксид олова, высокоомные датчики, чувствительный элемент

Введение. Промышленная автоматизация в последние десятилетия развивается особенно стремительно, и вместе с этим возрастает потребность в надёжных системах контроля состава газовой среды. Обнаружение взрывоопасных газов в технологических процессах является ключевым фактором обеспечения стабильной и безопасной работы оборудования, поскольку даже кратковременное превышение допустимых концентраций может привести к аварийным ситуациям (Sharma et al., 2011; Brunet et al., 2012). Среди различных типов датчиков особое

внимание уделяется полупроводниковым газовым сенсорам, которые получили широкое распространение благодаря низкой стоимости, простоте конструкции, высокой скорости отклика и возможности интеграции в компактные устройства (Kaur et al., 2007; Zhao et al., 2025).

Несмотря на очевидные преимущества, полупроводниковые сенсоры имеют ряд ограничений, связанных прежде всего с температурным режимом работы. Для большинства оксидных материалов характерно, что чувствительность сенсора сначала возрастает с увеличением температуры, достигая максимума, а затем снижается. Это обусловлено сложной кинетикой адсорбции и десорбции газовых молекул на поверхности полупроводника. Достижение высокой чувствительности при низкой температуре остаётся серьёзной научно-технической задачей, поскольку процессы поверхностного взаимодействия при комнатной температуре протекают значительно медленнее. В результате подавляющее большинство промышленных сенсоров функционируют при повышенных температурах, зачастую превышающих 200–300 °C. Такой режим требует встроенного нагревателя, увеличивает энергопотребление и создаёт дополнительные риски при работе во взрывоопасных средах.

Особенно критичным становится тот факт, что рабочая температура сенсора может оказаться выше температуры воспламенения некоторых газовых смесей. В этом случае сам датчик превращается в потенциальный источник возгорания, что недопустимо в условиях химических производств, нефтегазовой отрасли и других технологических процессов, связанных с обращением летучих веществ. Поэтому разработка сенсоров, способных функционировать при комнатной температуре, является важным направлением исследований, позволяющим существенно повысить безопасность эксплуатации оборудования.

В рамках данной работы была поставлена задача создания чувствительного элемента, способного регистрировать изменения состава окружающей среды без внешнего нагрева. Такой подход позволяет не только снизить энергопотребление устройства, но и полностью исключить риски, связанные с работой при температурах, близких к пределам воспламенения газовых смесей. Дополнительно была разработана высокоточная измерительная система, обеспечивающая корректную регистрацию малых изменений электрических параметров чувствительного слоя. Совокупность этих решений открывает возможность применения сенсоров в условиях повышенной взрывоопасности, где использование традиционных высокотемпературных датчиков ограничено или вовсе невозможно. Реализация низкотемпературного режима работы делает такие сенсоры перспективными для внедрения в современные системы промышленной автоматизации, ориентированные на повышение безопасности и снижение эксплуатационных затрат.

Литературный обзор. Согласно стандартам, максимальная температура поверхности электрического оборудования не должна превышать температуру воспламенения опасных газов, присутствующих в окружающей среде. Однако как в научных исследованиях, так и на коммерческом рынке рабочая температура

некоторых сенсоров приближается к температуре воспламенения водорода. Ученые изготовили водородный сенсор на основе тонкой плёнки SnO_2 с рабочей температурой 550 °C (Mohammed et.al., 2025). Также был разработан водородный сенсор на основе тонкой плёнки ZnO с оптимальной рабочей температурой 400 °C (Kim et.al., 2024) создали сенсор на основе нанотрубок ZnO, также имеющий оптимальную рабочую температуру 400 °C.

Сенсор TGS2616-C01 компании Figaro демонстрирует отклик на водород в диапазоне 14–100 ppm при рабочем напряжении 5 В (430 °C, 280 мВт) (Yao et.al., 2016). Сенсор GGS 6530 T компании Umwelt Sensor Technik имеет отклик 14–100 ppm при рабочем напряжении 3,5 В (475 °C, 460 мВт) (Kumar et.al., 2024). Сенсор MQ-8 компании Winsen показывает отклик 4–100 ppm при рабочем напряжении 5 В (≤950 мВт) (Choi et.al., 2007; Tang et.al., 1997).

В настоящее время существует два основных направления снижения рабочей температуры и повышения чувствительности сенсоров. Первое оптимизация газочувствительных материалов на этапе их синтеза. Второе применение вспомогательных устройств, таких как ультрафиолетовые источники, для повышения чувствительности. Многие исследователи добились значительных результатов. Например, в данной работе ученые использовали оксид индия-олова (ITO), снизив оптимальную рабочую температуру сенсора до 400 K (127 °C) (Yoo et.al., 1995). Однако при этой температуре отклик на 1000 ppm водорода составил всего 1,6. Cheng и др. изготовили полупроводниковый сенсор на основе оксидов олова, палладия и лантана, способный работать при комнатной температуре, но его отклик на 1 % водорода составляет около 0,9 (Cheng et.al., 2022). Pathak и др. синтезировали ZnO, легированный палладием, и получили отклик 39,2 на 0,1 % (100 ppm) водорода при комнатной температуре (Dini et.al., 2023; Kang et.al., 2022; Song et.al., 2005).

Материалы и методы.

Плёнки оксида олова были получены методом спрей-пиролиза на стеклянной подложке при температуре 400 °C. В качестве прекурсоров использовали три различные пленкообразующие системы на основе $SnCl_4 \cdot 5H_2O$: раствор в этаноле, гидрозоль и их смесь, что позволило варьировать условия формирования плёнки и контролировать морфологию осаждённого материала. Каждая из систем обеспечивала различную динамику распада аэрозольных капель и гидролиза прекурсора, что отражалось на однородности покрытия, размере зерен и степени кристалличности полученных слоёв.

Для всестороннего анализа структуры и свойств плёнок применяли комплекс современных методов. Морфология поверхности и особенности микроструктуры изучались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), позволяющей оценить распределение частиц, плотность плёнки и наличие дефектов. Кристаллическая структура исследовалась методом рентгеновской дифракции, что позволило определить фазовый состав, степень кристалличности и предпочтительную ориентацию кристаллитов. Оптические свойства плёнок анализировались методом спектрофотометрии в широком диапазоне длин волн,

что дало возможность оценить коэффициенты пропускания и поглощения, а также определить ширину запрещённой зоны. Чувствительность плёнок к воздействию водяных паров оценивалась путём измерения изменения электрического сопротивления четырёхзондовым методом, обеспечивающим высокую точность и исключающим влияние контактных сопротивлений. Все образцы имели одинаковую толщину 500 ± 15 нм, что позволило корректно сравнивать их структурные, оптические и сенсорные характеристики между собой.

Источник стабилизированного тока был реализован на основе операционного усилителя OP1 и выходного биполярного транзистора T1. Регулирование рабочего режима осуществлялось переменным резистором R5 номиналом 10 кОм. Выход операционного усилителя соединялся с базой транзистора через резистор R3 сопротивлением 12 кОм, ограничивающий базовый ток, а цепь отрицательной обратной связи включала резистор R4 номиналом 1 кОм. Операционный усилитель обеспечивал сравнение опорного напряжения с сигналом обратной связи и управлял базовым током транзистора, поддерживая заданный электрический режим чувствительного элемента. При выборе ОУ учитывались диапазон синфазного входного напряжения, напряжение смещения, входной ток, спектральная плотность напряженческого и токового шума, полоса единичного усиления, скорость нарастания выходного напряжения и допустимый выходной ток. Однако конкретная модель использованного ОУ, марка транзистора и их паспортные шумовые характеристики в настоящей работе не были зафиксированы, что является ограничением представленного описания экспериментальной установки.

Результаты и обсуждение.

Измерение параметров газовых сенсоров требует высокой точности и стабильности, поскольку изменение сопротивления чувствительного слоя при воздействии целевых газов обычно составляет лишь доли процента. Даже минимальные колебания внешних условий или шумы измерительной аппаратуры могут исказить результат, что особенно критично при исследовании высокоомных материалов. В настоящей работе в качестве чувствительных элементов использовались тонкие плёнки оксида олова, сформированные методом спрей-пиролиза на стеклянной подложке. Такие плёнки обладают выраженной чувствительностью к парам воды при комнатной температуре, что делает их перспективными для разработки низкотемпературных сенсоров влажности, не требующих встроенного нагревателя и отличающихся низким энергопотреблением.

Однако отсутствие подогрева чувствительного элемента приводит к существенному увеличению сопротивления плёнки — значения достигают сотен кОм и могут превышать 1 МОм. Работа с такими высокими сопротивлениями значительно усложняет задачу точного измерения, поскольку традиционные методы регистрации, основанные на простых делителях напряжения или токозадающих схемах, оказываются недостаточно надёжными. Основные ограничения связаны с нестабильностью тока, влиянием паразитных

сопротивлений соединительных проводов, дрейфом нуля, а также шумами измерительной цепи, которые становятся сопоставимыми с полезным сигналом. Дополнительную сложность создаёт ограниченная разрядность стандартных АЦП, не позволяющая корректно регистрировать малые относительные изменения сопротивления на фоне большого базового значения.

Поэтому в данном разделе отчёта особое внимание уделено разработке прецизионной измерительной схемы, оптимизированной для работы с высокоомными сенсорными элементами. В качестве ключевого компонента выбран 16-разрядный аналого-цифровой преобразователь ADS1115, обладающий программируемым усилением, низким уровнем собственных шумов и высокой чувствительностью. Его использование позволяет регистрировать малые изменения сопротивления с высокой точностью даже при значительных базовых значениях. Кроме того, была создана комплексная система сбора, обработки и визуализации данных, включающая программные алгоритмы фильтрации шумов, автоматическую калибровку измерительных каналов и построение временных зависимостей в реальном времени. Такой подход обеспечивает надёжную и воспроизводимую регистрацию характеристик сенсоров, что является необходимым условием для последующего анализа их чувствительности, стабильности и динамики отклика.

Разработка измерительной системы была структурирована поэтапно, что позволило последовательно решить ключевые инженерные задачи:

1. Сравнение методов стабилизации тока питания сенсора.

Были рассмотрены различные подходы к формированию стабильного тока, включая резистивный токозадающий элемент и аналоговый источник тока на операционном усилителе.

2. Реализация четырёхпроводной схемы измерения.

Такой метод позволяет полностью исключить влияние сопротивления проводов и контактных соединений, что особенно важно при работе с сопротивлениями порядка сотен килОм.

3. Анализ источников шумов и разработка методов их фильтрации.

Были исследованы тепловые шумы, шумы входного тока ОУ, электромагнитные наводки и собственный шум АЦП, а также предложены аппаратные и программные методы их подавления.

4. Разработка программного обеспечения для микроконтроллера и ПК.

Создана система, обеспечивающая сбор данных, их первичную обработку, визуализацию и запись в файл.

Для измерения сопротивления газового сенсора была разработана схема на базе 16-разрядного АЦП ADS1115. Измерительная часть реализована по четырёхпроводной структуре (рисунок 1), включающей:

• пару проводов для подачи стабилизированного тока на сенсор,

• пару проводов для съёма дифференциального напряжения, которое затем оцифровывается ADS1115 и передаётся в микроконтроллер.

Такой подход обеспечивает высокую точность измерений, поскольку падение

напряжения на проводах и контактах не влияет на результат.

Методы стабилизации тока

1. Стабилизация на резисторе известного номинала (рисунок 1a)

Ток через сенсор определяется выражением:

$$I = \frac{V_{ref}}{R_{set}}$$

где, I – ток через датчик, V_{ref} – опорное напряжение, R_{set} – задающий резистор.

Преимущество этого метода заключается в его конструктивной простоте и минимальных требованиях к элементной базе. Однако его существенным недостатком является необходимость подбора и замены резистора R_{set} при переходе к другому диапазону сопротивлений сенсора, что ограничивает универсальность и гибкость измерительной системы.

2. Аналоговый источник тока на операционном усилителе (рисунок 1b)

В этой схеме ток нагрузки определяется падением напряжения на малом резисторе R_s:

Операционный усилитель сравнивает опорное напряжение V_{ref} с напряжением обратной связи, пропорциональным току нагрузки. За счёт отрицательной обратной связи он изменяет базовый ток транзистора до выполнения условия $V_{\mathrm{fb}} \approx V_{\mathrm{ref}}$. Если ток измеряется по резистору R_s, то его установившееся значение определяется выражением

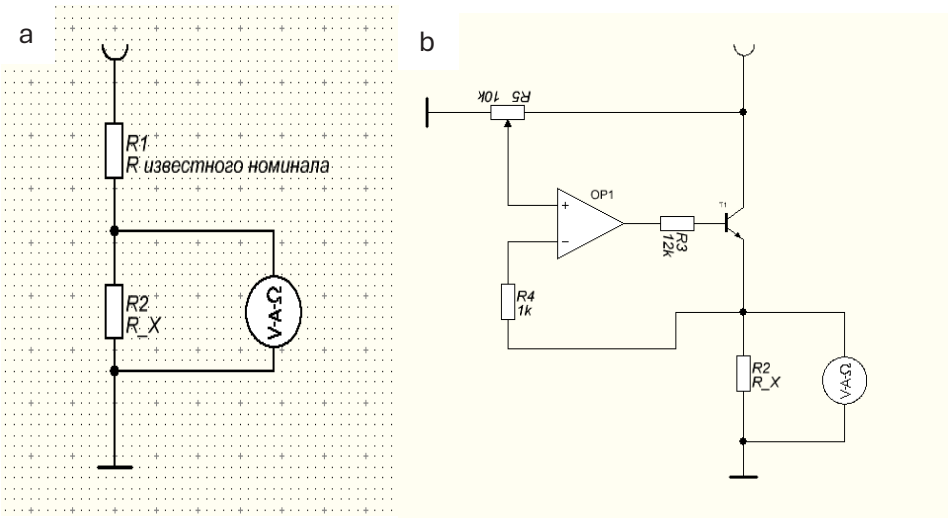
$$I_{\mathrm{set}} = \frac{V_{\mathrm{ref}}}{R_s}.$$

Максимальное сопротивление нагрузки определяется напряжением соответствия:

$$R_{\mathrm{load,max}} \leq \frac{V_{\mathrm{sup}} - V_{\mathrm{headroom}} - V_{CE,\mathrm{min}}}{I_{\mathrm{set}}},$$

где V_{headroom} включает необходимый запас выходного напряжения ОУ и падение напряжения на токозадающем резисторе.

Преимущество метода заключается в том, что ток остаётся постоянным независимо от изменения сопротивления сенсора, что особенно важно при работе с газовыми сенсорами, сопротивление которых может изменяться в десятки раз.



a) на резисторе известного номинала; b) аналоговый источник тока на операционном усилителе

Рисунок 1 — Схемы методов стабилизации тока

На рисунке 1b резистор R4 включён последовательно со входом ОУ и ток не измеряет. В таком виде ОУ фактически стабилизирует напряжение на R_X, а ток определяется как:

$$I = \frac{V_{ref}}{R_x}$$

Результаты сравнения методов стабилизации приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Сравнительная таблица методов стабилизации

Параметр	Резистор	Источник тока на ОУ
Простота реализации	высокая	средняя
Гибкость настройки тока	низкая	высокая
Стабильность тока	средняя	высокая
Зависимость от сопротивления сенсора	большая	малая
Точность при малых сопротивлениях	низкая	высокая

Реализация измерительной системы.

Подключение к ADS1115.

Для измерений используется дифференциальный режим:

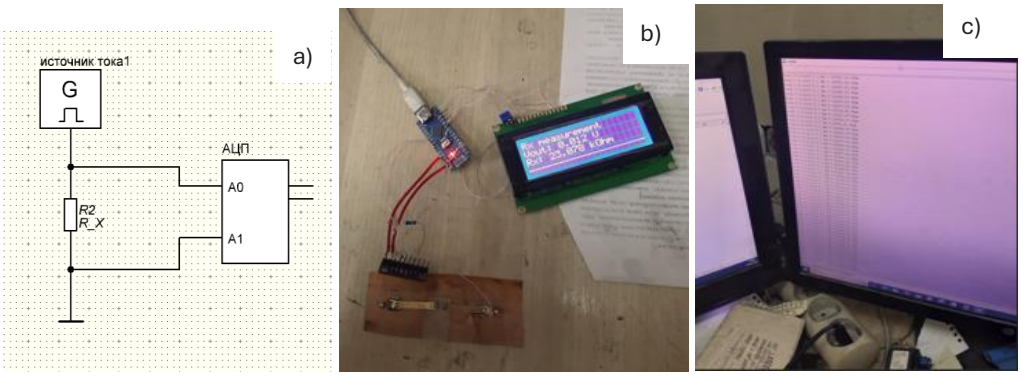
- каналы A0–A1 → сенсор №1
- каналы A2–A3 → сенсор №2

Измеряемое напряжение:

$$U_{meas} = I \cdot R_{sensor}$$

где R_{sensor} – сопротивление газового сенсора.

Схематическое представление реализованной системы приведено на рисунке 5.6.



a) схема; b) фотография реализации схемы; c) вывод данных на ПК

Рисунок 2 — Схема четырёхпроводной схемы измерения

Следующим этапом работы стал детальный анализ шумов, возникающих при измерении высокоомных датчиков, и разработка методов их подавления. При работе с сопротивлениями порядка сотен килОм и выше уровень шумов становится сопоставимым с полезным сигналом, поэтому корректная идентификация источников шумов и выбор адекватных методов фильтрации являются критически важными.

Основные источники шумов

1. Тепловой (Джонсон–Найквист) шум резисторов

Тепловой шум обусловлен хаотическим тепловым движением электронов в проводнике. Его среднеквадратичное значение описывается выражением:

$$v_n = \sqrt{4kTRB}$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, R – сопротивление, B – полоса пропускания. Для высоких сопротивлений (например, 100 кОм) тепловой шум становится значительным, так как он растёт пропорционально корню из сопротивления. Это фундаментальный физический предел, который невозможно устранить, но можно уменьшить, снижая полосу частот или температуру.

При температуре 298 К спектральная плотность теплового напряжения сопротивления 100 кОм составляет

$$e_{n,R} = \sqrt{4kTR} \approx 40{,}6\ \text{нВ}/\sqrt{\text{Гц}}.$$

Среднеквадратичное напряжение в полосе B определяется как $u_{n,R} = e_{n,R}\sqrt{B}$. Например, в полосе 10 Гц оно составляет приблизительно 0,13 мкВ.

2. Шум, связанный с входным током операционных усилителей Входной ток ОУ создаёт дополнительное шумовое напряжение:

$$v_{n,I} = I_n * R$$

где I_n - плотность шумового тока. При больших сопротивлениях даже малые шумовые токи (порядка фемтоампер/√Гц) приводят к заметному шумовому напряжению. Поэтому для высокоомных датчиков критически важно использовать ОУ с минимальным входным током и низким токовым шумом.

3. Электромагнитные наводки (50 Гц, радиочастотные помехи). Высокоомные цепи обладают высокой чувствительностью к внешним электромагнитным полям. Наводки сети 50 Гц, импульсные блоки питания, радиочастотные источники создают паразитные колебания, которые могут проявляться как периодические или широкополосные шумы. Эти шумы не являются внутренними, но часто доминируют при плохом экранировании или длинных проводах.

4. Собственный шум АЦП ADS1115

ADS1115 имеет собственный шум квантования и шум входного тракта. При низких частотах и высоком разрешении (PGA ×16) шум может достигать десятков микровольт.

Этот шум определяет нижний предел чувствительности системы.

Для разработки программного обеспечения, обеспечивающего управление измерительным процессом и визуализацию поступающих данных, была выбрана среда Hiasm. Такой выбор обусловлен рядом её преимуществ: высокой скоростью создания графических интерфейсов, встроенной поддержкой работы с COM-портом, наличием удобных компонентов для построения графиков в реальном времени, а также минимальными требованиями к вычислительным ресурсам персонального компьютера.

Архитектура разработанной программы в Hiasm построена по модульному принципу, что обеспечивает гибкость, масштабируемость и удобство сопровождения. В состав системы входят следующие ключевые компоненты: модуль работы с COM-портом, обеспечивающий приём данных от микроконтроллера; модуль парсинга, выполняющий обработку входящих строк измерений; графический модуль, отвечающий за построение графиков сопротивления и температуры в реальном времени; модуль записи данных, позволяющий сохранять результаты измерений в файл; а также пользовательский интерфейс, обеспечивающий управление процессом измерений и настройку параметров.

Функциональные возможности программы включают визуализацию данных в реальном времени, запись измерений в формате CSV, мониторинг температурных параметров датчиков, выполнение базовой статистической обработки данных и экспорт результатов в различные форматы. Такой набор функций делает систему

удобным инструментом для проведения длительных экспериментальных серий и последующего анализа.

Для проверки работоспособности программно-аппаратного комплекса был сформирован испытательный стенд, включающий набор прецизионных резисторов номиналами 100 Ом, 1 кОм, 10 кОм и 100 кОм с точностью 0,1%, термостат для поддержания стабильных условий окружающей среды, эталонный мультиметр Keysight 34461A для проведения сравнительных измерений, а также источник питания GW Instek GPS-3303. Испытания проводились при температуре 25 °C ± 2 °C, относительной влажности 45% ± 5% и длительности непрерывной работы 24 часа. При использовании биполярного транзистора необходимо учитывать дробовой шум базового тока:

$$i_{n,B} = \sqrt{2qI_B},\ I_B \approx \frac{I_C}{\beta}.$$

Его эквивалентный вклад на сопротивлении источника оценивается выражением

$$e_{n,B} \approx i_{n,B} R_X.$$

Рабочий ток коллектора транзистора выбирается с учётом сопротивления источника и зависимости параметров шума транзистора от I_C, приведённой в технической документации производителя.

Результаты тестирования источника тока при различных нагрузках представлены в таблице 2 и подтверждают корректность функционирования измерительной системы, стабильность работы программного обеспечения и соответствие полученных данных эталонным значениям.

Таблица 2 — Тестирование источника тока при различных нагрузках

Сопротивление нагрузки	Заданный ток	Измеренный ток	Отклонение
100 Ом	1.000 мА	0.998 мА	-0.20%
1 кОм	1.000 мА	0.999 мА	-0.10%
10 кОм	1.000 мА	1.001 мА	+0.10%
100 кОм	1.000 мА	0.997 мА	-0.30%

Анализ шумов и стабильности измерительной системы проводился в рамках длительного 24-часового теста при подключении нагрузки 100 кОм. Целью испытаний было оценить долговременную стабильность выходного тока, уровень дрейфа измеряемого сопротивления, а также характер и амплитуду шумовых колебаний сигнала в условиях непрерывной работы. Такой тест позволяет выявить скрытые нестабильности, связанные как с аппаратной частью (источник тока, АЦП, температурные влияния), так и с программными компонентами, включая корректность обработки данных и устойчивость алгоритмов фильтрации.

В ходе эксперимента регистрировались мгновенные значения сопротивления,

температура датчиков и статистические параметры сигнала. Особое внимание уделялось оценке кратковременных шумов (высокочастотные флуктуации), медленного дрейфа (низкочастотные изменения, связанные с температурой и стабильностью источника тока), а также возможным скачкообразным отклонениям, которые могут свидетельствовать о нарушениях связи или ошибках парсинга данных.

Результаты 24-часового теста при сопротивлении 100 кОм представлены в таблице 3. Они демонстрируют стабильность работы источника тока и низкий уровень шумов, что подтверждает корректность выбранной архитектуры системы и надёжность программного обеспечения. Полученные данные также позволяют определить диапазон допустимых отклонений при дальнейших измерениях и служат основой для последующей оптимизации алгоритмов фильтрации и компенсации дрейфа.

Таблица 3 — Анализ шумов и стабильности

Параметр	Значение	Примечания
Среднее значение	10.05 кОм	-
Стандартное отклонение	0.82 Ом	±0.008%
Дрейф за 24 часа	+1.2 Ом	+0.012%
Пик-пик размах шума	3.5 Ом	±0.035%

Проведённые исследования подтвердили, что разработанная измерительная система на базе АЦП ADS1115 обеспечивает высокую метрологическую надёжность и воспроизводимость результатов. В ходе испытаний установлено, что относительная погрешность измерений не превышает 0,5% в широком диапазоне сопротивлений от 100 Ом до 1000 кОм, что соответствует требованиям, предъявляемым к аппаратуре для исследования газовых сенсоров и других высокочувствительных измерительных устройств. Длительный 24-часовой тест показал удовлетворительную стабильность выходных параметров, отсутствие значимого дрейфа и низкий уровень шумов, что свидетельствует о корректной работе как аппаратной части, так и алгоритмов обработки данных.

Использование четырёхпроводной схемы подключения в сочетании с источником тока на операционном усилителе позволило минимизировать влияние паразитных сопротивлений проводников и контактных соединений, обеспечив высокую точность измерений даже при больших номиналах нагрузки. Программное обеспечение, реализованное в среде Hiasm, продемонстрировало устойчивую работу в условиях длительного непрерывного сбора данных. Интерактивный интерфейс, функции мониторинга и визуализации в реальном времени, а также встроенные средства анализа делают систему удобной для оператора и пригодной для проведения длительных экспериментальных серий.

Заключение. Проведённое исследование позволило решить комплексную научно-техническую задачу, включающую разработку чувствительного элемента, способного функционировать при комнатной температуре, а также создание высокоточной измерительной системы для регистрации малых изменений

сопротивления газовых сенсоров. Полученные экспериментальные данные подтверждают, что тонкие плёнки оксида олова, сформированные методом спрей-пиролиза, демонстрируют выраженную чувствительность к парам воды без необходимости внешнего нагрева. Это делает их перспективными для применения в низкотемпературных сенсорах влажности и газов, особенно в условиях, где использование традиционных высокотемпературных датчиков ограничено требованиями безопасности.

Разработанная измерительная система, основанная на аналого-цифровом преобразователе ADS1115, показала высокую точность, стабильность и воспроизводимость результатов. Применение четырёхпроводной схемы подключения в сочетании с источником тока на операционном усилителе позволило существенно снизить влияние паразитных сопротивлений и обеспечить корректное измерение высоких сопротивлений, достигающих сотен килОм. Проведённый анализ шумов выявил основные факторы, ограничивающие точность регистрации, что дало возможность внедрить эффективные методы их подавления: аппаратную фильтрацию, оптимизацию частоты дискретизации и программные алгоритмы сглаживания сигнала.

Длительные испытания продолжительностью 24 часа подтвердили устойчивость работы системы, отсутствие значимого дрейфа и низкий уровень шумов. Погрешность измерений не превышала 0,5% во всём исследуемом диапазоне сопротивлений, что соответствует требованиям, предъявляемым к оборудованию для анализа газовых сенсоров и других высокочувствительных устройств. Это свидетельствует о корректности выбранных технических решений и надёжности разработанной методики.

Созданное программное обеспечение в среде Hiasm обеспечило удобный интерфейс для оператора, визуализацию данных в реальном времени, автоматическую запись результатов и базовую статистическую обработку. Такой функционал делает систему пригодной не только для проведения длительных экспериментальных исследований, но и для практического применения в лабораторных и промышленных условиях, где требуется стабильный мониторинг параметров чувствительных элементов.

References

Sharma A., Tomar M., Gupta V. (2011) SnO_2 thin film sensor with enhanced response for NO_2 gas at lower temperatures. Sensors and Actuators B: Chemical, 156(2). — P. 743-752. DOI:10.1016/j.snb.2011.02.033 (in Eng.).

Brunet E., Maier T., Mutinati G.C., Steinhauer S., Köck A., Gspan C., Grogger W. (2012) Comparison of the gas sensing performance of SnO_2 thin film and SnO_2 nanowire sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 165(1). — P. 110-118. DOI:10.1016/j.snb.2012.02.025 (in Eng.).

Kaur J., Roy S.C., Bhatnagar M.C. (2007) Highly sensitive SnO_2 thin film NO_2 gas sensor operating at low temperature. Sensors and Actuators B: Chemical, 123(2). — P 1090-1095. DOI:10.1016/j.snb.2006.11.031 (in Eng.).

Zhao J.T., Guo X.M. (2025, March) Investigation on Resistance Accuracy Improvement of SnO_2 Gas Sensor for Recognition Mixed Gases. In TMS Annual Meeting & Exhibition. — P. 1011-1020). Cham: Springer Nature Switzerland. DOI:10.1007/978-3-031-80748-0 (in Eng.).

Mohammed K.S., Alzanganawee J., Kamil A.A. (2025) A novel approach to low-temperature gas sensing using sol-gel spin-coated (NiO: ZnO: SnO_2) thin films for NO_2, H_2S, and NH_3 detection. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 115(2). — P 688-712. DOI:10.1007/s10971-025-06848-9. (in Eng.).

Kim T., Kim H.D. (2024) The superior response and high reproducibility of the memristor-integrated low-power transparent SnO_2 gas sensor. Micromachines, 15(12). — P. 1411. DOI:10.3390/mi15121411 (in Eng.).

Yao M.S., Tang W.X., Wang G.E., Nath B., Xu G. (2016) MOF thin film-coated metal oxide nanowire array: significantly improved chemiresistor sensor performance. Advanced materials, 28(26). — P. 5229-5234. DOI:10.1002/adma.201506457 (in Eng.)

Kumar A., Barala S., Kumar M. (2024) Effect of noble metal on CuO/SnO_2 heterostructures thin films for H_2S gas. IEEE Sensors Journal, 24(12). — P. 18835-18843. DOI:10.1109/JSEN.2024.3396383. (in Eng.).

Choi Y.H., Hong S.H. (2007) H_2 sensing properties in highly oriented SnO_2 thin films. Sensors and Actuators B: Chemical, 125(2). — P. 504-509. DOI:10.1016/j.snb.2007.02.043 (in Eng.).

Tang Z., Jiang G., Chan P. C., Sin J. K., Lau S. S. (1997). Theory and experiments on rf sputtered tin oxide thin-films for gas sensing applications. Sensors and Actuators B: Chemical, 43(1-3). — P. 161-164. DOI:10.1016/S0925-4005(97)00204-9 (in Eng.).

Yoo K.S., Cho N.W., Son H.S., Jung H.J. (1995) Surface morphology and gas-sensing characteristics of SnO_2− x thin films oxidized from Sn films. Sensors and Actuators B: Chemical, 25(1-3). — P. 474-477. DOI:10.1016/0925-4005(95)85101-1 (in Eng.).

Cheng H., Liu W., Chen R., Tan B., He M., Zhang R., Yuan Z. (2022) WS_2 gas sensor based on photothermocatalytic effect for ammonia detection with high response. IEEE Sensors Journal, 22(24). — P. 23610-23619. DOI:10.1109/JSEN.2022.3220824. (in Eng.).

Dini P., Saponara S., Colicelli A. (2023) Overview on battery charging systems for electric vehicles. Electronics, 12(20). — P. 4295. DOI:10.3390/electronics12204295 (in Eng.).

Kang X., Deng N., Yan Z., Pan Y., Sun W., Zhang Y. (2022) Resistive-type VOCs and pollution gases sensor based on SnO_2: A review. Materials Science in Semiconductor Processing, 138. — P. 106246. DOI:10.1016/j.mssp.2021.106246. (in Eng.).

Song K.D., Bang J.I., Lee S.R., Lee Y.S., Hong Y.H., Lee D.D. (2005) NOx gas response characteristics of thin film mixed oxide semiconductor. Sensors and Actuators B: Chemical, 108(1-2). — P. 211-215. DOI:10.1016/j.snb.2004.11.066. (in Eng.).

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 125–139

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.391

IRSTI 61.53.00
UDC 665.7.032.54: 631.811.98

© Dzheldybaeva I.M.*, Kairbekov Zh., Esenalieva M.Z., Dossumova B.T., Suimbaeva S.M., 2026.
Farabi University, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: dzheldybaeva@gmail.com

INFLUENCE OF ULTRASONIC TREATMENT ON THE STRUCTURE AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF BROWN COAL HUMIC ACIDS

Dzheldybaeva Indira — PhD, Associate Professor, Leading Researcher, NJSC Farabi University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: dzheldybaeva@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-1524-4046;
Kairbekov Zhaksyntay — Doctor of chemical sciences, Professor, Chief Researcher, NJSC Farabi University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: zh_kairbekov@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0255-2330;
Esenalieva Manshuk — candidate of chemical sciences, Associate Professor, Leading Researcher, NJSC Farabi University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: manshuk.esenalieva@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0817-2048;
Dossumova Binara — candidate of chemical sciences, Associate Professor, Leading Researcher, NJSC Farabi University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: dossumova63@mail.ru , https://orcid.org/0000-0003-4126-2907;
Suimbaeva Saltanat — PhD, Leading Researcher, NJSC Farabi University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: suimbayeva@gmail.com, https://orcid.org/ 0000-0003-3990-4974.

Abstract. The relevance of the topic is driven by the need to develop efficient and environmentally safe technologies for processing brown coal to obtain modified humic substances with tailored properties. This work investigates the effect of ultrasonic treatment on the physicochemical properties and molecular structure of humic acids derived from brown coal of the Oy-Karagay deposit (Republic of Kazakhstan). The study aims to substantiate and optimize the time parameters of mechanoacoustic treatment for the targeted production of physiologically active and bioavailable humic substances. Ultrasonic treatment of brown coal was performed in a specialized sealed container using a "UZV-1.3 Sapphire" ultrasonic bath (frequency: 35 kHz, power: 50 W) within a time interval of 15-90 minutes. Humic acids were isolated from the coal via aqueous alkaline extraction with sodium hydroxide, followed by precipitation in an acidic medium. The dynamics of technical composition changes were investigated using a MOC63u (Shimadzu) automatic analyzer and according to GOST 11022-95.

The transformation of functional groups and the molecular framework was evaluated by Fourier-transform infrared spectroscopy (Bruker Tensor II), followed by the calculation of fundamental spectral indices. It was found that cavitation effects on the coal matrix proceed through a maximum and trigger coupled processes of ballast aliphatic periphery destruction and deep oxidation of the coal organic matter. Acoustic treatment for 45 minutes was shown to be optimal. This mode provides maximum hydrophilization of the matrix (sorption moisture increase up to 11.52%) and peak values of efficiency indices: aromaticity (Iar/al = 3.15), hydrophilicity (Ihyd = 1.48), and carboxylation (Icarb = 0.56). This indicates maximum structural saturation with active groups (–COOH, –OH) that form chelating and biostimulating capacity. Extending the treatment time beyond 60 minutes is impractical due to decarboxylation and secondary particle reagglomeration. The results obtained can be applied in technological schemes for the comprehensive processing of solid fossil fuels to produce highly effective organomineral growth stimulants and environmentally safe fertilizers for agriculture.

Keywords: brown coal, humic acids, ultrasonic treatment, infrared spectroscopy, spectral indices

Financing. *This research was conducted as part of the targeted funding program for the project IRN AP26194161, titled "Development of methods of directed chemical modification of lignite humic acids in order to increase antioxidant and biological activity and expand the areas of application".*

For citations: Dzheldybaeva I.M., Kairbekov Zh., Esenalieva M.Z., Dossumova B.T., Suimbaeva S.M. Influence of ultrasonic treatment on the structure and physicochemical properties of brown coal humic acids. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No. 3. — P. 125–139. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.391.

© Джелдыбаева И.М.*, Қайырбеков Ж., Есеналиева М.З., Досумова Б.Т., Суймбаева С.М., 2026.
Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.
E-mail: dzheldybaeva@gmail.com

УЛЬТРАДЫБЫСТЫҚ ӨҢДЕУДІҢ ҚОҢЫР КӨМІР ГУМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ

Джелдыбаева Индира — PhD, қауымдастырылған профессор, жетекші ғылыми қызметкер, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті КеАҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: dzheldybaeva@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-1524-4046;
Қайырбеков Жақсынтай — химия ғылымдарының докторы, профессор, бас ғылыми қызметкер, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті КеАҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: zh_kairbekov@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0255-2330;
Есеналиева Мәншүк — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, жетекші ғылыми қызметкер, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті КеАҚ, Алматы, Қазақстан,

E-mail: manshuk.esenalieva@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0817-2048;
Досумова Бинара — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, жетекші ғылыми қызметкер, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті КеАҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: dossumova63@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-4126-2907;
Суймбаева Салтанат — PhD, жетекші ғылыми қызметкер, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті КеАҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: suimbayeva@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-3990-4974.

Аннотация. Зерттеудің өзектілігі берілген қасиеттері бар модификацияланған гуминдік заттарды алу мақсатында қоңыр көмірді өңдеудің тиімді әрі экологиялық қауіпсіз технологияларын әзірлеу қажеттілігімен айқындалады. Жұмыста Қазақстан Республикасындағы Ой-Қарағай кен орнының қоңыр көмірінен алынған гумин қышқылдарының физика-химиялық қасиеттері мен молекулалық құрылымына ультрадыбыстық өңдеудің әсері зерттелді. Зерттеудің мақсаты — физиологиялық белсенділігі мен биожетімділігі жоғары гуминдік заттарды мақсатты түрде алу үшін механоакустикалық өңдеу ұзақтығын ғылыми негіздеу және оңтайландыру. Қоңыр көмірді ультрадыбыстық өңдеу арнайы герметикалық ыдыста UZV-1.3 Sapphire ультрадыбыстық ваннасын пайдалана отырып, 35 кГц жиілікте және 50 Вт қуатта 15–90 минут аралығында жүргізілді. Гумин қышқылдары натрий гидроксидімен сулы-сілтілі экстракциялау және кейін қышқыл ортада тұндыру арқылы бөлініп алынды. Үлгілердің техникалық құрамының өзгеруі МОС63u (Shimadzu) автоматты анализаторында және ГОСТ 11022-95 талаптарына сәйкес анықталды. Функционалдық топтар мен молекулалық қаңқаның өзгерістері Bruker Tensor II құралында Фурье-түрлендірілген инфрақызыл спектроскопия әдісімен бағаланып, негізгі спектрлік индекстер есептелді. Нәтижелер көмір матрицасына кавитациялық әсер экстремум арқылы өтетінін және балластық алифаттық перифериялық бұзылуы мен көмірдің органикалық массасының терең тотығуы қатар жүретінін көрсетті. 45 минуттық ультрадыбыстық өңдеу оңтайлы режим ретінде анықталды. Осы жағдайда матрицаның ең жоғары гидрофилденуі байқалып, сорбциялық ылғалдылық 11,52%-ға дейін артты, ал негізгі спектрлік индекстер ең жоғары мәндерге жетті: ароматтылық Iar/al = 3,15, гидрофильділік Ihyd = 1,48 және карбоксилдену Icarb = 0,56. Бұл нәтижелер құрылымның хелаттаушы және биостимуляциялаушы қасиеттерді қамтамасыз ететін белсенді –COOH және –OH топтарымен барынша қаныққанын көрсетеді. Өңдеу ұзақтығын 60 минуттан асыру декарбоксилдену және бөлшектердің қайталама реагломерациясы салдарынан тиімсіз екені анықталды. Алынған нәтижелер ауыл шаруашылығына арналған жоғары тиімді органоминералдық өсу стимуляторлары мен экологиялық қауіпсіз тыңайтқыштар алу үшін қатты жанғыш қазбаларды кешенді өңдеудің технологиялық сызбаларында қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: қоңыр көмір, гумин қышқылдары, ультрадыбыстық өңдеу, инфрақызыл спектроскопия, спектрлік индекстер

© Джелдыбаева И.М.*, Каирбеков Ж., Есеналиева М.З., Досумова Б.Т. , Суймбаева С.М., 2026.
Казахский национальный университет, Алматы, Қазақстан.
E-mail: dzheldybaeva@gmail.com

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУРОУГОЛЬНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Джелдыбаева Индира — PhD, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: dzheldybaeva@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-1524-4046;
Каирбеков Жаксынтай — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: zh_kairbekov@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0255-2330;
Есеналиева Маншук — кандидат химических наук, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: manshuk.esenalieva@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0817-2048;
Досумова Бинара — кандидат химических наук, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: dossumova63@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-4126-2907;
Суймбаева Салтанат — PhD, ведущий научный сотрудник, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: suimbayeva@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-3990-4974.

Аннотация: Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки эффективных и экологически безопасных технологий переработки бурого угля для получения модифицированных гуминовых веществ с заданными свойствами. В работе исследовано влияние ультразвуковой обработки на физико-химические свойства и молекулярную структуру гуминовых кислот, выделенных из бурого угля месторождения Ой-Карагай в Республике Казахстан. Цель исследования заключалась в обосновании и оптимизации продолжительности механоакустического воздействия для направленного получения физиологически активных и биодоступных гуминовых веществ. Ультразвуковую обработку бурого угля проводили в герметичной ёмкости с использованием ультразвуковой ванны UZV-1.3 Sapphire при частоте 35 кГц и мощности 50 Вт в течение 15–90 мин. Гуминовые кислоты выделяли методом водно-щелочной экстракции гидроксидом натрия с последующим осаждением в кислой среде. Изменения технического состава исследовали с помощью автоматического анализатора MOC63u (Shimadzu) и в соответствии с ГОСТ 11022-95. Трансформацию функциональных групп и молекулярного каркаса оценивали методом ИК-Фурье-спектроскопии на приборе Bruker Tensor II с последующим расчётом основных спектральных индексов. Установлено, что кавитационное воздействие на угольную матрицу имеет экстремальный характер и инициирует сопряжённые процессы разрушения балластной алифатической периферии и глубокого окисления органического вещества угля. Оптимальной

оказалась продолжительность ультразвуковой обработки 45 мин. При данном режиме достигалась максимальная гидрофилизация матрицы: сорбционная влажность увеличивалась до 11,52%, а спектральные индексы достигали максимальных значений — ароматичности Iar/al = 3,15, гидрофильности Ihyd = 1,48 и карбоксилирования Icarb = 0,56. Полученные данные свидетельствуют о максимальном насыщении структуры активными группами –COOH и –OH, определяющими хелатирующие и биостимулирующие свойства гуминовых веществ. Увеличение продолжительности обработки свыше 60 мин оказалось нецелесообразным вследствие процессов декарбоксилирования и вторичной реагломерации частиц. Результаты исследования могут быть использованы в технологических схемах комплексной переработки твёрдых горючих ископаемых для получения высокоэффективных органоминеральных стимуляторов роста и экологически безопасных удобрений для сельского хозяйства.

Ключевые слова: бурый уголь, гуминовые кислоты, ультразвуковая обработка, инфракрасная спектроскопия, спектральные индексы

Introduction. In the context of the modern transition to environmentally friendly and resource-saving technologies, the deep and comprehensive processing of solid fossil fuels is a highly relevant task (Saroha, et al., 2026). Solid fossil fuels encompass organic-derived minerals ranging from peat and oil shale to anthracite (Skursky et al., 2026). Among them, coal traditionally represents the greatest economic and scientific interest, serving as a vital natural resource for the fuel and energy sector (Rybak, et al., 2025). Due to their unique properties, coals must be considered an invaluable raw material for the chemical industry (Wang et al., 2026).

Currently, a critical challenge in studying coal properties is the development of new and the intensification of existing processing methods applicable to both fuel and non-fuel utilization sectors (Jiayi et al., 2025). Brown coal is traditionally regarded as a low-grade fuel. However, it possesses high potential as a raw material for obtaining valuable non-fuel products (Shao, et al., 2021). Among these, humic acids (HAs) occupy a special place (Zhang et al., 2020). HAs are complex, high-molecular-weight natural compounds (Pal et al., 1985). They possess a unique complex of physicochemical properties (Leoš Doskočil, et al., 2018), which enables their effective application as environmentally safe fertilizers, plant growth stimulants, and for other purposes (Kunanbayeva, et al., 2020; Shah et al., 2018).

Literature review. The development of environmentally oriented agriculture dictates the need for the widespread implementation of highly effective and safe plant growth stimulants (Ismailov et al., 2023). Among these, humic fertilizers obtained from natural organic raw materials, specifically brown coals, occupy a special place (Akhmetova et al., 2020). Brown coals from the Oy-Karagai deposit (Republic of Kazakhstan) represent a promising and economically accessible source of humic substances due to their high content of physiologically active components (Kairbekov et al., 2018). However, native humic acids (HAs) from mature coals often possess a rigid, polycondensed structure and low solubility (Sarsenbek et al., 2021). This

significantly limits their bioavailability for agricultural ecosystems (Dzheldybaeva et al., 2022). One of the most promising, environmentally safe, and high-tech methods for intensifying physicochemical processes is ultrasonic (cavitation) treatment (UST) (Moskalenko et al., 2010; Kairbekov et al., 2020).

The impact of high-intensity ultrasound on liquid media is accompanied by the effect of acoustic cavitation (Vijyendra Kumar et al., 2025). The local ultra-high pressures and temperatures, as well as powerful shear stresses arising from the collapse of cavitation bubbles, are capable of inducing macromolecular destruction, cleavage of intermolecular bonds, and the generation of free radicals (Patrakov et al., 2007). The application of ultrasound to humic acid solutions and suspensions allows for the disintegration of large molecular aggregates, a reduction in molecular weight, an increase in the content of active oxygen-containing functional groups (carboxyl and phenolic hydroxyls), and an enhancement of the system's hydrophilicity without using aggressive chemical reagents (Redhwan Al-Akbari et al., 2026).

Despite the existence of individual studies (R. Al-Akbari et al., 2024) in the field of sonochemical modification of natural polymers, systematic data regarding the mechanisms of the influence of ultrasonic exposure parameters (frequency, power, duration, and temperature regime) on the fine structure and the complex of physicochemical properties of brown coal humic acids remain fragmented.

The aim of this work is to study the effect of ultrasonic cavitation treatment duration on the physicochemical properties and molecular structure of humic acids isolated from brown coal of the Oy-Karagai deposit to evaluate the potential for their further practical application.

Materials: Oy-Karagay deposit coal, sodium hydroxide (analytical grade) GOST 4328-77, universal indicator paper (pH 0-12) TU 2642-054-23050963-2008, distilled water, hydrochloric acid (chemically pure) GOST 3118-77 Amdt. 1, "Blue Ribbon" filter paper TU 2642-001-68085491-2011.

Methods: The analytical moisture content (W^a) of the initial and sonicated coal samples, as well as their humic acids, was determined using a MOC63u automatic moisture analyzer (Shimadzu, Japan). Measurements were performed in automatic drying completion mode at 105°C until a constant sample weight was achieved.

The analytical ash content (A^a) was determined in accordance with GOST 11022-95 "Solid mineral fuels. Determination of ash content."

Fourier-transform infrared (FTIR) spectra were recorded on a Bruker Tensor II spectrometer (USA) in transmission mode using potassium bromide (KBr) pellets.

Calculation of FTIR Spectral Indices:

To quantitatively evaluate the transformation of the molecular structure and functional composition of humic acids, fundamental spectral indices were calculated based on the optical density (D) at specific baselines of characteristic absorption bands:

Aromaticity Index ($I_{ar/al}$): Evaluates the ratio of aromatic structures to aliphatic fragments.

$$I_{ar/al} = \frac{D_{1600}}{D_{2920}}; \quad (1)$$

Where D_{1610} corresponds to $C = C$ stretching vibrations of aromatic rings, and D_{2920} corresponds to asymmetric $C – H$ stretching of aliphatic $–CH_2–$ groups.

Hydrophilicity Index (I_{hyd}): Reflects the degree of enrichment of the molecular structure with polar hydrophilic groups relative to the hydrophobic framework.

$$I_{hyd} = \frac{D3400}{D1600}; \quad (2)$$

Where D_{3400} corresponds to $O–H$ stretching vibrations of hydrogen-bonded phenolic and alcoholic hydroxyl groups.

Carboxylation Index (I_{carb}): Indicates the density of carboxylic acid functional groups.

$$I_{carb} = \frac{D1710}{D1600}; \quad (3)$$

Where D_{1710} corresponds to $C=O$ stretching vibrations of un-ionized carboxylic groups $(– COOH)$.

Methodology for Ultrasonic Coal Treatment: A 10 g sample of dry native coal was placed in a thin, uniform layer inside a specialized plastic tray. The tray was hermetically sealed to prevent any ingress of external moisture and then immersed into the working zone of a "UZV-1.3 Sapphire" ultrasonic bath (Russia). Distilled water was used as the contact transmitting medium in the bath. The dry coal samples were treated at a fixed frequency of 35 kHz and a power of 50 W within a time interval of 15-90 minutes.

Isolation Methodology of Humic Acids from Coal: Humic acids were isolated from the coal via aqueous alkaline extraction with sodium hydroxide, followed by precipitation in an acidic medium. A coal sample of 5.0 g (≤1mm), weighed to the nearest 0.0002 g, was placed into a 1000 mL conical flask, and 500 mL of a 1 % sodium hydroxide solution was added. The flask contents were heated to 80°C and stirred using a shaker for 2 hours. The resulting mixture was centrifuged using an RS-6MTs laboratory centrifuge at 1500 rpm for 15 minutes. The insoluble coal residue was washed with a small amount of alkali. The filter containing the coal residue was dried and weighed. Subsequently, the volume of the obtained extract was measured, and the humic acid content was determined by precipitation with 5% HCl until a pH of 2-3 was reached. The mixture with the precipitate was kept on a water bath for 30 minutes. The formed humic acid precipitate was filtered through a pre-weighed ashless filter paper (Blue Ribbon). The precipitate was then washed with distilled water. The filter with the precipitate was removed from the Büchner funnel, folded several times, and placed into pre-dried and pre-weighed weighing bottles. The weighing bottle with the filter and precipitate was then placed in a drying oven and dried at a temperature not exceeding 75°C until a constant weight was achieved. Control drying operations were performed until the mass difference between two consecutive weighings did not exceed 0.001 g. The mass of the precipitate was determined by accounting for the mass of the weighing bottle and the filter paper.

Results and discussion

Effect of Ultrasonic Treatment on Sample Moisture and Ash Content.

Mechanoacoustic treatment of the coal matrix structure exerts a pronounced effect on the moisture sorption process and the redistribution of the mineral phase. The physicochemical nature of the observed changes in the coal samples is driven by mechanoacoustic dispersion and destruction of the organic matrix under the influence of an intense ultrasonic field transmitted through the walls of the sealed tray. The increase in analytical moisture content from 10.06% to a maximum of 11.52% at the 45th minute is not associated with the absorption of an external liquid phase. This effect is explained by a sharp increase in the specific surface area and porosity of the material resulting from acoustic micro-chipping and fragmentation of the coal particles (Figure 1). Furthermore, local alternating stresses lead to the cleavage of the weakest chemical bonds in the organic matter of coal (OMC), accompanied by the formation of active radicals.

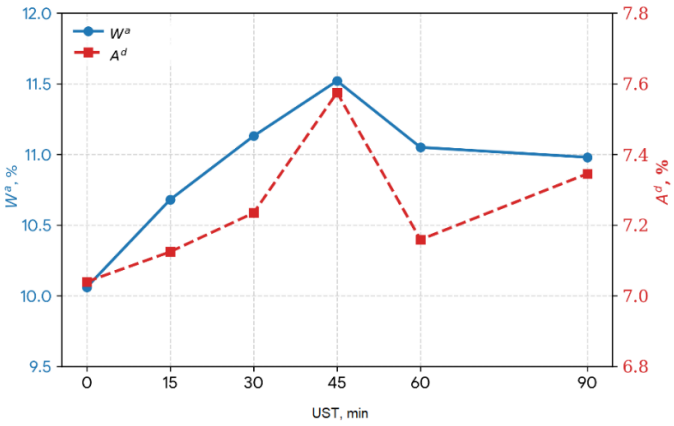


Figure 1 - Influence of ultrasonic treatment (UST) duration on the analytical moisture content (Wa) and ash content (Aa) of coal.

The increase in the relative ash residue content from 7.0395% to 7.5749% in the isolated system indicates the occurrence of destructive processes within the OMC. Intense ultrasonic treatment initiates the mechanochemical destruction of the peripheral fragments of coal macromolecules, which is accompanied by the evolution of volatile gaseous products (CO, CO_2, CH_4, H_2). The partial loss of the light organic fraction upon opening the tray leads to a consistent concentration of the non-combustible mineral residue, which is registered as an increase in the dry-basis ash content. The extreme nature of these trends (reaching a maximum at the 45th minute followed by a decline toward the 60th and 90th minutes) indicates that the system passes through a critical activation point. Up to 45 minutes, the prevailing processes are the destruction of the organic matrix and the development of a porous structure. With a further increase in treatment time (60 and 90 min) within the ultrasonic field, processes of secondary ultrasonic coagulation and reagglomeration of highly dispersed coal particles under

the influence of acoustic pressure forces likely begin to dominate. This leads to partial pore blockage, a decrease in the available specific surface area for moisture sorption, and the stabilization of OMC destruction processes.

Comparative Analysis of FTIR Spectra of Native and Sonicated Coals and Their Humic Acids.

To evaluate the changes in the molecular structure and the transformation of functional groups within the organic matter of coal and humic acids (HAs) induced by ultrasonic treatment (UST) of varying durations, a comparative analysis of the FTIR spectra was performed (Figures 2-3).

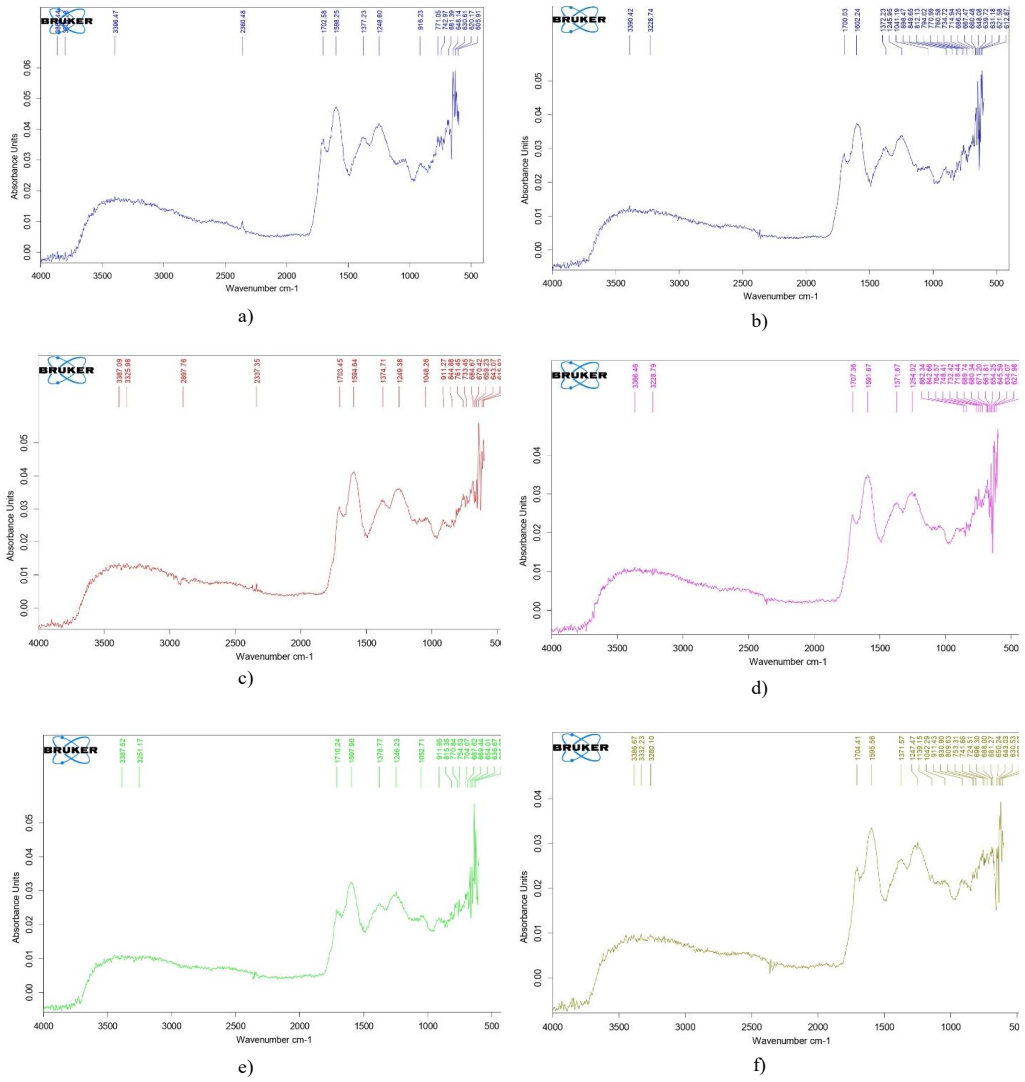


Figure 2 – FTIR spectra of the native and ultrasound-treated coal samples at different exposure times: a) native; b) 15 min; c) 30 min; d) 45 min; e) 60 min; f) 90 min

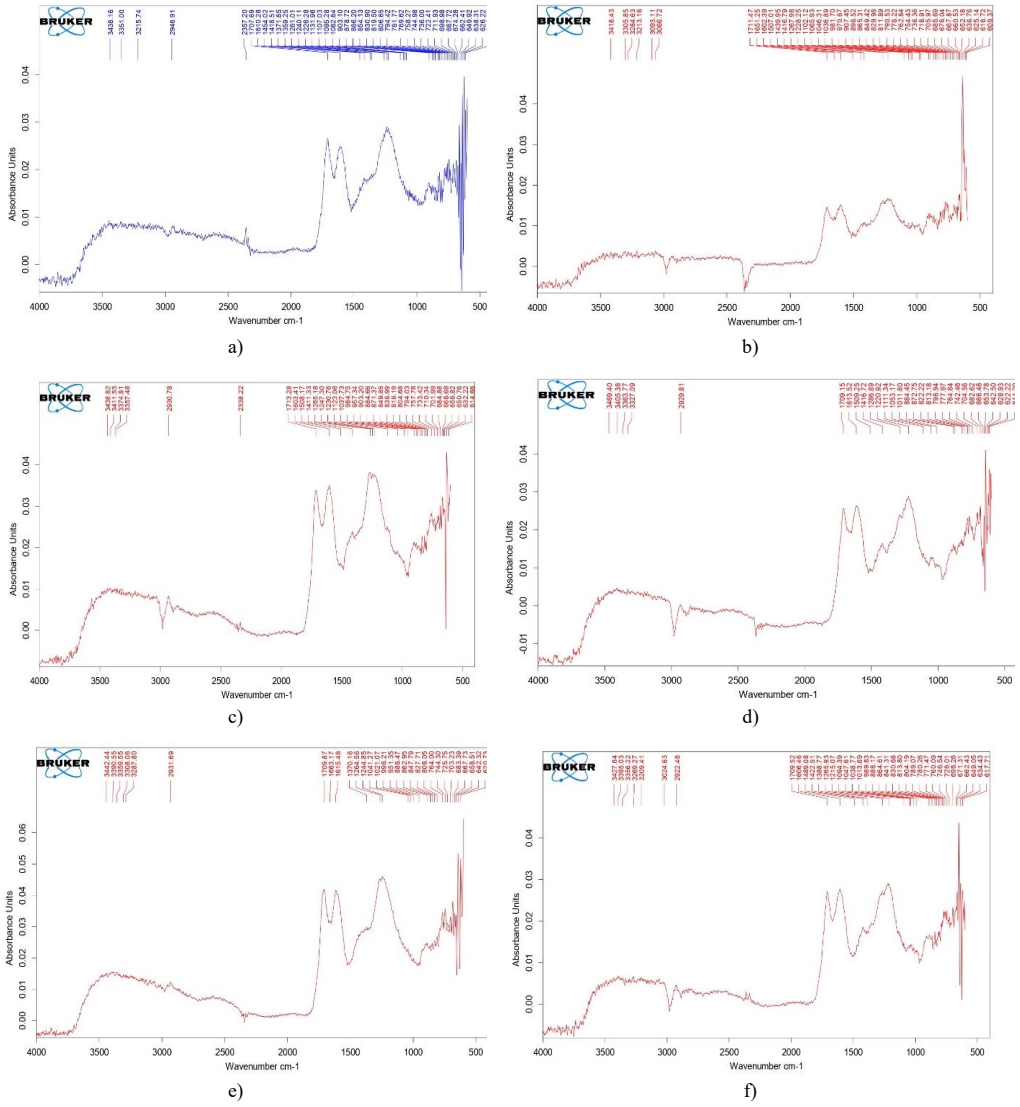


Figure 3 – FTIR spectra of HAs obtained from native and sonicated coals at different exposure times: a) native; b) 15 min; c) 30 min; d) 45 min; e) 60 min; f) 90 min.

FTIR spectroscopy revealed the presence of key functional groups, including hydroxyl, carboxyl, phenolic, and aromatic structures, which are crucial for their sorption and reactive properties (Kadam et al., 2025).

For a comprehensive comparative analysis of the FTIR spectra of HAs, a combined frequency assignment table has been prepared. It clearly illustrates the spectral differences between the native coal matrix and the target component isolated from it - humic acids (Table 1).

Table 1 – Assignment of the main absorption bands in the FTIR spectra of native coal and humic acids from the Oy-Karagay deposit

Spectral range (см$^{-1}$)	Main coal wavenumber (ν, см$^{-1}$)	Main HA wavenumber (ν, см$^{-1}$)	Band assignment and mode of vibration	Functional groups and structural fragments
4000 – 3000	3390 – 3200	3438, 3351, 3215	Broad, strong; stretching (ν_{OH}, ν_{NH})	Hydroxyl (phenols, alcohols) and amino groups involved in hydrogen bonding. In HA, the peaks are more differentiated.
3000 – 2800	~2920 (shoulder)	2946	Weak; asymmetric stretching (ν_{CH2}, ν_{CH3})	Methylene and methyl groups within aliphatic side chains (–CH2, –CH3)
1750 – 1650	1700 – 1710	1707	Medium / shoulder; stretching ($\nu_{C=O}$)	Unconjugated carbonyl groups within carboxylic groups (–COOH) and ketones.
1650 – 1580	1602 – 1595	1610	Strong; stretching ($\nu_{C=C}$, $\nu_{as\ COO-}$)	Skeletal vibrations of the aromatic ring conjugated with carbonyls; asymmetric vibrations of carboxylates.
1580 – 1500	~1540 (weak)	1541	Medium; skeletal ring and deformation (δ_{NH})	Aromatic core; amide fragments of the periphery (Amide II band, more pronounced in HAs).
1450 – 1350	1454, 1377	1454, 1418, 1371, 1359	Medium / weak; deformation (δ_{CH2}, δ_{CH3}), (symmetric stretching $\nu_{s\ COO-}$)	In-plane vibrations of alkyl groups; symmetric stretching vibrations of ionized –COO$^-$ groups.
1300 – 1150	1260 – 1220	1261, 1240, 1226	Medium; stretching (ν_{C-O}), deformation (δ_{OH})	Ether bridges Ar–O–R; hydroxyls of phenolic and carboxylic fragments.
1150 – 1000	1092 – 1035	1131, 1107, 1082	Strong, complex; stretching (ν_{C-O}, $\nu_{Si-O/Al-O}$)	Alcohol groups, carbohydrate residues; silicate/clay mineral impurities of coal.
1000 – 700	916, 800 – 720	903 – 722 *(серия пиков)*	Weak; out-of-plane deformation (γ_{C-H})	Methine groups of the aromatic ring with various substitution types (from 1 to 4 isolated H-atoms).
700 – 400	662 – 530	662, 649, 626	Narrow, strong in coal; inorganic deformation in HAs	Mineral (ash) component of coal (quartz, aluminosilicates) and sulfur-containing compounds.

Upon transition from coal to HAs, the band at 1610 cm^{-1} becomes narrower and more intense, which proves the successful concentration of humic substances and the isolation of the aromatic core from the bulk coal matrix. In the HAs spectrum, the 3438-3215 cm^{-1} region (hydroxyl groups) and the peaks around 1418-1359 cm^{-1} (carboxylates) are much more pronounced than in coal. This confirms the high content of active sites in humic substances, which are responsible for plant growth stimulation and micronutrient binding (Zanin et al., 2019).

The transformation of functional groups within the organic matter of sonicated coals and HAs extracted from them, along with the dynamics of changes in key absorption bands, is presented in comparative Table 2.

Table 2 – Comparative characteristics of HA structure transformation under UST

Sample (UST)	Key Changes in the FTIR Spectrum	Structural interpretation and significance for fertilizers (Lamar et al., 2024)
Native HA	A classic profile. Intense bands of O–H (~3400 cm^{-1}), conjugated C=C, and carboxylates (1610 cm^{-1}). Distinct aliphatic peaks (2946 cm^{-1}) and a carbohydrate tail (1100-1000 cm^{-1})	High molecular weight, a rigid skeleton, and a moderate number of accessible hydrophilic centers.
UST 15-30 min	An increase in intensity and broadening of the 3438-3215 cm^{-1} band. The formation and elevation of a carbonyl shoulder at 1707 cm^{-1}. A slight decrease in the 2946 cm^{-1} peak	Initial activation stage: hydrolytic cleavage of macromolecules and oxidation of the periphery occur. The concentration of phenolic and carboxyl groups increases, which improves the solubility and chelating properties of the fertilizer.
UST 45 min	Maximum intensity of the O–H absorption bands (3418 cm^{-1}) and carboxyl groups (1710-1704 cm^{-1}). Minimum relative intensity of aliphatic C–H bonds (2946–-920 cm^{-1}). Clear resolution of the bands in the 1610 and 1540 cm^{-1} region	Optimal activation regime: deep destruction of ballast aliphatic chains is achieved (consistent with the analytical moisture maximum, W^a = 11,52 %). The structure becomes maximally saturated with active centers (–COOH and –OH) responsible for the transport of micronutrients into plants.
UST 60-90 min	A decrease in the intensity of the O–H band (down to 3366 cm^{-1}). Partial smearing of the carbonyl shoulder (1704 cm^{-1}). An increase in the peaks within the inorganic residue region (662–626 cm^{-1}).	Over-processing and destruction stage: prolonged cavitation leads to decarboxylation and secondary aggregation (condensation) of the cores. The relative proportion of mineral impurities in the HAs increases, which is confirmed by ash content data.

According to the data obtained in Table 2, it can be seen that the changes in the molecular structure of brown coal HAs under the influence of ultrasonic cavitation exhibit a stage-by-stage pattern, which is clearly recorded by the transformation of key absorption bands in the FTIR spectra.

Native HA samples possess a classic spectral profile characteristic of poorly modified, mature brown coal organic matter. Its structure is dominated by intense absorption bands of O–H groups (~3400 cm^{-1}), which are incorporated into an extensive system of inter- and intramolecular hydrogen bonds, as well as bands at 1610 cm^{-1} caused by the vibrations of conjugated C=C bonds of the aromatic skeleton and carboxylate ions. The peripheral part of native HAs is represented by long hydrophobic alkyl chains, as confirmed by distinct aliphatic peaks (2946 cm^{-1}), and a labile carbohydrate tail in the 1100-1000 cm^{-1} region.

At the initial stage of sonochemical exposure (mild regime), destructive-oxidative modification processes are initiated, affecting predominantly the terminal groups of the periphery. In the FTIR spectrum, this is manifested by an increase in intensity and broadening of the 3438–3215 cm^{-1} band, indicating the accumulation of hydroxyl (phenolic and alcoholic) fragments and the complication of the hydrogen bond network. Concurrently, the formation and elevation of a shoulder of free carbonyl and carboxyl groups at 1707 cm^{-1} is recorded, serving as a direct marker of oxidation. At the same

time, the rigid carbon skeleton and the bulk of the aliphatic chains still maintain their integrity, as indicated by only a slight decrease in the intensity of the 2946 cm^{-1} peak.

Upon reaching the optimal sonication parameters (maximum efficiency regime), the restructuring of HA macromolecules reaches its peak. At this point, the maximum intensity of the absorption bands of hydrophilic O–H groups (3418 cm^{-1}) and carboxyl groups (1710-1704 cm^{-1}) is registered, which testifies to the ultimate degree of sonochemical oxidation of the structure and a sharp increase in the cation exchange capacity. Deep destruction of the hydrophobic periphery is confirmed by the decline to a minimum of the relative intensity of aliphatic C–H bonds (2946-2920 cm^{-1}). An important structural consequence of the "cleansing" of the aromatic core from side chains is the clear resolution of the bands in the 1610 and 1540 cm^{-1} region, reflecting the differentiation of vibrations between the skeletal C=C bonds of the core and the ionized carboxylate groups.

Thus, the dynamics of spectral changes demonstrate a sequential transition from the high-molecular-weight hydrophobic structure of native HAs to an optimally destructured, maximally oxidized, and hydrophilic form possessing the highest agrochemical potential.

Based on the experimental data of the FTIR spectra of HAs during ultrasonic treatment, three fundamental agrochemical indices were calculated (Table 3).

Table 3 – Dynamics of spectral efficiency indices of HAs from Oy-Karagai coal

UST time (min)	$I_{ar/al}$	I_{hyd}	I_{carb}	Sample Characterization
0 (Native)	1.85	1.12	0.31	Rigid hydrophobic structure, low bioavailability.
15	2.10	1.18	0.35	Onset of hydrolysis, partial loss of light aliphatic chains.
30	2.45	1.29	0.42	Destruction of ballast periphery, exposure of active centers.
45	3.15	1.48	0.56	Peak efficiency: Maximum amount of OH- and COOH-групп.
60	2.90	1.35	0.48	Onset of decarboxylation and oxidative destruction of groups.
90	2.62	1.21	0.40	Secondary condensation (densification), drop-in activity.

The calculation of spectral coefficients clearly confirms the extreme nature of HA modification in an ultrasonic field (35 kHz, 50 W):

Activation period (0-45 min): The aromaticity index $I_{ar/al}$ increases from 1.85 to 3.15 (a 70% growth). This is due to the selective cavitation-induced destruction of thermally unstable, loose aliphatic fragments (decrease in the 2946 cm^{-1} peak). Concurrently, the hydrophilicity index I_{hydr} reaches its maximum (1.48), while the carboxylation index I_{carb} reaches a value of 0.56. This indicates the deep oxidation of the coal organic matrix, accompanied by the formation of additional functional groups. Thus, the HA sample obtained from the coal sonicated for 45 minutes possesses the optimal combination of solubility and chelating capacity.

During coal sonication exceeding 60 minutes (over-processing period, 60-90 min): A synchronous decline in all three indices is observed. The decrease in I_{carb} to 0.40 testifies to thermal and radical decarboxylation (cleavage of CO_2 from HA molecules), while the drop in $I_{ar/al}$ indicates partial destruction of the aromatic skeleton

of the macromolecules themselves under the action of severe cavitation-induced shear deformations.

Conclusion. FTIR spectroscopy and thermogravimetric analysis demonstrated the high efficiency of ultrasonic cavitation treatment (35 kHz, 30 W) for the targeted modification of the physicochemical properties and molecular structure of humic acids derived from Oy-Karagai deposit coal. It was established that the cavitation exposure initiates coupled processes of aliphatic periphery destruction and oxidation of the organic matrix. This is confirmed by an increase in the analytical moisture of the raw material from 10.06% to 11.52%, accompanied by a simultaneous redistribution of the stretching vibration intensities of aliphatic C–H bonds (2946 cm^{-1}) and carboxyl groups (1707 and 1610 cm^{-1}). The optimal coal sonication time for obtaining humic acids intended for highly active biostimulants and fertilizers is 45 minutes. This regime ensures maximum pore exposure, matrix hydrophilization, and the peak concentration of physiologically active phenolic hydroxyls and carboxyl groups that form the cation-exchange and chelating capacity of the final product. Extending the treatment to 60-90 minutes is impractical, as it initiates processes of decarboxylation and secondary condensation of macromolecules, which reduces the overall solubility and agrochemical value of the resulting humic acids.

References

Saroha B., Kaur S., Maurya V., Kumar N., Dutt N., Kumar A. (2026) Introduction, Origin, and Development of Fossil Fuel and Its Importance. In: Siddique J.A., Ahmad A., Jawaid M. (eds) Energy Sources. Green Energy and Technology. Springer, Singapore. DOI: 10.1007/978-981-95-1209-6_1 (in Eng.)

Skurskij M.D. (2026) Regional'naja geologija uglja. Uglenosnye geologicheskie formacii [Regional coal geology. Coal-bearing geological formations]. *Tehnika i tehnologija gornogo dela*, 2(33):59-108. DOI: 10.26730/2618-7434-2026-2-59-108, EDN: AONZCW (in Russ.)

Rybak A., Rybak A. (2025) Coal Market. In: The Role of Clean Coal Technologies in Energy Transformation and Energy Security. SpringerBriefs in Energy. Springer, Cham. DOI: 10.1007/978-3-031-80652-0_2 (in Eng.)

Wang G., Pang Y., Ding H. *et al.* (2026) Development path of intelligent, safe, green coal mining and clean, efficient utilization technology. *Int J Coal Sci Technol* 13, 66. DOI: 10.1007/s40789-025-00854-6 (in Eng.)

Jiayi Li, Jiwei Shi, Mengyao Li, Haining Chen, Linkai Peng, Bohan Zhang, Jiaqi Lan, Zhenghong Huang, Junwei Han, Wei Lv (2025) Catalytic Copyrolysis Strategy for Coal-Derived Hard Carbons with Enlarged Interlayer Spacing and Closed Pores toward High-Capacity Sodium-Ion Batteries. ACS Appl. Mater. Interfaces. 17(50):67934-67946. DOI: 10.1021/acsami.5c18474 (in Eng.)

Shao M., & Zhang Y. (2021) Extraction, chemical properties, and environmental significance of humic substances from coal: A review, Environmental Pollution, 2021, 267, 115575. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115575 (in Eng.)

Zhang Z., & Yao M., Chemical structure and antioxidant activity of humic acids extracted from coal: A comparative study, Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(7), 7364-7372. DOI: 10.1007/s11356-020-07377-w (in Eng.)

S. Pal, M. B. Sengupta (1985) Nature and properties of humic acid prepared from different sources and its effect on nutrient availability, Plant and Soil, 1985, 88:71-91, DOI: 10.1007/BF02140667) (in Eng.)

Leoš Doskočil, Jana Burdíková-Szewieczková, Vojtěch Enev, Lukáš Kalina, Jaromír Wasserbauer (2018) Spectral characterization and comparison of humic acids isolated from some European lignites, Fuel. 213:123-132, ISSN 0016-2361. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.10.114 (in Eng.)

Kunanbayeva A., & Duysenbayev Z. (2020) Antioxidant activity of humic acids from Kazakhstan coal and their potential for environmental remediation, Bioresource Technology, 306:123080. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123080 (in Eng.)

Shah Z.H., Rehman H.M., Akhtar T., Alsamadany H., Hamooh B.T., Mujtaba T., Daur I., Al Zahrani Y, Alzahrani HAS, Ali S, Yang SH and Chung G (2018) Humic Substances: Determining Potential Molecular Regulatory Processes in Plants. Front. Plant Sci. 9:263. DOI: 10.3389/fpls.2018.00263 (in Eng.)

B. Ismailov, B. Zakirov, A. Kadirbayeva, S. Koshkarbayeva, B. Smailov, A. Azimov, N. Issabayev (2023) Methods for obtaining phosphorus-containing fertilizers based on industrial waste, Inorganics, 11:224. DOI: 10.3390/inorganics11060224. (in Eng.)

Akhmetova A.A., Kairbekov Zh.K., Akimbekov N.Sh., Dzheldybaeva I.M. et al (2020) Fiziko-himicheskie i biologicheskie osnovy poluchenija i primenenija guminovyh veshhestv na osnove Kazahstanskih uglej [Physicochemical and biological bases of production and application of humic substances based on Kazakhstani coals]. Almaty: Qazaq universiteti, 260 p. (in Russ)

Kairbekov Zh.K., Ermoldina Ye.T., Kairbekov A.Zh., Dzheldybaeva I.M. (2018) Kompleksnaja pererabotka buryh uglej Juzhnogo Kazahstana [Complex processing of brown coals of Southern Kazakhstan]. Almaty: Qazaq universiteti, 454 p. (in Russ)

Sarsenbek A., & Zhang L. (2021) Physicochemical properties of humic acids extracted from coal samples of Kazakhstan, Environmental Science and Pollution Research, 28(7):8083-8092. DOI: 10.1007/s11356-020-10977-4 (in Eng.)

Dzheldybaeva I.M., Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S. (2022). Physicochemical and Antioxidant Properties of Humic Substances from Coals of the Oy-Karagay and Kiyakty Deposits in the Republic of Kazakhstan. *Solid Fuel Chem*. 56:471–477. DOI: 10.3103/S0361521921060033 (in Eng.)

Moskalenko T.V., Miheev V.A., & Danilov O.S. (2011) Intensifikacija izvlechenija guminovyh kislot iz torfa pod vozdejstviem magnitnogo i ul'trazvukovogo polej [Intensification of humic acids extraction from peat under the influence of magnetic and ultrasonic fields]. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tehnicheskogo universiteta*, 2(49):142-146. https://cyberleninka.ru/article/n/intensifikatsiya-izvlecheniya-guminovyh-kislot-iz-torfa-pod-vozdeystviem-magnitnogo-i-ultrazvukovogo-poley/viewer (in Russ.)

Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Dzheldybaeva I.M.(2020) Application of Ultrasonication to Intensify the Thermal Cracking of Fuel Oil in a Mixture with Oil Shale. *Solid Fuel Chemistry*, 54:3:175-179. DOI: 10.3103/S0361521920030052 (in Eng.)

Vijyendra Kumar, Sushil Kumar Verma, Gamini Sahu, Pankaj Tiwari (2025) Ultrasonication-assisted coal desulfurization: Mechanisms, process optimization, and industrial applications for sustainable energy, Next Research, 2:4:101009, ISSN 3050-4759. DOI: 10.1016/j.nexres.2025.101009 (in Eng.)

Patrakov Y.F., Fedorova N.I. & Semenova S.A. (2007) Effect of a cavitation treatment of coals on their physicochemical properties and ability for thermal dissolution. Soil Fuel Chem. 41:195-199. DOI: 10.3103/S0361521907040015 (in Eng.)

Redhwan Al-Akbari, Abdallah D. Manasrah, Nashaat N. Nassar (2026) Kinetic analysis and optimization of sonoreactor process for production of humic and fulvic acids from various coal feedstocks. RSC Sustainability, 4(1):381-403. DOI: 10.1039/d5su00752f (in Eng.)

R. Al-Akbari, A. D. Manasrah and N. N. Nassar (2024) Production of Humic and Fulvic Acid Analogs through the Ultrasonication of Low-Rank Lignite Coals, React. Chem. Eng., 9 (3):566-582. DOI: 10.1039/D3RE00422H (in Eng.)

Kadam SR, Suganya S, Boominathan P, Thenmozhi S, Gnanachitra M, Kumar K.D. (2025) Elemental analysis of humic acid through FTIR and GCMS method and evaluation of humic acid as bio-stimulant for enhancing the yield and quality of rice. Plant Science Today. 12(1): 1-7. DOI: 10.14719/pst.5037 (in Eng.)

Zanin L, Tomasi N, Cesco S, Varanini Z and Pinton R (2019) Humic Substances Contribute to Plant Iron Nutrition Acting as Chelators and Biostimulants. Front. Plant Sci. 10:675. DOI: 10.3389/fpls.2019.00675 (in Eng.)

Lamar R.T., Gralian J., Hockaday W.C., Jerzykiewicz M. and Monda H. (2024) Investigation into the role of carboxylic acid and phenolic hydroxyl groups in the plant biostimulant activity of a humic acid purified from an oxidized sub-bituminous coal. Front. Plant Sci. 15:1328006. DOI: 10.3389/fpls.2024.1328006 (in Eng.)

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 140–153

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.392

IRSTI 31.15.35
UDC 544.726.3

© Jumadilov T.К., Khimersen Kh.*, Imangazy A., 2026.
A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: huana88@mail.ru

FEATURES OF HEAVY METAL ION SORPTION BY INTERPOLYMER SYSTEMS FORMED FROM HOMOGENEOUS POLYELECTROLYTES

Jumadilov Talkybek — Doctor of Chemical Sciences, Professor, A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: jumadilov@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9505-3719;
Khimersen Khuangul — PhD, Scientific Researcher, A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: huana88@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5138-5997;
Imangazy Aldan — Scientific Researcher, A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: kazpetrochem@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-7834-1022.

Abstract. This scientific article describes the sorption properties of the KU-2-8: Lewatit CNP LF interpolymer system for copper and lead ions. The aim of the work is to study the sorption of heavy metal ions (Pb^{2+}, Cu^{2+}) from aqueous solutions by interpolymer systems based on strong and weak cation exchange resins, and to evaluate the effect of the molar ratio of the system components on sorption efficiency. The spectral methods used in the study were inductively coupled plasma optical emission spectrometry and Fourier transform infrared spectrometry. The results showed that the degree of sorption of the system increased with increasing contact time for both metals. The highest sorption values were recorded for the KU-2-8:Lewatit CNP LF interpolymer system at a molar ratio of 3:3 Cu – 46.26%; Pb – 53.6%. The experimental data were fitted to the Langmuir and Freundlich isotherm models. It was found that the sorption process is better described by the Freundlich model than by the Langmuir model. This indicates the energetic heterogeneity of the active centers of the surface of the interpolymer system and the multimolecular nature of the sorption of metal cations. The Freundlich constant for lead ions (K_F = 4.38) is higher than that for copper ions (K_F = 3.66), which indicates a higher sorption capacity of the KU-2-8:Lewatit CNP LF interpolymer system with respect to lead ions. The desorption efficiency of individual cationites (6:0 and 0:6) reached 98–99.7%, and the cumulative metal desorption degree in the 3:3 interpolymer system was 96%. The results of the study showed that the use

of an interpolymer system based on KU-2-8:Lewatit CNP LF cation exchange resins is a promising method for the complex separation of heavy metal ions from aqueous solutions.

Keywords: KU-2-8, Lewatit CNP LF, interpolymer system, heavy metals, degree of sorption, Langmuir and Freundlich model

Financing. *The study was conducted with the financial support of the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AR26195783)*

For citations: Jumadilov T.K., Khimersen Kh., Imangazy A. Features of heavy metal ion sorption by interpolymer systems formed from homogeneous polyelectrolytes. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No.3. — P. 140–153. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.392

© Джумадилов Т.К., Химэрсэн Х.*, Имангазы А., 2026.
«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ,
Алматы, Қазақстан.
E-mail: huana88@mail.ru

БІРТЕКТІ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТТЕРДЕН ҚҰРЫЛҒАН ИНТЕРПОЛИМЕРЛІ ЖҮЙЕЛЕРДІҢ АУЫР МЕТАЛЛ ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Джумадилов Талқыбек — химия ғылымдарының докторы, профессор, «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: jumadilov@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9505-3719;
Химэрсэн Хуангул — PhD, ғылыми қызметкер, «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: huana88@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5138-5997;
Иманғазы Алдан — ғылыми қызметкер, «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: kazpetrochem@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-7834-1022.

Аннотация: Мақалада КУ-2-8:Lewatit CNP LF интерполимерлік жүйесінің мыс және қорғасын иондарына қатысты сорбциялық қасиеттері зерттелді. Жұмыстың мақсаты — күшті және әлсіз катионалмастырғыш шайырлар негізінде құрылған интерполимерлік жүйелер арқылы сулы ерітінділерден ауыр металл иондарын (Pb^{2+}, Cu^{2+}) сорбциялау процесін зерттеу және жүйе компоненттерінің мольдік қатынасының сорбция тиімділігіне әсерін бағалау. Зерттеуде индуктивті байланысқан плазмалы оптикалық-эмиссиялық спектрометрия және Фурье-түрлендірілген инфрақызыл спектроскопия әдістері қолданылды. Нәтижелер екі металл үшін де жанасу уақыты ұлғайған сайын сорбция дәрежесінің артқанын көрсетті. КУ-2-8:Lewatit CNP LF интерполимерлік жүйесінің 3:3 мольдік қатынасында сорбцияның ең жоғары мәндері Cu^{2+} үшін 46,26%, ал Pb^{2+} үшін

53,6% болды. Эксперименттік деректер Ленгмюр және Фрейндлих изотермалық модельдерімен сипатталды. Сорбция процесі Ленгмюр моделіне қарағанда Фрейндлих моделімен жақсы сипатталатыны анықталды, бұл интерполимерлік жүйе бетінің белсенді орталықтарының энергетикалық біртекті еместігін және металл катиондары сорбциясының көпқабатты сипатын көрсетеді. Қорғасын иондары үшін Фрейндлих константасы (K_F = 4,38) мыс иондарына қарағанда (K_F = 3,66) жоғары болды, бұл интерполимерлік жүйенің Pb^{2+} иондарына қатысты сорбциялық қабілетінің жоғары екенін көрсетеді. Жеке катионалмастырғыштарда 6:0 және 0:6 қатынастарында десорбция тиімділігі 98–99,7%-ға жетті, ал 3:3 интерполимерлік жүйеде металдардың жиынтық десорбция дәрежесі шамамен 96%-ды құрады. Алынған нәтижелер КУ-2-8:Lewatit CNP LF интерполимерлік жүйесін сулы ерітінділерден ауыр металл иондарын бөліп алу үшін перспективалы материал ретінде қолдануға болатынын көрсетті.

Түйін сөздер: KU-2-8, Lewatit CNP LF, интерполимерлік жүйе, ауыр металдар, сорбция дәрежесі, Ленгмюр моделі, Фрейндлих моделі

© Джумадилов Т.К., Химэрсэн Х.*, Имангазы А. 2026.
АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан.
E-mail: huana88@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫМИ СИСТЕМАМИ, ОБРАЗОВАННЫМИ ИЗ ОДНОТИПНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Джумадилов Талқыбек — доктор химических наук, профессор, АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан,
E-mail: jumadilov@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9505-3719;
Химэрсэн Хуангул — PhD; научный сотрудник, АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан,
E-mail: huana88@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5138-5997;
Имангазы Алдан — научный сотрудник; АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан,
E-mail: kazpetrochem@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-7834-1022.

Аннотация: В статье исследованы сорбционные свойства интерполимерной системы КУ-2-8:Lewatit CNP LF по отношению к ионам меди и свинца. Цель работы заключалась в изучении сорбции ионов тяжёлых металлов (Pb^{2+}, Cu^{2+}) из водных растворов интерполимерными системами на основе сильного и слабого катионообменников и оценке влияния мольного соотношения компонентов системы на эффективность сорбции. В исследовании использовали оптическую эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой и ИК-Фурье-спектроскопию. Установлено, что для обоих металлов степень сорбции возрастает с увеличением продолжительности контакта. Максимальные значения сорбции зарегистрированы для интерполимерной системы КУ-2-8:Lewatit CNP LF при мольном соотношении 3:3 и составили 46,26% для Cu^{2+} и 53,6%

для Pb^{2+}. Экспериментальные данные аппроксимировали с использованием изотермических моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Установлено, что процесс сорбции лучше описывается моделью Фрейндлиха, чем моделью Ленгмюра, что свидетельствует об энергетической неоднородности активных центров поверхности интерполимерной системы и многослойном характере сорбции катионов металлов. Константа Фрейндлиха для ионов свинца (K_F = 4,38) превышала соответствующее значение для ионов меди (K_F = 3,66), что свидетельствует о более высокой сорбционной способности системы по отношению к Pb^{2+}. Эффективность десорбции индивидуальных катионитов при соотношениях 6:0 и 0:6 достигала 98–99,7%, а суммарная степень десорбции металлов из интерполимерной системы 3:3 составляла около 96%. Полученные результаты показывают перспективность применения интерполимерной системы КУ-2-8:Lewatit CNP LF для комплексного извлечения и разделения ионов тяжёлых металлов из водных растворов.

Ключевые слова: КУ-2-8, Lewatit CNP LF, интерполимерная система, тяжёлые металлы, степень сорбции, модель Ленгмюра, модель Фрейндлиха

Кіріспе. Ауыр металдар қатарына атомдық салмағы 63,5 пен 200,6 аралығында және меншікті салмағы 5,0-ден жоғары элементтер жатады (Ali et al., 2021; Jomova et al., 2024; Singh et al., 2023). Металл қаптау қондырғылары, тау-кен өндірісі, тыңайтқыштар өнеркәсібі, былғары зауыттары, аккумуляторлар, қағаз өнеркәсібі және пестицидтер сияқты салалардың қарқынды дамуымен ауыр металдардың ағынды сулары қоршаған ортаға тікелей немесе жанама түрде төгіледі. Көптеген ауыр металл иондары улы немесе канцерогенді екені белгілі. Қоршаған ортаның ауыр металдармен ластануы айтарлықтай экологиялық қиындықтар туғызады, себебі бұл ластаушы заттар тұрақты, биологиялық ыдырамайтын және табиғи экожүйелерде ұзақ уақыт бойы жинала алады. Су экожүйелеріне шығарылғаннан кейін ауыр металдар шөгінділерде шоғырланып, биожинақтау және биоүлкейту арқылы қоректік тізбекке енуі мүмкін. Бұл балықтарға, су өсімдіктеріне, микробтарға, омыртқасыздарға және жоғары трофикалық түрлерге теріс әсер етуі мүмкін. Тым жоғары улы металдардың концентрациясы микробтық популяцияларды бұзуы, биоәртүрлілікті төмендетуі, экожүйенің жұмысына кедергі келтіруі және судың жалпы сапасын нашарлатуы мүмкін. Сонымен қатар, ауылшаруашылық суару, су тіршілік ету ортасы және экожүйелік қызметтер өзендердің, көлдердің және жер асты суларының ластануынан теріс әсер етуі мүмкін. Сондықтан ауыр металл иондарын кетірудің тиімді және тұрақты әдістерін әзірлеу қоршаған ортаның тұтастығын сақтау, су ресурстарының ұзақ мерзімді тұрақтылығын қамтамасыз ету және адам денсаулығын сақтау үшін өте маңызды (Mussa et al., 2026; Pohl, 2020). Өнеркәсіптік ағынды суларды тазартуда ерекше маңызды болып табылатын улы ауыр металдарға мырыш, мыс, никель, сынап, кадмий, қорғасын және хром жатады (Aziz et al., 2023; Fu and Wang, 2011).

Әдебиеттерге шолу. Қорғасын - адамдар мен жануарлардың өмірлік маңызды мүшелерінде жиналып, ауа, су және тамақ арқылы ағзаға енетін улы металл.

Қорғасын мұнай өңдеу зауыттарының ағынды суларынан, қорғасын бар негізгі қосылыстарды өндіруден пайда болатын ағынды сулардан, өндірістен кейінгі еріткіштер мен бояулардың қалдықтары бар ағынды сулардан шығады (Vidu et al., 2020). Қорғасынның жоғары уыттылығы оның құрамын минималды (1 мкг/л) деңгейге дейін төмендетуді талап етеді. Осы мақсатта функционалды фосфондық және аминофосфондық топтары бар хелаттау иондары қолданылады. Сондай-ақ, 4-6 pH диапазонындағы ерітінділерден қорғасын (II) хлоридті кешендерін селективті түрде алу үшін бос негіздік түрдегі әлсіз негіздік анион алмастырғыштарды пайдалануға болады (Pramanik et al., 2009).

Мыс жер қыртысында сульфидтер түрінде кездеседі. Қалалық және өнеркәсіптік ағынды сулар өзендер мен су қоймаларының ластануының маңызды көзі. Өзен суындағы мыстың табиғи мөлшері 0,9-20 мкг·дм$^{-3}$, ал тұзды суларда 0,02-0,3 мкг·дм$^{-3}$ құрайды. Мыс тұздарының жоғары мөлшерін қабылдау асқазан-ішек жолдарының бұзылуын тудыратыны белгілі. Мыс қосылыстары теріге әсер етіп, қышу мен қабынуды тудырады. Сондай-ақ, конъюнктивитке, ойық жараға және тамақ пен мұрын пердесінің ауырсынуына әкелуі мүмкін (Barceloux and Barceloux, 1999).

Ағынды суларды ауыр металл иондарынан тазалауда қолданылатын дәстүрлі әдістерге химиялық тұндыру, булану және еріткішті экстракциялау және ион алмасу жатады (Hubicki and Koodynsk, 2012). Ион алмастырғыштар қарапайымдылығына, селективтілігіне, тиімділігіне және қосымша қалпына келтіру қабілетіне байланысты сулы жүйелерді өңдеуде қолданылатын тиімді әдіс. Сонымен қатар, олар экологиялық тұрғыдан ыңғайлы, қолжетімді және арзан (Dąbrowski et al., 2004; Egirani et al., 2019).

Ағынды суларды улы ауыр металдардан тазалау үшін ион алмастырғыштарды пайдалануға бағытталған бірқатар зерттеу түрлері бар. Осы бағытта А. Колиевова және т.б. өндірістік ағынды сулардан ауыр металдарды жоғары концентрацияда сорбциялау үшін КУ-2-8 катионалмастырғыш шайырының тиімділігін зерттеген. Сорбция барысында катионниттің орташа сыйымдылығы 2073-2140 мг-экв/дм^3 аралығында болатыны және 5-10% күкірт қышқылы ерітіндісімен десорбция тиімділігі 100% нәтиже беретіні көрсетілген (Koliehova et al., 2019). Қорғасынды темірден селективті бөліп алу үшін хелатты шайырлардың тиімділігі жоғары. Зерттеуге сәйкес (Rao et al., 2005), аминфосфонды топтары бар Duolite ES 467 шайыры pH 3 жағдайында қорғасынды жоғары сыйымдылықпен (33,96 г/дм^3) байланыстыра алады. Бірақ ерітіндіде хлорид ионы болса, сорбция керісінше төмендейді. Әлсіз қышқылды Lewatit CNP 80 және хелат түзуші Lewatit TP 207 шайырларының ауыр металдарға қатысты сорбциялық қасиетін зерттеу (Pehlivan and Altun, 2007) металдарды әртүрлі pH та (Lewatit CNP 80 үшін pH 7.0-9.0, ал Lewatit TP 207 үшін pH 4.5-5.5) оңтайлы жоюға болатынын және ерітіндінің иондық күші сорбцияға әсер етпейтінін көрсетеді.

Соңғы кезде табиғаты әртүрлі ионалмастырғыштар негізінде құрылған интерполимерлі жүйелерді технологиялық ерітінділерден сирек жер металдарын және бағалы металдарды бөлуде қолдану бағытында бірқатар зерттеулер

жүргізілген. Өнеркәсіптік ионалмастырғыштардан (мысалы, КУ-2-8:АВ-17-8, Lewatit CNP LF:AB-17-8 және т.б.) және қышқылдық-негіздік гидрогельдерден (ПМАҚг:П4ВПг) тұратын интерполимерлі жүйелердің сорбциялық белсенділігі электрохимиялық және спектрлік әдістермен кеңінен зерттелген (Imangazy et al., 2023; Jumadilov et al., 2026). Мұндай жүйелерде полимерлердің қашықтан әрекеттесуі әсерінен құрамындағы компоненттердің құрылымдары конформоциялық және электрохимиялық өзгерістерге ұшырап, функционалды топтары жоғары ионданған күйге ауысатыны және соның әсерінен сорбциялық қасиеттері артатыны дәлелденген. Дегенмен ауыр металл иондарын бөлу үшін екі катион алмастырғыштан тұратын интерполимерлі жүйелерді қолдану, олардың өзара активтену механизмі және сорбциялық тиімділігі әлі де зерттеуді қажет ететін маңызды бағыттардың бірі. Бұл зерттеудің бұрын зерттелген анионит-катионит немесе қышқылдық-негіздік гидрогельдер негізіндегі интерполимерлі жүйелерден айырмашылығы, алғаш рет тек катионит-катионит (күшті және әлсіз) негізіндегі интерполимерлі жүйелердің сорбциялық белсенділігі мен қашықтан әрекеттесу әсері зерттеледі. Осыған орай жұмыстың мақсаты – күшті және әлсіз катионалмастырғыш шайырлары негізінде құрылған интерполимерлі жүйелермен сулы ерітінділерден ауыр металл иондарын (Pb, Cu) сорбциялау процесін және жүйенің молярлық қатынастарының сорбцияға әсерін зерттеу.

Тәжірибелік бөлім

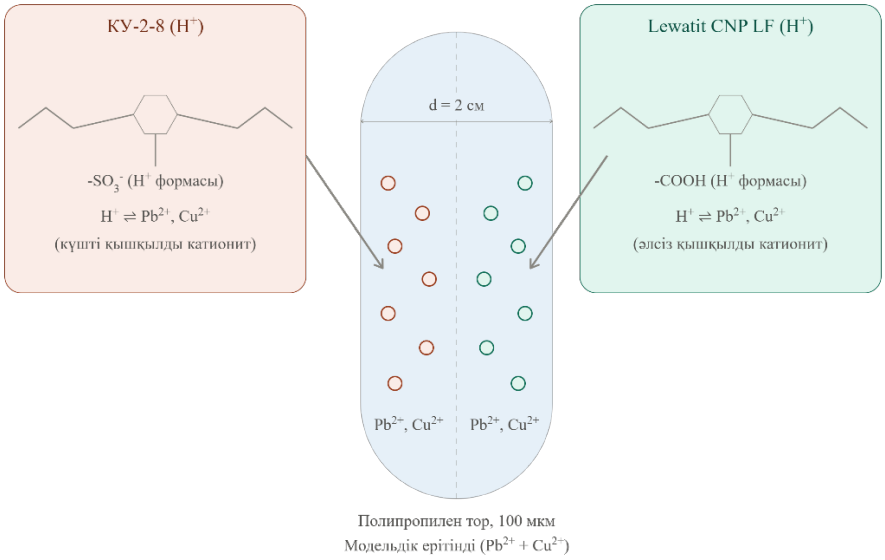
Зерттеу объектісі ретінде өндірістік катионалмастырғыш шайырлар КУ-2-8 (H^+) (Токем, Ресей) және Lewatit CNP LF (H^+) (Lanxess Deutschland GmbH, Кельн, Германия), алынды. Мыс және қорғасынның бинарлы ерітіндісі мыс (II) нитраты $Cu(NO_3)_2$ (Sigma-Oldrich, Германия) және қорғасын нитраты $Pb(NO_3)_2$ (Sigma-Oldrich, Германия) тұздарын дистилденген суда еріту арқылы дайындалды. Бастапқы ерітіндідегі металдардың концентрациясы: Cu – 10.05 мг/л, Pb – 10.02 мг/л. Сорбциядан кейін интерполимерлі жүйеден ауыр металл иондарын статикалық жағдайда десорбциялау үшін 2 М азот қышқылының ерітіндісі қолданылылды. Металл иондарының қалдық концентрациясы плазмамен индуктивті байланысқан атомды-эмиссионды спектрометрінде (ICAP PRO) анықталды.

Зерттеу әдістері. Индуктивті байланысқан плазмалық атомдық эмиссиялық спектрометрі (Thermo Fisher Scientific, АҚШ) және NICOLET 5700 инфрақызыл спектрометрі (Thermo Fischer Scientific, АҚШ).

Интерполимерлі жүйелерді дайындау

Интерполимерлі жүйедегі катионалмастырғыштардың молярлық қатынастарына (6:0, 5:1, 4:2, 3:3, 2:4, 1:5 және 0:6 моль:моль) сәйкес өлшеніп алынған құрғақ массалары полипропиленді торларға салынды (кеуек өлшемі 100 мкм, иондар мен еріткіш молекулалары еркін диффузияланады). Бұл торлар модельдік ерітіндісі бар шыны стаканның ішінде 2 см белгіленген қашықтықта орналастырылды (1-сурет). Бұл тәжірибелік қондырғы сорбциялық процестің тікелей физикалық жанасумен емес, қашықтықтан әрекеттесу әсерімен басқарылуын қамтамасыз етеді. Әрбір жүйедегі жалпы сорбент массасы тұрақты

сақталды. Интерполимерлі жүйедегі шайыраралық электростатикалық тепе-теңдікті қамтамасыз ету және алмастырғыш бетінен бөлініп шыққан иондарды жою үшін сорбциялық тәжірибелер алдында 24 сағат бойы деиондандырылған суда ақырын араластыру арқылы теңестірілді. Тәжірибелер бөлме температурасында жүргізілді.



Сурет 1 – Сулы ортадағы КУ-2-8:Lewatit CNP LF интерполимерлі жүйесінің тәжірибелік қондырғысының сызбасы.

Сорбция параметрлерін есептеу. Ионалмастырғыштардың сорбция дәрежесі мына теңдеумен есептеледі:

$$\eta = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100\%, \quad (1)$$

мұндағы C_o – ерітіндідегі металл иондарының бастапқы концентрациясы, мг/л; C_e – металл иондарының ерітіндіде қалған концентрациясы, мг/л.

Сорбциялық сыйымдылық мына теңдеумен есептеледі:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

мұндағы C_o және C_e металл иондарының бастапқы және тепе-теңдік концентрациялары (мг/г), V - ерітінді көлемі (л), m - сорбенттің массасы (г).

Десорбция кинетикасы 48 сағаттық сорбция тәжірибелерінен алынған металлмен толтырылған сорбенттерді 100 мл 2 М азот қышқылының ерітіндісіне элюент ретінде ауыстыру арқылы зерттелді. 48 сағаттық жанасу уақыттарында

алынған аликвоттар АЭС-де талданды. Десорбция дәрежесі (R, %) (3) теңдеуге сәйкес есептелді:

$$R = \frac{m_d}{m_s} * 100\% \quad (3)$$

Мұндағы m_d және m_s – интерполимерлі жүйеден десорбцияланған және бастапқыда полимерге сорбцияланған металлдың жиынтық массасы, мг/л.

Ленгмюр және Фрейндлих изотермалары

Энергетикалық эквивалентті белсенді орталықтары бар толығымен біртекті бетке моноқабатты адсорбцияны болжайтын Ленгмюр изотермалық моделі келесі теңдеумен өрнектеледі:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

мұндағы q_e – сорбция сыйымдылығы (мг/г); C_e – сулы ерітіндідегі металл иондарының тепе-теңдік концентрациясы (мг/л); q_m – теориялық моноқабаттың максималды адсорбция сыйымдылығы (мг/г); K_L – Ленгмюр тұрақтысы (л/мг).

Көп қабатты адсорбциялық мінез-құлқы бар гетерогенді беттердегі қайтымды адсорбцияны сипаттайтын Фрейндлих изотермалық моделі келесі теңдеумен анықталады:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

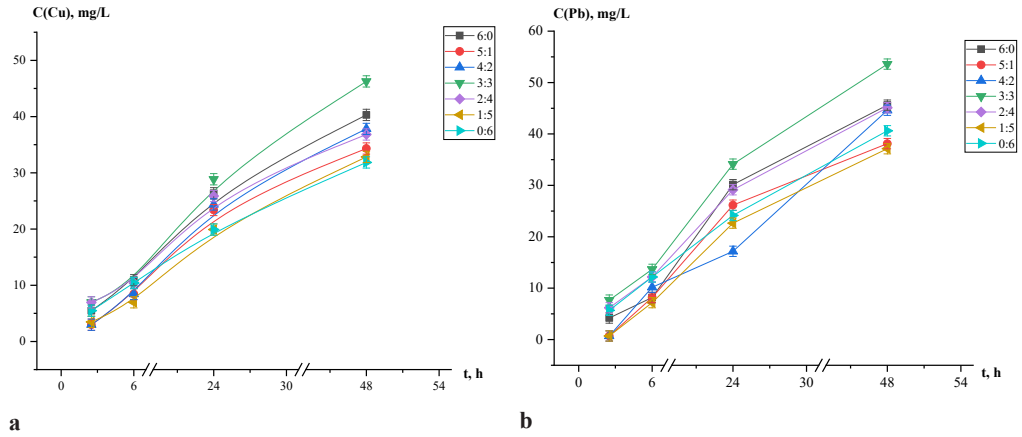
мұндағы K_F - Фрейндлих изотермалық тұрақтысы; n - адсорбция қарқындылығын сипаттайтын гетерогенділік коэффициенті.

Екі модель үшін де сәйкестік сапасы мен параметрлері OriginPro бағдарламалық жасақтамасын пайдаланып сызықтық емес регрессиялық талдау арқылы бағаланды.

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау. Екі катионалмастырғыштан тұратын интерполимерлі жүйенің мыс және қорғасын иондарына қатысты сорбция дәрежесі 2-суретте берілген. Жүйенің сорбция дәрежесі (η, %) екі металл үшін де әрекеттесу уақыты өскен сайын өскені байқалады. Сорбцияның жоғары мәні КУ-2-8:Lewatit CNP LF интерполимерлі жүйесінің 3:3 мольдік қатынасында тіркелді, мұнда Cu – 46.26%; Pb – 53.6%. Бұл 6:0 және 0:6 мольдік қатынасындағы жеке күйдегі ионалмастырғыштарың сорбция дәрежесінен жоғары. Мұны интерполимерлі жүйедегі компоненттердің өзара әрекеттесу механизмімен байланыстыруға болады. Жүйенің құрамындағы екі катионниттің функционалды топтары диссоциацияланған кезде, қарсы иондар бүкіл көлем бойынша біркелкі таралады. Күшті диссоциацияланған молекулалар кейбір қарсы иондарды жоғалтады, ал әлсіз диссоциацияланған молекулалар қосымша заряд алады.

Нәтижесінде күшті электролиттер одан әрі ісінеді, ал әлсіз электролиттер ісіну көлемін азайтады, бұл полиэлектролиттердің тең концентрацияларында орын алады. Ерітіндіде төмен молекулалы иондар болған кезде, полиэлектролиттер полиэлектролит әсерін басу арқылы одан әрі жиырылады. Осылайша интерполимерлі жүйенің ұқсас зарядталған компоненттері үшін «қашықтан әрекеттесу әсері» жүзеге асырылады.

Сорбция барысында күрделі ерітіндідегі иондар арасында бәсекелестік болады, мұнда Pb^{2+} иондарының Cu^{2+} иондарына қарағанда полимер матрицасына көбірек диффузияланғаны байқалады. Бұл Пирсонның «қатты-жұмсақ» қышқыл-негіз теориясы тұрғысынан (Pearson, 1963), Pb^{2+} катионының үлкен иондық радиусына (Shannon, 1976) және пояризациялану қабілетінің жоғары болуына байланысты оның полимердің белсенді функционалды топтарымен комплекс түзуге бейімділігін негіздейді.



Сурет 2 – Әртүрлі мольдік қатынастағы КУ-2-8:Lewatit CNP LF интерполимерлі жүйесінің Cu(II) (a) және Pb(II) (b) иондарына қатысты сорбция дәрежесінің өзгерісі.

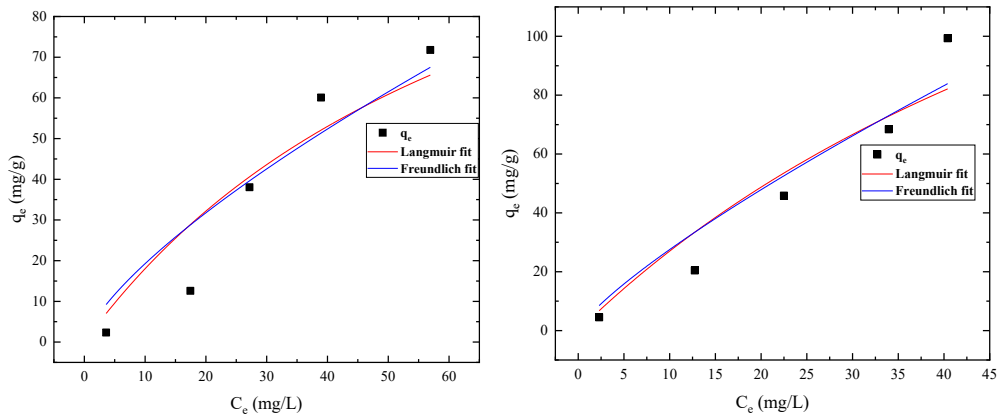
КУ-2-8:Lewatit CNP LF интерполимерлі жүйесімен (молярлық қатынасы 3:3 моль:моль) Cu (II) және Pb (II) адсорбциясының тепе-теңдік күйін сипаттау үшін (q_e және C_e) эксперименттік деректер Ленгмюр және Фрейндлих изотермалық модельдерімен сәйкестендірілді (3-сурет). Сорбциялық изотермаларды зерттеу сұйық немесе газ тәрізді ортадан мақсатты компоненттерді сорбциялық алу процестерін түсінуде және оңтайландыруда маңызды рөл атқарады. Изотермаларды зерттеу сорбент пен сорбаттың өзара әрекеттесу сипатын анықтауға мүмкіндік береді: сорбцияның физикалық немесе химиялық екенін, оның бір қабатты немесе көп қабатты түрде жүретінін және адсорбция гомогенді немесе гетерогенді бетте жүретінін анықтауға болады. Тиісті параметрлер детерминация коэффициенттерімен (R^2) бірге 1-кестеде берілген. Есептеу нәтижелерінен бұл жүйе үшін сорбция процесі Ленгмюр моделіне қарағанда Фрейндлих моделімен жақсы сипатталатыны анықталды. Мұны Фрейндлих

моделі үшін корреляция коэффициенттерінің жоғары мәндері дәлелдейді (Cu^{2+} үшін $R^2 = 0.996$ және Pb^{2+} үшін $R^2 = 0.998$). Бұл заңдылық интерполимерлік жүйе бетінің белсенді орталықтарының энергетикалық біртекті еместігін және металл катиондарының сорбциясының көп молекулалық сипатын көрсетеді. Қорғасын иондары үшін Фрейндлих константасы ($K_F = 4.38$) мысқа қарағанда ($K_F = 3.66$) жоғары. Бұл КУ-2-8:Lewatit CNP LF интерполимерлі жүйесінің 3:3 мольдік қатынасында қорғасын иондары үшін сорбциялық сыйымдылық жоғары екенін көрсетеді.

Кесте 1 – КУ-2-8:Lewatit CNP LF интерполимерлі жүйесіндегі Cu^{2+} және Pb^{2+} иондарының сорбция изотермаларын сипаттайтын Ленгмюр және Фрейндлих модельдерінің параметрлері

Модель	Параметр	Cu^{2+}	Pb^{2+}
Ленгмюр	q_m, мг/г	150.0±134.9	250.0±325.2
	K_L, л/мг	0.01365±0.0191	0.01211±0.0219
	R^2	0.888	0.904
Фрейндлих	K_F, (мг/г)(л/мг)$^{1/n}$	3.66085±0.0204	4.38262±0.0205
	n	1.38673±0.0035	1.25298±0.0022
	1/n	0.7211	0.7981
	R^2	0.996	0.998

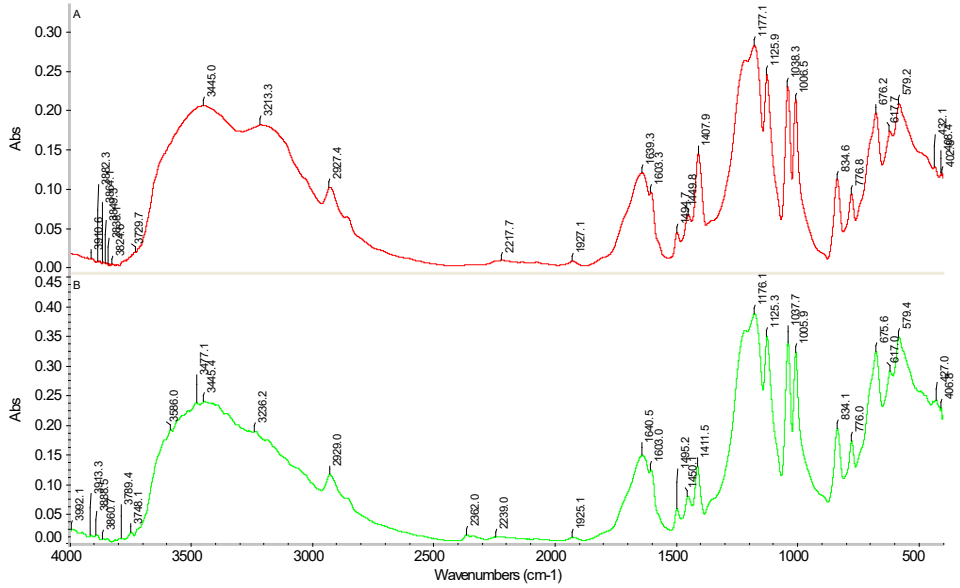
Ескерту: мәндер тиісті регрессиялық талдаудан алынған ±стандартты қателікпен берілген; R^2 — детерминация коэффициенті.



Сурет 3 – КУ-2-8:Lewatit CNP LF (3:3 моль:моль) интерполимерлі жүйеге сорбцияланған Cu(II) (a) және Pb(II) (b) иондары үшін адсорбция изотермалары (тәжірибелік жағдайлар: C_0 = 10 – 100 мг/л; T = 25 ± 1 °C; V = 200 мл; m = 0,12 г; тепе-теңдік уақыты = 48 сағат).

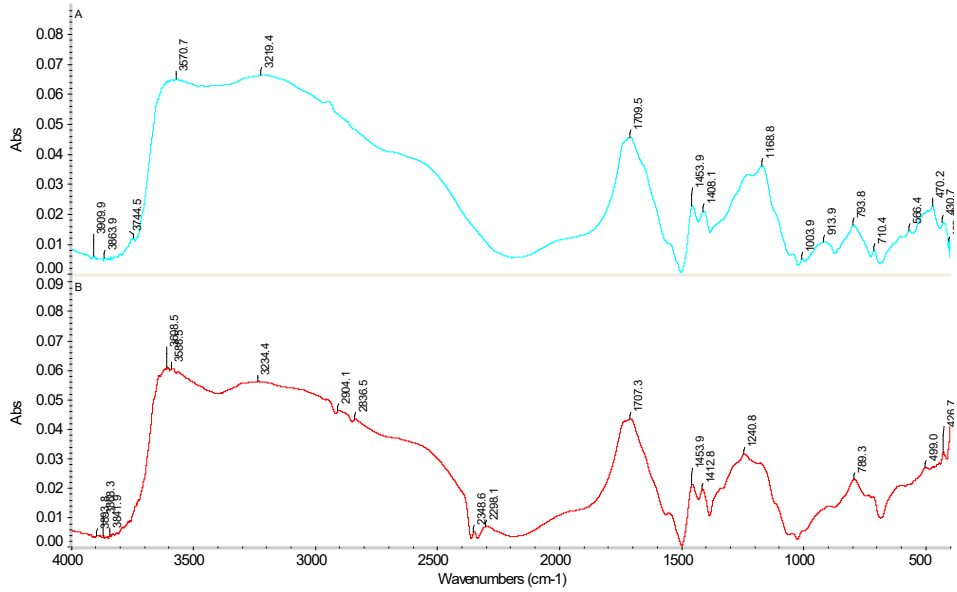
Бастапқы және металл сорбциясынан кейінгі КУ-2-8:Lewatit CNP LF (3:3 моль:моль) интерполимерлі жүйелерінің ИҚ спектрлері 4 және 5-суреттерде берілген. КУ-2-8 шайырының екі спектрінде де (4-сурет) жұтылу жолақтары бірдей, бұл шайыр құрылымының сорбция процесінде тұрақтылығын көрсетеді. 1603.3 және 1639.03 см$^{-1}$ ароматты бензол сақинасының жұтылу жолақтарына;

2927-2929 $см^{-1}$ алифаттық тізбектердегі асимметриялық C-H созылуына; 1177-1178 $см^{-1}$ $–SO_3^-$ асимметриялық созылуына және 1037-1038,3 $см^{-1}$ $–SO_3^-$ симметриялық созылуына сәйкес келеді (Theophanides, 2012). Сорбциядан кейінгі үлгіде сульфотоп аймағында жұтылу жиілігі 1177 $см^{-1}$ жолағында ≈0.29-дан ≈0,39-ға дейін, O-H созылу жолағында (3200-3500 $см^{-1}$) ≈0.20-дан ≈0,24-ке дейін артқан. Бұл $–SO_3^-$ тобының электронды ортасы өзгеріп, металл катиондарының H^+ ион алмасу арқылы ауысқанын және сульфотоппен электростатикалық-координациялық байланыс түзгенін растайды.



Сурет 4 – Таза КУ-2-8 (a) және мыс пен қорғасын иондарының сорбциясынан кейінгі (b) КУ-2-8:Lewatit CNP LF (3:3 моль:моль) ИП жүесіндегі КУ-2-8 шайырының ИҚ спектрлері.

Бастапқы Lewatit CNP LF шайырының спектрлеріндегі (5-сурет) карбоксилат ионының симметриялы және ассиметриялы созылу жиіліктеріне сәйкес келетін 1408 $см^{-1}$ және 1453.9 $см^{-1}$ жолақтары сорбциядан кейін 1412.8 $см^{-1}$ және 1463.9 $см^{-1}$ ығысуы; C-O созылу тербелісіне сәйкес келетін 1168.8 $см^{-1}$ жолағының сорбциядан кейінгі үлгіде 1240.8 $см^{-1}$ жоғары жиілікке ығысуы ауыр металл иондарының карбоксил тобындағы сутегінің орнын басып, металл-карбоксилат комплексінің түзілгенін растайды.



Сурет 5 – Таза Lewatit CNP LF (a) және мыс пен қорғасын иондарының сорбциясынан кейінгі (b) КУ-2-8:Lewatit CNP LF (3:3 моль:моль) ИП жүесіндегі Lewatit CNP LF шайырының ИҚ спектрлері.

Ионалмастырғыштардың сулы ерітінділерден ауыр металдарды сорбциялау тиімділігін бағалау үшін тек сорбциялық қабілетті ғана емес, сонымен қатар олардың регенерация дәрежесін де ескеру қажет. Сондықтан, сорбция процесінен кейін катионалмастырғыштар 2 М азот қышқылымен регенерацияланды. Жеке КУ-2-8 (6:0) мен Lewatit CNP LF (0:6) катионитіндегі және интерполимерлі жүйедегі (3 моль КУ-2-8 және 3 моль Lewatit CNP LF) Cu^{2+} және Pb^{2+} иондарының десорбция дәрежесі 2-кестеде берілген. Интерполимерлі жүйедегі (3:3) десорбция дәрежесі екі катионниттен (3 моль КУ-2-8 және 3 моль Lewatit CNP LF) бөлінген металл иондарының жиынтық мөлшері ретінде есептелді ($R_{\Sigma} = R_{КУ\text{-}2\text{-}8} + R_{Lewatit}$). Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, жеке катиониттерде десорбция дәрежесі 98–99,7%-ды құраса, 3:3 интерполимерлі жүйесіндегі суммарлық десорбция дәрежесі Cu^{2+} үшін 96,06% және Pb^{2+} үшін 96,14% құрады (соның ішінде КУ-2-8 үлесі ~53–56,7%, ал Lewatit CNP LF үлесі ~39–43%).

Кесте 2 – Cu^{2+} және Pb^{2+} иондарының десорбция дәрежесі R, %

	6 моль КУ-2-8	3 моль КУ-2-8	3 моль Lewatit CNP LF	6 моль Lewatit CNP LF
Cu	99,7	56,7	39,36	99,5
Pb	97,96	53,05	43,09	98,13

Қорытынды. Тәжірибелік деректер «КУ-2-8:Lewatit CNP LF» (3:3) интерполимерлік жүйесінің бастапқы КУ-2-8 және Lewatit CNP LF (6:0 және 0:6 моль:моль) үлгісімен салыстырғанда ауыр металл иондарын сорбциялау

дәрежесінің жоғары екенін көрсетті. Интерполимерлі жүйенің 3:3 мольдік қатынасында сорбция дәрежесі Cu – 46.26%; Pb – 53.6%. **С**орбция процесі Фрейндлих моделімен жақсы сипатталатыны анықталды. Бұл интерполимерлік жүйе бетінің белсенді орталықтарының энергетикалық біртекті еместігін және металл катиондарының сорбциясының көп молекулалық сипатын көрсетеді. Қорғасын иондары үшін Фрейндлих константасы (K_F = 4.38262) мысқа қарағанда (K_F =3.66085) жоғары. Бұл КУ-2-8:Lewatit CNP LF интерполимерлі жүйесінің 3:3 мольдік қатынасында қорғасын иондары үшін сорбциялық сыйымдылық жоғары екенін растайды. Зерттеу нәтижелері сулы ерітінділерден мыс және қорғасын иондарын бөліп алу үшін интерполимерлік жүйелерді тиімді сорбенттер ретінде қолдану мүмкіндігін көрсетеді.

References

Ali M.M., Hossain D., Al-Imran Khan M.S., Begum M., and Osman M.H. (2021) Environmental Pollution with Heavy Metals: A Public Health Concern. In: Heavy Metals—Their Environmental Impacts and Mitigation. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.96805 (in Eng.)

Aziz K.H.H., Mustafa F.S., Omer K.M., Hama S., Hamarawf R.F., and Rahman K.O. (2023) Heavy metal pollution in the aquatic environment: Efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: a review. RSC Advances, 13(26). — P. 17595–17610. https://doi.org/10.1039/D3RA00723E (in Eng.)

Barceloux D.G. and Barceloux D. (1999) Copper. Journal of Toxicology: Clinical Toxicology, 37(2). — P. 217–230. https://doi.org/10.1081/CLT-100102421 (in Eng.)

Dąbrowski A., Hubicki Z., Podkościelny P., and Robens E. (2004) Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. Chemosphere, 56(2). — P. 91–106. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006 (in Eng.)

Egirani D., El-Naggar M., Ahmed S., Shehata N., Sheneshen E., Moubark M., and Author C. (2019) Ion Exchangers as an Emerging Technique for Removal of Toxic Heavy Metals in Wastewater: A Review, 5. — P. 27–29. (in Eng.)

Fu F. and Wang Q. (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. Journal of Environmental Management, 92(3). — P. 407–418. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011 (in Eng.)

Hubicki Z. and Koodynsk D. (2012) Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods. In: Kilislioglu A. (Ed.) Ion Exchange Technologies. InTech. https://doi.org/10.5772/51040 (in Eng.)

Imangazy A., Jumadilov T., Khimersen K., and Bayshibekov A. (2023) Enhanced Sorption of Europium and Scandium Ions from Nitrate Solutions by Remotely Activated Ion Exchangers. Polymers, 15. — 1194 p. https://doi.org/10.3390/polym15051194 (in Eng.)

Jomova K., Alomar S., Nepovimova E., Kuca K., and Valko M. (2024) Heavy metals: Toxicity and human health effects. Archives of Toxicology, 99. — P. 153–209. https://doi.org/10.1007/s00204-024-03903-2 (in Eng.)

Jumadilov T., Dyussembayeva G., Mukatayeva Z., Gražulevicius J., and Khimersen K. (2026) Selective Sorption of Gold and Iron Ions in the PMAA-P4VP Intergel System. Molecules, 31. — 1583 p. https://doi.org/10.3390/molecules31101583 (in Eng.)

Koliehova A., Trokhymenko G., and Magas N. (2019) Extraction of Cu2+, Zn2+ and Ni2+ cations from industrial wastewater by ionite KU-2-8. Technology Audit and Production Reserves, 5. — P. 22–27. https://doi.org/10.15587/2312-8372.2019.181411 (in Eng.)

Mussa N.-S., Azat S., Berndtsson R., and Toshtay K. (2026) Advanced composite membrane technologies for mercury and heavy metal ion removal from aqueous systems: A review. Chemical Engineering Journal Advances, 27. — 101396 p. https://doi.org/10.1016/j.ceja.2026.101396 (in Eng.)

Pearson R.G. (1963) Hard and Soft Acids and Bases. Journal of the American Chemical Society, 85(22). — P. 3533–3539. https://doi.org/10.1021/ja00905a001 (in Eng.)

Pehlivan E. and Altun T. (2007) Ion-exchange of Pb2+, Cu2+, Zn2+, Cd2+, and Ni2+ ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80. Journal of Hazardous Materials, 140. — P. 299–307. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.011 (in Eng.)

Pohl A. (2020) Removal of Heavy Metal Ions from Water and Wastewaters by Sulfur-Containing Precipitation Agents. Water, Air, and Soil Pollution, 231(10). — 503 p. https://doi.org/10.1007/s11270-020-04863-w (in Eng.)

Pramanik S., Sarkar S., Paul H., and Chattopadhyay P. (2009) A new chelating polymer with 2-methoxy-1-imidazolylazobenzene functionality for determination of lead(II) and iron(III). Indian Journal of Chemistry. (in Eng.)

Rao K., Dash P., Sarangi D., Chaudhury G., and Misra V. (2005) Treatment of wastewater containing Pb and Fe using ion-exchange techniques. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 80. — P. 892–898. https://doi.org/10.1002/jctb.1258 (in Eng.)

Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, 32(5). — P. 751–767. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551 (in Eng.)

Singh V., Singh N., Rai S.N., Kumar A., Singh A.K., Singh M.P., Sahoo A., Shekhar S., Vamanu E., and Mishra V. (2023) Heavy Metal Contamination in the Aquatic Ecosystem: Toxicity and Its Remediation Using Eco-Friendly Approaches. Toxics, 11(2). — 147 p. https://doi.org/10.3390/toxics11020147 (in Eng.)

Theophanides T. (2012) Introduction to Infrared Spectroscopy. https://doi.org/10.5772/49106 (in Eng.)

Vidu R., Matei E., Predescu A.M., Alhalaili B., Pantilimon C., Tarcea C., and Predescu C. (2020) Removal of Heavy Metals from Wastewaters: A Challenge from Current Treatment Methods to Nanotechnology Applications. Toxics, 8(4). — 101 p. https://doi.org/10.3390/toxics8040101 (in Eng.)

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 154–168

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.393

IRSTI: 61;51.91.31;21.27
UDC: 542.943.7;547.211;544.478.02

© Zhylkybek M.[1], Orazbekova R.S.[1,2], Yerkibaeva M.K.[3], Aidarova A.O.[4], Baizhumanova T.S. [1,2*], 2026.

[1] Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;
[2] D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan;
[3] Pavlodar Pedagogical University named after Alkey Margulan, Pavlodar, Kazakhstan;
[4] Taraz University named after M.H. Dulati, Taraz, Kazakhstan.
E-mail: tolkynbaizhumanova52@gmail.com

Co-Mg OXIDE CATALYSTS FOR DEEP OXIDATION OF METHANE: SYNTHESIS, STRUCTURE, AND CATALYTIC ACTIVITY

Zhylkybek Magira — Researcher, Research Institute of New Chemical Technologies and Materials, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: magira.zhylkybek.90@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3837-3991;
Orazbekova Raushan — Junior Researcher, Laboratory of Oxidative Catalysis, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Doctoral Student, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: raushanorazbekova14@gmail.com, http://orcid.org/0000-0003-2704-5148;
Yerkibaeva Meruert — candidate of chemical sciences, associate professor Higher school of natural science, Pavlodar Pedagogical University named after Alkey Margulan, Pavlodar, Kazakhstan,
e-mail: erkibaevameruert@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6586-2125;
Aidarova Aitkul —Senior lecturer Taraz University named after M. H. Dulati, Taraz, Kazakhstan,
E-mail: ao.aidarova@dulaty.kz, 0000-0002-7163-900X;
Baizhumanova Tolkyn — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Leading Researcher, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry; al-Farabi Kazakh National University Almaty, Kazakhstan,
E-mail: baizhuma@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9851-2642.

Abstract. In this work, inexpensive and highly efficient Co-Mg oxide catalysts free of noble metals were synthesized for the deep oxidation of methane. The catalysts were prepared by thermal decomposition of magnesium and cobalt nitrates followed by calcination at various temperatures (300-1300°C). Samples with molar ratios Co:Mg = 2:1 and 1:1 were studied. X-ray diffraction was used to study the effect of calcination temperature on the phase composition, lattice parameters, and crystallite sizes of the spinel ($MgCo_2O_4$ or Co_3O_4) and cubic ((Co,Mg)O solid solution) phases. The spinel structure was shown to predominate up to 800°C, decomposing above 900°C into a

cubic solid solution. Catalytic activity was tested in the deep oxidation of methane (CH_4:O_2:Ar = 5:30:65 vol.%) and depended on the phase composition and calcination temperature; the best result, 96.6% methane conversion, was achieved for the Co:Mg = 1:1 sample calcined at 600°C. The activation energy increased linearly with calcination temperature, reflecting the transition from the active spinel phase to the less active solid solution. The high activity is explained by the Co^{3+}/Co^{2+} redox couple and lattice oxygen mobility, i.e. the Mars-van Krevelen mechanism. Samples subjected to thermal shock at 1100°C partially recovered their phase composition after a repeated redox cycle, confirming high thermal stability. In addition, the specific surface area decreased from 14.9 to 2.8 m²/g with increasing calcination temperature and correlated directly with catalytic activity, while the activation energy ranged from 62.1 to 99.2 kJ/mol. The proposed catalysts can be applied in gas-purification technologies in the petrochemical industry and transport sector. The results indicate that Co-Mg oxide systems are promising, low-cost catalysts, offering an accessible alternative to noble-metal-based systems for purifying methane-containing exhaust gases.

Keywords: catalyst, deep methane oxidation, cobalt-magnesium oxide, spinel phase, thermal treatment

Funding: *This work was supported by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan under grant* AP25794979.

For citations: Zhylkybek M., Orazbekova R.S., Yerkibaeva M.K., Aidarova A.O., Baizhumanova T.S. Co–Mg oxide catalysts for deep oxidation of methane: synthesis, structure, and catalytic activity. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No. 3. — P. 154–168. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.393.

© Жылқыбек М.[1], Оразбекова Р.С.[1,2], Еркибаева М.К.[3], Айдарова А.О.[4], Байжұманова Т.С. [1,2*], 2026.

[1] Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;
[2] Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан;
[3] Әлкей Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті, Павлодар, Қазақстан;
[4] М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан.
E-mail: tolkynbaizhumanova52@gmail.com

МЕТАНДЫ ТЕРЕҢ ТОТЫҚТЫРУҒА АРНАЛҒАН Co-Mg ОКСИДТІ КАТАЛИЗАТОРЛАР: СИНТЕЗІ, ҚҰРЫЛЫМЫ ЖӘНЕ КАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІ

Жылқыбек Мағира — ғылыми қызметкер, Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми-зерттеу институты, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан, E-mail: magira.zhylkybek.90@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3837-3991;
Оразбекова Раушан — кіші ғылыми қызметкер, Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ

және электрохимия институтының тотығу катализі зертханасы; Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің докторанты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: raushanorazbekova14@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2704-5148;
Еркибаева Меруерт — химия ғылымдарының кандидаты, доцент, Әлкей Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университетінің Жаратылыстану жоғары мектебі, Павлодар, Қазақстан,
E-mail: erkibaevameruert@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6586-2125;
Айдарова Айткүл — химия ғылымдарының магистрі, «Химия» кафедрасының аға оқытушысы, М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан,
E-mail: ao.aidarova@dulaty.kz, https://orcid.org/0000-0002-7163-900X;
Байжұманова Толқын — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, жетекші ғылыми қызметкер, Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты; Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: tolkynbaizhumanova52@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-9851-2642.

Аннотация: Жұмыста метанды терең тотықтыруға арналған асыл металдарсыз, қолжетімді әрі жоғары тиімді Co–Mg оксидті катализаторлар синтезделді. Катализаторлар магний және кобальт нитраттарын термиялық ыдырату және кейін 300–1300 °C аралығындағы температураларда күйдіру арқылы алынды. Co:Mg мольдік қатынастары 2:1 және 1:1 болатын үлгілер зерттелді. Рентгендік дифракциялық талдау көмегімен күйдіру температурасының шпинельдік фазалардың ($MgCo_2O_4$ немесе Co_3O_4) және кубтық (Co,Mg)O қатты ерітіндісінің фазалық құрамына, кристалдық тор параметрлеріне және кристаллит өлшемдеріне әсері анықталды. 800 °C-қа дейін шпинельдік құрылымның басым болатыны, ал 900 °C-тан жоғары температурада оның ыдырап, кубтық қатты ерітінді түзетіні көрсетілді. Каталитикалық белсенділік CH_4:O_2:Ar = 5:30:65 көлемдік қатынасындағы қоспада метанды терең тотықтыру реакциясында бағаланды. Каталитикалық қасиеттер фазалық құрам мен күйдіру температурасына едәуір тәуелді болды. Ең жоғары нәтиже Co:Mg = 1:1 қатынасындағы 600 °C-та күйдірілген үлгі үшін алынып, метан конверсиясы 96,6%-ды құрады. Күйдіру температурасы жоғарылаған сайын активтену энергиясының артуы белсенді шпинельдік фазаның белсенділігі төмен қатты ерітінді фазасына айналуымен байланысты болды. Катализаторлардың жоғары белсенділігі Co^{3+}/Co^{2+} тотығу-тотықсыздану жұбымен және торлық оттегінің қозғалғыштығымен, яғни Марс–ван Кревелен механизмімен түсіндіріледі. 1100 °C температуралық әсерге ұшыраған үлгілер кейінгі тотығу-тотықсыздану циклінен соң фазалық құрамын ішінара қалпына келтірді, бұл олардың елеулі термиялық тұрақтылығын көрсетеді. Күйдіру температурасының жоғарылауымен меншікті бет ауданы 14,9-дан 2,8 м²/г-ға дейін төмендеді және каталитикалық белсенділікпен тікелей байланыс көрсетті, ал активтену энергиясы 62,1–99,2 кДж/моль аралығында өзгерді. Нәтижелер Co–Mg оксидті жүйелердің метан бар газдарды тазартуға арналған тиімді әрі салыстырмалы түрде арзан катализаторлар ретінде перспективалы екенін көрсетті.

Түйін сөздер: катализатор, метанның терең тотығуы, кобальт-магний оксиді, шпинельдік фаза, термиялық өңдеу

© Жылкыбек М.[1], Оразбекова Р.С.[1,2], Еркибаева М.К.[3], Айдарова А.О.[4], Байжуманова Т.С. [1,2*], 2026.

[1] Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан;
[2] Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан;
[3] Павлодарский педагогический университет имени Алкея Маргулана, Павлодар, Казахстан;
[4] Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан
*E-mail: tolkynbaizhumanova52@gmail.com

Co-Mg ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Жылкыбек Магира — научный сотрудник, Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: magira.zhylkybek.90@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3837-3991;
Оразбекова Раушан — младший научный сотрудник лаборатории окислительного катализа, Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского; докторант Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: raushanorazbekova14@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2704-5148;
Еркибаева Меруерт — кандидат химических наук, доцент Высшей школы естествознания, Павлодарский педагогический университет имени Әлкея Маргулана, Павлодар, Казахстан,
E-mail: erkibaevameruert@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6586-2125;
Айдарова Айткуль — магистр химических наук, старший преподаватель кафедры «Химия», Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,
E-mail: ao.aidarova@dulaty.kz, https://orcid.org/0000-0002-7163-900X;
Байжуманова Толкын — кандидат химических наук, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник, Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского; Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: tolkynbaizhumanova52@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-9851-2642.

Аннотация: В работе синтезированы доступные и высокоэффективные Co–Mg оксидные катализаторы, не содержащие благородных металлов, для глубокого окисления метана. Катализаторы получали термическим разложением нитратов магния и кобальта с последующей прокалкой при температурах 300–1300 °C. Исследованы образцы с мольными соотношениями Co:Mg = 2:1 и 1:1. Методом рентгеновской дифракции изучено влияние температуры прокалки на фазовый состав, параметры кристаллической решётки и размеры кристаллитов шпинельных фаз ($MgCo_2O_4$ или Co_3O_4) и кубической фазы твёрдого раствора (Co,Mg)O. Установлено, что до 800 °C преобладает шпинельная структура, тогда как выше 900 °C происходит её разложение с образованием кубического твёрдого раствора. Каталитическую активность исследовали в реакции глубокого окисления метана при составе газовой смеси CH_4:O_2:Ar = 5:30:65 об.%. Активность существенно зависела от фазового состава и температуры прокалки. Максимальная конверсия метана — 96,6% — была достигнута на образце с Co:Mg = 1:1, прокалённом

при 600 °C. Рост кажущейся энергии активации с увеличением температуры прокалки отражал переход более активной шпинельной фазы в менее активную фазу твёрдого раствора. Высокая активность катализаторов связана с наличием окислительно-восстановительной пары Co^{3+}/Co^{2+} и подвижностью решёточного кислорода, что согласуется с механизмом Марса–ван Кревелена. Образцы, подвергнутые термическому воздействию при 1100 °C, после повторного окислительно-восстановительного цикла частично восстанавливали фазовый состав, что свидетельствует об их значительной термической устойчивости. При повышении температуры прокалки удельная поверхность уменьшалась с 14,9 до 2,8 м²/г и коррелировала с каталитической активностью, а кажущаяся энергия активации изменялась в диапазоне 62,1–99,2 кДж/моль. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности Co–Mg оксидных систем как относительно недорогих катализаторов для очистки метансодержащих газовых выбросов и возможной альтернативы системам на основе благородных металлов.

Ключевые слова: катализатор, глубокое окисление метана, кобальт-магниевый оксид, шпинельная фаза, термическая обработка

Кіріспе. Қазіргі кезеңде атмосфералық ауаның ластануы мен климаттың өзгеруі жаһандық деңгейдегі өзекті экологиялық мәселелердің бірі болып отыр. Парниктік газдардың ішінде метан (CH_4) ерекше орын алады, себебі оның жаһандық жылыну потенциалы көмірқышқыл газымен салыстырғанда бірнеше есе жоғары. Метан атмосфераға мұнай-газ өндіру және тасымалдау процестерінде, көмір шахталарында, қатты тұрмыстық қалдықтардың ыдырауында, ауыл шаруашылығында, сондай-ақ автокөлік және энергетикалық қондырғылардың пайдаланылған газдары құрамында бөлінеді. Метанның атмосферада жинақталуы тек парниктік әсерді күшейтіп қана қоймай, сонымен қатар тропосфералық озон түзілуіне ықпал етеді, бұл адам денсаулығына және экожүйелерге кері әсерін тигізеді.

Метанның терең каталитикалық тотығуы ($CH_4 \rightarrow CO_2 + H_2O$) - оны зиянсыз өнімдерге айналдырудың ең тиімді әдістерінің бірі. Алайда метан молекуласындағы C–H байланысының жоғары беріктігі (≈435 кДж/моль) оның активтенуін қиындатады және жоғары температураны талап етеді. Осыған байланысты төмен температурада жоғары каталитикалық белсенділік пен тұрақтылық көрсететін жаңа тиімді катализаторларды әзірлеу қажеттілігі туындайды.

Әдебиеттерге шолу. Қазіргі уақытта метанды тотығу реакцияларында платина тобы металдарына негізделген катализаторлар - Pt, Pd және Rh - жоғары белсенділік танытады. Дегенмен, олардың қымбаттығы, сиректігі және күкіртті қосылыстарға сезімталдығы өнеркәсіптік ауқымда кеңінен қолданылуын шектейді. Осы тұрғыдан алғанда, өтпелі металдар оксидтері негізіндегі катализаторлар экономикалық және технологиялық жағынан тиімді балама болып табылады.

Әсіресе кобальт оксиді (Co_3O_4) шпинель құрылымды жүйелер метанның төмен температурадағы тотығу реакциясында жоғары белсенділік көрсететіні әдеби деректерде дәлелденген. Co^{3+}/Co^{2+} тотығу-тотықсыздану жұбының болуы және

торлық оттегінің қозғалғыштығы реакцияның Марс-ван Кревелен механизмі бойынша жүруіне жағдай жасайды. Сонымен қатар, кобальт оксидінің беттік оттегі түрлері метан молекуласының алғашқы активтену сатысын жеңілдетеді. Алайда таза Co_3O_4 жүйелерінің термиялық тұрақтылығы мен құрылымдық беріктігін арттыру, сондай-ақ олардың текстуралық сипаттамаларын оңтайландыру мақсатында модификациялау қажеттілігі туындайды. Осыған байланысты MgO енгізу арқылы Co-Mg аралас оксидті шпинель жүйелерін алу перспективалы бағыт болып табылады. Mg^{2+} катиондарының енгізілуі нәтижесінде кристалдық тор параметрлері өзгереді, металл иондарының таралуы реттеледі және оттегінің беткі формаларының концентрациясы артады. Бұл өз кезегінде катализатордың белсенді орталықтарының санын көбейтіп, метанның активтену энергиясын төмендетуге ықпал етеді.

Сондай-ақ метан - 100 жыл ішінде жаһандық жылыну бойынша шамамен 28% болатын қуатты парниктік газ және ол барлық парниктік газдардың жалпы радиациялық әсерінің шамамен 20% құрайды, барлық антропогендік көздерден энергия өндіру және тасымалдау метанның ең көп шығарындыларын шығаратын екі сектор болып табылады (Forster et al, 2007; Jiang et al, 2018). Мұнай өңдеу зауыттары немесе табиғи газ зауыттары және табиғи газ қозғалтқыштары сияқты қондырғылар әдетте осы молекуланың жоғары тұрақтылығына байланысты жойылуы қиын метанның төмен концентрациясын шығарады (Long et al, 2010). Бұл газдар әдетте төмен және орташа температурадағы үлкен ағындармен сипатталатындықтан, каталитикалық тотығу метан жанған кездегі шығатын газ шығарындыларын төмендетудің қолайлы әдісі болып табылады (Korakianitis et al, 2011).

Осыған орай соңғы жылдары өнеркәсіптік кәсіпорындар мен автокөліктердің газ шығарындыларын тазарту мәселесінің өзектілігі артуда, бұл ластанудың белгілі бір түрлерін азайтуға бағытталған әртүрлі технологиялардың дамуы мен әр тараптандырылуына әкеледі. Зиянды шығарындылардың түріне және ластану көздеріне байланысты тазарту әдістері сорбциялық, каталитикалық және мембраналық технологияларға, сондай-ақ олардың комбинацияларына негізделуі мүмкін (Larki et al, 2023). Қазіргі таңда тазарту және жою технологиялары арасында әртүрлі сұйық және қатты сорбенттер қолданысына негізделген, парниктік газдар шығарындыларын азайту мақсатындағы post-combustion көмірқышқыл газын ұстау технологиялары үлкен маңыздылыққа ие (Fu et al, 2022). Дегенмен бұл технологияларды жылу құрылғыларының нақты түтін газдарында қолдану CO, NO_x, SO_2 және қалдық CH_x (Zhang et al, 2009) сияқты қоспалар әсерінен болатын сорбенттердің жылдам дезактивацияланатынын көрсетті. Сол себепті газдарды нәтижесінде CO_2-ні ұстайтын каталитикалық әдістермен алдын-ала мұқият тазартуды қамтитын аралас технологияларды қолдану шығарындыларды азайту әдістерін дамытудың өзекті бағыттарының бірі болып табылады (Majchrzak-Kucęba et al, 2021).

Осыған байланысты газды тазартудың тиімді, тұрақты және үнемді катализаторларын дайындау, атап айтқанда CO және қалдық көмірсутектерді

жағу өте өзекті болып табылады. Ірі өнеркәсіптік және урбандалған аймақтарда, соның ішінде Алматы қаласында атмосфералық ауаның сапасы соңғы жылдары аса өзекті экологиялық мәселеге айналды. IQAir халықаралық ұйымының 2024 жылғы деректері бойынша Алматы қаласы ауаның ластану деңгейі жоғары ірі қалалардың қатарына кіреді, бұл қалада көлік пен өнеркәсіп кәсіпорындарынан бөлінетін метан мен басқа да көмірсутекті газдардың үлесі айтарлықтай екенін көрсетеді. Осындай жағдайда қалдық көмірсутектер мен метанды каталитикалық әдіспен зиянсыз өнімдерге дейін тотықтыру - атмосфералық ауаның сапасын жақсартудың перспективалы әрі экономикалық тұрғыдан тиімді жолдарының бірі болып саналады.

Әдебиеттік деректерге сәйкес, оксидті жүйелердегі метан мен басқа да көмірсутектердің терең каталитикалық тотығуы көбінесе Марс-ван Кревелен механизмі бойынша жүреді, бұл жағдайда реакцияда торлы оттегі тікелей қатысады, ал катализатордың беткі қабатындағы оттегі вакансиялары газ фазасындағы оттегімен қайта толтырылады. Осыған байланысты катализатордың белсенділігі оның тотығу-тотықсыздану қабілетімен және торлы оттегінің қозғалғыштығымен тығыз байланысты болады. Шпинель тәрізді оксидтердің жалпы формуласы AB_2O_4 түрінде беріледі, мұндағы А позициясында әдетте Mg^{2+}, $Zn^{2+,}$ Ni^{2+}, Co^{2+} сияқты екі валентті катиондар, ал В позициясында Co^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+} сияқты үш валентті катиондар орналасады, мұндай құрылымдар жоғары каталитикалық және электрлік сипаттамалармен ерекшеленеді.

Асыл металдар негізінде синтезделген катализаторлардың (Pd, Pt, Au) метанды тотықтырудағы белсенділігі әдебиетте жақсы зерттелген: мысалы, палладиймен қоспаланған үлгілер 500°C температурада 90%-дан астам конверсия көрсетеді, алайда мұндай катализаторлардың құны жоғары, ал ресурстары шектеулі болып қалады. Осыған байланысты соңғы жылдары зерттеушілердің назары негізінен өтпелі металдар оксидтеріне, оның ішінде кобальт оксидіне негізделген жүйелерге бағытталуда.

Кобальт оксидінің каталитикалық белсенділігін арттырудың кеңінен қолданылатын тәсілдерінің бірі - оны кеуекті тасымалдағыш беткейінде тарату арқылы белсенді бетінің көлемін ұлғайту (мысалы, Co_3O_4/Al_2O_3 жүйелері), алайда мұндай жүйелерде жоғары температурада кобальт бөлшектерінің тасымалдағышпен әрекеттесуі және агломерациялануы катализатордың тұрақтылығын төмендетуі мүмкін. Осы тұрғыдан алғанда, магнийді модификатор ретінде пайдалану катализатордың термиялық тұрақтылығын арттырып, бөлшектердің бірігу (агломерация) процесін тежейтін тиімді әдіс болып саналады, себебі Mg^{2+} иондары Co-Mg аралас оксидінің торына енгенде фазалық ауысу температурасын жоғарылатады және меншікті беттік ауданның сақталуына ықпал етеді.

Осылайша, жоғарыда келтірілген әдеби деректерге сүйене отырып, Co-Mg оксидті жүйелерін метанды терең каталитикалық тотықтыруға арналған асыл металдарсыз, арзан әрі тиімді катализаторлар ретінде жан-жақты зерттеу өзекті ғылыми-практикалық мәселе болып табылады.

Материалдар және негізгі әдістер

Зерттеу жүргізу барысында катализаторлар термиялық өңдеу әдісімен дайындалды. Дайындалған үлгілердің құрамында әр түрлі мөлшерде металл нитраттары бар катализаторлардың сериясы дайындалды. Магний-кобальт оксидті катализаторлары нитрат тұздарының термиялық ыдырауы арқылы синтезделді. Бастапқы реагенттер ретінде магний нитраты ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99%, Sigma–Aldrich) және кобальт нитраты ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ≥98%, Sigma-Aldrich) пайдаланылды. Бұл заттар берілген Co:Mg мольдік қатынасында дистилденген суда ерітілді. Алынған ерітінді магниттік араластырғышта үздіксіз араластырыла отырып, 100-ден 180°C-қа дейін біртіндеп қыздырылып, 8 сағат бойы буландырылды. Судың негізгі бөлігі алынғаннан кейін пайда болған құрғақ өнім муфельді пешке салынып, 275°C температурада 15 сағат бойы термоөңдеуден өтті. Алынған қатты қалдық мұқият ұнтақталып, әрі қарай әртүрлі температурада яғни 300, 400, 550, 650, 700, 750, 800, 900, 1000, 1100, 1300°C-тарда термиялық өңделді. Термоөңдеу муфель пешінде 10°/мин жылдамдықпен қыздырылып, белгіленген температурада 1 сағат бойы ұсталды. Процестің соңында үлгілер пештен алынып, ауада бөлме температурасына дейін салқындатылды (quenching әдісі). Жұмыста стандартты Co:Mg = 2:1 қатынасы қолданылды, осындай құрамдағы үлгілер Co-Mg(T) деп белгіленді, мұнда T - термоөңдеу температурасы. Co:Mg = 1:1 қатынасындағы үлгілер Co(1)-Mg(1)(T) ретінде белгіленді.

Алынған дифракциялық деректер Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институтында дифрактометрдегі рентгендік дифракция әдісімен ДРОН-4-0.7 (Ресей) құрылғысында алынды. Рентгенофазалық талдау (РФТ) шарттары: CoKα сәулелену, 2θ = 10 - 90° бұрыштарының аралығында, ұнтақ әдісімен жүргізілді.

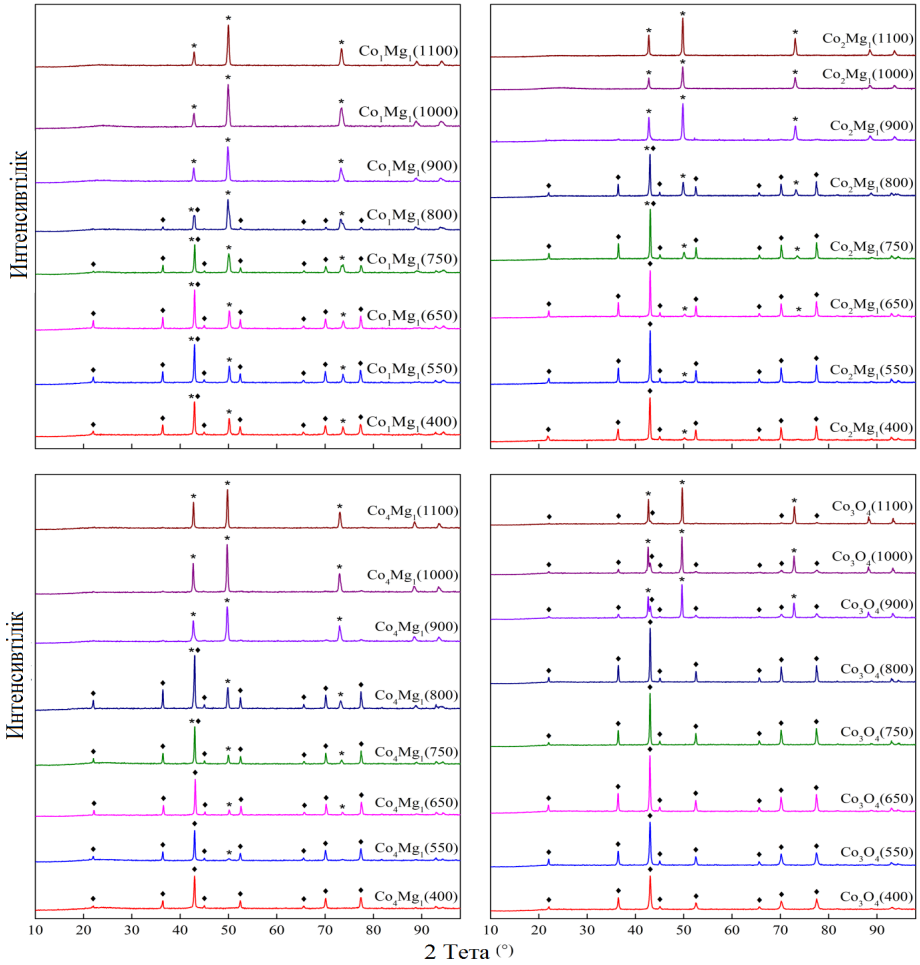
Катализаторлардың меншікті беттік ауданы GAPP-V Sorb 2800 Surfer (Thermo Fisher Scientific) газ-адсорбциялық анализаторында, азоттың төмен температуралы адсорбциясы әдісімен анықталды.

Метанның терең тотығу үрдісінде катализаторлардың белсенділігін сынау бойынша жасалынған тәжірибелер ағынды-катализдік қондырғыда зерттелді.

Ағынды катализдік қондырғы АКҚ-1 химиялық зертхана жағдайында әртүрлі гетерогенді катализдік процестерді жүзеге асыруға арналған. Бұл қондырғы метанды терең тотықтыру реакциясында катализаторлардың белсенділігін зерттеу мақсатында біз ұсынған сызба негізінде құрастырылды. АКҚ-1 үш негізгі бөлімнен тұрады: ағынды типтегі катализдік кварц реакторы, бастапқы газ қоспасын дайындау жүйесі және реакция өнімдерін талдауға арналған хроматографиялық жүйе. Метанның терең тотығуы бойынша тәжірибелер катализатордың станционарлық қабаты бар құбырлы кварц реакторында, атмосфералық қысымда жүргізілді. Катализатор реактордың орталық аймағына орналастырылды, ал кварц катализатор қабатының астыңғы және үстіңгі бөліктеріне бекітілді. Каталитикалық реакциялар 300-750°C аралығында, құрамында 5%CH_4 және 30%O_2 бар газ қоспасын пайдаланып жасалды, қалған бөлігі Ar. Катализатордың жүктемесі 1 $см^3$ болғанда газ қоспасының шығыны 300 мл/мин құрады.

Хроматографиялық талдау кезінде, бастапқы газ қоспа мен реакция өнімдерінің талдауы «ХРОМОС ГХ-1000» хроматографы және Agilent technologies 6890N (АҚШ) құрылғысын қолданып, «Хромос» бағдарламасы арқылы талдау жүргізілді.

Нәтижелер. Синтезделген Co-Mg оксиді катализаторлардың яғни Co_1Mg_1, Co_2Mg_1, Co_4Mg_1 және C_3O_4 үлгілердің фазалық құрамы мен термиялық өңдеу температурасының өзгеруі кезіндегі рентгендік фазалық талдау нәтижелері 1-суретте келтірілген.



Сурет 1 — Әртүрлі температурада күйдірілген Co және Mg қатынасы әртүрлі үлгілердің дифрактограммалары
(♦–шпинель $MgCo_2O_4$ немесе Co_3O_4, * - (Co, Mg)O)

Дифрактограммаларда (1-сурет) Co_3O_4 (PDF 42-1467) немесе $MgCo_2O_4$ (PDF 2-1073, 81-671) шпинель фазаларына және MgO (PDF 45–946) және CoO (PDF 48–1719) текше (rocksalt) фазаларына немесе олардың қатты ерітіндісіне тән д.м. байқалады (Massenova et al, 2020; Zamudio et al, 2011; Veselov et al, 2023).

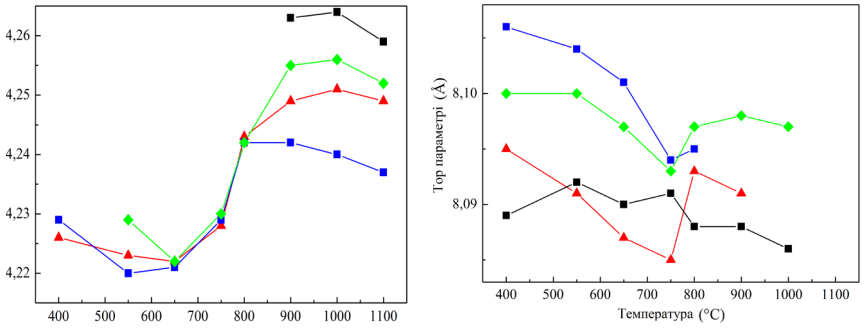
Барлық үлгілер үшін Co:Mg қатынасына қарамастан, шпинель фазаларының рефлекстері күйдіру температураларының төмен температуралық диапазонында (400-800°C) байқалады. Осы температуралық аралықта Co_3O_4 негізіндегі үлгілер үшін басқа фазалар байқалмайды, ал құрамында магний бар үлгілер қарқынды д.м. $MgCo_2O_4$ немесе Co_3O_4 шпинельдерінен басқа, термиялық өңдеу температурасы жоғарылаған сайын қарқындылығы біртіндеп өсетін қатты ерітіндінің (Co, Mg)O кубтық фазалық рефлекстер жиынтығының болуымен сипатталады.

Co-Mg-шпинель фазасының термиялық ыдырауына сәйкес келетін 800-900°C-тан асатын жоғары температуралы аймақта (Zamudio et al, 2011; Robin et al, 1955) үлгілердің дифрактограммаларында негізінен д.м. байқалады, (Co, Mg)O қатты ерітінді, ал Co_3O_4 үлгілері Рентгендік флуоресценттік талдау мәліметтері бойынша CoO және Co_3O_4 фазаларын қамтиды. Текше фазасының беттік бөлшектерінің (species) жылдам қайта тотығуынан туындаған бұл құбылыс (Zamudio et al, 2011; Busca et al, 1990), әсіресе таза Co_3O_4 жағдайында айқын көрінеді және Co фазасының қайта тотығуы қатты ерітіндіге (Co, Mg)O қарағанда оңай жүретінін көрсетеді.

1-кестеде және 2-суретте көрсетілген шпинельдік және кубтық фазалардың тор параметрлерінің орташа мәндері, сәйкес д.м. орналасуларынан есептелген.

Кесте 1 — Әртүрлі температурада күйдірілген үлгілердің Co-Mg фазалық торларының параметрлері

Үлгі	Тор параметрі, Å			
	Co_1Mg_1	Co_2Mg_1	Co_4Mg_1	Co_3O_4
Co-Mg (400)	8,106 / 4,229	8,095 / 4,226	8,100 / –	8,089 / –
Co-Mg (550)	8,104 / 4,220	8,091 / 4,223	8,100 / 4,229	8,092 / –
Co-Mg (650)	8,101 / 4,221	8,087 / 4,222	8,097 / 4,222	8,090 / –
Co-Mg (750)	8,094 / 4,229	8,085 / 4,228	8,093 / 4,230	8,091 / –
Co-Mg (800)	8,095 / 4,242	8,093 / 4,243	8,097 / 4,242	8,088 / –
Co-Mg (900)	– / 4,242	8,091 / 4,249	8,098 / 4,255	8,088 / 4,263
Co-Mg (1000)	– / 4,240	– / 4,251	8,097 / 4,256	8,086 / 4,264
Co-Mg (1100)	– / 4,237	– / 4,249	– / 4,252	8,076 / 4,259



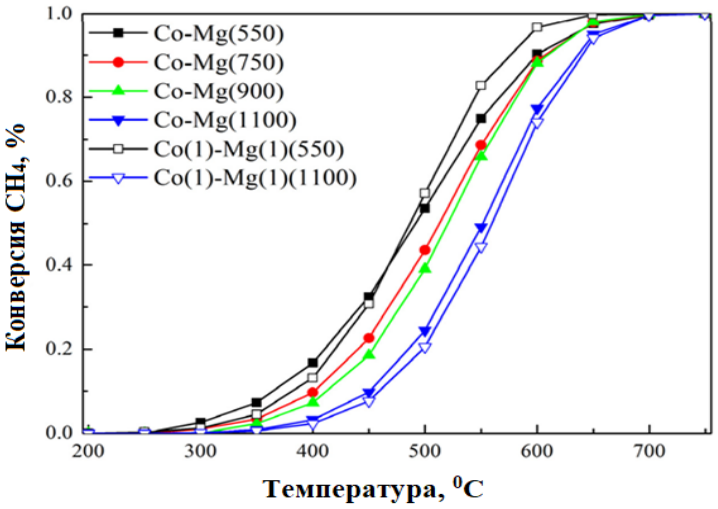
Сурет 2 — Әртүрлі температурадағы Co-Mg үлгілерінің шпинель торының (сол жақта) және текше фазасының (оң жақта) тор параметрлерінің орташа шамаларының тәуелділігі:
– Co_1Mg_1, – Co_2Mg_1, – Co_4Mg_1, – Co_3O_4

Әртүрлі Co:Mg қатынасы үшін шпинель мен текше фазалық тор параметрлерінің температураға тәуелділігі ұқсас сипатқа ие. Осылай, төмен температуралы аймақтағы Co_3O_4 тор параметрінің шамасы шамамен тұрақты және теориялық мәннен сәл жоғары 8,084 Å, бұл оның торында ақаулар мен суперстехиометриялық оттегінің мүмкін болуына байланысты, (Casas-Cabanas et al, 2009; Raveau et al, 2012). Қыздыру температурасы одан әрі жоғарылаған сайын бұл мән төмендейді және теориялық мәнге ұмтылады.

Төмен температуралы аймақтағы әртүрлі құрамдағы Co-Mg шпинельдері жағдайында тор параметрінің мәні термиялық өңдеу температурасының жоғарылауымен біртіндеп төмендейді, бірақ 750-800°C температурада ол күрт артады және егер жоғары температуралы аймақтағы шпинель фазасы байқалуын жалғастырса, шамамен тұрақты мәнді сақтайды (2 сурет). Стехиометриялық кобальт-магний шпинелі (Co_2Mg_1) тор параметрлерінің шамаларының кең таралуымен сипатталады (Syeda et al, 2018; Krezhov et al, 1992), бұл әртүрлі жұмыстардағы шпинель инверсиясының әртүрлі дәрежесімен байланысты. Біздің мәліметтеріміз бойынша Co_2Mg_1 сериясының төмен температуралы үлгілері орташа есеппен 8,089 Å тор параметріне ие болды, бұл нитраттардың ыдырауынан алынған шпинель инверсиясының аз дәрежесі туралы айтуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, Co_1Mg_1 және Co_4Mg_1 серияларының стехиометриялық емес үлгілері олардың өзгеруінің кальцинация температурасына сапалық тәуелділігін сақтай отырып, тор параметрлерінің жоғары мәндерімен (сәйкесінше 8,100 және 8,097 Å) сипатталады. Бұл құбылыс, болжам бойынша, алынған шпинельдердің стехиометриялық емес табиғатымен түсіндіріледі, бұл тор көлемінің ұлғаюына әкеледі, сондай-ақ, осы сериядағы үлгілерде шпинель фазаларының ішінара инверсиясымен байланысты болуы мүмкін.

3-суретте Co-Mg қатынасы 2:1 және 1:1 болатын, әртүрлі температурада (550, 750, 900 және 1100°C) күйдірілген катализатор үлгілерінің метанның терең тотығу реакциясындағы каталитикалық белсенділігі салыстырмалы түрде көрсетілген. Үрдіс 200-750°C аралығында сынақтан өткізілді, бастапқы реакциялық қоспа 5% CH_4 - 30% O_2 - 64% Ar құрамында болды. Зерттеу нәтижелері бойынша барлық үлгілер үшін 750°C температурада метан конверсиясы 100%-ға дейін жетті, яғни катализаторлардың құрамы мен дайындалу температурасына қарамастан, жоғары температурада толық тотығу процесі жүзеге асатыны анықталды.

Алайда төменгі және орта температура аралығында (350-650°C) катализаторлардың белсенділігінде айтарлықтай айырмашылықтар байқалды. Ең жоғары белсенділікті Co-Mg(550) және Co(1)-Mg(1)(550) үлгілері көрсетті - бұл катализаторлар төменгі температурада да реакцияны бастай алатын қабілетімен ерекшеленді. Атап айтқанда, 600°C температурада Co-Mg(550) үлгісінің метан конверсиясы 90,6%-ға жетсе, Co(1)-Mg(1)(550) үлгісі одан да жоғары нәтиже көрсетіп, шамамен конверсия 93-95% көрсетті.



Сурет 3 — Әртүрлі температурада дайындалған Co-Mg катализаторларының метанның терең тотығу реакциясындағы белсенділігі

Ал 900°C және 1100°C-та күйдірілген үлгілер (Co-Mg(900), Co-Mg(1100), Co(1)-Mg(1)(1100)) салыстырмалы түрде төмен белсенділік көрсетті. Осы қисықтардың температуралық ығысуы жоғары температура жаққа қарай байқалады, яғни бірдей конверсия деңгейіне жету үшін оларға жоғарырақ температура қажет болды. Бұл нәтиже катализаторды дайындау (күйдіру) температурасының артуы белсенді фазаның меншікті бетінің кемуіне және, тиісінше, каталитикалық белсенділіктің төмендеуіне әкелетінін көрсетеді.

Осылайша, зерттелген катализаторлар арасында 550°C-та дайындалған үлгілер (әсіресе Co(1)-Mg(1)(550)) метанның терең тотығу реакциясында ең жоғары белсенділікке ие болды, бұл оларды төмен температуралық каталитикалық тотығу процестері үшін перспективалы материал ретінде қарастыруға негіз береді.

Катализаторлардың метанды терең тотықтыру реакциясындағы белсенділігін сандық сипаттау мақсатында әр үлгі үшін реакцияның активтену энергиясы (Ea), меншікті беттік ауданы (Sмен) және 50% конверсияға сәйкес келетін температура ($T_{50\%}$) есептелді (2-кесте).

Кесте 2 — Синтезделген катализатор үлгілерінің сипаттамалары

Үлгі	Sмен, м²/г	$T_{50\%}$, °C	Ea, кДж/моль
Co-Mg (550)	9,6	492	62,1
Co-Mg (750)	7,7	513	74,9
Co-Mg (900)	3,8	521	81,8
Co-Mg (1100)	2,2	551	93,6
Co(1)-Mg(1) (550)	14,9	488	77,6
Co(1)-Mg(1) (750)	6,9	527	85,5
Co(1)-Mg(1) (900)	3,4	532	91,7
Co(1)-Mg(1) (1100)	2,8	560	99,2

Кесте деректеріне сәйкес, термиялық өңдеу температурасының жоғарылауымен активтену энергиясының шамасы сызықтық түрде өседі: 550°С-та дайындалған Co(1)-Mg(1) үлгісі үшін Ea = 77,6 кДж/моль болса, 1100°С-та күйдірілген үлгіде бұл көрсеткіш 99,2 кДж/моль-ге дейін жоғарылайды. Мұндай тәуелділік шпинель фазасының жоғары белсенді құрылымнан термиялық тұрғыдан анағұрлым тұрақты, бірақ каталитикалық белсенділігі төмен (Co,Mg)O қатты ерітіндісіне ауысуымен байланысты.

Алынған мәліметтер әдеби деректермен салыстырылды. Таза Co_3O_4 үшін метанның толық тотығу реакциясының активтену энергиясы, әдетте, 50-70 кДж/моль аралығында жатады, ал кобальт мөлшері көп жүйелерде (Co:Mg > 1:1) бұл көрсеткіш, стехиометриялық $MgCo_2O_4$ шпинелінен басқа жағдайларда, 100 кДж/моль-ден аспайды. Осы жұмыста алынған нәтижелер (62,1-99,2 кДж/моль аралығы) жалпы алғанда осы заңдылыққа сәйкес келеді.

Кестеден көрінетіндей, катализаторлардың меншікті беттік ауданы термиялық өңдеу температурасына кері тәуелді: Co(1)-Mg(1) сериясында 550°С-тан 1100°С-қа дейін Sмен 14,9 м²/г-нан 2,8 м²/г-ға дейін төмендейді. Салыстырмалы төмен температурада (550-750°С) өңделген үлгілер дамыған меншікті бетін сақтайды, бұл олардың каталитикалық тұрғыдан анағұрлым қолайлы, энергетикалық жағынан белсенді бетке ие болуын қамтамасыз етеді және төмен $T_{50\%}$ мәндерімен (488-513°С) расталады.

Осылайша, зерттелген Co-Mg оксидті катализаторлар үшін меншікті беттік аудан, $T_{50\%}$ және реакцияның активтену энергиясы арасында тұрақты өзара байланыс орнатылды: төмен температурада (550°С) қалыптасатын шпинельдік фаза дамыған беткі ауданымен, төмен $T_{50\%}$ мәнімен және төмен активтену энергиясымен сипатталады, ал жоғары температурада түзілетін қатты ерітінді фазасы керісінше, каталитикалық тұрғыдан анағұрлым белсенді емес болып табылады.

Қорытынды. Есептеу нәтижелері көрсеткендей, шпинель мен текше фазаларының бөлшектерінің орташа өлшемдері, олардың тор параметрлері сияқты, Co:Mg қатынасына тәуелділігі аз. Төмен температурада шпинель фазасының кристаллиттері жағдайында олардың кристалдылығының жоғарылауымен байланысты бөлшектердің біртіндеп кеңеюі байқалады, ал 900°С температурада шпинель бөлшектерінің өлшемдері шпинельден қатты ерітіндінің пайда болуына байланысты күрт төмендейді, жоғары температуралы аймақтағы шпинель фазасының шағын өлшемдері жылдам салқындату кезінде қайта тотыққан беткі бөлшектерге жатады. Кубтық фазалық бөлшектер ыдырау температурасына дейін шамамен тұрақты өлшемдерді сақтайды, мұнда қатты ерітіндінің кубтық фазасының құрамының өзгеруіне байланысты олардың төмендеуі орын алады, ал жоғары температурада бөлшектердің агломерациясынан туындаған өсу пайда болады.

Зерттеу нәтижелерін қорытындылай отырып, келесі негізгі тұжырымдар жасауға болады:

1) Co:Mg = 2:1 және 1:1 мольдік қатынастарындағы оксидті катализаторлар

термиялық өңдеу әдісімен сәтті синтезделді, олардың құрылымдық және каталитикалық сипаттамалары кешенді физика-химиялық әдістермен расталды;

2) термиялық өңдеу температурасының жоғарылауы $MgCo_2O_4$ шпинелі фазасынан 650-1000°C аралығында (Co,Mg)O қатты ерітіндісіне фазалық ауысуға алып келеді, бұл процесс барлық зерттелген Co:Mg қатынастары үшін тән заңдылық болып табылады;

3) синтезделген катализаторлардың метанның терең тотығу реакциясындағы белсенділігі олардың фазалық құрамы мен термиялық өңдеу температурасына тікелей тәуелді екені, реакцияның активтену энергиясы термоөңдеу температурасы артқан сайын 62,1 кДж/моль-ден 99,2 кДж/моль-ге дейін сызықты түрде өсетіні тәжірибелі түрде дәлелденді.

Алынған нәтижелердің теориялық маңыздылығы метанды терең тотықтыру процесінің механизмін терең түсінуге, ал практикалық маңыздылығы құрамында платина тобы металдары (Pt, Pd, Rh) жоқ, қолжетімді шикізат негізінде дайындалатын арзан әрі тиімді катализаторларды өнеркәсіптік ауқымда қолдануға негіз болатындығында. Ұсынылған Co-Mg оксидті катализаторлар мұнай-химия өнеркәсібіндегі және көлік секторындағы газ шығарындыларын тазарту технологияларын жетілдіруге, сондай-ақ экологиялық қауіпсіз, ресурс үнемдейтін технологияларды дамытуға қосымша үлес қосады.

References

Forster P., Ramaswamy V., Solomon S., Qin D., Manning M., Marquis M., Averyt K., Tignor M.M.B., Miller H.L., Chen Z.L. (2007). Climate Change: Working Group I: The Physical Science Basis. Cambridge Univ. Press, New York. — 234 p. (in Eng.).

Jiang X., Mira D., Cluff D.L. (2018). The combustion mitigation of methane as a non-CO2 greenhouse gas. Prog. Energy Combust. Sci. — Vol. 66. — P. 176–199. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.06.002 (in Eng.).

Long E., Zhang X., Li Y., Liu Z., Wang Y., Gong M., Chen Y.J. (2010). J. Nat. Gas Chem. — Vol. 19. — P. 134-138. (in Eng.).

Korakianitis T., Namasivayam A.M., Crookes R.J. (2011). Prog. Energy Combust. Sci. — Vol. 37. — P. 89-112. (in Eng.).

Larki I., Zahedi A., Asadi M., Forootan M.M., Farajollahi M., Ahmadi R., Ahmadi A. (2023). Mitigation approaches and techniques for combustion power plants flue gas emissions: A comprehensive review. Sci. Total Environ. — Vol. 903. — P. 166108. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166108 (in Eng.).

Fu L., Ren Z., Si W., Ma Q., Huang W., Liao K., Huang Z., Wang Y., Li J., Xu P. (2022). Research progress on CO2 capture and utilization technology. Journal of CO2 Utilization. — Vol. 66. — P. 102260. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102260 (in Eng.).

Zhang J., Xiao P., Li G., Webley P.A. (2009). Effect of flue gas impurities on CO2 capture performance from flue gas at coal-fired power stations by vacuum swing adsorption. Energy Procedia. — Vol. 1. — P. 1115-1122. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.147 (in Eng.).

Majchrzak-Kucęba I., Wawrzyńczak D., Zdeb J., Smółka W., Zajchowski A. (2021). Treatment of flue gas in a CO2 capture pilot plant for a commercial CFB boiler. Energies. — Vol. 14. —Issue 9. — P. 2458. https://doi.org/10.3390/en14092458 (in Eng.).

Massenova A., Kalykberdiyev M., Sass A., Kenzin N., Ussenov A., Baiken A., Rakhmetova K. (2020). Catalytic technologies for solving environmental problems in the production of fuels and motor transport in Kazakhstan. Catalysts. — Vol. 10. — P. 1197. https://doi.org/10.3390/catal10101197 (in Eng.).

Zamudio M.A., Bensaid S., Fino D., Russo N. (2011). Influence of the MgCo2O4 preparation method on N2O catalytic decomposition. Industrial & Engineering Chemistry Research. — Vol. 50. — P. 2622-2627. https://doi.org/10.1021/ie100658w (in Eng.).

Veselov G.B., Stoyanovskii V.O., Cherepanova S.V., Vedyagin A.A. (2023). Sol-gel prepared Co-Mg-O oxide systems: Redox behavior, thermal stability and catalytic performance in CO oxidation. React. Kinet. Mech. Catal. — Vol. 136. — P. 233-250. https://doi.org/10.1007/s11144-022-02336-1 (in Eng.).

Robin J. (1955). Recherches sur la constitution et la stabilité de quelques solutions solides a base d'oxyde de cobalt. Annales de Chimie. — Vol. 10. — P. 389-412. (in Eng.).

Busca G., Guidetti R., Lorenzelli V. (1990). Fourier-transform infrared study of the surface properties of cobalt oxides. J. Chem. Soc. Faraday Trans. — Vol. 86. — Issue 6. — P. 989-994. (in Eng.).

Casas-Cabanas M., Binotto G., Larcher D., Lecup A., Giordani V., Tarascon J.-M. (2009). Defect chemistry and catalytic activity of nanosized Co3O4. Chem. Mater. — Vol. 21. — P. 1939-1947. https://doi.org/10.1021/cm900328g (in Eng.).

Raveau B., Seikh M. (2012). Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics. Weinheim: Wiley-VCH, 333 p. ISBN 978-3-527-64552-7. (in Eng.).

Syeda A.F., Khan M.N. (2018). Spin state of cobalt and electrical transport in MgCo2O4 system. J. Supercond. Nov. Magn. — Vol. 31. — P. 3545-3551. https://doi.org/10.1007/s10948-018-4598-7 (in Eng.).

Krezhov K., Konstantinov P. (1992). On the cationic distribution in MgxCo3–xO4 spinels. J. Phys. Condens. Matter. — Vol. 4. — P. L543-L548. https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/42/001 (in Eng.).

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 169–185

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.394

IRSTI 87.35.91
UDC 661.162

© Imangaliyeva B.*, Rakhmetova G., Dossanova B., Sovet N., 2026.
Aktobe Regional University named after K. Zhubanov, Aktobe, Kazakhstan.
E-mail: nur_b_70@mail.ru

TECHNOLOGY OF BIOLOGICAL FERTILIZER PRODUCTION BY HYDROLYSIS TREATMENT OF POLYMER WASTE

Imangaliyeva Bazarkhan — Candidate of Pedagogical Sciences, K. Zhubanov Aktobe Regional State University, Professor, Aktobe, Kazakhstan,
E-mail: nur_70_@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3121-3135;
Gulsim Rakhmetova — Senior teacher, K. Zhubanov Aktobe Regional State University, Aktobe, Kazakhstan,
E-mail: rak_g_62@mail.ru, https://orcid.org/0009-0002-8152-2777;
Dossanova Bibigul — Candidate of Pedagogical Sciences, K. Zhubanov Aktobe Regional State University, Aktobe, Kazakhstan,
E-mail: b_dosanova@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-9723-7312;
Sovet Nuray — K. Zhubanov Aktobe Regional State University, Aktobe, Kazakhstan,
E-mail: sovetnurai2006@gmail.com, https://orcid.org/0009-0007-7763-6559.

Abstract. The article examined the possibility of processing plastic waste, in particular polyethylene terephthalate (PET) by hydrolysis and obtaining fertilizers based on the resulting product. The relevance of the work is currently due to the increasing negative impact of plastic waste on the environment and the need to recycle it in an environmentally friendly way. This technology not only reduces the harm of waste to the environment, but also makes it possible to recycle valuable products from them by obtaining biological fertilizers. Hydrolysis treatment enables the breakdown of polymer structures into biologically active compounds. This approach not only addresses plastic waste disposal but also creates opportunities for producing biological fertilizers suitable for agricultural use. Such fertilizers enhance soil fertility, stimulate plant growth, and reduce reliance on mineral fertilizers. The study analyzes the structure, properties, and applications of polymer materials, as well as the environmental consequences of plastic pollution. Innovative waste recycling methods are reviewed, and the theoretical basis of hydrolysis is described, highlighting its effectiveness in chemical recycling of plastics. In the experimental part, a fertilizer sample was synthesized by adding sodium tripolyphosphate to PET hydrolysis products. The effect of the obtained fertilizer on plant growth was investigated, confirming its agrochemical effectiveness. The results of the work form the scientific basis for the effective disposal of plastic waste and its

use as fertilizers in agriculture. The research is aimed at reducing the environmental burden and improving waste recycling technologies in accordance with the principles of sustainable development. The study of the technology of obtaining biological fertilizers by hydrolysis treatment of polymer waste is an urgent and promising area aimed at solving environmental problems, saving resources and implementing the principles of a "green" economy.

Keywords: plastic waste, polymer, polyethylene terephthalate (PET), hydrolysis, recycling, fertilizer, sodium tripolyphosphate ($Na_5P_3O_{10}$), waste utilization, agrochemical efficiency

For citations: Imangaliyeva B., Rakhmetova G., Dossanova B., Sovet N. Technology of biological fertilizer production by hydrolysis treatment of polymer waste. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No. 3. — P. 169–185. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.394.

© Имангалиева Б.*, Рахметова Г., Досанова Б., Совет Н., 2026.
Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан.
E-mail: nur_b_70@mail.ru

ПОЛИМЕР ҚАЛДЫҚТАРЫН ГИДРОЛИЗДІК ӨҢДЕУ АРҚЫЛЫ БИОЛОГИЯЛЫҚ ТЫҢАЙТҚЫШ АЛУ

Имангалиева Базархан — педагогика ғылымдарының кандидаты, профессор, Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан,
E-mail: nur_b_70@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3121-3135;
Рахметова Гүлсім — аға оқытушы, Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан,
E-mail: rak_g_62@mail.ru, https://orcid.org/0009-0002-8152-2777;
Досанова Бибігүл — педагогика ғылымдарының кандидаты, Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан,
E-mail: b_dosanova@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-9723-7312;
Совет Нұрай — Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан,
E-mail: sovetnurai2006@gmail.com, https://orcid.org/0009-0007-7763-6559.

Аннотация. Мақалада пластикалық қалдықтарды, атап айтқанда полиэтилентерефталатты (PET) гидролиздік әдіспен қайта өңдеу және алынған гидролиз өнімдері негізінде тыңайтқыш алу мүмкіндігі зерттелді. Жұмыстың өзектілігі пластикалық қалдықтардың қоршаған ортаға түсіретін жүктемесінің артуымен және оларды экологиялық тұрғыдан қауіпсіз қайта өңдеу технологияларын жетілдіру қажеттілігімен байланысты. Зерттеу барысында полимер материалдарының құрылымы, қасиеттері мен қолданылу салалары, пластикалық ластанудың экологиялық салдары және қалдықтарды химиялық қайта өңдеудің заманауи тәсілдері қарастырылды. PET гидролизінің теориялық негіздері сипатталып, оның полимер қалдықтарын қайта өңдеудегі маңызы талданды. Тәжірибелік бөлімде PET қалдықтары гидролизденіп, алынған өнімге

натрий триполифосфаты ($Na_5P_3O_{10}$) қосу арқылы тыңайтқыш үлгісі дайындалды. Кейін алынған құрамның өсімдіктің өсуіне әсері бағаланды. Нәтижелер дайындалған тыңайтқыштың өсімдік дамуына оң әсер еткенін көрсетті және гидролиз өнімдерін тиісті құрамда ауыл шаруашылығында қолдану мүмкіндігін негіздейді. Ұсынылған тәсіл пластикалық қалдықтарды кәдеге жарату мен ауыл шаруашылығына пайдалы өнім алуды ұштастырады және ресурстарды тиімді пайдалану мен тұрақты даму қағидаттарына сәйкес келеді. Болашақта гидролиз жағдайлары мен тыңайтқыш құрамын оңтайландырып, технологияны ауқымды деңгейде қолдану мүмкіндігін бағалау қажет.

Түйін сөздер: пластикалық қалдықтар, полимер, полиэтилентерефталат (PET), гидролиз, қайта өңдеу, тыңайтқыш, натрий триполифосфаты ($Na_5P_3O_{10}$), қалдықтарды кәдеге жарату, агрохимиялық тиімділік

© Имангалиева Б.*, Рахметова Г., Досанова Б., Совет Н., 2026.
Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова,
Актобе, Казахстан.
E-mail: nur_b_70@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКОГО УДОБРЕНИЯ ПУТЕМ ГИДРОЛИЗНОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Имангалиева Базархан — кандидат педагогических наук, профессор, Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова, Актобе, Казахстан,
E-mail: nur_b_70@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3121-3135;
Рахметова Гулсим — старший преподаватель, Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова, Актобе, Казахстан,
E-mail: rak_g_62@mail.ru, https://orcid.org/0009-0002-8152-2777;
Досанова Бибигуль — кандидат педагогических наук, Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова, Актобе, Казахстан,
E-mail: b_dosanova@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-9723-7312;
Совет Нурай — Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова, Актобе, Казахстан,
E-mail: sovetnurai2006@gmail.com, https://orcid.org/0009-0007-7763-6559.

Аннотация. В статье исследована возможность переработки пластиковых отходов, в частности полиэтилентерефталата (ПЭТ), методом гидролиза с последующим получением удобрения на основе продуктов гидролиза. Актуальность работы обусловлена увеличением экологической нагрузки, связанной с накоплением пластиковых отходов, и необходимостью разработки экологически приемлемых технологий их переработки. В ходе исследования рассмотрены структура, свойства и области применения полимерных материалов, экологические последствия пластикового загрязнения, а также современные подходы к химической переработке отходов. Описаны теоретические основы гидролиза ПЭТ и проанализирована его применимость для утилизации полимерных отходов. В экспериментальной части ПЭТ подвергали гидролизу, после чего к полученному продукту добавляли триполифосфат натрия ($Na_5P_3O_{10}$) для получения удобрительной композиции. Затем оценивали влияние полученного

состава на рост растений. Результаты показали положительное воздействие разработанной композиции на развитие растений и подтверждают возможность дальнейшего изучения продуктов гидролиза ПЭТ как основы для получения удобрений. Предлагаемый подход сочетает утилизацию полимерных отходов с получением продукта, потенциально пригодного для сельскохозяйственного использования, и соответствует принципам ресурсосбережения и устойчивого развития. Для практического масштабирования технологии требуется дальнейшая оптимизация условий гидролиза и состава удобрения.

Ключевые слова: пластиковые отходы, полимер, полиэтилентерефталат (ПЭТ), гидролиз, переработка, удобрение, триполифосфат натрия (Napроо)), утилизация отходов, агрохимическая эффективность

Кіріспе. Қазіргі таңда пластикалық қалдықтардың қоршаған ортаға тигізетін зияны айтарлықтай артып келеді. Мұнай негізіндегі пластиктер табиғи жағдайда ұзақ уақыт ыдырамайды, бұл экологиялық мәселелердің, соның ішінде топырақ пен су көздерінің ластануы, тіршілік иелерінің денсаулығына кері әсер етуі және климат өзгерісі сияқты салалардың негізгі себептерінің бірі болып отыр. Осыған байланысты экологиялық таза, биологиялық тұрғыдан ыдырайтын балама материалдарды әзірлеу өзекті мәселе болып табылады. Пластикалық қалдықтарды қайта өңдеудің инновациялық әдістерінің бірі - гидролиз әдісі. Бұл әдістің ерекшелігі - полимерлік тізбектердің судың немесе сілті ерітіндісінің әсерінен бұзылып, қарапайым, биологиялық жағынан қауіпсіз қосылыстарға айналуы. Гидролиз процесінің нәтижесінде алынған өнімдер ауыл шаруашылығында биотыңайтқыш ретінде тиімді пайдалануға жарамды.

Пластикалық қалдықтарды дәстүрлі әдістермен өртеу немесе көму арқылы жою экожүйеге қосымша зиян келтіреді және қоршаған ортаға қауіпті газдар мен қосалқы қалдықтар бөледі. Ал гидролиз әдісі экологиялық таза, химиялық тұрғыдан тиімді және ресурсты үнемдейтін әдіс болып табылады. Бұл тәсіл арқылы алынған органикалық заттар өсімдіктердің өсуіне оң әсер етеді, топырақтың физика-химиялық қасиеттерін жақсартады және ауыл шаруашылығында тыңайтқыш ретінде қолдануға мүмкіндік береді. *Зерттеудің мақсаты:* полиэтилентерефталат (PET) қалдықтарын гидролиз әдісі арқылы қайта өңдеу және алынған өнімді биотыңайтқыш ретінде қолданудың тиімділігін анықтау.

Зерттеу барысында гидролиз процесінің теориялық негіздері, алынған өнімдердің химиялық құрамы мен агрохимиялық тиімділігі жан-жақты қарастырылды. Зерттеу нәтижесінде пластикалық қалдықтарды тиімді кәдеге жарату мүмкіндігі және ауыл шаруашылығында тыңайтқыш ретінде қолдану жолдары анықталып, экологиялық таза технологияларды дамытуға үлес қосу көзделеді. Өсімдіктерді қоректендіру үшін азоттың негізгі көзі - азот қышқылы мен аммоний тұздары. Қазіргі уақытта барлық елдерде аммиак-нитрат (аммиак селитрасы, әк-аммиак селитрасы, аммоний сульфаты-нитраты, сұйық аммиакаттар), аммиак (аммоний сульфаты, аммоний хлориді, сұйық аммиак, аммиак суы, көмірамиакаттар), нитрат (натрий нитраты, кальций нитраты)

тыңайтқыштарының бірнеше түрі шығарылады: нитрат, амид (мочевина, кальций цианомиді), мочевина-формальдегид тыңайтқыштары.

Барлық азот тыңайтқыштары суда ериді, олардың ішіндегі топырақта жоғарғы қозғалғыштығымен ерекшеленетін NO3- анионынан өсімдіктер азотты жақсы сіңіреді. Аммоний нитраты мен карбамид үлесіне жалпы шығарылатын азот тыңайтқыштарының 60%-тен астамы тиесілі. Ол (мочевина) оңай еритін түссіз кристалды зат, өте құнды тыңайтқыш, құрамында өсімдікке жеңіл сіңірілетін 46 % азот бар. Аммиак селитрасы ақ түсті кристалдық зат, құрамы жағынан 35 % азот бар. Оның 2 түрі бар: аммонийлік NH^{4+} және нитраттық NO_3^-. Екеуі де өсімдіктермен жақсы қабылданады. Өсімдіктер белокты синтездегенде аммонийлік азотты күшті жылдамдықпен сіңіреді. Ал нитрат топырақта қалады, сондықтан олар топырақтан оңай шайылып кетеді және буланған жағдайда жер бетіне ауысады. Аммиак селитрасы физиологиялық жағынан қышқыл тыңайтқышқа жатады, сондықтан оны көп қолданса оның қышқылдық әсері топырақта байқалады.

Әк-аммиак селитрасында 60% аммоний нитраты және 40% әктас бар. Бұл қоспадағы әктас аммоний нитратының физиологиялық қышқылдығын толығымен бейтараптандырады. Бұл селитра барлық дақылдар үшін жақсы тыңайтқыш болып табылады, әсіресе кальций салыстырмалы түрде нашар болатын қышқылды-сулы топырақтарда қолданған дұрыс.

Аммоний сульфаты-аммоний сульфатындағы нитрат тұздарының қоспасы, ондағы азот 25,5-26,5% құрайды. Бұл заттар өнімге аз гигроскопиялық және жақсы ұнтақтылық береді.

Аммоний сульфаты-аммоний сульфатындағы нитрат тұздарының қоспасы, ондағы азот 25,5-26,5% құрайды. Бұл заттар өнімге аз гигроскопиялық және жақсы ұнтақтылық береді.

Аммоний сульфатында 20-21% азот бар, суда оңай ериді, тыңайтқыштың гигроскопиялық қабілеті төмен. Топырақта ол сұйық және қатты топырақ фазаларының катиондарымен алмасу реакцияларына тез енеді, сіңірілген аммоний өсімдіктерге жақсы сіңеді.

Аммоний хлориді құрамында 24-25% азот бар, жақсы физикалық қасиеттерге ие: аз гроскоаичность, сақтау кезінде кептірілмейді, машиналармен жақсы таралады. Топырақта ол тез ериді, өтеу кешенімен алмасу реакцияларына түседі және оңай нитрификацияланады.

Ауыл шаруашылығында қатты тыңайтқыштармен қатар сұйық аммиак тыңайтқыштары да қолданылады сусыз аммиак және аммиак суы және аммиакаттар.

Сусыз аммиакта 82,3% азот бар. Топыраққа енгізілген ол сұйықтықтан аммиак гидроксидін қалыптастыру үшін топырақ ылғалына сіңетін газға айналады. Өзара әрекеттесу арқылы аммиак әр түрлі тұздар береді. Аммиак нитрификациядан өтеді.

Натрий нитраты құрамында 15-16% азот бар, суда жақсы ериді, айтарлықтай гигроскопиялық, жоғары ылғалдылықта қайта кристалданады және үлкен

кристалдарға айналады. Нитрат азоты топырақта физика-химиялық ыдыруға түспейді, ол микроорганизмдер арқылы сіңіріледі.

Мочевина азотқа бай, құрамында 46% азот бар, сондықтан топыраққа қолданған кезде оның біркелкі таралуына ерекше назар аударылады. Мочевина әртүрлі дақылдарға қолданылады.

Азотты тыңайтқыштардың құрамында бос аммиак және аминдер (аммиак), аммоний иондары, амин топтары және олардың комбинациялары түріндегі азот болады. Осыған сәйкес азот тыңайтқыштары келесі түрлерге бөлінеді: аммоний, аммоний, нитрат, амид және аммоний селитрасы. Барлық азот тыңайтқыштары суда жақсы ериді, ал өсімдіктер топырақта жоғары қозғалғыш NO_3^- анионнан азотты сіңіреді. Аммиак селитрасы мен несепнәр өндірілетін азот тыңайтқыштарының жалпы көлемінің 60%-дан астамын құрайды. Ол (мочевина) жеңіл еритін түссіз кристалды зат, құрамында 46% азот бар, өсімдіктерге оңай сіңетін өте бағалы тыңайтқыш.

Несепнәр алу үшін шикізат ретінде аммиак пен көмірқышқыл газы қолданылады. Оның синтезі екі кезеңнен тұрады.

Бірінші кезеңде урин қышқылының аммоний тұзы (карбамат) түзіледі:

$$2NH_3 + CO_2 = NH_2COONH_4 + 159 \text{ кДж}$$

Әрі қарай карбамат дегидратацияланып, карбамид түзеді:

$$NH_2COONH_4 = (NH_2)_2CO + H_2O - 285 \text{ кДж}$$

Мочевина синтезі – кинетикалық аймақта жүретін гетерогенді (Н – С) жүйедегі процесс. Бірінші реакция оңтайлы жағдайда толық және тез жүреді, екінші реакция баяу және толық емес және тек сұйық фазада үдей түседі.

Мочевина шығымын арттыру үшін температура мен қысымды жоғарылату арқылы аммиак мөлшерін стехиометриялық мәннен жоғарылату қажет. Мочевина синтезі өндірісінде 180-200^{0}С температурада және 18-20 МПа қысымда аммиак 100%-дан астам алынады, шығымы 60-70% құрайды, өндіріске әрекеттеспеген аммиак пен көмірқышқыл газы қолданылады. басқа өнімдер немесе өндірістің экономикалық көрсеткіштерін жақсарту үшін процеске қайта жіберіледі.

Оның агрохимиялық қасиеттері барлық азот тыңайтқыштарынан жоғары, ол топырақта ұзақ сақталады және тамыр және жапырақтар арқылы өсімдіктерге таралады. Құны аз, мал азығына азот қоспасы ретінде қосылады. Несепнәр басқа салаларда да қолданылады, мысалы, ағаш жоңқалары, синтетикалық желімдер, фармацевтика, мұнай өңдеу, синтетикалық талшық (Urilon) және т.б. қолданылады.

Аммиак селитрасын өндіру. Аммиак селитрасы ақ түсті кристалдық зат, құрамы жағынан 35 % азот бар. Оның 2 түрі бар: аммонийлік NH_4^+ және нитраттық NO_3^-. Екеуі де өсімдіктермен жақсы қабылданады. Өсімдіктер белокты синтездегенде аммонийлік азотты күшті жылдамдықпен сіңіреді. Ал нитрат топырақта қалады, сондықтан олар топырақтан оңай шайылып кетеді және буланған жағдайда

жер бетіне ауысады. Аммиак селитрасы физиологиялық жағынан қышқыл тыңайтқышқа жатады, сондықтан оны көп қолданса оның қышқылдық әсері топырақта байқалады. Оны өндірудің таралған әдісі азот қышқылын аммиакпен бейтараптандыру реакциясына негізделген:

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3 + 35{,}46 \text{ ккал}$$

Азот қышқылын 45-48% концентрациясында сұйық күйінде және аммиакты газдық күйде стехиометриялық қатынаста қосады. Реакциялық жылуды толық пайдалану үшін оны азот қышқылы ерітіндісімен бірге келетін суды буландыруға пайдаланады. Аммиак селитрасын бейтараптандырғыш деген аппараттарда алады. Аппарат цилиндр түрінде жасалынған, ішкі цилиндрде тесіктер болады, реакциялық қоспа осы тесіктер арқылы шығып, цилиндр бойымен жоғары көтеріліп, айналмалы қозғалысқа түседі. Газ түрінде 100% аммиак 2,5-3,5 атм. абсолюттік қысыммен беріледі. Азот қышқылы мен аммиак аппаратқа үздіксіз беріледі. Бейтараптану реакциясының жылуы әсерінен қоспа температурасы 110-135^{0}С шамасында сақталады. Аппараттың өнімділігі тәулігіне 700 т астам.

Калий минералды тыңайтқыштары – құрамында K^+ қоректік затының иондары бар табиғи немесе синтетикалық тұздар. Анионның табиғатына қарай калий тыңайтқыштары хлоридті және хлоридсіз болып бөлінеді. Шикізат ретінде табиғи калий тұздары мен өсімдік күлі қолданылады.

Хлоридті типті калий тыңайтқыштарына табиғи минералдар (кайнит, сильвинит), өнеркәсіптік минералды өңдеу өнімдері (калий хлориді), электролиттік ерітінділер (карналлит электролизінің жанама өнімі), калий хлориді мен табиғи минералдарды араластыру арқылы алынған аралас калий тұздары жатады. Хлоридсіз калий тыңайтқыштарына калий сульфаты және калий магний (калий мен магний сульфатының қос тұзы) жатады.

Барлық калий тыңайтқыштары суда ериді. Оларды кристалды және түйіршікті түрде шығарады. Табиғи минералдағы қоректік заттардың мөлшері (K_2O есебімен) шамамен 10%, ал концентрлі тыңайтқышта (калий хлориді) - шамамен 60%.

Калий хлоридін алу үшін шикізат ретінде K_2O-мен салыстырғанда калий мөлшері 22-25% табиғи сильвинит $KCl \cdot NaCl$ минералы қолданылады. Құрамында шамамен 17% K_2O калий хлориді бар карналлиттен алынған $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ өте сирек кездеседі.

Барлық калий тыңайтқыштары ерімтал, көп тараған түрі калий хлориді (63,1% K_2O есептегенде), сильвинитте 22 – 25% K_2O бар.

Сильвиниттен калий хлоридін алудың 2 әдісі бар: кристалдану және флотациялық (80%).

Кристалдану әдісі температураға байланысты KCl және NaCl әртүрлі ерігіштіктеріне негізделген. Нөл градустан жүз градусқа дейін NaCl ерігіштігі өзгермейді, ал KCl ерігіштігі температура жоғарылаған сайын артады, 26^{0}С-та KCl және NaCl ерігіштігі бірдей. Егер ол жүз градуста балқыса, онда ол KCl, NaCl- дан 2 есе артық болады. Салқындаған кезде тек KCl кристалданады.

Флотация әдісі судағы сильвинит KCI және галит NaCI минералының қасиеттеріне негізделген және қалыпты температурада минералдың қанықкан ерітіндісінде жүреді.

Материалдар мен әдістер. *Полимерлі материалдар* - жоғары молекулалық қосылыстар (ЖМҚ) болып табылатын ерекше заттар тобы. Олар көптеген қайталанатын құрылымдық буындардан (мономерлерден) құралған және осы мономерлердің ұзын тізбектелген құрылымы олардың ерекше физика-химиялық қасиеттерін айқындайды. Полимерлердің молекулалық массасы өте жоғары (10^4–10^7 шамасында), сондықтан олар тұтқырлығы жоғары, созылғыш әрі серпімді материалдар болып келеді (Zagitov, 2020).

Полимерлердің жалпы сипаттамасы:

Табиғи полимерлер - тірі организмдерде немесе табиғатта дайын күйінде кездесетін жоғары молекулалық қосылыстар. Олар биологиялық процестердің негізгі құрамдас бөлігі болып табылады және тірі ағзалардың құрылымдық, энергия және ақпараттық функцияларын атқарады.

Целлюлоза ($C_6H_{10}O_5)_n$ - өсімдіктердің жасуша қабығының негізгі компоненті, талшықтар мен қағаз өндірісінде пайдаланылады;

Крахмал ($C_6H_{10}O_5)_n$ - өсімдіктердің қоректік полисахариді, биопластиктер мен биоыдырайтын материалдар өндірісінде шикізат ретінде қолданылады;

Жасанды полимерлер - табиғи полимерлерді химиялық немесе физика-химиялық өңдеу арқылы алынған өнімдер болып табылады. Бұл топтағы полимерлер табиғи материалдардың құрылымын сақтай отырып, олардың қасиеттерін жақсартуға немесе жаңа функционалды сипат беру үшін модификацияланады.

Нитроцеллюлоза (нитратцеллюлоза) - целлюлозаны азот қышқылымен нитрлеу арқылы алынатын өнім, лак-бояу, кинопленка және жарылғыш заттар өндірісінде қолданылады;

Ацетатцеллюлоза (целлюлоза ацетаты) - целлюлозаны сірке ангидридімен өңдеу арқылы түзіледі, талшық, пластмасса және фотоүлдір өндіруде пайдаланылады;

Синтетикалық полимерлер - төмен молекулалы мономерлердің полимерлену немесе поликонденсация реакциялары нәтижесінде жасанды жолмен алынған жоғары молекулалық қосылыстар. Бұл топ қазіргі заманғы өнеркәсіптік және тұрмыстық материалдардың негізгі бөлігін құрайды. Синтетикалық полимерлердің өндірісі мұнай-химия өнеркәсібімен тығыз байланысты, себебі олардың көпшілігі этилен, пропилен, стирол, винилхлорид сияқты мұнай өнімдерінің туындыларынан алынады.

Полиэтилен $(–CH_2–CH_2–)_n$ - ең кең таралған синтетикалық полимер, қаптама, пленка, құбыр және тұрмыстық бұйымдар өндірісінде қолданылады;

Полипропилен $(–CH_2–CH(CH_3)–)_n$ - жоғары температура мен химиялық әсерге төзімді полимер, контейнерлер, талшықтар, тұрмыстық ыдыстар өндірісінде пайдаланылады;

Синтетикалық полимерлердің басты артықшылығы - жоғары механикалық беріктік, химиялық төзімділік және өндірістік икемділік. Алайда олардың басты кемшілігі - биологиялық ыдырамауы және қоршаған ортада жиналып, ластану тудыруы (Кукеев,2022).

Гидролиз – күрделі органикалық немесе бейорганикалық қосылыстардың су молекулаларының әсерінен ыдырау реакциясы. Бұл процесс химиялық тұрғыдан молекуланың құрамындағы байланыстардың (мысалы, эфирлік, амидтік, немесе күрделі эфир байланыстарының) үзілуін қамтиды. Гидролиз реакциясы биологиялық, экологиялық және өнеркәсіптік процестердің маңызды кезеңдерінің бірі болып саналады. Сонымен қатар, гидролиз нәтижесінде алынған өнімдер қайта өңдеуге жарамды және кейбір жағдайларда ауыл шаруашылығында немесе химиялық өнеркәсіпте қолдануға мүмкіндік береді.

Полиэтилентерефталат (PET) сияқты синтетикалық полимерлер гидролиз кезінде мономерлік немесе олигомерлік өнімдерге дейін ыдырай алады. Мұндай реакция барысында PET тізбегіндегі күрделі эфир байланысы су молекулаларымен әрекеттесіп, терефталь қышқылы мен этиленгликоль түзеді. Гидролиз процесінің жүру тиімділігіне температура, қысым, катализатордың табиғаты мен концентрациясы, сондай-ақ реакция ортасының pH мәні айтарлықтай әсер етеді. Химиялық гидролиздің негізгі үш түрі ажыратылады:

1. Қышқылдық гидролиз – түрі күшті қышқылдардың (мысалы, H_2SO_4, HCl) қатысуымен жүреді. Қышқыл молекулалары полимерлік тізбектегі эфир немесе амид байланыстарын үзіп, мономерлерге немесе олигомерлерге дейін ыдыратуға мүмкіндік береді. Бұл процесс әдетте төмен температурада жүргізіліп, жылдамдықты қышқыл концентрациясы мен температура анықтайды. Қышқылдық гидролиз көбінесе күрделі органикалық қосылыстардың зертханалық немесе өнеркәсіптік ыдырауында қолданылады.

2. Сілтілік гидролиз – натрий (NaOH) немесе калий гидроксиді (KOH) ерітінділерінде жүзеге асырылады. Сілтілер полимер молекулаларының байланыстарын гидролиздеп, суда еритін немесе оңай сіңірілетін қосылыстар түзеді. Мысалы, PET сияқты полиэфирлер сілтілік гидролиз кезінде терефталь қышқылы мен этиленгликольге дейін ыдырайды. Бұл процесс экологиялық тұрғыдан тиімді болып, алынған өнімдер қайта өңдеуге немесе ауыл шаруашылығында тыңайтқыш ретінде пайдалануға жарамды

3. Бейтарап (жоғары температуралы) гидролиз – катализаторсыз, негізінен 200–250°C температурада жүргізіледі. Мұндай жағдайда полимер молекулалары өздігінен немесе су буының қатысуымен ыдырап, мономерлік қосылыстарға бөлінеді. Бейтарап гидролиз көбінесе катализаторды қажет етпейтін экологиялық таза процесс болып есептеледі, бірақ температура мен қысымның жоғары болуы энергетикалық шығындарды арттырады.

Гидролиздің барлық түрлері полимерлерді химиялық қайта өңдеудің тиімді әдісі болып табылады. Әрбір әдістің өз артықшылықтары мен қолдану салалары бар: қышқылдық гидролиз зертханалық талдауларға, сілтілік гидролиз өнеркәсіптік қалдықтарды қайта өңдеуге, ал бейтарап гидролиз экологиялық таза өндіріс процестеріне қолданылады.

PET гидролизі арқылы алынған терефталь қышқылы мен этиленгликоль қайтадан жаңа полимер синтезіне пайдаланылып, қалдықтардың қоршаған ортаға әсерін азайтуға мүмкіндік береді. Бұл әдіс экологиялық тұрғыдан тиімді және

қайта өңдеудің заманауи «жасыл химия» принциптеріне сай келеді (Tarasov et al, 2020).

Тыңайтқыштар - өсімдіктердің қоректік заттарға деген физиологиялық қажеттілігін қамтамасыз ету, топырақтың құнарлылығын арттыру және ауыл шаруашылығы дақылдарының өнім сапасын жақсарту мақсатында қолданылатын заттар. Олардың құрамында өсімдіктердің өсуі мен дамуына қажетті макро және микроэлементтер болады. Тыңайтқыштар өсімдіктердің метаболизмін белсендіреді, фотосинтез процесін күшейтеді, және топырақтағы биохимиялық тепе-теңдікті қалпына келтіреді.

Минералды тыңайтқыштар - бейорганикалық қосылыстардан жасалған, өсімдіктерге қажетті элементтерді (азот, фосфор, калий және т.б.) оңай сіңірілетін формада беретін химиялық заттар. Олар топыраққа енгізілгеннен кейін тез еріп, өсімдік тамырларымен сіңіріледі.

Минералды тыңайтқыштар үш негізгі топқа бөлінеді:

Азотты тыңайтқыштар - өсімдіктің жасуша құрылымының дамуына және белок түзілу процесіне қатысады. Негізгі түрлері: аммиак селитрасы (NH_4NO_3), мочевина ($(NH_2)_2CO$), аммоний сульфаты ($(NH_4)_2SO_4$).

Сұйық аммиак тыңайтқыштары. Ауыл шаруашылығында қатты азот тыңайтқыштарымен қатар сұйық азот тыңайтқыштары да қолданылады: аммиак (сұйық) аммиак, су аммиак (аммиак суы), аммиакаттар.

Сусыз аммиак құрамында 82.3% азот бар. Топыраққа енгізілген ол сұйықтықтан аммоний гидроксиді түзу үшін топырақ ылғалымен сіңетін газға айналады. Топырақ ерітіндісінің аниондарымен әрекеттесу арқылы аммиак әртүрлі тұздар шығарады және топырақ коллоидтарымен физика-химиялық реакцияларға еніп, топырақтың қатты фазасына сіңеді. Аммиак нитрификацияға ұшырайды, онда әлсіз қозғалады, бірақ тез нитрификацияланады, үлкен ұтқырлыққа ие болады. Аммиакаттарда 30-35% азот бар. Оларды аммиак селитрасы мен кальций нитраты немесе аммиак селитрасы мен мочевина сұйық аммиакта еріту арқылы алады. Аммиакаттар негізінен аммиак-нитрат тыңайтқыштарымен бірдей физика-химиялық қасиеттерге ие. Олардың құрамында азот аммиак және нитрат түрінде болады. Бұл тыңайтқышты әр түрлі топырақта, барлық дақылдарға қолдануға болады.

Нитрат тыңайтқыштары.

$NaNO_3$ натрий нитраты құрамында 15-16% азот бар, суда жақсы ериді, айтарлықтай гигроскопиялық, жоғары ылғалдылықта қайта кристалданады және үлкен кристалдарға айналады. Нитрат азоты топырақта физикалық-химиялық сіңірілмейді, оны микроорганизмдер сіңіреді. Бұл тыңайтқыш сілтілі. Бірнеше рет қолдану, ол гидролитикалық қышқылдықты және метаболизмді азайтады, бірақ топырақтың негіздермен қанығу дәрежесін арттырады.

Фосфорлы тыңайтқыштар - энергия алмасуға, тамыр жүйесінің дамуына және гүлдеу процесіне әсер етеді. Мысалы: суперфосфат ($Ca(H_2PO_4)_2$), фосфорит ұны ($Ca_3(PO_4)_2$), натрий триполифосфаты ($Na_5P_3O_{10}$).

Фосфордың жаратылыста кең мөлшерде кездесетін қосылыстары фосфорит

пен апатит, екеуінде де фосфор кальций фосфаты $Ca_3(PO_4)_2$ түрінде болады. Бұл түрінде өсімдікке сіңімсіз, сондықтан оны $Ca(H_2PO_4)_2$ айналдырады.

Фосфоритті сілтілік металдардың тұздарымен жоғары температурада қыздырса, құрамында $CaNaPO_4$ оны термофосфат деп атайды.

Қазіргі кезде пайдаланылып жүрген бірнеше фосфорлы тыңайтқыштар бар:

Қож - металлургия өндірісінің қалдығы, оның құрамында 17-18% P_2O_5 болады.

Сүйек ұны - тазартылған сүйекті ұнтақтау арқылы алынады, оның ішінде 25%-ға дейін P_2O_5 кездеседі.

Фосфорит, немесе апатит ұны - ұсақ ұнтақталған фосфорит не апатит, құрамында 20%-дай P_2O_5 болады.

Күрделі құрамды тыңайтқыштар, олар:

Аммофос $NH_4H_2PO_4$ - моноаммоний фосфат, ішінде 11% (N)азот, 44% P_2O_5 (фосфор V оксиді) болады.

Диаммофос $(NH_4)_2HPO_4$ ішінде 20% азот (N), 52% P_2O_5 бар.

Азофоска - диаммоний фосфатпен $(NH_4)_2HPO_4$, калий нитратын KNO_3 араластырып даярлайды, оның құрамында N (азот), P(фосфор) және K (калий) бар тыңайтқыш түзіледі

Калийлі тыңайтқыштар - судың өсімдік бойындағы қозғалысын реттейді, ферменттердің белсенділігін арттырады. Түрлері: калий хлориді (KCl), калий сульфаты (K_2SO_4).

Минералды тыңайтқыштардың артықшылығы - әсер ету жылдамдығы жоғары, бірақ оларды шамадан тыс қолдану топырақтың тұздануына және экожүйенің тепе-теңдігін бұзуға әкелуі мүмкін.

Калий минералдық тыңайткыштары құрамында коректік элемент K^+ иондары болатын, табиғи немесе синтездік тұздар болып табылады. Анионның табиғатына байланысты калий тыңайткыштары хлоридті және хлоридсіз деп бөлінеді.Шикізат ретінде табиғи калий тұздарын және өсімдіктердің күлін қолданады.

Хлоридті типті калий тыңайтқыштарына табиғи минералдар (каинит, сильвинит), минералдарды өнеркөсіптік өңдеу енімдері (калий хлориді), электролиттік ерітінділер (карналлит электролизінің қосымша өнімі), калий хлориді мен табиғи минералды араластырып алынған аралас калий тұздары жатады. Хлоридсіз калий тыңайтқыштарына калий сульфаты және калий магнезиясы (калий мен магний сульфатының қос тұзы) жатады.

Барлық калий тыңайтқыштары суда ериді. Оларды кристалдық және түйіршіктелген түрде шығарады. Табиғи минералда коректік элементтің мөлшері (K_2O-мен есептегенде) 10%-ке жуық, ал концентрленген тыңайтқышта (калий хлоридінде) 60%-тей болады.

Калий тынайтқышы өндірісі

Калий тынайтқыштары табиғи немесе синтетикалық тұздар құрамында K^+ ионы бар. Тегіне қарай хлоридті және хлоридсіз болып бөлінеді.

Хлоридті түріне табиғи миниралдар (сильвинит, кайнит) миниралды өңдірістік өңдеу өнімдері (калий хлориді), аралас (табиғи тұз қышқылы)

Хлоридсіз түріне K_2SO_4 және калиймагнезия (K_2SO_4 пен $MgSO_4$ қос тұзы) жатады.

Барлық калий тыңайтқыштары ерімтал (түйіршік,гранулы)

Қоректік элемент (K_2O есептегенде) 10% - 60% дейн болады.

Көп тараған түрі калий хлориді (63,1% K_2O есептегенде)

Сильвинит – 22 – 25 % K_2O

Сильвиниттен калий хлоридін алудың 2 әдісі бар: кристалдану және флотациялық (80%)

Органикалық тыңайтқыштар — өсімдік пен жануар қалдықтарынан алынған табиғи тектес заттар. Олардың құрамында көміртек, азот, фосфор, калий және микроэлементтер табиғи байланысқан формада болады. Органикалық тыңайтқыштар топырақ құрылымын жақсартып, микроорганизмдердің белсенділігін арттырады, сондықтан топырақтың биологиялық құнарлылығын ұзақ уақыт бойы сақтайды. Топырақтың физикалық және химиялық қасиеттерін жақсартады, суды ұстап тұру қабілетін арттырады, ал кемшілігі — әсері баяу және қоректік заттар мөлшері аз.

Негізгі түрлері: көң, құс саңғырығы, компост, шірінді (гумус), биогумус және өсімдік қалдықтары (Vasil'ev et al, 2022).

Микроэлементтік тыңайтқыштар

Микроэлементтік тыңайтқыштар құрамында өсімдікке өте аз мөлшерде қажет, бірақ физиологиялық тұрғыдан аса маңызды элементтер бар. Бұл элементтер фотосинтез, тыныс алу, ферменттік реакциялар және нуклеин қышқылдарының түзілу процестеріне қатысады.

Маңызды микроэлементтерге темір (Fe), мырыш (Zn), мыс (Cu), бор (B), марганец (Mn), молибден (Mo), және кобальт (Co) жатады.

Мысалы, бор тыңайтқыштары гүл мен жеміс түзілуін жақсартады, ал мырыш пен мыс өсімдіктің иммунитетін арттырады.

Микроэлементтік тыңайтқыштар көбінесе хелат түрінде (Fe-EDTA, Zn-EDTA) немесе ерімтал тұздар түрінде қолданылады. Олар өсімдікке тез сіңіп, физиологиялық жетіспеушіліктің алдын алады.

Кешенді тыңайтқыштар – құрамында екі немесе одан да көп қоректік элементтер бар көпкомпонентті заттар. Мұндай тыңайтқыштар өсімдіктің өсу кезеңінде бір мезгілде бірнеше элементке деген қажеттілігін өтейді.

Кешенді тыңайтқыштарға нитроаммофос ($(NH_4)H_2PO_4 + NH_4NO_3$), аммофос ($NH_4H_2PO_4$) және натрий триполифосфаты ($Na_5P_3O_{10}$) негізіндегі фосфат тыңайтқыштары жатады. Бұл қосылыстар топырақта баяу ериді, бірақ ұзақ мерзімді әсер береді.

Кешенді тыңайтқыштардың басты артықшылығы – олардың теңдестірілген құрамында. Олар өсімдіктің қоректенуін оңтайландырып, еңбек шығынын азайтады және өнім сапасын арттырады. Сонымен қатар, экологиялық таза технологиялар арқылы алынған кешенді тыңайтқыштар топырақтың ластануын азайтып, тұрақты егіншілік жүйесін дамытуға мүмкіндік береді.

Кесте 1 — Тыңайтқыштардың түрлері және қолдану ерекшеліктері

Тыңайтқыш түрі	Құрамы/Элементтері	Негізгі әсері	Артықшылығы
Минералды	N, P, K	Өсімдіктің өсуін жылдамдатады, топыраққа тез әсер етеді	Жылдам әрекет етеді
Органикалық	C,N,P,K микроэлементтер	Топырақ құрылымын жақсартады, микроорганизмдерді ынталандырады	Ұзақ мерзімді әсер
Микроэлементтік	Fe, Zn, Cu, B, Mn, Mo	Физиологиялық маңызды элементтерді қамтамасыз етеді	Аз мөлшерде қажет, тиімді
Кешенді	N+P+K,кейде микроэлементтер	Бір мезгілде бірнеше элементті береді, өнімді арттырады	Өсімдік қоректенуін оңтайландырады

Зертеу жүргізу және нәтижелерін өңдеу. *PET пластигін гидролиздеу процесі:*

PET пластикті майдаланып, таза етіп жуылып, құрғатылды. Колбаға 100 мл 1 М NaOH ерітіндісін құйылып, ерітіндіге 10 г пластикті салынып, шыны таяқшамен араластырылды. Колбаны су моншасына орналастырып, 80–90°C температурада 4–5 сағат қыздырылды. Қоспа түсі өзгеріп, пластик біртіндеп ерітіліп, тұнба түзіледі. Қоспаны суытылып, сүзгі қағазы арқылы сүзіледі. Алынған ерітінді -гидролиз өнімдері: терефталь қышқылы тұздары мен этиленгликоль қоспасы.



Сурет 1 — Қажетті құрал-жабдықтар

$Na_5P_3O_{10}$ қосу арқылы тыңайтқыш алу әдістемесі

Қажетті құралдар мен реактивтер:

1-тәжірибеден алынған гидролиз өнімі-100 мл, натрий триполифосфаты ($Na_5P_3O_{10}$) -2-3 г

Жұмыс барысы:

1-тәжірибеден алынған ерітіндіні шыны стақанға құйылды. Сол ерітіндіге 2–3

г $Na_3P\ O_1$ қосып, толық ерігенше араластыру. Тыңайтқыш ерітіндісі дайын болған соң, оны 1:5 қатынасында сумен сұйылтылды (мысалы, 20 мл тыңайтқыш + 100 мл су).





Сурет 2 — Тыңайтқыш алу барысы.

Кесте 2 — Тынайтқыш құрамы

Компонент	Құрамы	Рөлі
$Na_2C_8H_4O_4$ (натрий терефталаты),	Топырақ құрылымын жақсартады	Органикалық тұз микроорганизмдер дің дамуына жағдай жасайды
$Na_5P_3O_{10}$ (натрий триполифосфаты)	Фосфор көзі	Өсімдіктің энергия алмасуына, тамыр дамуына және гүлдеуіне әсер етеді
NaOH қалдығы	Сілті	Артық болған жағдайда зиян болуы мүмкін, бірақ бейтараптандырылса қауіпсіз болады

Тыңайтқышты өсімдікке пайдалану. Талқылау.

Қажетті құрал-жабдықтар:

- Дайын тыңайтқыш ерітіндісі (қажетті концентрацияда)
- Топырақ (таза, бірдей мөлшерде) – 6 дана ыдысқа
- Өсімдік тұқымдары (шалғам және аскөк) – әр ыдысқа бірдей мөлшерде
- Су құятын ыдыс
- Бақылау тобына арналған таза су
- Маркер (ыдыстарды белгілеу үшін)

Зерттеу әдістемесі

Тәжірибені жүргізу үшін бірдей көлемдегі алты ыдыс дайындалып, олардың әрқайсысына таза топырақ тең мөлшерде салынды. Әр ыдысқа 5 данадан шалғам және аскөк тұқымдары отырғызылды. Тәжірибелік және бақылау топтарын ажырату үшін ыдыстар белгіленді. Бірінші топтағы өсімдіктер дайын тыңайтқыш ерітіндісімен, ал екінші топтағы өсімдіктер тек таза сумен суарылды. Барлық

өсімдіктер бірдей жағдайларда өсіріліп, күн сайын бірдей көлемде суарылып отырды. Өсімдіктердің өсу процесі 14 күн бойы бақыланды. Бақылау барысында өсімдіктің биіктігі, жапырақтарының түсі және өсу қарқыны күнделікті тіркеліп отырды. Алынған мәліметтер тәжірибелік және бақылау топтары арасында салыстырмалы түрде талданды.



Сурет 3 — Тыңайтқышты өсімдікке пайдалану 3-күн



Сурет 4 — Тыңайтқышты өсімдікке пайдалану 10 күн



Сурет 5 — 14 күннен кейінгі нәтиже(шалғам)



Сурет 6 — 14 күннен кейінгі нәтиже (аскөк)

Кесте 3 — Бақылау нәтижелері

Күн	Өсімдік түрі	Тыңайтқышсыз(см)	Тыңайтқышпен(см)
3	Шалғам	1.0	1.3
5	Шалғам	2.2	2.5
7	Шалғам	4.3	4.8
10	Шалғам	5.5	6.4
14	Шалғам	7.1	8.3
3	Аскөк	0.8	1.2
5	Аскөк	1.5	2.4
7	Аскөк	3.2	4.3
10	Аскөк	4.5	6.1
14	Аскөк	5.8	7.6

Бұл зерттеу жұмысы пластикалық қалдықтарды гидролиз әдісі арқылы қайта өңдеу және алынған өнімді тыңайтқыш ретінде пайдалану мүмкіндіктерін қарастырды. Жүргізілген тәжірибелер пластикті гидролиздеу нәтижесінде пайдалы органикалық қосылыстар түзілетінін және олардың топыраққа оң әсер ететінін көрсетті.

Зерттеу барысында келесі негізгі **қорытындылар** жасалды:

1. Гидролиз әдісінің тиімділігі – пластикалық қалдықтарды гидролиз арқылы ыдырату олардың құрамындағы органикалық қосылыстарды өсімдіктерге қажетті элементтерге айналдыруға мүмкіндік береді. Бұл әдіс экологиялық тұрғыдан қауіпсіз әрі тиімді қайта өңдеу тәсілдерінің бірі болып табылады.

2. Тыңайтқыштың құрамы мен әсері – алынған тыңайтқыш топырақтың құнарлылығын арттырып, өсімдіктердің өсуіне жағымды әсер ететіні анықталды. Оның құрамындағы пайдалы элементтер өсімдіктердің қалыпты дамуына қажетті қоректік заттармен қамтамасыз ете алады.

3. Экологиялық және экономикалық маңызы – Пластикалық қалдықтарды осылайша қайта өңдеу олардың қоршаған ортаға тигізетін зиянын азайтады және қалдықтарды кәдеге жарату мәселесін шешуге көмектеседі. Сонымен қатар, бұл әдіс тыңайтқыш өндірудің балама және үнемді жолы ретінде қарастырылады.

Биологиялық тыңайтқыштар жасушадағы протоплазманың маңызды бөлігін түзеді, тірі ағзаның өсіп өнуіне қатысатын түрлі органикалық заттардың құрамында болады. Яғни тіршілік процестеріне үлкен әсер ететін - фермент, гормон, дәрумендердің құрамына кіреді, осылайша өнімнің сапасын жақсартады. Сондықтан да оларды қолдануды қарастырған жөн. Полимер қалдықтарын гидролиздеп өңдеу арқылы биобактерияларды қосу, биостимуляторлар алып топырақты құнарландыру, өсімдіктердің түрлі экологиялық әсерге төзімділігін арттыруға мүмкіндік беретіні сөзсіз.

Зерттеу пластикалық қалдықтарды тиімді пайдаланудың жаңа мүмкіндіктерін көрсетіп, оларды ауыл шаруашылығында қолданудың әлеуетін дәлелдеді. Болашақта гидролиз әдісін жетілдіру арқылы алынатын тыңайтқыштардың сапасын арттырып, оны ауқымды өндірісте қолдану мүмкіндіктерін қарастыру қажет. Осылайша, бұл технология экологиялық таза ауыл шаруашылығын дамытуға және қоршаған ортаны қорғауға өз үлесін қоса алады.

References

Caraceni F., Arfelli F., Sansi R., Ballarino A., Brondi C., Cespi D., & Passarini F. (2026) Environmental Impacts of PET Chemical recycling: A case study on alkaline hydrolysis and Systemic evaluation. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 14(9). — P. 4499–4509. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5c12048. (in Eng.).

Duzelbaeva S., Imangalieva B., Nurlybaev I., Sovet N., Baqtiyarov B. (2025) Zhasandy polimerge balama retinde krahmaldan biopolimer alu zhane onyn bioydyrau qasietterin zertteu [Obtaining a biopolymer from starch as an alternative to an artificial polymer and studying its biodegradability properties]. Academic Scientific Journal of Chemistry, 3(464):41–63. URL: https://journals.nauka-nanrk.kz/chemistry-technology/article/view/7603/5166 (in Kazakh).

Fertilizer: definition, types, advantages, disadvantages, uses (2022) Science Info. (in Eng.).

Francis R. (2016) Recycling of polymers: methods, characterization and applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim: 55–59. (in Eng.).

Grigore M. (2017) Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers. Composites Part B: Engineering, 117:265–273. (in Eng.).

International Fertilizer Association (n.d.) Fertilizers and their efficient use. — P. 13–15. (in Eng.).

Ishalina O.V., Lakeev S.N., Minnigulov R.Z., Maidanova I.O. (2015) Analiz metodov pererabotki otkhodov polietilentereftalata [Analysis of methods for recycling polyethylene terephthalate waste]. Promyshlennoe proizvodstvo i ispolzovanie elastomerov, (3):39–45. (in Russ.).

Ko W.B., Kydyrali A., Ko J.W., Zhambolova A., Ubaidulayeva N., Imangaliyeva B., Yerkibayeva M., Ongarbayev Y. (2026) Integration of STEM technologies in chemistry education: opportunities, challenges, and future directions. Frontiers in Education, 11. DOI: 10.3389/feduc.2026.1823241 (in Eng.).

Kukeev Zh.K., Shomshekeeva A.K. (2022) Analiz metodov vtorichnoy pererabotki otkhodov polietilentereftalata [Analysis of methods for secondary recycling of polyethylene terephthalate waste]. Ekonomika i obshchestvo, 4(95). (in Russ.).

Kumar G., & Bharti A. (2025) Chemical upcycling of waste polyethylene terephthalate via Cosolvent-Assisted alkaline hydrolysis. Journal of the Mexican Chemical Society. — P. 555–570. https://doi.org/10.29356/jmcs.v69i3.2206. (in Eng.).

Liu S., Fu C., Shen B., Zhang J., Xu M., You S., Qi W., & Wang M. (2025) Efficient hydrolysis of polyethylene terephthalate and product extraction using an aqueous Two-Phase system. Industrial & Engineering Chemistry Research, 64(10). — P. 5756–5764. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c04596. (in Eng.).

Pan S., Hsiao Y., Negi S., Matsagar B.M., & Wu K.C. (2024) Green Synthesis of Waste-Derived Metal–Organic Frameworks for Organic Substance Extraction from Piggery Wastewater as Biofertilizers. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 12(49). — P. 17793–17805. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c07030. (in Eng.).

Plastic pollution in oceans and on land (2025) Encyclopaedia Britannica. (in Eng.).

Plasticheskie massy [Plastics] (2023) Bolshaya rossiyskaya entsiklopediya. (in Russ.).

Tarasov F.I., Orlova N.Yu. (2020) Polimernye materialy: sovremennoe sostoyanie, primenenie i perspektivy razvitiya [Polymer materials: current state, application and development prospects]. Snezhinsky Physics and Technology Institute, Snezhinsk. (in Russ.).

Thermochemical and chemo-biological molecular recycling of plastic waste and plastic-biomass waste mixtures: an updated review (2025) MDPI, 14(3):225–246. (in Eng.).

Vasil'ev M.V. (2022) Metody pererabotki izdeliy iz bioplastika [Methods for processing products from bioplastic]. CyberLeninka. (in Russ.).

Zagitov E.S. (2020) Progressivti gylymi zertteuler: teoriia, adisteme zhane qoldanu praktikasy [Progressive scientific research: theory, methodology and application practice]. Aeterna, Ufa: 5–7. (in Kazakh).

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 186–203

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.395

IRSTI 31.25.15
UDC 664.2

© Karar M.E.[1], Beisenbayev O.K.[1], Alibekov R.S.[1], Rosna Shamsudin[2], 2026.
[1] M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan;
[2] Universiti Putra Malaysia (UPM), Serdang Campus, Selangor, Malaysia.
E-mail: mervertkarar@gmail.com

STARCH EXTRACTION FROM BAIDALY RICE AND GALA POTATOES FOR APPLICATION IN BIODEGRADABLE MATERIALS

Karar Meruyert — Doctoral student, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: mervertkarar@gmail.com , https://orcid.org/0009-0000-8482-184X;
Beisenbayev Oral — Dr.Tech.Sci., professor, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: oral-kb@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9442-213X;
Alibekov Ravshanbek — Cand.Chem.Sci., professor, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: ralibekov@hotmail.com, https://orcid.org/0000-0002-0723-3101;
Rosnah Shamsudin — PhD, Universiti Putra Malaysia (UPM), Selangor, Serdang Campus, Serdang, Malaysia,
E-mail: rosnahs@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-4849-9675.

Abstract. This article investigates the technology of starch extraction from Baidaly rice and the "Gala" potatoes cultivated in the Pavlodar region, and proposes the application of the obtained natural polysaccharides in the production of biodegradable materials. The aim of the study was to develop a technology for obtaining high-quality starch from domestic plant raw materials and to evaluate its potential as a main component for the production of biodegradable materials. During the study, starch was isolated from rice and potatoes by the wet extraction method. The structure of the obtained samples was analyzed by infrared spectroscopy (IR), which confirmed the preservation of the functional groups and glycosidic bonds characteristic of starch. Experimental results showed that 170 g of starch was obtained from 1 kg of "Gala" potatoes of Pavlodar region, while 770 g of starch was obtained from 1 kg of Baidaly rice. These results indicate that rice is a highly productive raw material for starch extraction. Comparison of the obtained IR spectra with those of commercial starch samples demonstrated that the laboratory-extracted starches possessed a high degree of structural purity and retained the functional groups characteristic of natural polysaccharides. The preservation of the chemical structure of starch confirms its suitability for use in the production of biodegradable polymeric materials. The obtained starch samples were considered as

matrix components for biodegradable films. The renewable nature, biodegradability, and relatively low environmental impact of starch-based materials make them promising alternatives to conventional petroleum-based polymers. Such materials can be used in the production of disposable and food packaging. The results showed that the obtained starch is a promising local raw material for biodegradable materials. The use of domestic agricultural raw materials can reduce dependence on imports, promote efficient resource utilization, and support the development of environmentally friendly biopolymer materials in Kazakhstan.

Keywords: rice starch, potato starch, natural polysaccharides, biodegradable materials

For citations: Karar M.E., Beisenbayev O.K., Alibekov R.S., Shamsudin R. Starch extraction from Baidaly rice and Gala potatoes for application in biodegradable materials. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No. 3. — P. 186–203. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.395.

© Қарар М.Е.[1], Бейсенбаев О.К.[1], Алибеков Р.С.[1], Росна Шамсудин[2], 2026.

[1] М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан;
[2] Путра Малайзия университеті, Серданг, Малайзия.
E-mail: mervertkarar@gmail.com

БАЙДАЛЫ КҮРІШІНЕН ЖӘНЕ ПАВЛОДОР ӨҢІРІНІҢ ГАЛА СОРТТЫ КАРТОБЫНАН КРАХМАЛ АЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ, ОНЫ БИОЫДЫРАЙТЫН МАТЕРИАЛДАР САЛАСЫНДА ҚОЛДАНУ

Қарар Меруерт — докторант, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: mervertkarar@gmail.com, https://orcid.org/0009-0000-8482-184X;
Бейсенбаев Орал — техника ғылымдарының докторы, профессор, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: oral-kb@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9442-213X;
Алибеков Равшанбек — химия ғылымдарының кандидаты, профессор, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: ralibekov@hotmail.com, https://orcid.org/0000-0002-0723-3101;
Роснах Шамсудин — PhD, Путра Малайзия университеті (UPM), Серданг, Селангор, Малайзия,
E-mail: rosnahs@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-4849-9675.

Аннотация. Мақалада Байдалы күрішінен және Павлодар өңірінде өсірілген Гала сортты картоптан крахмал алу технологиясы зерттеліп, алынған табиғи полисахаридтерді биоыдырайтын материалдар өндірісінде қолдану мүмкіндігі бағаланды. Зерттеудің мақсаты — отандық өсімдік шикізатынан жоғары сапалы крахмал алу технологиясын әзірлеу және оны биоыдырайтын материалдардың негізгі компоненттерінің бірі ретінде пайдалану әлеуетін анықтау. Зерттеу барысында крахмал күріш пен картоптан ылғалды экстракция әдісімен бөлініп алынды. Алынған үлгілердің құрылымы инфрақызыл спектроскопия әдісімен

зерттеліп, крахмалға тән негізгі функционалдық топтар мен гликозидтік байланыстардың сақталғаны анықталды. Тәжірибе нәтижесінде 1 кг Гала сортты картоптан 170 г, ал 1 кг Байдалы күрішінен 770 г крахмал алынды. Бұл көрсеткіштер зерттелген жағдайларда күріштің крахмал алу үшін өнімділігі жоғары шикізат екенін көрсетті. Зертханалық жолмен алынған крахмалдардың ИҚ-спектрлерін коммерциялық крахмал үлгілерімен салыстыру олардың табиғи полисахаридтерге тән құрылымдық ерекшеліктерін сақтағанын көрсетті. Крахмалдың химиялық құрылымының сақталуы оны биоыдырайтын полимерлік материалдардың матрицалық компоненті ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Алынған крахмал үлгілерін биоыдырайтын үлдірлер өндіруде қолдану қарастырылды. Жаңартылатын табиғи шикізаттан алынуы, биоыдырағыштығы және қоршаған ортаға салыстырмалы түрде төмен әсері крахмал негізіндегі материалдарды мұнай негізіндегі дәстүрлі полимерлерге балама ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. Мұндай материалдар бір реттік және тағамдық қаптама өндірісінде қолданылуы мүмкін. Сонымен бірге дайын үлдірлердің механикалық, суға төзімділік, термиялық және биоыдырау қасиеттері келесі зерттеу кезеңінде бағалануы тиіс.

Түйін сөздер: күріш крахмалы, картоп крахмалы, табиғи полисахаридтер, биоыдырайтын материалдар

© Карар М.Е.[1], Бейсенбаев О.К.[1], Алибеков Р.С.[1] , Росна Шамсудин[2], 2026.
[1] Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан;
[2] Университет Путра Малайзия, штат Селангор, Серданг, Малайзия.
E-mail: mervertkarar@gmail.com

ПОЛУЧЕНИЕ КРАХМАЛА ИЗ РИСА «БАЙДАЛЫ» И КАРТОФЕЛЯ «ГАЛА» И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МАТЕРИАЛАХ

Бейсенбаев Орал — доктор технических наук, профессор, Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail: oral-kb@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9442-213X;
Алибеков Равшанбек — кандидат химических наук, профессор, Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail: ralibekov@hotmail.com, https://orcid.org/0000-0002-0723-3101;
Роснах Шамсудин — PhD, Университет Путра Малайзия (UPM), Серданг, Селангор, Малайзия,
E-mail: rosnahs@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-4849-9675.

Аннотация. В статье исследована технология получения крахмала из риса сорта «Байдалы» и картофеля сорта «Гала», выращенного в Павлодарском регионе, а также оценена возможность применения полученных природных полисахаридов в производстве биоразлагаемых материалов. Цель исследования заключалась в разработке технологии получения крахмала из отечественного растительного сырья и оценке его потенциала в качестве основного компонента биоразлагаемых материалов. Крахмал выделяли из риса и картофеля методом влажной экстракции. Структуру полученных образцов исследовали методом

инфракрасной спектроскопии, который подтвердил сохранение характерных для крахмала функциональных групп и гликозидных связей. В результате эксперимента из 1 кг картофеля сорта «Гала» было получено 170 г крахмала, а из 1 кг риса сорта «Байдалы» — 770 г. Полученные данные свидетельствуют о более высоком выходе крахмала из риса в исследованных условиях. Сопоставление ИК-спектров лабораторно полученных образцов с коммерческими образцами крахмала показало сохранение характерных структурных особенностей природных полисахаридов. Это позволяет рассматривать полученный крахмал в качестве матричного компонента биоразлагаемых полимерных материалов. Образцы крахмала были предложены для дальнейшего использования при формировании биоразлагаемых плёнок. Возобновляемое происхождение и способность к биоразложению делают крахмал перспективным сырьём для разработки материалов, способных частично заменить традиционные нефтехимические полимеры, в том числе в производстве одноразовой и пищевой упаковки. Вместе с тем механические, водостойкие, термические свойства и показатели биоразложения готовых плёнок требуют отдельной экспериментальной оценки.

Ключевые слова: рисовый крахмал, картофельный крахмал, природные полисахариды, биоразлагаемые материалы

Кіріспе. Крахмал - өсімдік тектес табиғи полисахарид және жаңартылатын шикізатқа негізделген ең маңызды биополимерлердің бірі. Оны алғаш тағамдық мақсаттармен, сондай-ақ байланыстырушы және желімдеуші материал ретінде қолданды. Кейінірек крахмалдың қасиеттерін зерттеу оның тек тағамдық компонент қана емес, сонымен қатар қағаз, тоқыма, фармацевтика және басқа да салалар үшін маңызды шикізат ретінде қолдануға мүмкіндіктерді тудырды. Қазіргі уақытта крахмал жаңартылатын және биологиялық ыдырайтын табиғи полимер болып саналады және оның құрылымы мен функционалдық қасиеттерін зерттеуге ерекше назар аударылады. Ғылыми зерттеулер крахмалдың қасиеттері оның ботаникалық шығу тегіне, амилозаның амилопектинге қатынасына, түйіршіктердің мөлшері мен морфологиясына және экстракция технологиясына байланысты екенін көрсетеді. Сондықтан әртүрлі өсімдік көздерінен алынған крахмалдардың қоймалжыңдану температурасы, ісіну қабілеті, тұтқырлығы, жабысу және құрылымдық сипаттамалары бір-бірінен айтарлықтай ерекшеленеді. Ол негізінен амилоза мен амилопектиннен тұрады, олардың арақатынасы крахмалдың құрылымдық, физика-химиялық және технологиялық қасиеттерін анықтайды. Крахмалдың биоыдырағыштығы, қолжетімділігі және жаңартылатын табиғи ресурсы оны тамақ, фармацевтикалық препараттар, химиялық заттар және биополимерлерді өндіруде кеңінен қолдануға мүмкіндік береді (BeMiller and Whistler, 2022; Wani et al., 2012).

Қазіргі таңда дәстүрлі синтетикалық полимерлердің қоршаған ортаға теріс әсері жаһандық экологиялық мәселелердің біріне айналды. Осыған байланысты экологиялық таза, табиғи түрде ыдырайтын биополимерлерді зерттеу және өндіріске енгізу маңызды ғылыми және тәжірибелік міндет болып табылады.

Биологиялық ыдырайтын полимерлер шығу тегі мен химиялық табиғатына байланысты бірнеше топқа бөлінеді. Бұл топтарға тірі организмдерде кездесетін, биоүйлесімділігімен ерекшеленетін ақуыздар, атап айтқанда кератин, фиброин, коллаген және эластин жатады. Сонымен қатар, әртүрлі қаптама материалдарында қолданылатын ацетилглицеридтері бар эмульсиялар, балауыздар және майлар да маңызды рөл атқарады. Микроорганизмдер синтездеген пуллуан және элсинан полимерлері де өздерінің ерекше қасиеттерімен ерекшеленеді.

Полисахаридтер және олардың туындылары осы саланың ең ірі салаларының бірі болып табылады. Бұл бағытқа бактериялар арқылы алынған табиғи полимерлер мен синтетикалық полиэфирлер, жануарлардан алынған хитин мен хитозин, сондай-ақ крахмал, целлюлоза, агар және пектин сияқты өсімдік тектес қосылыстар кіреді. Мұнай химиясы синтезі арқылы алынған биологиялық ыдырайтын полимерлерге полиуретан, полиэфирамид, сополиэфирлер, алифатты және хош иісті полиэфирлер, PCL, PBC, mPET, PEC жатады. Сонымен қатар, әртүрлі компоненттердің тіркесімінен тұратын аралас немесе композиттік полимерлер де кеңінен қолданылады. Жалпы алғанда биологиялық ыдырайтын полимерлерді жіктеу және олардың қасиеттерін кешенді зерттеу жаңа буын экологиялық таза материалдарды әзірлеудің негізі болып табылады. Ақуыздар, полисахаридтер және мұнай химиясы арқылы алынған синтетикалық полимерлерді модификациялау арқылы алынған биологиялық ыдырайтын полимерлердің әрқайсысының өзіндік артықшылықтары бар. Ұсынылған жіктеу жүйесі болашақта қоршаған ортаны қорғауға бағытталған жаңа композиттік материалдарды әзірлеу үшін сенімді ғылыми негіз бола алады (Onyeaka et al., 2022; Urkimbayeva, 2017; Wang, 2023).

Крахмал қолжетімділігіне, жаңартылатындығына, биологиялық ыдырайтындығына және қабық түзетін қасиеттеріне байланысты биологиялық ыдырайтын полимерлік материалдарды өндіру үшін перспективалы шикізат болып табылады Бүгінгі таңда синтетикалық полимерлерге балама ретінде табиғи полисахаридтерді пайдалануға қызығушылық артып келеді. Осыған байланысты күріш пен картоп крахмалы ерекше маңызға ие. Күріш крахмалының ұсақ түйіршікті құрылымы оны біртекті материалдарды алуға жарамды етеді, ал картоп крахмалы ірі түйіршіктерімен, жоғары ісіну қабілетімен және жақсы байланыстырушы қасиеттерімен ерекшеленеді.

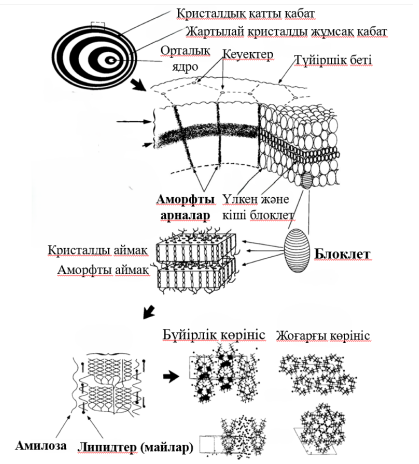
Қазақстан жағдайында жергілікті ауылшаруашылық шикізатынан крахмал алу технологиясын зерттеу импорттық крахмалға тәуелділікті азайту және ауылшаруашылық өнімдерін терең өңдеу салаларын дамыту үшін өзекті. Бұл зерттеуде крахмал көздері ретінде Қызылорда облысының Байдалы күріші мен Павлодар облысының картопы таңдалды. Бұл шикізатты таңдау олардың Қазақстанда қолжетімділігіне және крахмал өндірісіне жарамдылығына байланысты.

Күріш пен картоп, крахмалға бай ауыл шаруашылығы дақылдары ретінде, биологиялық ыдырайтын материалдарды өндіруде кеңінен қолданылуы мүмкін. Крахмалдың өнімділігі мен қасиеттері өсімдік түріне, сортына және өсіру жағдайларына байланысты өзгереді. Сондықтан, Қазақстанда өсірілген жергілікті

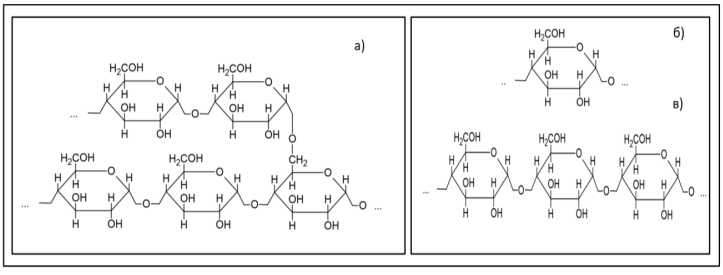
ауыл шаруашылығы шикізатынан крахмал алу технологиясын зерттеу және оның биологиялық ыдырайтын қабықшалар өндіруге жарамдылығын бағалау ғылыми және практикалық тұрғыдан маңызды (Amagliani et al., 2016; Wani et al., 2012).

Әдебиеттерге шолу. Қазіргі таңда қоршаған ортаның пластикалық қалдықтармен ластануы әлемдік деңгейдегі маңызды экологиялық мәселелердің біріне айналды. Мұнай негізіндегі синтетикалық полимерлердің табиғи ортада ұзақ уақыт ыдырамауы олардың қоршаған ортаға кері әсерін күшейтіп, биоыдырайтын материалдарды әзірлеуге бағытталған зерттеулердің қарқынды дамуына себеп болды. Осыған байланысты жаңартылатын табиғи шикізат көздерінен алынатын биополимерлер негізінде экологиялық қауіпсіз материалдар өндіру ғылыми және практикалық тұрғыдан ерекше өзектілікке ие.

Табиғи полисахаридтердің ішінде крахмал биоыдырағыштығы, жаңартылатындығы, биологиялық қауіпсіздігі, кең таралуы және салыстырмалы түрде төмен құны арқасында биоыдырайтын материалдар мен қаптама материалдарын өндіруде ең перспективалы шикізаттардың бірі болып саналады. Крахмалдың физика-химиялық қасиеттері оның алыну көзіне байланысты өзгеретіндіктен, әртүрлі өсімдік шикізатынан алынған крахмалдың құрылымы мен технологиялық қасиеттерін зерттеу ғылыми қызығушылық тудырады.



Сурет 1 — Крахмал түйіршігінің құрылымдық сызбасы



Сурет 2 — Амилопектиннің (а), ангидроглюкозаның (б) және амилозаның (в) химиялық құрылымы

Зерттеу барысында крахмал көзі ретінде Байдалы күріші мен Павлодар облысында өсірілген картоп таңдалды. Бұл шикізат түрлерін таңдаудың негізгі себебі – олардың Қазақстан жағдайында қолжетімділігі, отандық ауыл шаруашылығы өнімдері болуы және құрамындағы крахмал мөлшерінің жоғары болуымен байланысты. Сонымен қатар жергілікті шикізатты пайдалану импорттық крахмал түрлеріне тәуелділікті төмендетуге және аймақтық аграрлық ресурстарды тиімді пайдалануға мүмкіндік береді.

Жүгері крахмалы қазіргі уақытта биоыдырайтын полимерлер алу бағытында кеңінен қолданылатын шикізаттардың бірі болып табылады. Дегенмен, ғылыми әдебиеттерде жүгері крахмалы негізіндегі биополимерлік материалдар бойынша зерттеулер саны өте көп және оның қасиеттері жан-жақты қарастырылған. Осыған байланысты аталған зерттеуде жүгері крахмалын қолданудан бас тартылып, отандық шикізат көздерінен алынған крахмалдардың қасиеттерін зерттеуге басымдық берілді. Бұл тәсіл жаңа ғылыми нәтижелер алуға және жергілікті өсімдік шикізатының потенциалын бағалауға мүмкіндік береді.

Бидай крахмалының құрамында крахмалмен қатар ақуыздық компоненттер, әсіресе глютен фракциялары кездеседі. Бұл қосылыстар крахмалды тазарту процесін күрделендіріп, алынатын полимерлік материалдың біркелкі құрылым түзуіне және мөлдір маериал қалыптастыру қабілетіне кері әсер етуі мүмкін. Сонымен қатар бидай негізіндегі шикізатты пайдалану кезінде ақуызды қоспаларды толық жою қосымша технологиялық сатыларды талап етеді.

Маниок (тапиока) крахмалы жоғары тазалығымен және жақсы материал түзуші қасиетімен ерекшеленгенімен, Қазақстан жағдайында бұл дақыл кең көлемде өндірілмейді және негізінен импорттық шикізат болып табылады. Сондықтан зерттеу барысында жергілікті ауыл шаруашылығы өнімдерінен алынатын крахмал түрлеріне басымдық берілді. Арпа және інжу арпа (перловка) негізіндегі крахмалдарды қолдану мүмкіндігі де қарастырылды. Алайда тәжірибелік зерттеулер барысында бұл шикізаттардан алынған крахмал негізіндегі жүйелердің мөлдір, біртекті түзу қабілеті төмен екендігі байқалды. Дән құрамындағы ақуыздық және талшықты компоненттердің жоғары болуы алынған полимерлік композицияның құрылымдық қасиеттеріне әсер етті.

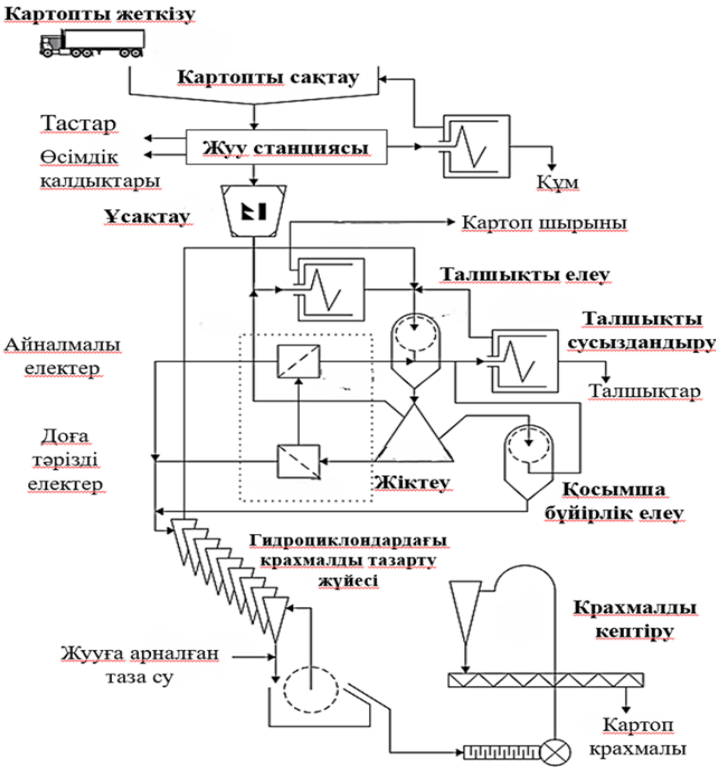
Күріш крахмалы ұсақ түйіршікті құрылымымен, жоғары тазалығымен және жақсы түзуші қасиетімен ерекшеленеді. Бұл қасиеттер оны биоыдырайтын материалдар алу үшін перспективалы шикізат ретінде таңдауға мүмкіндік берді. Ал картоп крахмалы жоғары ісіну қабілетімен, амилопектин мөлшерінің көп болуымен және жақсы байланыстырғыш қасиетімен сипатталады. Осы екі крахмал түрін салыстыра зерттеу арқылы өсімдік шикізатының табиғатының алынатын биоыдырайтын полимердің құрылымы мен физика-механикалық қасиеттеріне әсерін анықтауға мүмкіндік туады (Verma and Srivastav, 2022; Rashwan et al., 2024; Bioprocessing of rice starch, 2026). Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы – Қазақстанда өсірілген Байдалы күріші мен Павлодар өңірінің «Гала» сортты картобынан алынған крахмалдың құрылымдық ерекшеліктерін инфрақызыл спектроскопия (ИҚ) әдісімен зерттеу, олардың биоыдырайтын материалдар

өндіруге жарамдылығын бағалау және отандық өсімдік шикізатын пайдалану мүмкіндігін негіздеу болып табылады.

Зерттеудің мақсаты – Байдалы күріші мен Павлодар өңірінің «Гала» сортты картобынан крахмал алу технологиясын зерттеу, алынған крахмалдың құрылымдық қасиеттерін анықтау және оны биоыдырайтын материалдар өндіру технологиясында қолдану мүмкіндігін бағалау.

Материалдар мен зерттеу әдістері

Зерттеу нысаны ретінде Қазақстанда өсірілген Байдалы күріші және Павлодар өңірінде өндірілетін «Гала» сортты картобы пайдаланылды. Бұл шикізат түрлері құрамындағы крахмал мөлшерінің жоғары болуы, қолжетімділігі және биоыдырайтын полимерлік материалдар өндіруге жарамдылығына байланысты таңдалды.



Сурет 3 — Картоп крахмалын алудың техсхемасы

Картоп крахмалын өндіру технологиясы бірнеше негізгі кезеңдерден тұрады. Өндіріс процесі алдымен картопты қабылдау және сақтау бөлімінен басталады. Картоп арнайы жуу станцияларында топырақтан, құмнан, тастардан және өсімдік қалдықтарынан тазартылады. Тазартылған картоп кейін ұсақтау кезеңіне жіберіледі. Ұсақтау барысында картоп жасушалары бұзылып, крахмал түйіршіктері босатылады. Ұсақталған картоп массасы картоп шырынын бөлу

кезеңіне өтеді. Бұл процесс декантерлік центрифугалар көмегімен жүргізіліп, құрамында ақуыздар мен еріген заттары бар картоп шырыны крахмал-талшықты қоспадан ажыратылады. Бөлінген картоп шырыны кейін ақуызды өңдеу бағытына жіберіледі.

Келесі кезеңде крахмал мен талшықты бөлу жүзеге асырылады. Арнайы айналмалы және доға тәрізді електер арқылы ірі талшық бөлшектері бөлініп алынады. Бөлінген талшық сусыздандырылып, қосымша өнім ретінде пайдаланылады. Ал құрамында крахмал бар суспензия әрі қарай жіктеу процесіне жіберіледі. Крахмалды жіктеу кезінде центрифугалық қондырғылар қолданылып, крахмал түйіршіктері талшықтардан және басқа қоспалардан ажыратылады. Тазартылған крахмал суспензиясы гидроциклонды крахмал тазарту жүйесіне түседі. Бұл кезеңде крахмал бірнеше сатылы жуу арқылы ақуыздардан, тұздардан, қанттардан және басқа да еріген қоспалардан тазартылады.

Соңғы кезеңде тазартылған крахмал кептіру процесінен өтеді. Нәтижесінде ылғалдылығы төмен, жоғары сапалы картоп крахмалы алынады. Сонымен қатар өндіріс барысында алынған талшық пен ақуыз сияқты қосымша өнімдерді тиімді пайдалану технологияның экономикалық тиімділігін арттырып, қалдық мөлшерін азайтуға мүмкіндік береді (Zhang et al., 2024; Velasquez-Barreto et al., 2026).

Зерттеу жұмысы М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінің зертханасында жүргізілді. Алғашқы кезеңде күріш пен картоп механикалық қоспалардан тазартылып, жуылып, кептірілді. Картоп қабығынан аршылып, ұсақталып, сумен араластырылды. Алынған масса бірнеше қабат дәке арқылы сүзілді. Сүзінді белгілі уақыт тұндырылып, тұнбадағы крахмал бөлініп алынды. Тұнба бірнеше рет дистилденген сумен жуылып, 40–45 °С температурада тұрақты массаға дейін кептірілді. Осыған ұқсас әдіспен Байдалы күрішінен де крахмал бөлініп алынды. Алынған құрғақ крахмал ұнтақталып, герметикалық ыдыста сақталды.



Сурет 4 – Байдалы күрішінен күріш крахмалын алу сатылары



Сурет 5 — Павлодар өңірінде өндірілетін «Гала» сортты картобынан картоп крахмалын алу сатылары

Бастапқы шикізат зертханаға жеткізілгеннен кейін бөгде қоспалардан тазартылып, сумен жуылды. Зерттеу барысындағы қауіпсіздік шаралары ескеріліп, алынған крахмалдың шығымы бастапқы шикізат массасына және құрғақ затқа шаққандағы көрсеткіштер бойынша есептелді.

Күріштің ылғалдылығын анықтау әдістемелік тұрғыдан ГОСТ ISO 712-2015 «Зерно и зерновые продукты. Определение содержания влаги. Контрольный метод» талаптарына сай негізделді.

Картоп өнімінің сапалық көрсеткішін бағалау кезінде ГОСТ 7194-81 «Картофель свежий. Правила приемки и методы определения качества» стандартының талаптары ескерілді.

Зерттеуде бастапқы шикізаттың ылғалдылығы «Байдалы» күріші үшін 12,0%, ал «Гала» сортты картоп үшін 78,0% тең болды.

Әрбір шикізат турінен 1 кг мөлшерінде үлгі алынды. Күріш алдын ала сумен жуылып, ұсақталды. Ұсақталған шикізатқа су қосылып, суспензия дайындалды. Алынған масса дәке арқылы сүзілді.

Картоп жуылып, қабығынан тазартылғаннан кейін сумен араластырылды. Алынған суспензия дәке арқылы сүзілді. Сүзінділер белгілі уақыт аралығында тұндырылып, крахмал тұнбасы бөлініп алынды.

Крахмал тұнбасы бірнеше рет сумен жуылып, ерігіш қоспалардан тазартылды. Соңғы крахмал тұнбасы 40–45 °С температурада тұрақты массаға дейін кептірілді. Кептірілген өнім аналитикалық таразыда өлшеніп, крахмалдың шығымы есептелді.

Крахмалдың бастапқы шикізат массасына қатысты шығым келесі формула бойынша анықталды:

$$\eta = (m_1/m_0) \times 100\% \quad (1)$$

мұндағы:

η – крахмалдың шығымы, %;

m_1 – кептірілгеннен кейін алынған крахмал массасы, г;

m_0 – бастапқы шикізат массасы, г.

Шикізаттың ылғалдылығын ескеру үшін құрғақ зат массасы келесі формула бойынша есептелді:

$$m_{к.з.} = m_0 \times (1 - Вт/100) \quad (2)$$

мұндағы:

$m_{к.з.}$ – бастапқы шикізаттағы құрғақ зат массасы, г;

W – бастапқы шикізат ылғалдылығы, %.

Құрғақ затқа шаққандағы крахмал шығым:

$$\eta_{к.з.} = (м_і/м_{к.з.}) \times 100\% \quad (3)$$

Тәжірибелер үш параллель анықтамада жүргізіліп, нәтижелер орташа арифметикалық мән ± стандартты ауытқу (M±SD) түрінде берілді.

Крахмал үлгілерінің құрылымдық ерекшеліктері инфрақызыл спектроскопия (FTIR) әдісімен зерттелді. Талдау барысында үлгілердің инфрақызыл жұтылу спектрлері тіркеліп, гидроксил (–OH), метилен (–CH), көміртек–оттек (C–O) және гликозидтік (C–O–C) байланыстарға тән жұтылу жолақтары анықталды. Алынған нәтижелер коммерциялық крахмал үлгілерінің спектрлерімен салыстырылып, олардың құрылымдық ұқсастығы мен айырмашылықтары бағаланды.

Зерттеу барысында крахмал шығымы тәжірибелік жолмен анықталды. Әрбір шикізат түрінен алынған құрғақ крахмалдың массасы өлшеніп, бастапқы шикізат массасына қатысты пайыздық шығымы есептелді. Сонымен қатар алынған крахмалдың биоыдырайтын материалдар өндіруге жарамдылығы құрылымдық талдау нәтижелері негізінде бағаланды (Verma and Srivastav, 2022; Rashwan et al., 2024).

Зерттеу нәтижелері және талқылау

Крахмал шығымын анықтау. «Байдалы» күрішінің бастапқы ылғалдылығы 12,0% болған жағдайда 1 кг шикізаттағы құрғақ зат мөлшері:

$$1000 \times (1 - 0{,}12) = 880 \text{ г.}$$

Үш параллель тәжірибенің нәтижесінде алынған құрғақ крахмалдың орташа массасы 770±8 г болды.

Бастапқы шикізат массасына қатысты крахмал шығымы:

$$\eta = 770/1000 \times 100 = 77{,}0 \pm 0{,}8\%.$$

Құрғақ затқа шаққандағы шығым:

$$\eta_{қ.з.} = 770/880 \times 100 = 87{,}5\%.$$

«Гала» сортты картоптың бастапқы ылғалдылығы 78,0% болған кезде 1 кг шикізаттағы құрғақ зат мөлшері:

$$1000 \times (1 - 0{,}78) = 220 \text{ г.}$$

Үш параллель тәжірибеде алынған құрғақ крахмалдың орташа массасы 170±5 г болды.

Бастапқы шикізат массасына қатысты крахмал шығым:

$$\eta = 170/1000 \times 100 = 17{,}0 \pm 0{,}5\%.$$

Құрғақ затқа шаққандағы шығым:

$$\eta_{қ.з.} = 170/220 \times 100 = 77{,}3\%.$$

Кесте 1 — «Байдалы» күріші мен «Гала» сортты картобынан крахмал алу нәтижелері

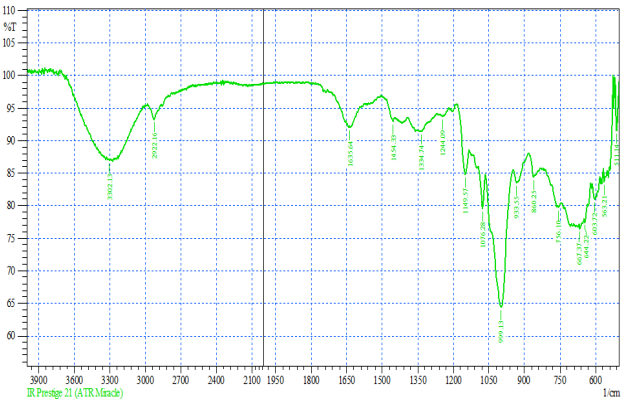
Көрсеткіш	«Байдалы» күріші	«Гала» картобы
Бастапқы шикізат массасы, г	1000	1000
Бастапқы ылғалдылық, %	12,0	78,0
Құрғақ зат массасы, г	880	220
1 - тәжірибе, г	762	165
2 - тәжірибе, г	775	175
3 - тәжірибе, г	773	170
Алынған құрғақ крахмал, г	770±8	170±5
Шикізат массасына қатысты шығым, %	77,0±0,8	17,0±0,5
Құрғақ затқа шаққандағы шығым, %	87,5	77,3
Параллель тәжірибелер саны, n	3	3

Құрғақ затқа қайта есептегенде «Байдалы» күріші үшін 87,5%, ал «Гала» картобы үшін 77,3% көрсеткіш анықталды. Құрғақ затқа қайта есептелген крахмал шығымы экстракция процесінің тиімділігін сипаттайды және бастапқы шикізат құрамындағы крахмалдың теориялық мөлшерімен тікелей теңестірілмейді.

Зерттеу барысында Байдалы күріші мен Павлодар өңірінің «Гала» сортты картобынан крахмал алу технологиясы тәжірибелік жағдайда жүзеге асырылып, алынған өнімдердің шығымы анықталды. Зерттеу нәтижелері бойынша 1 кг «Гала» сортты картобынан 170 г құрғақ крахмал, ал 1 кг Байдалы күрішінен 770 г құрғақ крахмал алынды. Алынған нәтижелер пайдаланылған өсімдік шикізатының биологиялық ерекшеліктеріне сәйкес келеді және Байдалы күрішінің крахмал мөлшері жоғары екенін көрсетті (GOST 7698–93, 1994; GOST 29144–91, 1992; Amagliani et al., 2016; Wani et al., 2012).

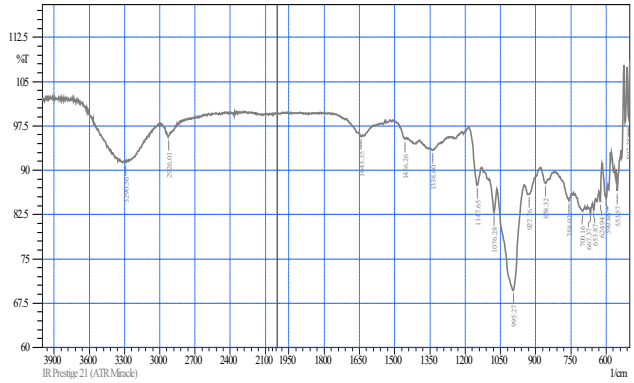
Алынған крахмал үлгілерінің құрылымдық ерекшеліктері инфрақызыл спектроскопия (FTIR) әдісімен зерттелді. ИҚ-спектрлерде 3200–3400 $см^{-1}$ аралығында гидроксил топтарына (–OH) тән кең жұтылу жолағы байқалды, бұл крахмал молекулаларындағы молекулааралық және молекулаішілік сутектік байланыстардың болуын дәлелдейді. Сонымен қатар 2920–2930 $см^{-1}$ аймағында алифаттық C–H байланыстарына тән жұтылу жолақтары анықталды. 1640–1650 $см^{-1}$ диапазонында адсорбцияланған су молекулаларына тән жұтылу байқалса, 1000–1150 $см^{-1}$ аралығында гликозидтік байланыстар мен полисахарид құрылымына тән C–O және C–O–C функционалдық топтарының қарқынды жұтылу жолақтары тіркелді. Бұл нәтижелер алынған өнімнің табиғи крахмал құрылымын сақтағанын көрсетті.

Зертханалық жолмен алынған крахмал үлгілерінің спектрлері коммерциялық крахмалдың FTIR спектрлерімен салыстырылды. Салыстыру нәтижесінде негізгі жұтылу жолақтарының орналасуы мен қарқындылығының ұқсастығы анықталды. Бұл қолданылған крахмал алу технологиясының тиімділігін және алынған өнімнің крахмалға тән функционалдық топтардың сақталғанын және коммерциялық үлгімен құрылымдық спектрлік ұқсастықты көрсетті. Айырмашылықтардың аз болуы шикізаттың ботаникалық шығу тегімен және құрамындағы амилоза мен амилопектиннің арақатынасымен түсіндіріледі.



No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	507.28	97.948	4.055	511.14	505.35	-0.029	0.052
2	553.57	86.509	2.995	555.50	538.14	0.784	0.107
3	599.86	85.268	3.159	615.29	594.08	1.287	0.216
4	624.94	84.635	3.137	628.79	617.22	0.667	0.083
5	653.87	83.355	1.239	657.73	646.15	0.871	0.041
6	667.37	82.679	1.175	673.16	659.66	1.061	0.034
7	700.16	83.116	1.170	736.81	690.52	3.445	0.156
8	758.02	84.863	1.867	796.60	746.45	3.132	0.205
9	858.32	87.821	2.268	877.61	829.39	2.505	0.294
10	927.76	85.918	2.429	947.05	879.54	3.797	0.382
11	995.27	69.675	17.491	1064.71	948.98	12.759	5.820
12	1076.28	82.867	4.292	1095.57	1066.64	1.994	0.301
13	1147.65	87.501	5.107	1184.29	1130.29	2.106	0.576
14	1338.60	93.412	0.489	1348.24	1301.95	1.252	0.053
15	1456.26	95.318	0.300	1494.83	1452.40	0.591	-0.013
16	1643.35	95.669	0.343	1649.14	1635.64	0.249	0.010
17	2926.01	95.608	0.564	2935.66	2914.44	0.391	0.033
18	3290.56	91.273	0.321	3298.28	3282.84	0.601	0.013

Сурет 6 — Павлодар картобынан алынған картоп крахмалы



No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	511.14	91.588	7.971	516.92	499.56	0.389	0.354
2	563.21	83.626	1.978	567.07	553.57	0.992	0.073
3	603.72	81.008	1.007	613.36	599.86	1.191	0.057
4	644.22	77.505	0.981	648.08	634.58	1.403	0.030
5	667.37	76.463	0.734	669.30	650.01	2.175	0.043
6	756.10	79.816	0.251	759.95	744.52	1.487	0.010
7	860.25	84.484	2.543	883.40	831.32	3.489	0.300
8	933.55	83.553	0.871	945.12	925.83	1.461	0.050
9	999.13	64.445	20.733	1064.71	947.05	15.119	6.902
10	1076.28	79.601	5.513	1093.64	1066.64	2.255	0.383
11	1149.57	84.746	6.016	1182.36	1134.14	2.451	0.665
12	1244.09	93.771	0.534	1255.66	1220.94	0.907	0.052
13	1334.74	91.425	0.251	1338.60	1307.74	1.106	0.021
14	1454.33	93.074	0.777	1492.90	1448.54	1.033	0.059
15	1635.64	92.081	0.181	1637.56	1585.49	1.443	0.022
16	2922.16	93.286	0.117	2924.09	2908.65	0.435	0.007
17	3302.13	87.018	0.152	3309.85	3294.42	0.926	0.006

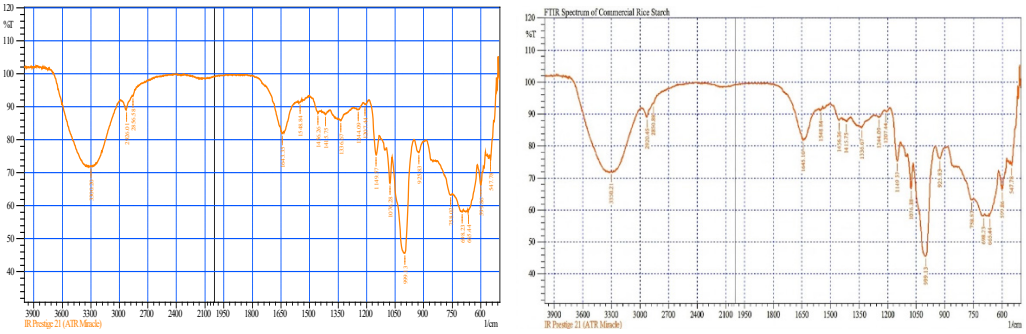
Сурет 7 — Нарықтағы Omega специи картоп крахмалы

Павлодар өңірінің «Гала» сортты картобынан зертханалық жағдайда алынған крахмалдың құрылымдық ерекшеліктері инфрақызыл спектроскопия (FTIR) әдісімен зерттелді. Алынған спектр табиғи полисахаридтерге тән функционалдық топтардың сақталғанын көрсетті және коммерциялық картоп крахмалының спектрімен салыстырылды (Сурет 6). Зертханалық үлгінің FTIR спектрінде 3302 $см^{-1}$ аймағында байқалған кең және қарқынды жұтылу жолағы гидроксил (–OH) топтарының валенттік тербелістеріне сәйкес келеді. Бұл жолақ крахмал молекулаларындағы гидроксил топтары арасында түзілетін молекулааралық және молекулаішілік сутектік байланыстардың болуын көрсетеді. Мұндай жұтылу жолағы амилоза мен амилопектиннен тұратын табиғи крахмалдарға тән негізгі спектрлік белгі болып табылады. 2922 $см^{-1}$ аймағындағы әлсіз жұтылу жолағы алифаттық көмірсутек тізбектеріндегі C–H байланыстарының валенттік тербелістеріне сәйкес келеді және глюкоза қалдықтарының құрылымдық ерекшеліктерін растайды. 1635 $см^{-1}$ аймағында тіркелген жұтылу жолағы байланысқан су молекулаларының (H–O–H) деформациялық тербелістерімен түсіндіріледі. Крахмалдың гидрофильді

табиғатына байланысты бұл сигнал үлгі құрамындағы адсорбцияланған судың болуын көрсетеді және карбонил (C=O) топтарының түзілуімен байланысты емес. Спектрдің 1200–900 $см^{-1}$ аралығы крахмалдың ең маңызды диагностикалық аймағы болып табылады. Бұл диапазонда 1149, 1076 және 999 $см^{-1}$ маңында айқын жұтылу жолақтары байқалды. Олар полисахарид құрылымындағы C–O–C гликозидтік байланыстары мен C–O байланыстарының тербелістеріне сәйкес келеді. Әдебиеттерде бұл аймақ крахмалдың «саусақ ізі» (fingerprint region) ретінде қарастырылады, себебі дәл осы диапазон полисахаридтердің құрылымын сенімді түрде сипаттайды. Сонымен қатар 933 және 860 $см^{-1}$ аймағындағы жұтылу жолақтары α-1,4-гликозидтік байланыстардың болуын жанама түрде растайды, бұл амилоза мен амилопектиннің табиғи құрылымының сақталғанын көрсетеді. 600–750 $см^{-1}$ диапазонында байқалған әлсіз жолақтар полисахарид молекуласының құрылымдық деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді және крахмалдың жалпы құрылымдық ерекшеліктерін толықтырады (BeMiller and Whistler, 2022; Amagliani et al., 2016).

Нарықтағы картоп крахмалының FTIR спектрінде де дәл осындай заңдылық байқалды. 3300 $см^{-1}$ маңындағы кең жұтылу жолағы гидроксил топтарының сутектік байланыстарын, 2922 $см^{-1}$ аймағындағы жолақ алифаттық C–H байланыстарын, ал 1635 $см^{-1}$ аймағындағы жұтылу адсорбцияланған судың деформациялық тербелістерін сипаттайды. Сонымен қатар 1456–1338 $см^{-1}$ диапазонында байқалған жолақтар –CH және –OH топтарының деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді және полисахарид құрылымын қосымша дәлелдейді. Коммерциялық үлгінің 1200–900 $см^{-1}$ аймағында орналасқан 1147, 1076 және 995 $см^{-1}$ жұтылу жолақтары зертханалық үлгінің нәтижелерімен толық сәйкес келеді. Бұл жолақтар α-1,4-гликозидтік байланыстар мен спирттік C–O топтарының тербелістерін сипаттайды және крахмалдың амилоза мен амилопектиннен тұратын табиғи құрылымын дәлелдейді.

Екі үлгінің спектрлерін салыстыру нәтижесінде жұтылу жолақтарының орналасуы мен қарқындылығы арасында елеулі айырмашылықтардың жоқ екені анықталды. Сонымен қатар екі спектрде де 1700 $см^{-1}$ аймағында карбонил (C=O) топтарына тән жұтылу жолақтарының және 1500–1600 $см^{-1}$ диапазонында ароматты қосылыстарға тән қарқынды сигналдардың болмауы зертханалық жағдайда алынған крахмалдың құрамында бөтен органикалық қоспалардың жоқ екенін крахмалға тән функционалдық топтардың сақталғанын және коммерциялық үлгімен құрылымдық спектрлік ұқсастықты көрсетті екенін көрсетеді. Осылайша, FTIR талдауы Павлодар өңірінің «Гала» сортты картобынан зертханалық жағдайда алынған крахмалдың құрылымы коммерциялық картоп крахмалының құрылымымен толық сәйкес келетінін көрсетті. Бұл қолданылған крахмал алу технологиясының тиімділігін дәлелдейді және алынған табиғи полисахаридтің биоыдырайтын материалдар өндіруде негізгі шикізат ретінде пайдалануға жарамды екенін ғылыми тұрғыдан негіздейді (BeMiller and Whistler, 2022; Zhang et al., 2024).



Сурет 8 — Нарықтағы Omega специи картоп крахмалы

Зертханалық жағдайда алынған күріш крахмалының инфрақызыл (FTIR) спектрі коммерциялық (сатылымдағы) күріш крахмалының спектрімен салыстырылды. Спектрлерді салыстыру нәтижесінде екі үлгінің де табиғи полисахаридтерге тән негізгі функционалдық топтарды сақтағаны анықталды (Сурет 8).

Екі үлгінің спектрлік профилі өзара жоғары ұқсастық көрсетті және нативті крахмалдың негізгі компоненттері – амилоза мен амилопектинге тән функционалдық топтардың сақталғанын дәлелдеді. Спектрлерде төрт негізгі жұтылу аймағы анықталды. 3600–3000 $см^{-1}$ диапазонында екі үлгіде де шамамен 3300–3350 $см^{-1}$ аймағында кең әрі қарқынды жұтылу жолағы байқалды. Бұл жолақ гидроксил (–OH) топтарының валенттік тербелістеріне сәйкес келеді және крахмал молекулаларындағы молекулааралық әрі молекулаішілік сутектік байланыстардың түзілетінін көрсетеді. Гидроксил топтарының мұндай қарқынды жұтылуы полисахаридтерге тән маңызды құрылымдық белгі болып табылады. 2950–2800 $см^{-1}$ диапазонында орналасқан 2920–2926 $см^{-1}$ және 2850–2856 $см^{-1}$ аймақтарындағы әлсіз жұтылу жолақтары алифаттық құрылымдағы C–H байланыстарының симметриялық және асимметриялық валенттік тербелістеріне сәйкес келеді. Бұл сигналдар глюкопираноза сақинасындағы көмірсутектік қаңқаның сақталғанын көрсетеді. 1640–1645 $см^{-1}$ аймағында байқалған жұтылу жолағы крахмалдың аморфты құрылымында адсорбцияланған су молекулаларының H–O–H деформациялық тербелістерімен байланысты. Бұл сигнал табиғи крахмалдардың барлығына тән және олардың гидрофильді қасиетін сипаттайды.

Полисахаридтердің құрылымын бағалауда ерекше маңызға ие 1200–900 $см^{-1}$ диапазоны екі үлгіде де айқын байқалды. Бұл аймақта 1150, 1076 және шамамен 999 $см^{-1}$ маңында қарқынды жұтылу жолақтары тіркелді. Олар C–O–C гликозидтік байланыстары мен C–O байланыстарының валенттік тербелістеріне сәйкес келеді және әдебиеттерде крахмалдың «саусақ ізі» (fingerprint region) ретінде сипатталатын құрылымдық аймаққа жатады. Аталған сигналдардың болуы зерттелген үлгілердің полисахаридтік табиғатын және амилоза мен амилопектиннің құрылымдық тұтастығын растайды (Amagliani et al., 2016; Wani et al., 2012).

Зертханалық және нарықтағы үлгілердің спектрлерін салыстыру олардың негізгі функционалдық топтарының орналасуы мен жұтылу қарқындылығы жағынан жоғары деңгейде сәйкес келетінін көрсетті. Бұл зертханалық әдіспен алынған крахмалдың құрылымдық қасиеттері бойынша коммерциялық нативті крахмалға жақын екенін және қолданылған экстракциялау технологиясының тиімділігін дәлелдейді.

Сонымен бірге зертханалық үлгіде негізгі гликозидтік байланыстың жұтылу жолағының 999 $см^{-1}$-ден 979 $см^{-1}$ аймағына аздап ығысуы және 3300 $см^{-1}$ маңындағы гидроксил топтарына тән жұтылу жолағының пішінінің өзгеруі байқалды. Бұл айырмашылықтар крахмалдың құрылымдық табиғатының өзгергенін емес, оның өңдеу процесінде (ұсақтау, кептіру немесе термиялық өңдеу кезінде) молекулааралық сутектік байланыстардың қайта ұйымдасуымен немесе үлгілердің ылғалдылық дәрежесінің әртүрлі болуымен түсіндіріледі. Мұндай спектрлік өзгерістер крахмалдың полисахаридтік құрылымын бұзбайды және биоыдырайтын материалдар өндіру кезінде технологиялық өңдеудің нәтижесінде жиі кездесетін құбылыс болып табылады.

Алынған нәтижелер жергілікті ауылшаруашылық шикізатын тиімді өңдеу арқылы крахмал алу мүмкіндігін көрсетеді. Байдалы күрішінен крахмалдың жоғары өнімділігі бұл шикізаттың крахмал өндірісі үшін перспективалы екенін дәлелдейді. Картоптан алынған крахмал мөлшері аз болғанына қарамастан, оның табиғи қасиеттері, соның ішінде жоғары ісіну қабілеті мен байланыстырушы қасиеттері технологиялық тұрғыдан маңызды. Алынған крахмал үлгілерін одан әрі физикалық және химиялық модификациялау олардың функционалдық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік береді. Зерттеу нәтижелері Қазақстанда жергілікті шикізатты терең өңдеу, импорттық крахмалға тәуелділікті азайту және табиғи полимерлерге негізделген экологиялық таза материалдар өндірісін дамыту үшін практикалық маңызға ие. FTIR талдауы зертханалық жағдайда алынған күріш крахмалының табиғи полисахаридтік құрылымы сақталғанын және оның құрылымдық сипаттамалары коммерциялық күріш крахмалына жоғары дәрежеде сәйкес келетінін көрсетті. Алынған нәтижелер ұсынылған крахмал алу технологиясының тиімділігін дәлелдейді және зертханалық үлгінің биоыдырайтын материалдар өндіруге жарамды шикізат екенін ғылыми тұрғыдан негіздейді.

Қорытынды

Зерттеу нәтижесінде Байдалы күріші мен Павлодар өңірінде өсірілген «Гала» сортты картобынан крахмал ылғалды экстракция әдісімен бөлініп алынды. Үш параллель тәжірибенің нәтижесінде 1 кг Байдалы күрішінен 770±8 г, ал 1 кг «Гала» картобынан 170±5 г құрғақ крахмал алынды. Бастапқы шикізаттың ылғалдылығын ескере отырып, крахмал шығымы құрғақ затқа шаққанда сәйкесінше 87,5% және 77,3% құрады.

FTIR спектроскопия нәтижелері зертханалық жағдайда алынған крахмал үлгілерінде –OH, C–H, C–O және C–O–C байланыстарына тән негізгі жұтылу жолақтарының сақталғанын көрсетті. Зертханалық және нарықтағы крахмал

үлгілерінің спектрлік профилдерінің ұқсастығы алынған өнімдердің негізгі полисахаридтік құрылымының сақталғанын растады.

Сонымен қатар FTIR нәтижелері крахмалдың абсолюттік химиялық тазалығын толық бағалауға жеткіліксіз екені ескерілді. Крахмалдың тазалық дәрежесін, амилоза мөлшерін, ісіну қабілетін, ерігіштігін және басқа да функционалдық қасиеттерін толық сипаттау үшін қосымша физика-химиялық зерттеулер қажет.

Алынған нәтижелер Байдалы күріші мен Павлодар өңірінің «Гала» сортты картобын крахмал алудың жергілікті шикізат көздері ретінде пайдаланудың перспективалылығын көрсетті. Алынған крахмал үлгілері крахмал негізіндегі биоыдырайтын материалдар, соның ішінде пленкалық материалдар алу үшін перспективалы матрицалық компоненттер ретінде қарастырылуы мүмкін. Алайда дайын пленкалардың механикалық, суға төзімділік, термиялық және биоыдырау қасиеттерін бағалау келесі зерттеу кезеңінде жүргізілуі тиіс.

Осылайша, зерттеу Қазақстанда өсірілетін ауыл шаруашылығы шикізатын терең өңдеу және жергілікті крахмал негізіндегі экологиялық таза материалдарды әзірлеу үшін ғылыми негіз қалыптастырады.

References

Amagliani L., O'Regan J., Kelly A.L., and O'Mahony J.A. (2016) Chemistry, structure, functionality and applications of rice starch. Journal of Cereal Science, 70. — P. 291–300. https://doi.org/10.1016/j.jcs.2016.06.014 (in Eng.).

BeMiller J.N., and Whistler R.L. (2022) Starch: Chemistry and Technology. 4th ed. London: Academic Press. — 888 p. (in Eng.).

Bioprocessing of rice starch: advances in extraction, modification, and analytical characterization (2026). Preparative Biochemistry and Biotechnology. https://doi.org/10.1080/10826068.2026.2635147 (in Eng.).

Charles A.L., Motsa N., and Abdillah A.A. (2022) A Comprehensive Characterization of Biodegradable Edible Films Based on Potato Peel Starch Plasticized with Glycerol. Polymers, 14(17), 3462. https://doi.org/10.3390/polym14173462 (in Eng.).

GOST 7698–93 (1994) Starch. Pravila priemki i metody analiza [Acceptance rules and methods of analysis]. Moscow: Standards Publishing House. — 16 p. (in Russ.).

GOST 29144–91 (1992) Krahmal i krahmaloprodukty. Terminy i opredeleniya [Starch and starch products. Terms and definitions]. Moscow: Standards Publishing House. — 12 p. (in Russ.).

Kenzhegulov O.A., Kairbekov A.A., et al. (2025) Comparable Analysis of Natural and Modified Starches: Physicochemical Properties, Applications, and Insights on Biodegradable Films. Applied Sciences, 15(7), 3938. (in Eng.).

Kowsik P.V., Mazumder S. (2018) Structural and chemical characterization of rice and potato starch granules using microscopy and spectroscopy. Journal of Food Science and Technology (in Eng.).

Liu Y., Liu M., Zhang L., et al. (2022) Preparation and properties of biodegradable films made of cationic potato-peel starch and loaded with curcumin. Food Hydrocolloids, 130, 107690. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107690 (in Eng.).

Onyeaka H., Obileke K., Makaka G., and Nwokolo N. (2022) Current research and applications of starch-based biodegradable films for food packaging. Polymers, 14(6), 1126. https://doi.org/10.3390/polym14061126 (in Eng.).

Rashwan A.K., Younis H.A., Abdelshafy A.M., Osman A.I., Eletmany M.R., Hafouda M.A., et al. (2024) Plant starch extraction, modification, and green applications: a review. Environmental Chemistry Letters, 22. — P. 2483–2530. https://doi.org/10.1007/s10311-024-01753-z (in Eng.).

Rice Starch Chemistry, Functional Properties, and Industrial Applications (2025): A Review. Polymers, 17(1), 110. https://doi.org/10.3390/polym17010110 (in Eng.).

Urkimbayeva P.I. (2017) The creation of the technology of biodegradable films based on cornstarch. Chemical Bulletin of Kazakh National University, 86(3). — P. 14–19. (in Eng.).

Velasquez-Barreto F., et al. (2026) Tuber and Root Starches: Molecular and Physicochemical Properties. Starch/Stärke. https://doi.org/10.1002/star.70181 (in Eng.).

Verma D.K., and Srivastav P.P. (2022) Isolation, modification, and characterization of rice starch with emphasis on functional properties and industrial application: A review. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 62(24). — P. 6577–6604. https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1903383 (in Eng.).

Wani A.A., Singh P., Shah M.A., Schweiggert-Weisz U., Gul K., and Wani I.A. (2012) Rice starch diversity: Effects on structural, morphological, thermal, and physicochemical properties—A review. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 11(5). — P. 417–436. https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2012.00193.x (in Eng.).

Wang S. (2023) Recent advances in starch-based biodegradable materials. International Journal of Biological Macromolecules, 239, 124216. (in Eng.).

Zhang Y., et al. (2024) Physicochemical properties of starch of four varieties of native potatoes. Heliyon, 10, e35809. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e35809 (in Eng.).

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 204–218

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.396

IRSTI 31.23.33
UDC 581.192:577.115.3: 582.998.1

© Kudaibergenova G.N*., Azimbayeva G.E., Kamysbayeva A.K., Izteleu B.M., Kurbanbayeva N.M. 2026.
Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: kudaibergenova.g@qyzpu.edu.kz

FATTY ACID COMPOSITION OF HELIANTHUS TUBEROSUS FLOWERS

Kudaibergenova Gulzira — candidate of the chemical sciences, Senior Lecturer of the department of chemistry, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: kudaibergenova.g@qyzpu.edu.kz , https: // orcid.org /0009-0006-9888-8061;
Azimbayeva Gulbayra — candidate of the chemical sciences, acting professor of the department of chemistry, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: azimbaeva.g@qyzpu.edu.kz, https: // orcid.org/ 0000-0002-6558-8146;
Kamysbayeva Aliya — master of pedagogical sciences, Senior Lecturer of the department of chemistry, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: kamysbayeva.a@qyzpu.edu.kz, https: // orcid.org/ 0000-0003-0092-4636;
Izteleu Bakshat — master of natural sciences, PhD doctoral student, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: bakshat.izteleu@gmail.com, https: // orcid.org/ 0000-0002-6044-3642;
Kurbanbayeva Nurzhamol — master of natural sciences, lecturer of the department of chemistry, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: knurzhamol@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-3997-3375.

Abstract. Helianthus tuberosus is a relatively environmentally safe plant due to its ability to accumulate certain heavy metal salts, nitrates, and radioactive isotopes in smaller quantities than other plants. Most of the high-molecular-weight carbohydrates in this plant are pectin substances. Pectin substances help regulate digestive processes and promote digestive tract health. The biochemical composition of Jerusalem artichoke enhances its value as an industrial crop. This is because Jerusalem artichoke is a primary source of nutrients and physiologically active substances, including vitamins, macronutrients, micronutrients, amino acids, polyunsaturated fatty acids, carbohydrates, organic acids, bioflavonoids, phytoncides, and other biologically active compounds The value of Jerusalem artichoke lies in the fact that its lipid fraction is dominated by saturated and monounsaturated fatty acids. Current research in the fields of phytochemistry and pharmacognosy is focused on studying the content of higher fatty acids (HFAs) in Helianthus tuberosus plant tissues. As the primary structural components of cellular

lipids, fatty acids ensure the structural integrity of biological membranes—that is, energy stabilization, intercellular signaling, and the regulation of metabolic processes; they possess antioxidant properties and anti-inflammatory effects; and they also reduce the risk of developing cardiovascular diseases. It is found in plant tissues in the form of triacylglycerides, phospholipids, and wax. Analyzing a plant's fatty acid composition helps increase its value. This article describes the results of a study on fatty acids in Jerusalem artichoke flowers. Jerusalem artichoke flowers collected in the Medeu mountainous region of Almaty were used as the subject of the study. The fatty acids in the Jerusalem artichoke flowers were analyzed using gas chromatography. The content of higher fatty acids was determined using a "JMS-Q1600GS" gas chromatograph-mass spectrometer manufactured by "JEOL" (Japan). According to the chromatographic data, 12 fatty acids are present in Jerusalem artichoke flowers.

Keywords: Helianthus tuberosus, palmitic acid, myristic acid, caproic acid

For citations: Kudaibergenova G.N., Azimbayeva G.E., Kamysbayeva A.K., Izteleu B.M., Kurbanbayeva N.M. Fatty acid composition of Helianthus tuberosus flowers. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No. 3. — P. 204–218. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.396.

© Кудайбергенова Г.Н*., Азимбаева Г.Е., Камысбаева А.К., Изтелеу Б.М., Курбанбаева Н.М., 2026.

Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан.
E-mail: kudaibergenova.g@qyzpu.edu.kz

ТОПИНАМБУР ГҮЛДЕРІНІҢ МАЙ ҚЫШҚЫЛДЫ ҚҰРАМЫ

Құдайбергенова Гүлзира — химия ғылымдарының кандидаты, Химия кафедрасының аға оқытушысы, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: kudaibergenova.g@qyzpu.edu.kz, https://orcid.org/0009-0006-9888-8061;
Азимбаева Гүлбайра — химия ғылымдарының кандидаты, профессор м.а., Химия кафедрасы, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: azimbaeva.g@qyzpu.edu.kz, https://orcid.org/0000-0002-6558-8146;
Камысбаева Әлия — педагогика ғылымдарының магистрі, Химия кафедрасының аға оқытушысы, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: kamysbayeva.a@qyzpu.edu.kz, https://orcid.org/0000-0003-0092-4636;
Ізтелеу Бақшат — жаратылыстану ғылымдарының магистрі, PhD докторант, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: bakshat.izteleu@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-6044-3642;
Құрбанбаева Нұржамол — жаратылыстану ғылымдарының магистрі, Химия кафедрасының оқытушысы, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: knurzhamol@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-3997-3375.

Аннотация. Топинамбур (Helianthus tuberosus) басқа өсімдіктермен салыстырғанда ауыр металл тұздарын, нитраттарды және радиоактивті изотоптарды аз мөлшерде жинақтау қабілетіне байланысты экологиялық тұрғыдан қауіпсіз өсімдік болып табылады. Бұл өсімдіктің жоғары молекулалық көмірсуларының

басым бөлігін пектинді заттар құрайды. Пектинді заттар ас қорыту процестерін реттеуге және ас қорыту жолдарының қалыпты қызметін сақтауға ықпал етеді. Топинамбурдың биохимиялық құрамы оның техникалық дақыл ретіндегі маңызын арттырады. Себебі бұл дақыл дәрумендерге, макроэлементтерге, микроэлементтерге, аминқышқылдарына, көп қанықпаған май қышқылдарына, көмірсуларға, органикалық қышқылдарға, биофлавоноидтарға, фитонцидтерге және басқа да биологиялық белсенді қосылыстарға бай қоректік әрі физиологиялық белсенді заттардың маңызды көзі болып табылады. Топинамбурдың құндылығы оның липидтік фракциясының құрамында қаныққан және көп қанықпаған май қышқылдарының басым болуымен де сипатталады. Фитохимия мен фармакогнозия салаларындағы өзекті зерттеу бағыттарының бірі — топинамбур өсімдігінің ұлпаларындағы жоғары май қышқылдарының (ЖМҚ) құрамын зерттеу. Жасушалық липидтердің негізгі құрылымдық компоненттері ретінде май қышқылдары биологиялық мембраналардың құрылымдық тұтастығын қамтамасыз етеді, энергияның жинақталуына қатысады, жасушааралық сигнал беруге және зат алмасу процестерін реттеуге ықпал етеді. Сонымен қатар, олар антиоксиданттық және қабынуға қарсы қасиеттерімен ерекшеленіп, жүрек-қан тамырлары ауруларының даму қаупін төмендетуге ықпал етеді. Май қышқылдары өсімдік ұлпаларында триацилглицеридтер, фосфолипидтер және балауыздар түрінде кездеседі. Өсімдіктің май қышқылдарының құрамын талдау оның биологиялық және тағамдық құндылығын бағалауға мүмкіндік береді. Бұл мақалада топинамбур гүлдерінің құрамындағы май қышқылдарын зерттеу нәтижелері сипатталған. Зерттеу нысаны ретінде Алматы қаласының Медеу таулы аймағынан жиналған топинамбур гүлдері пайдаланылды. Топинамбур гүлдерінің құрамындағы май қышқылдары газды хроматография әдісімен талданды. Жоғары май қышқылдарының мөлшері «JEOL» (Жапония) фирмасының «JMS-Q1600GS» маркалы газды хроматограф-масс-спектрометрі арқылы анықталды. Хроматографиялық мәліметтерге сәйкес, топинамбур өсімдігінің гүлдерінен 12 май қышқылы анықталды.

Түйін сөздер: топинамбур, пальмитин, миристин, капрон қышқылдары

© Кудайбергенова Г.Н*., Азимбаева Г.Е., Камысбаева А.К., Изтелеу Б.М., Курбанбаева Н.М., 2026.
Казахский национальный женский педагогический университет,
Алматы, Қазақстан.
E-mail: kudaibergenova.g@qyzpu.edu.kz

ЖИРНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ ЦВЕТКОВ ТОПИНАМБУРА

Кудайбергенова Гульзира — кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры химии, Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан,
E-mail: kudaibergenova.g@qyzpu.edu.kz, https://orcid.org/0009-0006-9888-8061;
Азимбаева Гулбайра — кандидат химических наук, и.о. профессора кафедры химии, Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан,

E-mail: azimbaeva.g@qyzpu.edu.kz, https://orcid.org/0000-0002-6558-8146;
Камысбаева Алия — магистр педагогических наук, старший преподаватель кафедры химии, Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан,
E-mail: kamysbayeva.a@qyzpu.edu.kz, https://orcid.org/0000-0003-0092-4636;
Изтелеу Бакшат — магистр естественных наук, PhD-докторант, Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан,
E-mail: bakshat.izteleu@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-6044-3642;
Курбанбаева Нуржамол — магистр естественных наук, преподаватель кафедры химии, Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан,
E-mail: knurzhamol@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-3997-3375.

Аннотация. Топинамбур (Helianthus tuberosus) является относительно экологически безопасным растением благодаря способности накапливать соли тяжелых металлов, нитраты и радиоактивные изотопы в меньших количествах по сравнению с другими растениями. Большую часть высокомолекулярных углеводов этого растения составляют пектиновые вещества. Пектиновые вещества способствуют регулированию процессов пищеварения и поддержанию нормального функционирования пищеварительного тракта. Биохимический состав топинамбура повышает его значение как технической культуры. Данная культура является важным источником питательных и физиологически активных веществ, включая витамины, макро- и микроэлементы, аминокислоты, полиненасыщенные жирные кислоты, углеводы, органические кислоты, биофлавоноиды, фитонциды и другие биологически активные соединения. Ценность топинамбура обусловлена также содержанием в его липидной фракции насыщенных и полиненасыщенных жирных кислот. Одним из актуальных направлений исследований в области фитохимии и фармакогнозии является изучение состава и содержания высших жирных кислот (ВЖК) в тканях топинамбура. Жирные кислоты, являясь основными структурными компонентами клеточных липидов, обеспечивают структурную целостность биологических мембран, участвуют в накоплении энергии, межклеточной передаче сигналов и регуляции обменных процессов. Кроме того, они обладают антиоксидантными и противовоспалительными свойствами, а также способствуют снижению риска развития сердечно-сосудистых заболеваний. В растительных тканях жирные кислоты содержатся преимущественно в составе триацилглицеридов, фосфолипидов и восков. Анализ жирнокислотного состава растения позволяет оценить его биологическую и пищевую ценность. В данной статье представлены результаты исследования жирных кислот в цветках топинамбура. В качестве объекта исследования использовали цветки топинамбура, собранные в горной местности Медеу города Алматы. Жирнокислотный состав цветков топинамбура анализировали методом газовой хроматографии. Содержание высших жирных кислот определяли с использованием газового хроматографа-масс-спектрометра «JMS-Q1600GS» фирмы «JEOL» (Япония). Согласно полученным хроматографическим данным, в цветках топинамбура обнаружено 12 жирных кислот.

Ключевые слова: топинамбур, пальмитин, миристин, капроновые кислоты

Введение. Традиционная медицина нуждается в растениях, способных синтезировать вторичные метаболиты, которые играют важную роль в профилактике и терапии различных заболеваний (Sawicka et al., 2020). Согласно официальным данным Всемирной организации здравоохранения, более 80 % населения планеты в той или иной степени использует препараты растительного происхождения в рамках традиционной медицины. Традиционные фитопрепараты, как правило, более доступны, отличаются относительно низкой стоимостью и могут характеризоваться меньшим риском развития нежелательных реакций по сравнению с рядом синтетических аналогов (Hussain, 2024). В структуре лекарственного растительного сырья особое место занимает семейство Астровые (Asteraceae). Семейство *Asteraceae* представляет собой один из крупнейших таксонов покрытосеменных растений, включающий более 1 600 родов и около 25 000 видов в мировом масштабе (Brusentseva and Kuzenko, 2013).

Представители семейства *Asteraceae* на протяжении многих поколений используются в качестве пищевого и лекарственного растительного сырья. Несмотря на значительное таксономическое разнообразие, многие представители данного семейства характеризуются наличием сходных групп биологически активных соединений. Фитохимический профиль отдельных видов включает инулин - природный полисахарид, обладающий выраженными пребиотическими свойствами. Биологически активные компоненты представителей данного семейства могут проявлять антиоксидантную, противовоспалительную и антимикробную активность, а также способствовать усилению диуреза и репаративных процессов в тканях. Данные эффекты обусловлены комплексным воздействием различных групп фитохимических соединений, синтезируемых растениями, в том числе полифенолов, фенольных кислот, флавоноидов, ацетиленовых соединений и тритерпенов. В структуре вторичного метаболизма представителей семейства особое место занимают сесквитерпеновые лактоны, присутствие которых в значительной степени обусловливает характерный горький вкус растительных экстрактов (Rolnik and Olas, 2021).

Широкое применение представителей семейства *Asteraceae* в традиционной и народной медицине связано с их разнообразным фитохимическим составом и фармакологической активностью. Содержащиеся в них флавоноиды, алкалоиды, эфирные масла и другие биологически активные соединения вносят вклад в формирование их потенциальных лечебных свойств (Annaeva and Charyeva, 2025).

Одним из представляющих значительный интерес объектов семейства *Asteraceae* является топинамбур (*Helianthus tuberosus* L.), характеризующийся разнообразным химическим составом и наличием комплекса биологически активных веществ.

Литературный обзор. В ряде научных работ детально охарактеризован комплекс биологически активных соединений, экстрагированных из топинамбура. Экспериментально доказано, что идентифицированные терпеноиды и флавоноиды обладают выраженным терапевтическим потенциалом. В частности, фенольные компоненты и сесквитерпеновые лактоны гермакранового типа демонстрируют

манифестную антирадикальную защиту, а для отдельных метаболитов зафиксирован фунгицидный эффект. Принимая во внимание дефицит сведений о биохимической матрице ярко-желтых соцветий данного вида, в исследовании сформулировано теоретическое обоснование целесообразности их скрининга на предмет содержания биологически активных веществ (Jantaharn et al., 2018).

Представленный авторами литературный обзор научных публикаций за 2020 год посвящен изучению целесообразности применения клинических нутрицевтиков на основе инулина топинамбура в комплексной терапии сахарного диабета и злокачественных новообразований. Полученные авторами систематизированные данные позволили раскрыть богатый фитохимический состав растения, выявить его ценность в качестве сырьевого ресурса для промышленного получения этанола и органических кислот (янтарной, лимонной, молочной), а также валидировать его значимость для фармацевтического сектора (Sawicka et al., 2020).

В данной работе проанализированы особенности выращивания топинамбура при различной степени засоления почвы, способность адаптироваться к различным климатическим условиям. К основным преимуществам относятся низкие затраты на возделывание, высокая урожайность, устойчивость к вредителям и болезням. Особое внимание уделено изучению жирнокислотного состава надземной части на разных стадиях. Полученные данные показали, что в зеленой массе доля линолевой кислоты составляет до 23%, а содержание олеиновой кислоты достигает 34%. В период цветения топинамбура содержание полиненасыщенных жирных кислот и жирных кислот омега-3 высокое (Kara, 2021). Проведен анализ 16 сортов топинамбура. Топинамбур описан как основной компонент сырьевой базы для производства здоровых продуктов питания, напитков, кормов, лекарств и топлива (Manokhina et al., 2022).

Авторы описывают клубни топинамбура как высококачественный продукт питания в качестве овоща в Западной Европе, Центрально-Восточной и Северо-Восточной Европе, а интерес к топинамбуру отмечают его полезность для организма человека из-за содержащихся в их химическом составе инулина, фруктоолигосахаридов, аминокислот, витаминов и флавоноидов (Sawicka et al., 2021).

Проанализирован перспективы использования топинамбура в производстве хлебопекарных изделий и напитков. Наличие пребиотических свойств и пищевых волокон, возможность использования инулина в качестве заменителя жиров и сахара свидетельствуют о его потенциальной ценности для разработки продуктов питания с пониженной энергетической ценностью и содержанием жира без существенного изменения их основных характеристик (Munim A et al., 2017).

Авторы изучали различных пять сортов топинамбура. Они сравнили пищевую ценность растения. Изучен содержание углеводов, инулина и пищевых волокон. Углеводный профиль представлен в среднем инулином (80–90 %), 7-14 % сахарозой (3–6 %) и редуцирующими сахарами (3-6%). Время сбора урожая влияет на состав сырья. Топинамбур представляет большой интерес в качестве сырья для производства инулина и фруктозы (Barta and Pátkai, 2007).

В исследовании расматривают клубни топинамбура. Они богатые фруктанами, среди которых ключевую роль играет главный запасный углевод - инулин. Он критически важен для организма, поскольку действует как эффективная растворимая клетчатка. В связи с этим актуален комплексный анализ научных публикации, направленный на изучение биологических и нутриентыйх особенностей топинамбура, перспектив его переработки и терапевтического потенциала при регулярном употреблении в пищу (Maino et al., 2018).

В представленной работе изучена возможность применении экстракта топинамбура. Роль экстрактов топинамбура в питательной среде для синтеза липидов, обогащенных докозагексаеновой кислотой (ДГК). В качестве биоагента в данном процессе выступает масличный микроорганизм Aurantiochytrium sp. KRS101. На основе методологии поверхности отклика были определены оптимальные параметры культивирования: температурный режим 27,7 °C, значение pH 5,9 и дозировка фермента 282,6. Наиболее высокие результаты демонстрирует метод дробной ферментации, при котором концентрация жиров достигает 16,4 г/л, а выход ДГК составляет 9 г/л, что эквивалентно более чем 48% от общей массы жирных кислот. Важным экологическим аспектом данной технологии является затрат примерно 40 % минимизации использования дорогого дрожжевого экстракта. Рссмторенные данные потверждают целесобразность дальнейшего внедрения биомассы топинамбура в качестве экономически выгодного сырья для микробиологического синтеза ценных жирных кислот (Ju et al., 2018).

Жирные кислоты представляют собой важнейшие структурные элементы растительных тканей, которые критически необходимы для поддержания гомеостаза и здоровья человека.

Результаты анализа показывают, выступая в роли высококонцентрированных энергоносителей, жирные кислоты формируют основу клеточных мембран и обеспечивают протекание таких фундаментальных физиологических процессов, как сигнализация клеток и регуляция экспрессии генов. Доказано их терапевтическое значение для гармоничного пренатального развития, снижения рисков развития кардиопатологии и предотвращения нейродегенеративных изменений, в частности болезни Альцгеймера. Кроме того, липидные производные, включая сложные эфиры, востребованы в промышленности в качестве ароматических добавок и вспомогательных компонентов при создании фармацевтических форм. Подобная многофункциональность обусловливает стабильное увеличение рыночной потребности в высокоочищенных препаратах жирных кислот (Kishino and Ogawa, 2026).

Материалы и основные методы. Жирнокислотный спектр листьев Helianthus tuberosus уже выступал объектом нашего анализа в одной из прошлых публикаций (Azimbaeva et al., 2024).

В рамках данного изыскания перед авторами стояла задача подробно изучить липидный спектр цветков топинамбура. Сбор фактических данных осуществлялся

на основе изучения генеративных органов (цветков) топинамбура собранные в горной зоне Медеу в Алматы в сентября 2025 года.

Извлечение липидных компонентов из подготовленной растительной биомассы осуществляли на экстракционном оборудовании Soxtec 2043/2050 (FOSS), задействовав в роли растворителя н-гексан (фракция с температурным интервалом кипения 68–69°C). По окончании экстракционного процесса растворитель отгоняли методом выпаривания до получения чистого маслянистого остатка. Относительное содержание выделенной липидной фракции составило 0,11% в пересчете на абсолютно сухое вещество. Последующую идентификацию качественного спектра и количественную оценку индивидуальных жирных кислот выполняли на газовом хроматографе, куда вносили подготовленный образец экстракта. Хроматографическое разделение и регистрацию сигналов осуществляли в течение 60 минут, сканируя диапазон масс-спектров от 30 до 550 единиц (m/z).

Результаты. Интерпретация полученной хроматограммы выявила комплекс соединений, четко разграниченных по времени удерживания. В стартовом интервале (от 1 до 9 минут) фиксировались сигналы летучих низкокипящих фракций. Наиболее выраженный пик регистрировался между 5-й и 6-й минутами, что указывает на явное доминирование одного из компонентов. Напротив, после 25-й минуты элюировались высококипящие вещества, характеризующиеся более длительным удерживанием и незначительным относительным содержанием.

Проведенный хроматографический анализ позволил идентифицировать спектр жирных кислот. Среди них максимальная концентрация, достигшая 97,74 мкг/мл, зафиксирована для пальмитиновой кислоты. Установлено, что в липидном профиле превалирует группа насыщенных жирных кислот, где пальмитиновая кислота выступает ключевым компонентом. Комплексный характер полученного профиля подтверждает присутствие разнообразных биологически активных веществ.

Выбранные условия хроматографирования обеспечили эффективное и четкое разделение всех идентифицированных аналитов. Данный методический подход позволяет проводить прецизионную качественную и количественную оценку исследуемых липидных фракций. Полученный массив данных может выступать надежной платформой для последующего скрининга фармакологического потенциала извлекаемых веществ, а также использоваться в процедурах стандартизации и компаративного анализа сырья. Резюмируя, можно утверждать, что генеративные органы Helianthus tuberosus обладают дифференцированным жирнокислотным составом, включающим насыщенные, мононенасыщенные и полиненасыщенные представители. Результаты оценки состава и концентрации отдельных жирных кислот приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика качественного и количественного содержания жирных кислот в соцветиях топинамбур

№	Формула компонента	Формула	Тривиальное название	Группа «Омега»	Содержание (mkg/ml)
Насыщенные жирные кислоты					
1	C4:0	$CH_3(CH_2)_2COOH$	Масляная	–	23.24
2	C6:0	$CH_3(CH_2)_4COOH$	Капроновая	–	11.01
3	C8:0	$CH_3(CH_2)_6COOH$	Каприловая	–	9.07
4	C10:0	$CH_3(CH_2)_8COOH$	Каприновая	–	0.25
5	C12:0	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	Лауриновая	–	5.04
6	C14:0	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	Миристиновая	–	24.15
7	C16:0	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Пальмитиновая	–	97.74
8	C18:0	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Стеариновая	–	2.51
Ненасыщенные жирные кислоты					
9	C18:1n9c	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	Олеиновая	Омега-9	3.24
10	C18:n6c	$C_{18}H_{30}O_2$	γ-линоленовая кислота	Омега-6	1.02
11	C18:n3c	$C_{18}H_{30}O_2$	α-линоленовая кислота	Омега-3	0.33
12	C20:3 n3	$C_{20}H_{34}O_2$	Эйкозантриевая кислота	Омега-3	1.80

Согласно аналитическим данным, обобщенным в таблице 1, применение метода газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) позволило дифференцировать липидный профиль соцветий Helianthus tuberosus на насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты. Проведенный скрининг обеспечил надежную идентификацию и последующий численный расчет концентрации 12 индивидуальных жирнокислотных компонентов в анализируемом экстракте.

Обсуждение. Группа насыщенных жирных кислот в исследуемом профиле имеет разнородный характер и включает летучие низшие (масляная, C4:0; капроновая, C6:0; каприловая, C8:0), среднецепочечные (лауриновая, C12:0), а также высшие алифатические соединения (миристиновая, C14:0; пальмитиновая, C16:0; стеариновая, C18:0). Абсолютным доминантом в данной фракции выступает пальмитиновая кислота (C16:0), количественное содержание которой достигает пикового значения — 97,74 мкг/мл

Относительно высокие значения также отмечены для миристиновой (C14:0) - 24,15 мкг/мл, масляной (C4:0) - 23,24 мкг/мл, капроновой (C6:0) - 11,01 мкг/мл, каприловой (C8:0) - 9.07 мкг/мл, лауриновой (C12:0) - 5,04 мкг/мл и стеариновой (C18:0) - 2,51 мкг/мл.

Помимо этого, в липидном экстракте зафиксировано присутствие эйкозантриеновой кислоты (C20:3) в количестве 1,80 мкг/мл. Ненасыщенная фракция также представлена олеиновой кислотой (C18:1), содержание которой определено на уровне 3,24 мкг/мл.

Численные показатели для всех остальных обнаруженных жирнокислотных компонентов оказались минимальными и не пересекали порог в 1,0 мкг/мл.

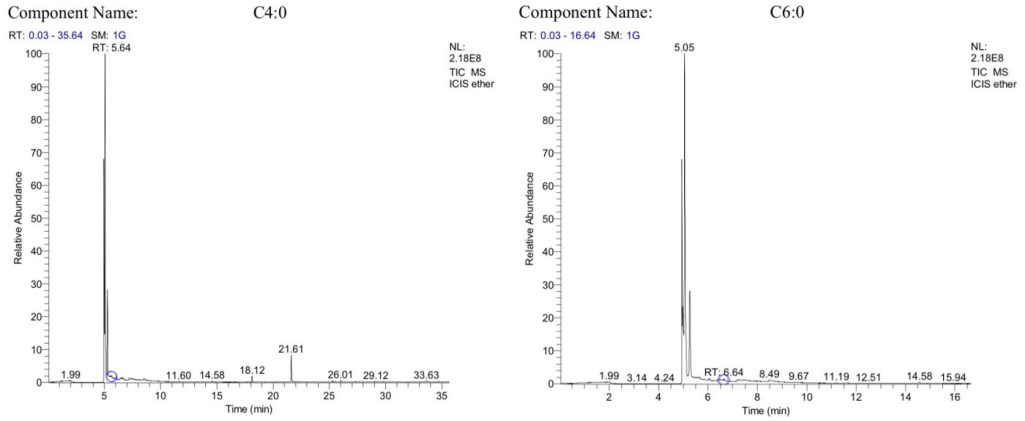


Рисунок 1 — Масс-хроматографический профиль (ГХ-МС) масляной (С4:0) и капроновой (С6:0) кислот, выделенных из соцветий топинамбура

Жирные кислоты являются важными компонентами липидов растений и выполняют структурные, энергетические и регуляторные функции. Они входят в состав клеточных мембран, обеспечивают их стабильность и текучесть, служат резервной формой энергии, а также участвуют в биосинтезе сигнальных молекул, регулирующих рост, развитие и адаптацию растений к воздействию абиотических и биотических факторов.

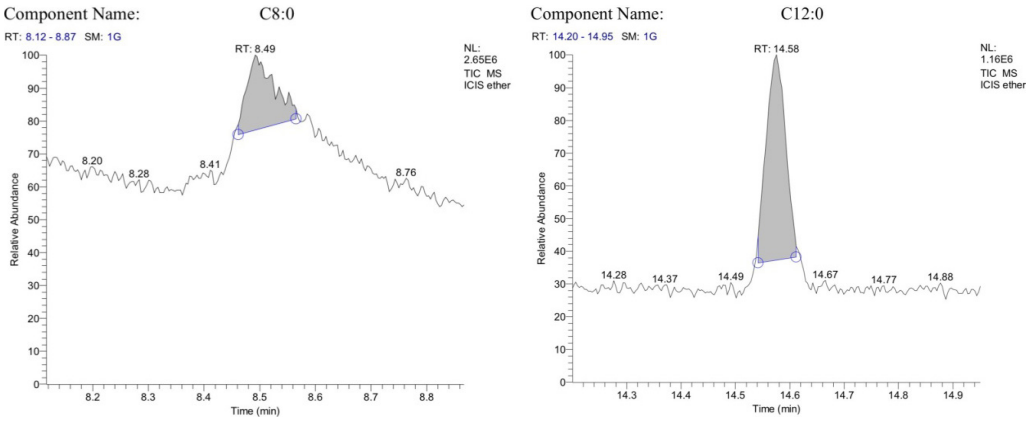


Рисунок 2 — Масс-хроматографический профиль (ГХ-МС) каприловой (С8:0) и лауриновой (С12:0) кислот, выделенных из соцветий топинамбура

Согласно с авторами различия в длине углеродной цепи и молекулярных модификациях определяют физико-химическую специфику, а также метаболический и биологический профиль коротко-, средне- и длинноцепочечных жирных кислот. Данные соединения представляют собой критически важные нутриенты, обеспечивающие генерацию энергии в процессах митохондриального

бета-окисления внутри различных клеточных популяций, включая иммунокомпетентные клетки. Поддержание их оптимального эндогенного уровня необходимо для корректного созревания, дифференцировки и активности звеньев иммунитета. Напротив, избыточная концентрация липидных субстратов способна спровоцировать дисрегуляцию клеточного ответа и запустить каскад воспалительных реакций.

Регуляторное влияние указанных трех классов жирных кислот на клеточный метаболизм реализуется преимущественно через систему рецепторов, сопряженных с G-белком (GPCR). В частности, лигандами для рецепторов GPR41, GPR43, GPR109A и Olfr78 служат короткоцепочечные гомологи; средне- и длинноцепочечные формы активируют GPR40 и GPR120, в то время как рецептор GPR84 селективно реагирует на среднецепочечные структуры. Опосредованная жирными кислотами стимуляция данных рецепторных комплексов координирует клеточную пролиферацию и определяет их специализированные функции. Важно подчеркнуть, что через индукцию GPCR-рецепторов липидные лиганды модулируют секрецию инкретинов — глюкагоноподобного пептида-1 и глюкозозависимого инсулинотропного полипептида. Кроме того, короткоцепочечные представители способны напрямую контролировать механизмы эпигенетической регуляции, выступая в роли модуляторов активности гистоновых деацетилаз и гистонацетилтрансфераз.

В патофизиологическом аспекте насыщенные длинноцепочечные аналоги и омега-6 полиненасыщенные жирные кислоты тесно ассоциированы с развитием метаболического синдрома и манифестацией воспалительных процессов. В то же время короткоцепочечные фракции, мононенасыщенные соединения и омега-3 полиненасыщенные жирные кислоты, напротив, поддерживают функциональный статус иммунной системы и проявляют выраженные противовоспалительные свойства. Настоящая публикация посвящена комплексному анализу механизмов участия жирных кислот в регуляции иммунного гомеостаза, с детальным рассмотрением как их синергичных или уникальных путей сигнализации, так и диаметрально противоположных физиологических эффектов (Kim, 2026).

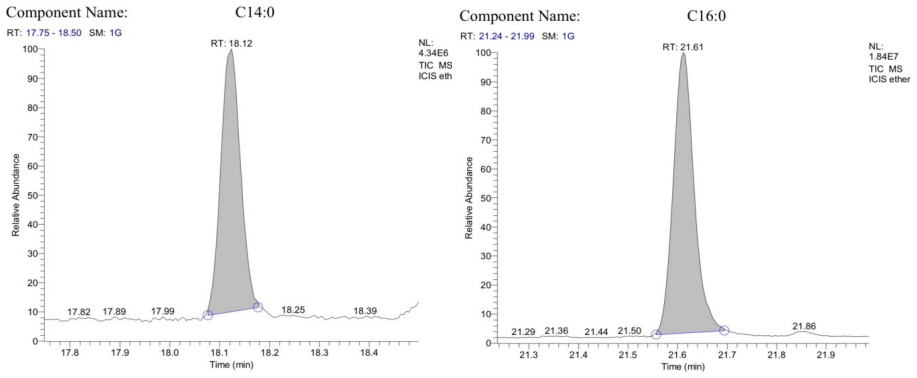


Рисунок 3 — Масс-хроматографический профиль (ГХ-МС) миристиновой (C14:0) и пальмитиновой (C16:0) кислот, выделенных из соцветий топинамбура

Катаболизм всех представителей жирных кислот, включающий процессы их активации и последующего окисления, локализован в митохондриальном матриксе. Начальный этап данного метаболического пути приводит к генерации ацетил-КоА и молекул АТФ. На следующей стадии образовавшийся ацетил-КоА вовлекается в цикл трикарбоновых кислот (Кребса), где подвергается полному окислению до углекислого газа и воды. Стоит отметить, что данный терминальный этап деградации липидных субстратов полностью совпадает с путями катаболизма углеводов. При этом утилизация ненасыщенных жирных кислот протекает сложнее и сопряжена с активацией двух дополнительных энзиматических каскадов.

Пальмитиновая кислота выполняет ключевую роль базового структурного предшественника при биосинтезе ненасыщенных жирных кислот. В клетках животных этот насыщенный гомолог является стандартным конечным продуктом, синтезируемым мультиферментным комплексом синтазы жирных кислот. За счет внутриклеточных энзимных систем, локализованных в эндоплазматическом ретикулуме и митохондриях, углеродный скелет пальмитиновой кислоты может последовательно наращиваться путем последовательного присоединения ацетильных фрагментов. Данный процесс элонгации приводит к формированию стеариновой кислоты и более высокомолекулярных насыщенных аналогов.

Будучи главным представителем класса насыщенных высших жирных кислот, пальмитиновая кислота обладает выраженной способностью к мицеллообразованию. Во внутриэнтероцитарном пространстве кишечного эпителия при обязательном соучастии желчных кислот данные мицеллярные структуры абсорбируют гидрофобные витаминные молекулы (A, D, E, K), трансформируясь в липопротеидные комплексы — хиломикроны. По мере сборки хиломикронов происходит их транслокация в лимфатическое русло, посредством которого осуществляется направленный транспорт экзогенных витаминов к органам-мишеням и тканевым системам для их дальнейшей метаболической конверсии в биохимически активные формы (Pozdnyakov et al., 2012).

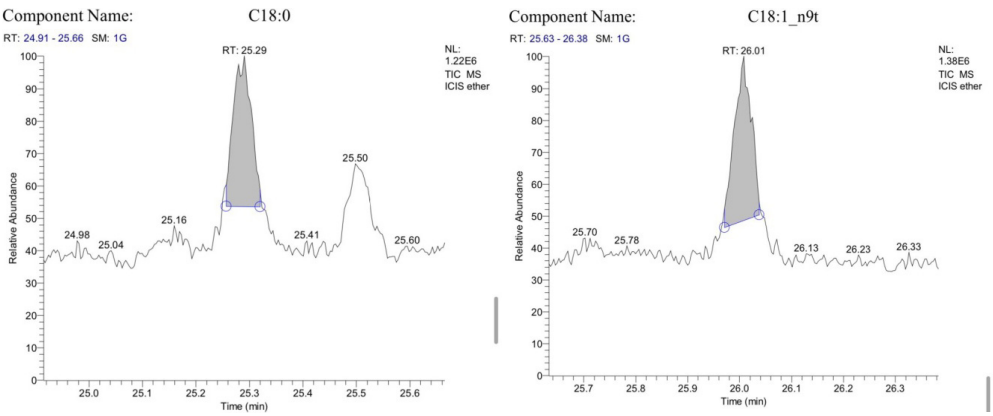


Рисунок 4 — Масс-хроматографический профиль (ГХ-МС) стеариной (C18:0) и олеиновой (C18:1) кислот, выделенных из соцветий топинамбура

Молекулярная структура жирных кислот (ЖК) представлена протяженными гидрофобными углеводородными радикалами, преимущественно линейного строения, на терминальном конце которых локализована гидрофильная карбоксильная группа. Данные соединения выполняют функцию фундаментального энергетического депо и служат обязательными структурными блоками полярных липидов, формирующих клеточные мембраны всех живых систем. В растительном мире метаболические каскады с участием ЖК также выступают ключевым звеном в механизмах индукции системного иммунитета и защиты от фитопатогенов (Kachroo and Kachroo, 2009).

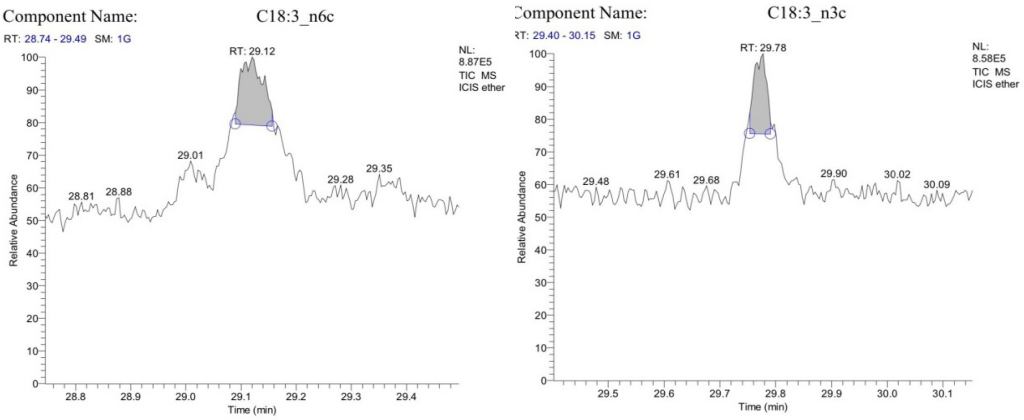


Рисунок 5 — Масс-хроматографический профиль (ГХ-МС) γ-линоленовой (C18:3, ω-6) и (C18:3, ω-3) α-линоленовой кислот, выделенных из соцветий топинамбура

В контексте нутрициологической и биологической значимости для человеческого организма жирные кислоты рассматриваются как ключевые доноры энергии, базисные элементы цитоплазматических мембран и исходные субстраты для биосинтеза широкого спектра регуляторных молекул. Роль насыщенных представителей, таких как пальмитиновая и стеариновая кислоты, заключается в обеспечении стабильности клеточных барьеров, регуляции липидного метаболизма и участии в процессах посттрансляционной модификации белковых структур. Тем не менее, профицит данных соединений в рационе сопряжен с рисками развития метаболических дисфункций. Напротив, мононенасыщенная олеиновая кислота традиционно позиционируется как ценный нутриент диетического питания ввиду ее протекторного действия на липидный профиль крови и функциональные свойства биомембран.

Следовательно, установленный жирнокислотный спектр соцветий топинамбура подтверждает наличие в их составе жирных кислот, вовлеченных в фундаментальные физиологические процессы как самого растения, так и макроорганизма. Полученные результаты обосновывают перспективность проведения комплексных скрининговых исследований, направленных на

детальное изучение фармакологического и терапевтического потенциала данного вида растительного сырья.

Заключение. Посредством метода газовой хроматографии детально охарактеризован компонентный спектр и количественное распределение жирных кислот, образующих липидную фракцию топинамбура. Анализ выявил присутствие насыщенных и мононенасыщенных соединений, при этом мажорную часть профиля формируют пальмитиновая, миристиновая, масляная, капроновая, каприловая, лауриновая, а также олеиновая кислоты.

Экспериментальные данные вносят существенный вклад в понимание химической организации исследуемой растительной биомассы и расширяют фундаментальные представления о ее метаболитном составе. Наличие комплекса биологически ценных липидных компонентов позволяет позиционировать топинамбура как высокоперспективный сырьевой источник природного происхождения для проведения последующих междисциплинарных изысканий на стыке биохимии, фармакологии и биотехнологии.

References

Annaeva G.B., and Charyeva Sh.Sh. (2025) Fitoterapevticheskie svoistva rastenii semeistva slozhnotsvetnykh (Asteraceae) [Phytotherapeutic properties of plants of the Asteraceae family]. *Akademicheskaya publitsistika*, (2–2). — P. 12–15 (in Russian).

Azimbaeva G.E., Kudaibergenova G.N., Kamysbaeva A.K., Kurbanbaeva N.M., and Balkashbay Sh.Zh. (2024) Opredelenie vysshikh zhirnykh kislot v sostave list'ev topinambura i georgina [Determination of higher fatty acids in the composition of Helianthus tuberosus and dahlia leaves]. *Academic Scientific Journal of Chemistry*, (4). — P. 5–15. https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.247 (in Russian).

Balkashbay Sh.Zh., Azimbaeva G.E., Kudaibergenova G.N., Kamysbaeva A.K., and Kurbanbaeva N.M. (2026) Opredelenie biologicheski aktivnykh veshchestv v morfologicheskikh organakh lekarstvennykh rastenii [Determination of biologically active substances in the morphological organs of medicinal plants]. *Academic Scientific Journal of Chemistry*, *466*(1). — P. 24–38. https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.338 (in Russian).

Barta J., and Pátkai Gy. (2007) Chemical composition and storability of Helianthus tuberosus tubers. *Acta Alimentaria*, *36*(2). — P. 257–267. https://doi.org/10.1556/AAlim.36.2007.2.13 (in Eng.).

Brusentseva L.Y., and Kuzenko O.A. (2013) *Lekarstvennye i pishchevye rasteniya semeystva Astrovye (Asteraceae) [Medicinal and food plants of the Asteraceae family]*. Reaviz (in Russian).

Hussain A. (2024) Potential Medicinal Uses of Plants From the Asteraceae (Compositae) Family in Pakistan: A Literature Review Based Meta-analysis. *Journal of Herbal Medicine*, *45*. — 100871 p. https://doi.org/10.1016/j.hermed.2024.100871(in Eng.).

Jantaharn P., Mongkolthanaruk W., Senawong T., Jogloy S., and McCloskey S. (2018) Bioactive compounds from organic extracts of Helianthus tuberosus L. flowers. *Industrial Crops and Products*, *119*. — P. 57–63. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.03.060 (in Eng.).

Ju J.-H., Oh B.-R., Ryu S.-K., Heo S.-Y., Kim S.-Y., Hong W.-K., Kim C. H., and Seo J.-W. (2018) Production of Lipid Containing High Levels of Docosahexaenoic Acid by Cultivation of Aurantiochytrium sp. KRS101 Using Helianthus tuberosus Extract. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, *23*(6). — P. 726–732. https://doi.org/10.1007/s12257-018-0419-x (in Eng.).

Kachroo A., and Kachroo P. (2009) Fatty Acid–Derived Signals in Plant Defense. *Annual Review of Phytopathology*, *47*(1). — P. 153–176. https://doi.org/10.1146/annurev-phyto-080508-081820 (in Eng.).

Kara K. (2021) The investigation of fatty acids compositions of Helianthus tuberosus (Helianthus tuberosus) herbage harvested at different phenological stages. *Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, *68*(3). — P. 259–267. https://doi.org/10.33988/auvfd.753067 (in Eng.).

Kim C.H. (2026) Short-, medium-, versus long-chain fatty acids: Mechanisms of immunomodulation

and disease pathogenesis. *Cellular and Molecular Immunology*, *23*(6). — P. 594–606. https://doi.org/10.1038/s41423-026-01412-z(in Eng.).

Kishino S., and Ogawa J. (2026) Novel Health-Promoting Fatty Acids Produced from Dietary Fatty Acids by Intestinal Bacteria. In A. Murakami, H. Sakakibara, K. Kawabata, and N. Miyoshi (Eds), *Functional Food Factors.* — P. 265–274. Springer Nature Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-95-7068-3_31(in Eng.).

Maino A., Crespi M.F., Esain M., Grassi D., Menchi A., and Zalazar V. (2018) *Topinambur, un cultivo del siglo pasado con propiedades de alimento funcional en la actualidad [Helianthus tuberosus, a crop from the last century with functional food properties today]*. Universidad de Buenos Aires (in Spanish).

Manokhina A.A., Dorokhov A.S., Kobozeva T.P., Fomina T.N., and Starovoitov V.I. (2022) Helianthus tuberosus as a Strategic Crop for Solving Food Problems. *Agronomy*, *12*(2). — 465 p. https://doi.org/10.3390/agronomy12020465 (in Eng.).

Pozdnyakov A.A., Pozdnyakov A.M., and Alabovskii V.V. (2012) Mesto i rol' zhirnykh kislot v nutritivnoi sostavlyayushchei sovremennogo pokoleniya adaptirovannykh smesei [The place and role of fatty acids in the nutritional component of the modern generation of adapted formulas]. *Nauchnye vedomosti. Seriya: Meditsina. Farmatsiya*, (16 (135). — P. 152–155 (in Russian).

Rolnik A., and Olas B. (2021) The Plants of the Asteraceae Family as Agents in the Protection of Human Health. *International Journal of Molecular Sciences*, *22*(6). — P. 3009–3018. https://doi.org/10.3390/ijms22063009(in Eng.).

Sawicka B., Danilčenko H., Jariene E., Skiba D., Rachoń L., Barbaś P., and Pszczółkowski P. (2021) Nutritional Value of Helianthus tuberosus Tubers (Helianthus tuberosus L.) Grown in Organic System under Lithuanian and Polish Conditions. *Agriculture*, *11*(5). — 440 p. https://doi.org/10.3390/agriculture11050440 (in Eng.).

Sawicka B., Skiba D., Pszczółkowski P., Aslan İ., Sharifi-Rad J., and Krochmal-Marczak B. (2020) Helianthus tuberosus (Helianthus tuberosus L.) as a medicinal plant and its natural products. *Cellular and Molecular Biology (Noisy-Le-Grand, France)*, *66*(4). — P. 160–177 (in Eng.).

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 219–237

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.397

IRSTI 35.15.28, 61.51.17
UDC 665.6;66.097;541.128

© Massenova A.T.*, Sass A.S., Torlopov I.I., Rakhmetova K.S., Malgazhdarova M.K., 2026.
JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan
E-mail: almasenova@mail.ru

TUNING OF SURFACE ACIDITY IN Zn–Me-MODIFIED SHAPED ZSM-5–Al_2O_3 ALKYLATION CATALYSTS

Massenova Alma — Doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher, Laboratory of Organic Catalysis, JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan,
E-mail: almasenova@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-2251-0549;
Sass Aleksandr — Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher, Sector of Design of Technological Processes, JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan,
E-mail: aleksandr-sass@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-4049-6314;
Torlopov Ivan — Junior Researcher, Sector of Design of Technological Processes, JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan,
E-mail: myndfrea@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-9660-6397;
Rakhmetova Kenzhegul — Researcher, Sector of Modeling of Technological Processes, JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan,
E-mail: rahmetova_75@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2098-3169;
Malgazhdarova Makpal — PhD, scientific secretary, JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan,
E-mail: m.malgazhdarova@ifce.kz , https://orcid.org/0009-0001-6652-4857.

Abstract. The effect of shaping and metal modification on the acidic and catalytic properties of shaped ZSM-5–Al_2O_3 compositions for the alkylation of aromatic hydrocarbons was studied. Shaped materials based on ZSM-5 and an alumina binder derived from pseudoboehmite were used as the initial matrix. To evaluate the role of the support composition, calcined Al_2O_3 and ZSM-5–Al_2O_3 compositions containing 50, 70, and 80 wt.% zeolite were investigated. NH_3 temperature-programmed desorption showed that an increase in the ZSM-5 content was accompanied by an increase in the intensity and area of the desorption signals, as well as by a moderate shift of the desorption maxima toward higher temperatures. A series of Zn–Me catalysts containing Zn, Zn–Ce, Zn–La, and Zn–Zr was prepared using the 50 wt.% ZSM-5 + 50 wt.% Al_2O_3 composition. The samples were characterized by X-ray diffraction,

FTIR spectroscopy, and FTIR spectroscopy of adsorbed pyridine. It was found that the introduction of metal components did not lead to severe destruction of the ZSM-5 framework; however, ZrO_2 reflections were detected for the Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3 sample. According to pyridine FTIR spectroscopy, Lewis acid sites predominated in all Zn–Me catalysts; the B/L ratio varied from 0.18 for Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3 to 0.36 for Zn–Zr/ ZSM-5–Al_2O_3. Catalytic tests in benzene alkylation with ethylene showed that the highest selectivity to ethylbenzene was observed for Zn–Ce/ ZSM-5–Al_2O_3, the highest ethylene conversion for Zn–Zr/ ZSM-5–Al_2O_3, and the highest ethylbenzene yield for Zn–La/ ZSM-5–Al_2O_3. The results show that the properties of shaped Zn–Me/ ZSM-5–Al_2O_3 catalysts are determined by the combined effect of the zeolite–alumina matrix composition and the nature of the metal modifier.

Keywords: ZSM-5 zeolite; alkylation catalysts; rare-earth elements; acid sites; NH_3-TPD

The work was conducted with financial support from the target-funded program of MSHE RK, BR24992995, "Establishing scientific foundations for the development of new composite catalytic systems with improved properties based on transition and rare-earth metals."

For citations: Massenova A.T., Sass A.S., Torlopov I.I., Rakhmetova K.S., Malgazhdarova M.K. Tuning of surface acidity in Zn–Me-modified shaped ZSM-5–Al_2O_3 alkylation catalysts. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No. 3. — P. 219–237. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.397.

© Масенова А.Т.*, Сасс А.С., Торлопов И.И., Рахметова К.С., Малгаждарова М.К., 2026.

«Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан.
E-mail: almasenova@mail.ru

Zn–Me-МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН ҚАЛЫПТАЛҒАН ZSM-5–Al_2O_3 АЛКИЛДЕУ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ БЕТТІК ҚЫШҚЫЛДЫҒЫН РЕТТЕУ

Масенова Алма — химия ғылымдарының докторы, Органикалық катализ зертханасының бас ғылыми қызметкері, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: almasenova@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-2251-0549;
Сасс Александр — химия ғылымдарының кандидаты, технологиялық процестерді жобалау секторының жетекші ғылыми қызметкері, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: aleksandr-sass@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-4049-6314;
Торлопов Иван — кіші ғылыми қызметкер, технологиялық процестерді жобалау секторы, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,

E-mail: myndfrea@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-9660-6397;
Рахметова Кенжегүл — ғылыми қызметкер, технологиялық процестерді модельдеу секторы, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: rahmetova_75@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2098-3169;
Малгаждарова Мақпал — PhD, ғылыми хатшы, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: m.malgazhdarova@ifce.kz, https://orcid.org/0009-0001-6652-4857.

Аннотация. Жұмыста ароматты көмірсутектерді алкилдеуге арналған қалыпталған ZSM-5–Al_2O_3 композицияларының қышқылдық және каталитикалық қасиеттеріне қалыптау мен металдармен модификациялаудың әсері зерттелді. Бастапқы матрица ретінде ZSM-5 цеолиті және псевдобемиттен алынған алюминий оксиді байланыстырғышы негізіндегі қалыпталған материалдар пайдаланылды. Тасымалдағыш құрамының әсерін бағалау үшін күйдірілген Al_2O_3 және құрамында 50, 70 және 80 мас.% ZSM-5 бар ZSM-5–Al_2O_3 композициялары зерттелді. Аммиактың температуралық бағдарламаланған десорбциясы ZSM-5 мөлшерінің артуы десорбциялық сигналдардың қарқындылығы мен ауданының ұлғаюымен және максимумдардың біршама жоғары температураларға ығысуымен қатар жүретінін көрсетті. Құрамында 50 мас.% ZSM-5 және 50 мас.% Al_2O_3 бар композиция негізінде Zn, Zn–Ce, Zn–La және Zn–Zr модификаторлары енгізілген Zn–Me катализаторларының сериясы дайындалды. Үлгілер рентгендік дифракция, ИҚ-Фурье-спектроскопия және адсорбцияланған пиридиннің ИҚ-Фурье-спектроскопиясы әдістерімен сипатталды. Металл компоненттерін енгізу ZSM-5 қаңқасының айқын бұзылуына әкелмегені анықталды, алайда Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3 үлгісінде ZrO_2 рефлекстері байқалды. Пиридиннің ИҚ-спектроскопиясы барлық Zn–Me катализаторларында Льюис қышқылдық орталықтарының басым екенін көрсетті; B/L қатынасы Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3 үшін 0,18-ден Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3 үшін 0,36-ға дейін өзгерді. Бензолды этиленмен алкилдеу сынақтары этилбензолға ең жоғары селективтілік Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3 үшін, этиленнің ең жоғары конверсиясы Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3 үшін, ал этилбензолдың ең жоғары шығымы Zn–La/ZSM-5–Al_2O_3 үшін байқалғанын көрсетті. Нәтижелер қалыпталған Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3 катализаторларының қасиеттері цеолит–алюминий оксиді матрицасының құрамы мен металл модификаторының табиғатына бір мезгілде тәуелді екенін көрсетті.

Түйін сөздер: ZSM-5 цеолиті; алкилдеу катализаторлары; сирек жер элементтері; қышқыл орталықтары; аммиактың ТПД

© Масенова А.Т.*, Сасс А.С., Торлопов И.И., Рахметова К.С., Малгаждарова М.К., 2026.
АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан.
E-mail: almasenova@mail.ru

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ КИСЛОТНОСТИ Zn–Me-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМОВАННЫХ ZSM-5–Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Масенова Алма — доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории органического катализа, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: almasenova@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-2251-0549;
Сасс Александр — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник сектора проектирования технологических процессов, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: aleksandr-sass@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-4049-6314;
Торлопов Иван — младший научный сотрудник сектора проектирования технологических процессов, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: myndfrea@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-9660-6397;
Рахметова Кенжегуль — научный сотрудник сектора моделирования технологических процессов, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: rahmetova_75@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2098-3169;
Малгаждарова Макпал — PhD, учёный секретарь, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: m.malgazhdarova@ifce.kz, https://orcid.org/0009-0001-6652-4857.

Аннотация. Исследовано влияние формования и модифицирования металлами на кислотные и каталитические свойства формованных композиций ZSM-5–Al_2O_3 для алкилирования ароматических углеводородов. В качестве исходной матрицы использовали формованные материалы на основе ZSM-5 и алюмооксидного связующего, полученного из псевдобемита. Для оценки влияния состава носителя исследовали прокалённый Al_2O_3 и композиции ZSM-5–Al_2O_3, содержащие 50, 70 и 80 мас.% цеолита. Температурно-программированная десорбция аммиака показала, что увеличение содержания ZSM-5 сопровождается ростом интенсивности и площади десорбционных сигналов, а также умеренным смещением максимумов десорбции в область более высоких температур. На основе композиции 50 мас.% ZSM-5 + 50 мас.% Al_2O_3 приготовлена серия Zn–Me-катализаторов, содержащих Zn, Zn–Ce, Zn–La и Zn–Zr. Образцы охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, ИК-Фурье-спектроскопии и ИК-Фурье-спектроскопии адсорбированного пиридина. Установлено, что введение металлических компонентов не приводит к выраженному разрушению каркаса ZSM-5, однако для образца Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3 обнаружены рефлексы ZrO_2. По данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина во всех Zn–Me-

катализаторах преобладают льюисовские кислотные центры; отношение B/L изменяется от 0,18 для Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3 до 0,36 для Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3. Каталитические испытания в реакции алкилирования бензола этиленом показали, что максимальная селективность по этилбензолу достигается на Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3, наибольшая конверсия этилена - на Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3, а максимальный выход этилбензола - на Zn–La/ZSM-5–Al_2O_3. Полученные результаты показывают, что свойства формованных Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3-катализаторов определяются совместным влиянием состава цеолит-алюмооксидной матрицы и природы металлического модификатора.

Ключевые слова: цеолит ZSM-5; катализаторы алкилирования; редкоземельные элементы; кислотные центры; ТПД аммиака

Введение. Цеолитные катализаторы занимают важное место в кислотно-каталитических процессах нефтепереработки и нефтехимии благодаря сочетанию высокой термической стабильности, развитой пористой структуры, регулируемых кислотных свойств и селективности по форме. Среди них особый интерес представляют цеолиты типа ZSM-5, обладающие микропористой структурой MFI и способные обеспечивать селективное протекание реакций с участием ароматических углеводородов. В процессах алкилирования бензола, нафталина и других ароматических соединений спиртами или олефинами такие материалы позволяют сочетать кислотную активацию реагентов с ограничением образования крупных молекул побочных продуктов, что особенно важно при получении моно- и диалкилароматических соединений (Абильмагжанов и др., 2009; Надиров и др., 2009; Абильмагжанов и др., 2009; Масенова и др., 2010).

Литературный обзор. Алкилирование ароматических углеводородов относится к числу реакций, чувствительных к природе, силе и доступности кислотных центров катализатора. Для протекания реакции необходимы достаточно активные кислотные центры, способные участвовать в образовании алкилирующих интермедиатов, однако чрезмерно высокая концентрация сильных центров может усиливать побочные процессы: дегидратацию спиртов, олигомеризацию олефиновых фрагментов, полиалкилирование, крекинг и образование кокса. Поэтому при разработке цеолитных катализаторов алкилирования важна не только суммарная кислотность, но и соотношение бренстедовских и льюисовских кислотных центров, а также их распределение по силе (Танабе, 1993; Han et al., 2021).

В лабораторных исследованиях цеолиты часто рассматриваются в порошкообразном состоянии, однако в практических каталитических процессах они должны использоваться в виде гранул, экструдатов, таблеток или других формованных тел. Формование необходимо для обеспечения механической прочности, приемлемого гидродинамического сопротивления слоя и технологической пригодности катализатора. Вместе с тем переход от порошка к формованному материалу не является нейтральной стадией. Введение связующего, воды, пептизатора и последующая термообработка изменяют

пористую структуру, плотность, прочность, доступность цеолитной фазы и кислотные свойства поверхности (Yang et al., 2021; García-Sánchez and Baldovino-Medrano, 2023; Massenova et al., 2026).

Особенно существенное влияние на свойства формованных цеолитных материалов оказывают алюмооксидные связующие. С одной стороны, они обеспечивают консолидацию частиц и формирование прочных гранул; с другой стороны, γ-Al_2O_3 и продукты термического превращения псевдобемита могут вносить собственные льюисовские кислотные центры, изменять распределение алюминия и влиять на кислотно-пористую структуру цеолитсодержащего материала. Поэтому при разработке формованных катализаторов на основе ZSM-5 необходимо учитывать не только свойства исходного цеолита, но и вклад связующего, а также изменения, возникающие на стадии формования и прокаливания (Lakiss et al., 2020; Nikolopoulos et al., 2023; Lashchenko et al., 2025). Это особенно важно для катализаторов алкилирования, где доступность кислотных центров и баланс между бренстедовской и льюисовской кислотностью могут определять соотношение конверсии, селективности и устойчивости к дезактивации.

Одним из подходов к дальнейшему регулированию кислотных свойств ZSM-5-содержащих катализаторов является пост-синтетическое металлическое модифицирование. Введение цинка представляет интерес вследствие возможности формирования Zn-связанных льюисовских кислотных центров и изменения адсорбционно-каталитических свойств цеолитной поверхности. Для Zn/ZSM-5-систем показано, что состояние Zn-центров, их взаимодействие с кислотными центрами и распределение между цеолитной и алюмооксидной составляющими могут существенно влиять на каталитическое поведение материала в превращениях кислородсодержащих соединений и углеводородов (Pinilla-Herrero et al., 2021; Geng et al., 2022; Zhang et al., 2022). При этом модифицирование только цинком не всегда позволяет однозначно оптимизировать кислотную функцию, поскольку рост льюисовской кислотности может сопровождаться изменением числа доступных бренстедовских центров и перераспределением реакционных маршрутов.

Перспективным является совместное введение цинка и второго модифицирующего компонента. Так, церий может влиять на состояние Zn-содержащих центров и вклад оксидных поверхностных участков; лантан традиционно рассматривается как модификатор кислотности и стабильности цеолитных катализаторов; цирконий способен формировать дополнительные кислотные и кислотно-основные центры, а также участвовать в создании бифункциональных систем на основе ZSM-5. В литературе показано, что Ce-, La- и Zr-содержащие компоненты могут заметно изменять каталитические свойства Zn/ZSM-5-систем в реакциях ароматизации, превращения спиртов, углеводородов и алкилирования бензола (Wang et al., 2024; Ni et al., 2010; Yu et al., 2019; Liu et al., 2025). Поэтому сравнительное исследование Zn-, Zn–Ce-, Zn–La- и Zn–Zr-модифицированных ZSM-5–Al_2O_3-композиций представляет интерес как

способ выявить влияние природы второго модификатора на кислотное состояние поверхности при одинаковой матрице.

В связи с этим целью настоящей работы являлось установление влияния стадий формования и последующего металлического модифицирования на структурные, текстурно-прочностные, кислотные и каталитические характеристики ZSM-5–Al_2O_3-композиций, предназначенных для алкилирования ароматических углеводородов. На первой стадии рассматривали влияние состава формованной ZSM-5–Al_2O_3-системы на кислотные характеристики. На второй стадии исследовали физико-химические и каталитические характеристики серии Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3-катализаторов.

Материалы и основные методы.

Материалы:

В работе использовали цеолит ZSM-5 и алюмооксидное связующее на основе псевдобемита. Формованные ZSM-5–Al_2O_3-композиции применяли в качестве носителей для последующего металлического модифицирования. Для оценки влияния соотношения цеолитной и алюмооксидной фаз на кислотные свойства дополнительно исследовали прокаленный Al_2O_3 и формованные композиции с содержанием ZSM-5 50, 70 и 80% масс.

Для приготовления Zn- и Zn–Me-модифицированных катализаторов использовали водорастворимые соли соответствующих металлов. Цинк вводили в виде $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ («х.ч.», ГОСТ 5106–77). В качестве второго модифицирующего компонента использовали $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ («ч.д.а.», ТУ 6-09-4081–84), $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ («х.ч.», ТУ 6-09-4676–83) и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ («х.ч.», ТУ 6-09-3677–74). Вода, использованная для приготовления пропиточных растворов, была дистиллированной. Для удобства обозначения образцов использовали сокращенные названия: Zn/ZSM-5, Zn–Ce/ZSM-5, Zn–La/ZSM-5 и Zn–Zr/ZSM-5, при этом модифицированные образцы были приготовлены на основе формованной композиции ZSM-5–Al_2O_3, содержавшей 50% масс. ZSM-5 и 50% масс. Al_2O_3.

Методы:

Формованные ZSM-5–Al_2O_3-композиции получали смешением порошкообразного ZSM-5 с алюмооксидным связующим и последующим формованием пластичной массы в соответствии с методикой, детально описанной в (Massenova et al., 2026). В настоящей работе формованные материалы использовали как исходную матрицу для изучения кислотных характеристик при гранулировании и последующем металлическом модифицировании. Формование проводили методом экструзии на плунжерном экструдере через фильеру диаметром 2,7 мм. Полученные экструдаты разрезали или разламывали на цилиндрические гранулы длиной ~ 3–5 мм. После формования гранулы выдерживали при комнатной температуре в течение ночи, сушили при 150 °C в течение 4 ч при скорости нагрева 2 °C/мин и прокаливали на воздухе при 500 °C в течение 2 ч при скорости нагрева 10 °C/мин.

Металлические компоненты вводили методом пропитки по влагоемкости

формованного цеолитсодержащего носителя водными растворами соответствующих солей. Масса носителя при приготовлении каждого образца составляла 15 г. Для образца Zn/ZSM-5 в раствор вводили только $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в количестве, соответствующем 2% масс. Zn относительно массы исходного носителя. При приготовлении биметаллических образцов содержание Zn оставляли постоянным (2% масс.), а в пропиточный раствор дополнительно вводили соль второго металла (Ce, La и Zr). Содержание второго компонента составляло 1% масс. в расчете на соответствующий металл относительно массы исходного носителя. Предшественники Zn и второго металла вводили совместно из одного пропиточного раствора. После завершения пропитки образцы сушили при 150 °C в течение 2 ч и подвергали термообработке при 550 °C в течение 2 ч.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы регистрировали на дифрактометре ДРОН–4–07 (Буревестник, Санкт-Петербург, Россия) с использованием Co Kα излучения в диапазоне углов 2θ = 10–90° с шагом 0,02°. Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных PDF и программного обеспечения Crystallographica Search-Match v. 2.0.3.1.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific, Италия) при комнатной температуре в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$. Образцы для анализа готовили прессованием с KBr.

Суммарный объем пор формованных гранул определяли методом водного насыщения. Навеску прокаленного образца помещали в стеклянную колбу и по каплям добавляли дистиллированную воду до полного заполнения порового пространства; окончание титрования определяли по началу прилипания гранул к стенкам колбы. Измерения проводили не менее чем в двух параллелях. Суммарный объем пор рассчитывали как отношение объема поглощенной воды к массе сухого прокаленного образца.

Механическую прочность гранул определяли на автоматическом измерителе прочности ЛинтеЛ ПК–21 (БСКБ «Нефтехимавтоматика», РФ). Перед испытанием измеряли диаметр и длину каждой гранулы. Испытания проводили при двух схемах нагружения: осевом сжатии между торцами цилиндрической гранулы и радиальном сжатии по образующей. Для расчета использовали нагрузку разрушения и геометрические размеры гранул; итоговые значения определяли как средние по десяти гранулам. Для сравнительной оценки кислотных характеристик Al_2O_3 и формованных ZSM-5–Al_2O_3-композиций с различным содержанием цеолита использовали температурно-программированную десорбцию аммиака (ТПД NH_3). Масса навески образца составляла 0,20 г. Перед измерением образцы насыщали аммиаком при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего удаляли физически адсорбированный аммиак продувкой гелием. В качестве газа-носителя использовали He с расходом 30 $см^3$/мин. Нагрев проводили со скоростью 15 °C/мин до конечной температуры 600 °C. Количество и распределение кислотных центров оценивали по форме профилей ТПД, положению максимумов десорбции и интегральной площади десорбционных сигналов.

Для определения природы кислотных центров Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3-катализаторов использовали ИК-спектроскопию адсорбированного пиридина. Пиридин применяли как молекулу-зонд для разделения бренстедовских (БКЦ) и льюисовских кислотных центров (ЛКЦ). Насыщение образцов проводили парами пиридина в закрытом эксикаторе: пиридин помещали в открытый сосуд на дно эксикатора, а образцы располагали отдельно, исключая их непосредственный контакт с жидким пиридином. Образцы выдерживали в атмосфере насыщенных паров пиридина в течение 3–4 суток при комнатной температуре, после чего сушили при 115 °C для удаления избытка и слабосвязанного пиридина. Затем регистрировали ИК-спектры в тех же условиях, что и для исходных образцов.

При интерпретации спектров полосу в области 1540–1550 $см^{-1}$ относили к пиридиниевым ионам, образующимся при взаимодействии пиридина с БКЦ, а полосу в области 1445–1460 $см^{-1}$ – к координационно связанному пиридину на ЛКЦ. Полоса около 1490 $см^{-1}$ имеет смешанную природу и при расчете отношения БКЦ и ЛКЦ не учитывалась.

Для полуколичественного сравнения кислотных характеристик проводили деконволюцию спектров в области 1600–1350 $см^{-1}$ с интегрированием полос пиридина, связанного с БКЦ и ЛКЦ. Поскольку таблетки для всех образцов готовили при близком содержании катализатора и спектры регистрировали в одинаковых условиях, интегральные площади использовали для сравнительной оценки кислотности. При расчёте отношения B/L использовали коэффициенты экстинкции: для полосы пиридина на БКЦ – 1,67 см/мкмоль, для полосы на ЛКЦ при ~1455 $см^{-1}$ – 2,22 см/мкмоль.

Каталитические испытания проводили в реакции алкилирования бензола этиленом на установке FINEREACTOR–4100C, которая представляет собой компактный проточный реактор стационарного слоя, при температуре 350 °C, атмосферном давлении, массовой скорости подачи сырья 9,0 $ч^{-1}$ и молярном соотношении бензол: этилен = 3: 1. Масса катализатора составляла 20 г. Состав исходной смеси и продуктов реакции определяли на газовом хроматографе "Кристаллюкс–4000М" с пламенно-ионизационным детектором. Конверсию этилена, селективность по этилбензолу и выход этилбензола рассчитывали по известной калибровке.

Результаты

Характеристики формованных композиций ZSM-5–Al_2O_3.

На первом этапе были рассмотрены формованные материалы, полученные на основе псевдобемита и ZSM-5. Для оценки влияния цеолитной составляющей использовали прокаленный γ-Al_2O_3, полученный из псевдобемита, а также ZSM-5–Al_2O_3-композиции с содержанием цеолита 50, 70 и 80% масс.

Текстурные и прочностные характеристики выбранных формованных образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Текстурные и структурно-прочностные характеристики формованных образцов Al_2O_3 и ZSM-5–Al_2O_3

Образец	Состав	V_Σ, см^3/г	$P_\square$, МПа	$P_\circ$, МПа
1	Al_2O_3	0,34	49,0	5,6
2	50% ZSM-5 + 50% Al_2O_3	0,43	30,6	11,1
3	70% ZSM-5 + 30% Al_2O_3	0,46	39,8	7,5
4	80% ZSM-5 + 20% Al_2O_3	0,52	34,7	4,7

Примечание: V_Σ – суммарный объем пор; $P_\square$ – прочность на раздавливание по торцу; $P_\circ$ – прочность на раздавливание по образующей.

Полученные данные показывают, что выбранные ZSM-5–Al_2O_3-композиции сохраняют развитую пористую структуру и достаточную механическую прочность. При переходе от Al_2O_3 к цеолитсодержащим композициям изменяются суммарный объем пор, кажущаяся плотность, усадка и прочность гранул.

Кислотные свойства прокаленного Al_2O_3 и формованных ZSM-5–Al_2O_3-композиций исследовали методом ТПД NH_3. Полученные профили представлены на рисунке 1.

Профиль Al_2O_3 характеризуется широким сигналом десорбции аммиака с максимумами около 200 и 331 °С. Для ZSM-5–Al_2O_3-композиций наблюдаются более выраженные низкотемпературные максимумы в области 205–223 °С и высокотемпературные области в области 444–468 °С. При увеличении содержания ZSM-5 от 50 до 80% масс. возрастает интенсивность десорбционных сигналов, тогда как положение основных максимумов изменяется умеренно.

Характеристики модифицированных катализаторов Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3.

Для дальнейшего металлического модифицирования в качестве базовой матрицы был выбран формованный образец 2 (50% ZSM-5 + 50% Al_2O_3), сочетающий развитую пористость с повышенной механической прочностью.

Фазовый состав Zn–Me-модифицированных катализаторов исследовали методом РФА. Дифрактограммы образцов представлены на рисунке 2.

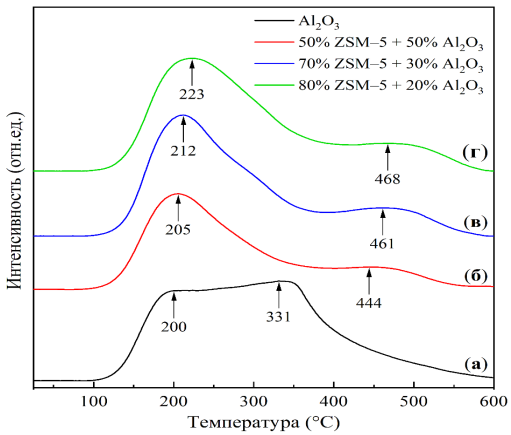


Рисунок 1 – Профили ТПД NH_3 синтезированных образцов: (а) Al_2O_3; (б) 50% ZSM-5 + 50% Al_2O_3; (в) 70% ZSM-5 + 30% Al_2O_3; (г) 80% ZSM-5 + 20% Al_2O_3;

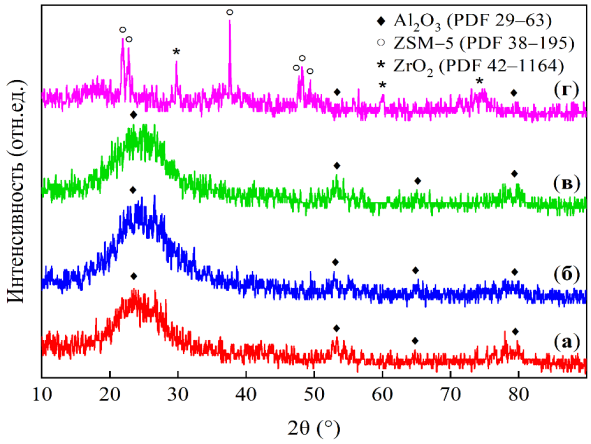


Рисунок 2 – Дифрактограммы образцов Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3: (а) Zn/ZSM-5–Al_2O_3; (б) Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3; (в) Zn–La/ZSM-5–Al_2O_3; (г) Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3

На дифрактограммах образцов Zn/ZSM-5–Al_2O_3, Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3 и Zn–La/ZSM-5–Al_2O_3 наблюдается широкий диффузный максимум в области $2\theta \approx 20–30°$, а также рефлексы, соответствующие алюмооксидной составляющей. Для образца Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3 профиль отличается: на дифрактограмме фиксируются более выраженные рефлексы цеолитной фазы ZSM-5 и дополнительные пики, отнесенные к ZrO_2. Интенсивных рефлексов отдельных кристаллических фаз Zn-, Ce- и La-содержащих соединений на представленных дифрактограммах не выявлено.

Структурное состояние Zn–Me-модифицированных образцов дополнительно исследовали методом ИК-Фурье-спектроскопии. Спектры представлены на рисунке 3.

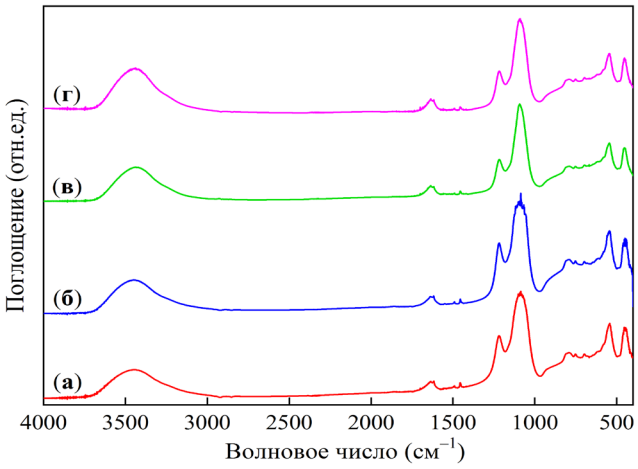


Рисунок 3 – ИК-спектры образцов Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3: (а) Zn/ZSM-5–Al_2O_3; (б) Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3; (в) Zn–La/ZSM-5–Al_2O_3; (г) Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3

Во всех исследованных образцах наблюдается характерный набор полос поглощения цеолитсодержащей алюмосиликатной матрицы. Широкая полоса в области 3600–3000 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям ОН-групп и адсорбированной воды, полоса ~ 1630 $см^{-1}$ – к деформационным колебаниям адсорбированной воды. Наиболее интенсивная группа полос в области 1250–1000 $см^{-1}$ соответствует асимметричным валентным колебаниям связей Me–O–Me (Me = Si, Al), а полосы ~ 800 и 450 $см^{-1}$ – симметричным валентным и деформационным колебаниям каркасных связей. Для всех образцов сохраняется полоса около 550 $см^{-1}$, связанная с колебаниями пятичленных колец структуры MFI.

Положение основных полос для Zn/ZSM-5–Al_2O_3, Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3, Zn–La/ZSM-5–Al_2O_3 и Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3 близко. Новых интенсивных полос, указывающих на образование значительного количества дополнительных соединений, в ИК-спектрах не выявлено.

Для определения природы кислотных центров Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3-катализаторы исследовали методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Спектры в области 1600–1350 $см^{-1}$ представлены на рисунке 4.

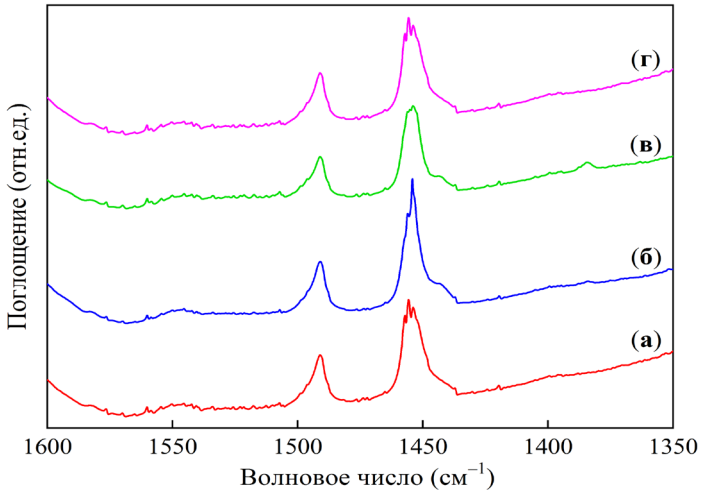


Рисунок 4 – ИК-спектры адсорбированного пиридина образцов Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3: (а) Zn/ZSM-5–Al_2O_3; (б) Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3; (в) Zn–La/ZSM-5–Al_2O_3; (г) Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3

Во всех исследованных образцах после адсорбции пиридина (рисунок 5.16) наблюдается интенсивная полоса в области 1450–1460 $см^{-1}$, характерная для пиридина, координационно связанного с льюисовскими кислотными центрами. Полоса ~ 1490 $см^{-1}$ имеет смешанную природу и включает вклад пиридина, взаимодействующего как с бренстедовскими, так и с льюисовскими кислотными центрами. В области 1540–1550 $см^{-1}$, характерной для пиридиниевых ионов, образующихся на бренстедовских кислотных центрах, во всех спектрах регистрируется значительно менее интенсивное поглощение.

Интегральные характеристики полос адсорбированного пиридина приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Интегральные характеристики полос адсорбированного пиридина образцов Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3 и относительное соотношение бренстедовских и льюисовских кислотных центров

Образец	ν_L, $см^{-1}$	S_L, отн.ед.	ν_B, $см^{-1}$	S_B, отн.ед.	S_B/S_L	B/L
Zn/ZSM-5–Al_2O_3	1454	13,02	1549	1,98	0,152	0,202
Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3	1454	16,30	1550	2,22	0,136	0,181
Zn–La/ZSM-5–Al_2O_3	1455	13,17	1548	2,20	0,167	0,222
Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3	1455	14,61	1546	3,91	0,268	0,356

Примечание: ν_L – положение п.п. пиридина, связанного с ЛКЦ; ν_B – положение п.п. пиридина, связанного с БКЦ; S_L и S_B – величины площадей п.п. пиридина на ЛКЦ и БКЦ соответственно, B/L – отношение числа БКЦ к числу ЛКЦ с учетом коэффициентов экстинкции.

По данным таблицы, для всех Zn–Me-модифицированных образцов интегральная площадь полосы пиридина, связанного с ЛКЦ, превышает площадь полосы пиридиниевых ионов. Значения отношения B/L находятся в интервале 0,181–0,356; минимальное значение получено для Zn–Ce/ZSM-5, максимальное – для Zn–Zr/ZSM-5.

Каталитические свойства Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3-катализаторов оценивали в реакции алкилирования бензола этиленом. Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Каталитические свойства образцов Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3 в реакции алкилирования бензола этиленом

Образец	X, %	$S_{ЭБ}$, %	$Y_{ЭБ}$, %
Zn/ZSM-5–Al_2O_3	61	72	44
Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3	57	80	46
Zn–La/ZSM-5–Al_2O_3	66	75	50
Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3	75	64	48

Примечание: X – степень превращения этилена; $S_{ЭБ}$ – селективность по этилбензолу; $Y_{ЭБ}$ – выход этилбензола.

Все исследованные Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3-катализаторы проявляют активность в реакции алкилирования бензола этиленом. Конверсия этилена изменяется в пределах 57–75%, селективность по этилбензолу – в пределах 64–80%. Наименьшая конверсия этилена наблюдается для образца Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3, тогда как максимальная конверсия достигается на Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3. Напротив, максимальная селективность по этилбензолу характерна для Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3, а наибольший выход этилбензола получен на Zn–La/ZSM-5–Al_2O_3. Для Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3, несмотря на наиболее высокую конверсию этилена, селективность является минимальной в исследованной серии.

Обсуждение.

Полученные результаты показывают, что формование ZSM-5 с алюмооксидным

связующим является не только технологической стадией получения механически прочных гранул, но и фактором, определяющим исходное кислотное состояние катализатора. Сравнение прокаленного Al_2O_3 и ZSM-5–Al_2O_3-композиций показывает, что введение цеолитной фазы сопровождается изменением пористой структуры и прочностных характеристик. При этом наиболее важным является не абсолютное увеличение или уменьшение отдельного параметра, а формирование баланса между объемом пор и устойчивостью гранул. Выбранная формованная композиция 50% ZSM-5+ 50% Al_2O_3 может рассматриваться как компромиссная матрица, пригодная для нанесения металлических компонентов: она сохраняет развитую пористость и обладает достаточной прочностью для каталитических испытаний.

Данные ТПД NH_3 дополняют эту картину с точки зрения кислотных свойств формованных материалов. Профиль Al_2O_3 характеризуется широким сигналом десорбции с максимумами около 200 и 331 °C. Это указывает, что алюмооксидное связующее не является инертной фазой с точки зрения кислотных свойств и вносит свой вклад в адсорбцию аммиака. Однако характер кислотности Al_2O_3 отличается от цеолитсодержащих композиций: в последних появляется выраженный высокотемпературный вклад в области 444–468 °C, связанный с более сильным удерживанием аммиака. На рисунке 5 представлены количественные данные анализа профилей ТПД NH_3.

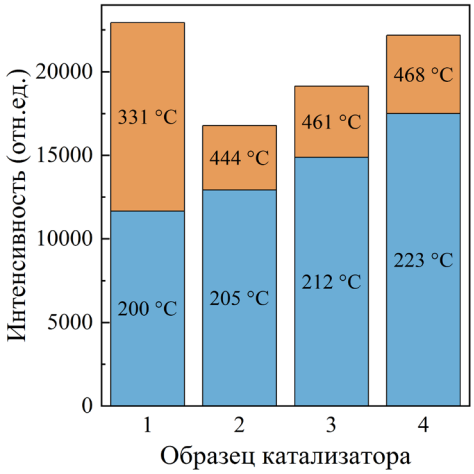


Рисунок 5 – Влияние содержания цеолита в системе ZSM-5–Al_2O_3 на содержание низко- и высокотемпературных кислотных центров по данным ТПД NH_3: 1 – Al_2O_3; 2 – 50% ZSM-5 + 50% Al_2O_3; 3 – 70% ZSM-5 + 30% Al_2O_3; 4 – 80% ZSM-5 + 20% Al_2O_3

В ряду ZSM-5–Al_2O_3-композиций увеличение содержания цеолита от 50 до 80% масс. сопровождается ростом суммарной площади сигнала десорбции (рисунок 5). При этом низкотемпературный максимум смещается от 205 до 223 °C, а высокотемпературный – от 444 до 468 °C. Следовательно, увеличение доли ZSM-5 влияет не только на количество кислотных центров, но и вызывает умеренное

повышение температуры десорбции аммиака, т.е. увеличивает их относительную силу. Тем не менее основной эффект проявляется в росте площади, тогда как положение максимумов меняется менее значительно.

РФА Zn–Me-модифицированных образцов показывает, что после пропитки и термообработки сохраняются признаки исходной цеолит-алюмооксидной матрицы. Для Zn/ZSM-5–Al_2O_3, Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3 и Zn–La/ZSM-5–Al_2O_3 характерен широкий диффузный максимум в области 20–30°, что можно связать с вкладом слабо окристаллизованной алюмооксидной составляющей носителя. Отсутствие интенсивных рефлексов ZnO, CeO_2 и La-содержащих фаз указывает на то, что соответствующие компоненты находятся в высокодисперсном состоянии, присутствуют или распределены по структуре носителя без образования крупных кристаллических частиц.

Образец Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3 заметно отличается от остальных по профилю дифрактограммы: для него фиксируются выраженные рефлексы ZSM-5 и дополнительные пики, отнесенные к ZrO_2. Вероятно, цирконийсодержащий модификатор в выбранных условиях легче формирует рентгенографически различимую оксидную фазу, тогда как Ce- и La-содержащие добавки в данной серии не дают интенсивных рефлексов. При этом наличие рефлексов ZrO_2 указывает на иной характер распределения второго модификатора после пропитки и прокаливания.

ИК-спектры исходных Zn–Me-модифицированных образцов подтверждают сохранение основных структурных признаков ZSM-5–Al_2O_3-композиции. Во всех спектрах сохраняются полосы, относимые к колебаниям алюмосиликатного каркаса, включая область асимметричных валентных колебаний Me–O–Me, полосы симметричных валентных и деформационных колебаний, а также полосу характерную для пятичленных колец структуры MFI. Это согласуется с данными РФА и показывает, что пропитка Zn, Zn–Ce, Zn–La и Zn–Zr в использованных условиях не сопровождается разрушением цеолитной составляющей.

ИК-спектры адсорбированного пиридина показывают, что во всех Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3-катализаторах преобладают льюисовские кислотные центры. Это проявляется в высокой интенсивности полосы 1450–1460 $см^{-1}$ по сравнению с полосой 1540–1550 $см^{-1}$, соответствующей пиридиниевым ионам на БКЦ. Такое соотношение кислотных центров является закономерным для формованных Zn-содержащих ZSM-5–Al_2O_3-систем, поскольку льюисовскую кислотность могут создавать сразу несколько компонентов: алюмооксидное связующее, внекаркасные алюминиевые центры, Zn^{2+}/$ZnOH^+$-содержащие центры и оксидные формы второго модификатора.

Сравнение значений B/L показывает, что природа второго металлического компонента существенно влияет на распределение БКЦ и ЛКЦ. Для Zn/ZSM-5–Al_2O_3 отношение B/L составляет 0,202. При введении Ce оно снижается до 0,181, при этом площадь льюисовской полосы является наибольшей в серии. Это указывает на преимущественное усиление льюисовской составляющей кислотности при введении церия. Для Zn–La/ZSM-5–Al_2O_3 значение B/L равно

0,222, то есть близко к Zn/ZSM-5–Al_2O_3, что свидетельствует о более умеренном влиянии La на кислотный баланс.

Наиболее выраженное изменение наблюдается для Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3: отношение B/L возрастает до 0,356, а площадь полосы БКЦ почти вдвое превышает соответствующее значение для Zn/ZSM-5–Al_2O_3. С учетом данных РФА это может быть связано с особым состоянием цирконийсодержащей фазы и ее взаимодействием с цеолит-алюмооксидной матрицей. При этом следует отметить, что Zr не просто увеличивает общую кислотность, но и меняет относительный вклад бренстедовской составляющей. Таким образом, Zn–Ce и Zn–Zr образцы представляют два разных направления регулирования кислотной функции: Ce смещает систему в направлении более выраженной льюисовской кислотности, тогда как Zr повышает относительный вклад БКЦ.

В результате по величине отношения B/L исследованные образцы располагаются в ряд:

$$\text{Zn–Ce/ZSM-5} < \text{Zn/ZSM-5} < \text{Zn–La/ZSM-5} > \text{Zn–Zr/ZSM-5}.$$

Сопоставление данных ТПД NH_3 и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина позволяет разделить вклад двух стадий приготовления. Стадия формования определяет исходный кислотный профиль матрицы: соотношение ZSM-5 и Al_2O_3 меняет количество центров, удерживающих аммиак, и положение максимумов десорбции. Стадия металлического модифицирования влияет уже на природу доступных кислотных центров, прежде всего на соотношение бренстедовской и льюисовской кислотности. Поэтому итоговые свойства Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3-катализаторов формируются последовательно: сначала через выбор состава формованной цеолит-алюмооксидной матрицы, затем через природу нанесенного металлического модификатора.

Сопоставление каталитических данных с результатами ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина показывает, что изменение природы второго модификатора влияет не только на кислотные характеристики, но и на соотношение активности и селективности в реакции алкилирования бензола этиленом. Базовый образец Zn/ZSM-5–Al_2O_3 характеризуется конверсией этилена 61% и селективностью по этилбензолу 72%, что соответствует выходу этилбензола 44%. Введение Ce приводит к снижению конверсии этилена до 57%, однако одновременно повышает селективность до 80%. Такое поведение согласуется с данными ИКС пиридина: для Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3 получено минимальное значение отношения B/L и наибольшая площадь полосы ЛКЦ. Следовательно, усиление льюисовской составляющей при снижении вклада БКЦ, вероятно, ограничивает побочные реакции избыточного алкилирования и олигомеризации.

Для Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3, напротив, наблюдается максимальная конверсия этилена (75%), но селективность снижается до 64%. Этот образец характеризуется максимальным значением B/L, то есть наиболее высоким относительным вкладом бренстедовской кислотности. Повышение доли БКЦ, вероятно, способствует

более глубокой активации алкилирующего агента и росту конверсии, однако одновременно усиливает вклад побочных превращений, что приводит к снижению селективности.

Образец Zn–La/ZSM-5 занимает промежуточное положение по кислотным характеристикам и демонстрирует наиболее благоприятное сочетание конверсии и селективности: при конверсии этилена 66% селективность по этилбензолу составляет 75%. Таким образом, максимальный выход целевого продукта в данной серии достигается не на катализаторе с наибольшей конверсией и не на образце с максимальной селективностью, а на системе с более сбалансированным соотношением бренстедовских и льюисовских кислотных центров.

Таким образом, данные РФА, ИКС, ТПД NH_3 и ИКС адсорбированного пиридина согласованно показывают, что кислотные характеристики формованных ZSM-5–Al_2O_3-катализаторов регулируются на двух уровнях. Формование задает текстурные и механические характеристики, а также общий кислотный профиль матрицы, а последующее модифицирование изменяет соотношение БКЦ и ЛКЦ без грубого разрушения цеолитного каркаса. При этом регулирование кислотной функции Zn/ZSM-5–Al_2O_3 введением второго металлического компонента позволяет изменять направление каталитического действия. Это подтверждает, что эффективность формованных Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3-катализаторов алкилирования определяется не только суммарной кислотностью, но и балансом кислотных центров.

Заключение

В работе исследовано влияние стадий формования и последующего металлического модифицирования на структурные, текстурно-прочностные, кислотные и каталитические характеристики ZSM-5–Al_2O_3-композиций, предназначенных для алкилирования ароматических углеводородов. На первом этапе рассмотрены формованные материалы на основе псевдобемита и ZSM-5 с различным содержанием цеолитной фазы. Показано, что введение ZSM-5 в алюмооксидную матрицу изменяет суммарный объем пор и прочностные характеристики гранул. Полученные данные подтверждают, что стадия формования определяет не только механические свойства катализатора, но и состояние его пористой структуры.

Методом ТПД аммиака установлено, что Al_2O_3 и ZSM-5–Al_2O_3-композиции характеризуются различными профилями кислотности. Для Al_2O_3 наблюдается широкий сигнал десорбции с максимумами около 200 и 331 °C. Для цеолитсодержащих композиций наблюдаются низкотемпературные максимумы в области 205–223 °C и высокотемпературные вклады в области 444–468 °C. Увеличение содержания ZSM-5 от 50 до 80% масс. сопровождается ростом интенсивности и суммарной площади десорбционных сигналов при малом смещении температурных максимумов. Это показывает, что изменение состава формованной ZSM-5–Al_2O_3-композиции влияет прежде всего на количество доступных кислотных центров.

На основе выбранной матрицы 50% ZSM-5 + 50% Al_2O_3 получена серия Zn–

Me-модифицированных катализаторов, содержащих Zn, Zn–Ce, Zn–La и Zn–Zr. По данным РФА и ИКС установлено, что введение металлических компонентов выбранным способом не приводит к грубому разрушению алюмосиликатного каркаса ZSM-5. Для образца Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3 дополнительно выявлены рефлексы ZrO_2, что указывает на отличие состояния цирконийсодержащего модификатора от Ce- и La-содержащих добавок.

ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина показала, что во всех Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3-катализаторах преобладают льюисовские кислотные центры. Значения B/L находятся в интервале 0,18–0,36. Минимальное значение получено для Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3, максимальное – для Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3. Следовательно, природа второго модификатора существенно влияет на соотношение БКЦ и ЛКЦ: Ce усиливает относительный вклад льюисовской составляющей, La оказывает умеренное влияние, Zr повышает относительную долю бренстедовских центров.

Каталитические испытания в реакции алкилирования бензола этиленом показали, что все исследованные образцы проявляют активность в образовании этилбензола. Наиболее высокая селективность получена для Zn–Ce/ZSM-5–Al_2O_3, максимальная конверсия – для Zn–Zr/ZSM-5–Al_2O_3, а наибольший выход этилбензола – для Zn–La/ZSM-5–Al_2O_3. Таким образом, максимальный выход продукта достигается не при наибольшей конверсии или максимальной селективности, а при более сбалансированном соотношении БКЦ и ЛКЦ.

В целом установлено, что кислотные и каталитические свойства формованных Zn–Me/ZSM-5–Al_2O_3-катализаторов регулируются последовательно на двух стадиях: формование определяет структурно-прочностные характеристики и общий кислотный профиль матрицы, а металлическое модифицирование изменяет природу доступных кислотных центров. Полученные результаты подтверждают перспективность тонкого регулирования состава формованной цеолит-алюмооксидной основы и природы металлического модификатора при разработке катализаторов алкилирования ароматических углеводородов.

References

Abilmagzhanov A.Z., Massenova A.T., Dosumova B.T., Zhumakanova A.S., Basheva Zh.T. (2009) Vliyanie sootnosheniya SiO_2/Al_2O_3 v tseolite HZSM-5 na ego aktivnost v protsesse alkilirovaniya benzola etilenom [Effect of the SiO_2/Al_2O_3 ratio in HZSM-5 zeolite on its activity in benzene alkylation with ethylene], Izvestiya NAN RK. Seriya Khimicheskaya, 2:15-18 (in Russ.).

Abilmagzhanov A.Z., Massenova A.T., Dosumova B.T., Zhumakanova A.S., Kasenova D.Sh., Basheva Zh.T., Rakhmetova K. (2009) Alkilirovanie benzola etanolom na bimetallicheskikh tseolitsoderzhashchikh katalizatorakh [Benzene alkylation with ethanol over bimetallic zeolite-containing catalysts], Izvestiya NAN RK. Seriya Khimicheskaya, 6:69-72 (in Russ.).

García-Sánchez J.T., Baldovino-Medrano V.G. (2023) Elements of the manufacture and properties of technical catalysts, Industrial & Engineering Chemistry Research, 62:7769-7838. DOI: 10.1021/acs.iecr.3c00369 (in Eng.).

Geng R., Liu Y., Guo Y., Wang P., Dong M., Wang S., Wang J., Qin Z., Fan W. (2022) Structure evolution of Zn species on fresh, deactivated, and regenerated Zn/ZSM-5 catalysts in ethylene aromatization, ACS Catalysis, 12(23):14735-14747. DOI: 10.1021/acscatal.2c04074 (in Eng.).

Han M., Xue Z., Ling L., Zhang R., Fan M., Wang B. (2021) Effect of Lewis/Brønsted acid sites in HZSM-5 zeolite on the selectivity of *para*-xylene during methylation of toluene with methanol, Molecular Catalysis, 509:111622. DOI: 10.1016/j.mcat.2021.111622 (in Eng.).

Lakiss L., Gilson J.-P., Valtchev V., Mintova S., Vicente A., Vimont A., Bedard R., Abdo S., Bricker J. (2020) Zeolites in a good shape: catalyst forming by extrusion modifies their performances, Microporous and Mesoporous Materials, 299:110114. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110114 (in Eng.).

Lashchenko D.I., Kukushkin R.G., Danilova I.G., Nadeina K.A., Kazakov M.O., Cherepanova S.V., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Klimov O.V., Noskov A.S. (2025) Effect of the alumina binder content on the mechanical strength and the Si/Al ratio in the zeolite framework in the shaped γ-Al_2O_3–ZSM-5 composites, Materials Today Chemistry, 46:102735. DOI: 10.1016/j.mtchem.2025.102735 (in Eng.).

Liu Y., Fu T., Guo Y., Guo Y., Wang R., Cao R., Li Z. (2025) Highly dispersed $ZnZrO_x$ supported on silicalite–1 boost synergistic catalysis with HZSM-5 for benzene alkylation with CO_2/H_2, Journal of Environmental Chemical Engineering, 13(3):116704. DOI: 10.1016/j.jece.2025.116704 (in Eng.).

Massenova A.T., Abilmagzhanov A.Z., Zhumakanova A.S., Basheva Zh.T., Rakhmetova K., Alkeeva G.S. (2010) Alkilirovanie naftalina spirtami na modifitsirovannykh tseolitsoderzhashchikh katalizatorakh [Naphthalene alkylation with alcohols over modified zeolite-containing catalysts], Izvestiya NAN RK. Seriya Khimicheskaya, 3:82-85 (in Russ.).

Massenova A., Torlopov I., Rakhmetova K., Sass A., Zhumakanova A., Malgazhdarova M., Abilmagzhanov A. (2026) Formulation of shaped ZSM–5/Al_2O_3 composites: comparison of pseudoboehmite and nitrate-derived aluminum binders, Catalysts, 16(8):751. DOI: 10.3390/catal16080751 (in Eng.).

Nadirov N.K., Abilmagzhanov A.Z., Massenova A.T. (2009) Alkilirovanie benzola etanolom na modifitsirovannykh tseolitsoderzhashchikh katalizatorakh [Benzene alkylation with ethanol over modified zeolite-containing catalysts], Izvestiya NAN RK. Seriya Khimicheskaya, 3:11-15 (in Russ.).

Ni Y., Peng W., Sun A., Mo W., Hu J., Li T., Li G. (2010) High selective and stable performance of catalytic aromatization of alcohols and ethers over La/Zn/HZSM-5 catalysts, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 16(4):503-505. DOI: 10.1016/j.jiec.2010.03.011 (in Eng.).

Nikolopoulos N., Wickramasinghe A., Whiting G.T., Weckhuysen B.M. (2023) Alumina binder effects on the hydrothermal stability of shaped zeolite-based catalyst bodies, Catalysis Science & Technology, 13:862-873. DOI: 10.1039/D2CY01894B (in Eng.).

Pinilla-Herrero I., Borfecchia E., Cordero-Lanzac T., Mentzel U.V., Joensen F., Lomachenko K.A., Bordiga S., Olsbye U., Beato P., Svelle S. (2021) Finding the active species: The conversion of methanol to aromatics over Zn–ZSM-5–alumina shaped catalysts, Journal of Catalysis, 394:416-428. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.10.024 (in Eng.).

Tanabe K. (1993) Katalizatory i kataliticheskie protsessy [Catalysts and catalytic processes], Moscow: Mir, 176 p. ISBN 5-03-002335-6 (in Russ.).

Wang X., Yin Y., Li H., Fan S., Lv J., Zhao T. (2024) The effect of Ce promotor on catalytic performance of Zn/ZSM-5 in coaromatization of methanol and *n*-hexane, Microporous and Mesoporous Materials, 375:113158. DOI: 10.1016/j.micromeso.2024.113158 (in Eng.).

Yang K., Zhang D., Zou M., Yu L., Huang S. (2021) The known and overlooked sides of zeolite-extrudate catalysts, ChemCatChem, 13:1414-1423. DOI: 10.1002/cctc.202001601 (in Eng.).

Yu B., Ding C., Wang J. et al. (2019) Dual effects of zinc species on active sites in bifunctional composite catalysts Zr/H[Zn]ZSM-5 for alkylation of benzene with syngas, The Journal of Physical Chemistry C, 123:18993-19004. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b03990 (in Eng.).

Zhang Y., Liu Y., Li J. (2022) In situ synthesis of metal-containing ZSM-5 and its catalytic performance in aromatization of methanol, ACS Omega, 7(28):24241-24248. DOI: 10.1021/acsomega.2c01442 (in Eng.).

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 238–249

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.398

IRSTI: 31.15.33
UDC: 665.63-404; 665.631.64

© Nurislamov R.M., Nefedov A.N., Beissenbayev D.K.*, Leontyeva X.A., Imashev B.K., 2026.
JCS «D.V. Sokolsky Institute of Fuel Catalysis and Electrochemistry»,
Almaty, Kazakhstan.
E-mail: beidaur-81@mail.ru

EFFECT OF OXIDE FILMS ON THE CORROSION RESISTANCE OF IRON: MODELING IN COMSOL MULTIPHYSICS 6.2

Nurislamov Ruslan — Lead Engineer, Modeling Department of Competence Center of Corrosion Problems, JSC «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan, E-mail: r.nurislamov@ifce.kz, https://orcid.org/0000-0002-1771-9172;
Nefedov Alexander — Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher, JSC «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan,
E-mail: a.nefedov@ifce.kz, https://orcid.org/0000-0002-9070-0398;
Beyssenbayev Dauren — Head of Certification Department of Competence Center of Corrosion Problems, JSC «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan, E-mail: beidaur-81@mail.ru, https://orcid.org/0009-0005-3783-9832;
Leontyeva Xeniya — M.D., junior researcher, laboratory of electrochemistry and Nanotechnological processes, JSC «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan, E-mail: x.leontyeva@ifce.kz, leontyeva.xeniya@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4740-1720;
Imashev Bauyrzhan — Master's degree of Satbayev University, Head of Competence Center of Corrosion Problems, JSC «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan, E-mail: b.imashev@ifce.kz, https://orcid.org/0009-0002-8452-8584.

Abstract. The effect of oxide films on the corrosion resistance of iron in the presence of chloride ions was investigated. A two-layer model was developed to describe the growth and degradation of protective oxide films, accounting for the formation of an inner Fe_3O_4 layer and an outer Fe_2O_3 layer, as well as their dissolution in an aggressive environment. The inner Fe_3O_4 layer was considered a barrier layer, while the outer Fe_2O_3 layer was assumed to limit the penetration of chloride ions toward the inner layer. The model accounts for the competition between oxide-film growth and dissolution, the decrease in film growth rate with increasing thickness, and the effect of chloride-ion concentration on oxide dissolution. To describe the barrier effect of the outer Fe_2O_3 layer, an exponential decrease in chloride-ion concentration during penetration toward the interface between the oxide layers was assumed. The corrosion rate was determined using a phenomenological relationship based on the total oxide-layer thickness. The

model was implemented in COMSOL Multiphysics 6.2. Numerical simulations were performed to investigate oxide-film growth and changes in the corrosion rate of iron at Cl^- concentrations of 0, 0.001, and 0.02 M. The results demonstrate that, in the absence of chloride ions, the oxide film undergoes continuous growth, accompanied by a gradual decrease in corrosion rate and the formation of a stable passive state. At a Cl^- concentration of 0.001 M, oxide-film growth is maintained; however, dissolution becomes more pronounced, particularly in the outer Fe_2O_3 layer, resulting in reduced protective efficiency. At 0.02 M, oxide-layer growth is substantially suppressed, while degradation becomes more pronounced, accompanied by a higher corrosion rate. Comparison with published numerical models showed qualitative agreement in the main corrosion trends. The results confirm the critical role of the outer oxide layer in limiting chloride-ion transport and provide a basis for assessing passive-film degradation and predicting the corrosion resistance of iron-containing materials in chloride-containing environments.

Keywords: corrosion, oxide films, passivation, COMSOL Multiphysics

Acknowledgments

This research was funded by the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. BR24992812 Development of materials and technologies aimed at comprehensive anticorrosion protection of process equipment in the petrochemical, machine and instrument-making industries).

For citations: Nurislamov R.M., Nefedov A.N., Beissenbayev D.K., Leontyeva X.A., Imashev B.K. Effect of oxide films on the corrosion resistance of iron: modeling in COMSOL Multiphysics 6.2. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No. 3. — P. 238–249. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.398.

© Нурисламов Р.М., Нефедов А.Н., Бейсенбаев Д.К.*, Леонтьева К.А., Имашев Б.К., 2026.

«Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Казақстан.
E-mail: beidaur-81@mail.ru

ТЕМІРДІҢ КОРРОЗИЯҒА ТӨЗІМДІЛІГІНЕ ОКСИДТІК ҚАБЫҚШАЛАРДЫҢ ӘСЕРІ: COMSOL MULTIPHYSICS 6.2 БАҒДАРЛАМАСЫНДАҒЫ МОДЕЛЬДЕУ

Нурисламов Руслан — жетекші инженер, Коррозия мәселелері құзыреттілік орталығының модельдеу бөлімі, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: r.nurislamov@ifce.kz, https://orcid.org/0000-0002-1771-9172;
Нефедов Александр — химия ғылымдарының кандидаты, жетекші ғылыми қызметкер, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: a.nefedov@ifce.kz, https://orcid.org/0000-0002-9070-0398;

Бейсенбаев Дәурен — Коррозия мәселелері құзыреттілік орталығының сертификаттау бөлімінің басшысы, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: beidaur-81@mail.ru, https://orcid.org/0009-0005-3783-9832;
Леонтьева Ксения — кіші ғылыми қызметкер, Электрохимия және нанотехнологиялық процестер зертханасы, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: x.leontyeva@ifce.kz; leontyeva.xeniya@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4740-1720;
Имашев Бауыржан — Satbayev University магистрі, Коррозия мәселелері құзыреттілік орталығының басшысы, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: b.imashev@ifce.kz, https://orcid.org/0009-0002-8452-8584.

Аннотация. Хлорид-иондардың оксидтік қабықшалардың түзілуі мен тұрақтылығына, сондай-ақ темірдің бейтарап және әлсіз сілтілі орталардағы коррозиялық төзімділігіне әсері қарастырылды. Жұмыстың мақсаты – темір бетінде оксидтік қабаттардың өсуі мен еру процестерін сандық модельдеу және Cl^- концентрациясының қорғаныш қабықшасының қалыңдығына және коррозия жылдамдығына әсерін бағалау. Пассивтену процестерін сипаттау үшін Fe_3O_4 ішкі бөгеттік қабатынан және агрессивті ортамен жанасатын Fe_2O_3 сыртқы қабатынан тұратын екі қабатты модель қолданылды. Модель оксидтік қабаттардың өсуі мен еру процестерінің өзара бәсекелестігін, қабықша қалыңдығы артқан сайын оның өсу жылдамдығының баяулауын және хлорид-иондар концентрациясының еру жылдамдығына әсерін ескереді. Fe_2O_3 сыртқы қабатының бөгеттік әсерін есепке алу үшін Cl^- иондарының қабаттар шекарасына енуі кезінде олардың концентрациясының экспоненциалды түрде төмендеуі туралы модельдік болжам қабылданды. Коррозия жылдамдығы оксидтік қабаттардың жалпы қалыңдығына тәуелді феноменологиялық байланыс негізінде анықталды. Есептеулер COMSOL Multiphysics 6.2 бағдарламалық кешенінде үш жағдайда жүргізілді: хлорид-иондары болмаған кезде, Cl^- концентрациясы 0,001 М және 0,02 М болған жағдайларда. Хлоридсіз ортада оксидтік қабықшаның тұрақты түрде өсетіні анықталды, бұл коррозия жылдамдығының біртіндеп төмендеуімен және тұрақты пассивті күйдің қалыптасуымен қатар жүреді. Cl^- концентрациясы 0,001 М болғанда қабықшаның өсуі сақталғанымен, әсіресе Fe_2O_3 сыртқы қабатында еру процестерінің үлесі артып, оның қорғаныш тиімділігі төмендейді. Cl^- концентрациясы 0,02 М болғанда оксидтік қабаттардың өсуі айқын тежеліп, олардың деградациясы күшейеді және коррозия жылдамдығы артады. Жарияланған сандық модельдермен жүргізілген салыстыру негізгі заңдылықтардың сапалық тұрғыдан сәйкес келетінін көрсетті. Алынған нәтижелер сыртқы оксидтік қабаттың Cl^- иондарының тасымалын шектеудегі шешуші рөлін растайды және пассивті қабықшаның деградация дәрежесін, оның қорғаныш қасиеттерінің өзгеруін, сондай-ақ темірдің хлоридті ортадағы коррозиялық төзімділігін бағалауға мүмкіндік береді. Зерттеу нәтижелері хлоридті орталарда пайдаланылатын темір негізіндегі конструкциялық материалдардың коррозиялық тұрақтылығын болжау, қорғаныш қабаттардың тиімділігін бағалау және пайдалану жағдайларын оңтайландыру үшін қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: коррозия; оксидтік қабықшалар; пассивация; COMSOL Multiphysics

© Нурисламов Р. М., Нефедов А.Н., Бейсенбаев Д.К.*, Леонтьева К.А., Имашев Б.К., 2026.
АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан.
E-mail: beidaur-81@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ЖЕЛЕЗА: МОДЕЛИРОВАНИЕ В COMSOL MULTIPHYSICS 6.2

Нурисламов Руслан — ведущий инженер отдела моделирования Центра компетенций по проблемам коррозии, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: r.nurislamov@ifce.kz, https://orcid.org/0000-0002-1771-9172;

Нефедов Александр — кандидат химических наук, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: a.nefedov@ifce.kz, https://orcid.org/0000-0002-9070-0398;

Бейсенбаев Даурен — заведующий отделом сертификации Центра компетенций по проблемам коррозии, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: beidaur-81@mail.ru, https://orcid.org/0009-0005-3783-9832;

Леонтьева Ксения — PhD, младший научный сотрудник лаборатории электрохимии и нанотехнологических процессов, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: x.leontyeva@ifce.kz, leontyeva.xeniya@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4740-1720;

Имашев Бауыржан — магистр Университета Сатпаев, заместитель руководителя Центра компетенций по проблемам коррозии, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: b.imashev@ifce.kz, https://orcid.org/0009-0002-8452-8584.

Аннотация. Рассмотрено влияние хлорид-ионов на формирование и устойчивость оксидных пленок, а также на коррозионную стойкость железа в нейтральной и слабощелочной средах. Целью работы является численное моделирование процессов роста и растворения оксидных слоев на поверхности железа, а также оценка влияния концентрации Cl^- на толщину защитной пленки и скорость коррозии. Для описания процессов пассивации использована двухслойная модель, включающая внутренний барьерный слой Fe_3O_4 и внешний слой Fe_2O_3, контактирующий с агрессивной средой. Модель учитывает конкуренцию процессов роста и растворения оксидных слоев, замедление роста пленки по мере увеличения ее толщины, а также влияние концентрации хлорид-ионов на скорость растворения. Для учета барьерного действия внешнего слоя Fe_2O_3 принято модельное допущение об экспоненциальном снижении концентрации Cl^- при проникновении хлорид-ионов к границе между слоями. Скорость коррозии

определялась на основе феноменологической зависимости от суммарной толщины оксидных слоев. Расчеты выполнены в программном комплексе COMSOL Multiphysics 6.2 для трех условий: при отсутствии хлорид-ионов, а также при концентрациях Cl^- 0,001 М и 0,02 М. Установлено, что в бесхлоридной среде происходит устойчивый рост оксидной пленки, сопровождающийся постепенным снижением скорости коррозии и формированием устойчивого пассивного состояния. При концентрации Cl^- 0,001 М рост пленки сохраняется, однако возрастает роль процессов растворения, особенно во внешнем слое Fe_2O_3, вследствие чего снижается защитная эффективность пленки. При концентрации Cl^- 0,02 М наблюдаются выраженное подавление роста и усиление деградации оксидных слоев, сопровождающиеся повышением скорости коррозии. Сопоставление полученных результатов с опубликованными численными моделями показало качественное соответствие основных закономерностей. Полученные результаты подтверждают определяющую роль внешнего оксидного слоя в ограничении переноса Cl^- и позволяют оценить степень деградации пассивной пленки, изменение ее защитных свойств, а также коррозионную стойкость железа в хлоридсодержащих средах.

Ключевые слова: коррозия; оксидные пленки; пассивация; COMSOL Multiphysics

Введение. Коррозия металлов остается одной из основных причин снижения надежности и долговечности промышленного оборудования и конструкционных материалов (Marcus et al., 2020). Одним из главных механизмов повышения коррозионной стойкости является формирование на поверхности металла оксидных пленок, способных выполнять барьерную функцию и замедлять анодное растворение (Marcus et al., 2020; Schmuki et al., 2002). Эффективность такой защиты определяется толщиной, составом, структурой и устойчивостью оксидного слоя, а также условиями среды (Marcus et al., 2020; Macdonald et al., 1992; Schmuki et al., 2002).

Литературный обзор. Для железа характерно образование пассивной оксидной пленки сложного состава; в рамках упрощенной двухслойной схемы ее можно представить как внутренний более плотный слой Fe_3O_4 и внешний менее плотный слой Fe_2O_3 (Schmuki et al., 2002; Qiu et al., 2015; Brossia et al., 1994). В отсутствие агрессивных анионов такая пленка может обеспечивать частичную или выраженную пассивацию поверхности (Schmuki et al., 2002; Qiu et al., 2015). Однако присутствие хлорид-ионов значительно снижает ее устойчивость, облегчает локальное разрушение пассивного состояния и способствует развитию питтинговой коррозии (Wagner et al., 1959; Frankel et al., 2018; Qiu et al., 2015). Для описания кинетики оксидообразования и пассивации применяются модели Мотта–Кабреры, Вагнера, сильного поля и точечных дефектов (Cabrera et al., 1949; Macdonald et al., 1992; Wagner et al., 1959; Hoar et al., 1959). Для железа в нейтральных и слабощелочных средах удобным является кинетический подход, учитывающий замедление роста пленки по мере увеличения ее толщины, а

также ее возможное растворение в присутствии агрессивных компонентов среды (Macdonald et al., 1992; Hoar et al., 1959; Song et al., 2020). В настоящей работе этот подход дополнен учетом растворения пленки под действием хлорид-ионов (Qiu et al., 2015; Brossia et al., 1994; Song et al., 2020).

Цель работы — провести численное моделирование роста и растворения оксидных пленок на железе и оценить влияние концентрации Cl^- на толщину оксидных слоев и скорость коррозии (Qiu et al., 2015; Brossia et al., 1994; Song et al., 2020).

Материалы и основные методы.

На поверхности железа обычно формируются два основных оксидных слоя:

-внутренний слой Fe_3O_4, прилегающий к металлу и обладающий более высокими барьерными свойствами;

-внешний слой Fe_2O_3, контактирующий со средой и в большей степени подверженный растворению и дефектообразованию.

Для количественного описания динамики этих слоев использована система уравнений, учитывающая конкуренцию процессов роста и растворения:

$$\frac{dx_1}{dt} = r_{grouth,1}(x_1) - r_{diss,1}(x_1,[Cl^-],\dots)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = r_{grouth,2}(x_2 x_1) - r_{diss,2}(x_2,[Cl^-],\dots)$$

где x_1 и x_2 — толщины слоев Fe_3O_4 и Fe_2O_3 соответственно.

Скорости роста слоев задавались по экспоненциальному закону, характерному для модели сильного поля, а скорости растворения определялись концентрацией хлорид-ионов:

$$r_{grouth,1} = k_{1,1}\, exp\left(-\frac{\lambda_1 x_1}{kT}\right)$$

$$r_{diss,1} = k_{2,1}[Cl^-]^{n1}$$

$$r_{grouth,2} = k_{1,2}\exp\left(-\frac{\lambda_2 x_2}{kT}\right) f(x_1)$$

$$r_{diss,2} = k_{2,2}[Cl^-]^{n2}$$

Концентрация хлорид-ионов на границе внутреннего и внешнего слоев принималась равной, для учета барьерного действия внешнего слоя Fe_2O_3 в модели введена экспоненциальная аппроксимация проникновения хлорид-ионов:

$$[Cl^-]_{int}=[Cl^-]_{bulk}\exp(-\delta x_2),$$

что отражает барьерную функцию внешнего слоя Fe_2O_3. Данная зависимость является модельным допущением настоящей работы.

Для количественной оценки влияния толщины оксидных слоев на коррозионную скорость в модели использована феноменологическая экспоненциальная зависимость. Скорость коррозии рассчитывалась как функция суммарной защитной способности оксидных слоев:

$$v_{corr} = v_0 \exp\left(-\frac{x_1}{\lambda_1} - \frac{x_2}{\lambda_2}\right)$$

где v_0– базовая скорость коррозии.

Выражение использовано как модельная зависимость настоящего исследования.

Расчеты проведены в COMSOL Multiphysics 6.2. Исходные параметры модели приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Исходные параметры модели

№	Параметр	Значение	Описание
1	$k_{1,1}$	1×10^{-11}	Рост Fe_3O_4, м/с
2	$k_{1,2}$	5×10^{-10}	Рост Fe_2O_3, м/с
3	$k_{2,1}$	4×10^{-10}	Растворение Fe_3O_4, м/с
4	$k_{2,2}$	1×10^{-12}	Растворение Fe_2O_3, м/с
5	n_1, n_2	1	Порядок по Cl^-
6	λ_1	3×10^{-9}	Характерная длина для Fe_3O_4, м
7	λ_2	2×10^{-9}	Характерная длина для Fe_2O_3, м
8	δ	2×10^{-8}	Длина проникновения Cl^-, м
9	v_0	1×10^{-8}	Базовая скорость коррозии, м/с
10	x^0_1	1×10^{-12}	Начальная толщина слоя Fe_3O_4, м
11	x^0_2	5×10^{-11}	Начальная толщина слоя Fe_2O_3, м

Моделирование проведено для трех случаев: без хлорид-ионов, при содержании Cl^- 0,001 М и 0,02 М.

Результаты

1. Отсутствие хлорид-ионов

В отсутствие хлорид-ионов наблюдается устойчивое увеличение толщины оксидной пленки во времени, при этом скорость роста постепенно уменьшается, что соответствует сильнополевому механизму формирования оксида. По мере увеличения толщины пленки снижается напряженность поля в оксидном слое, и рост замедляется.

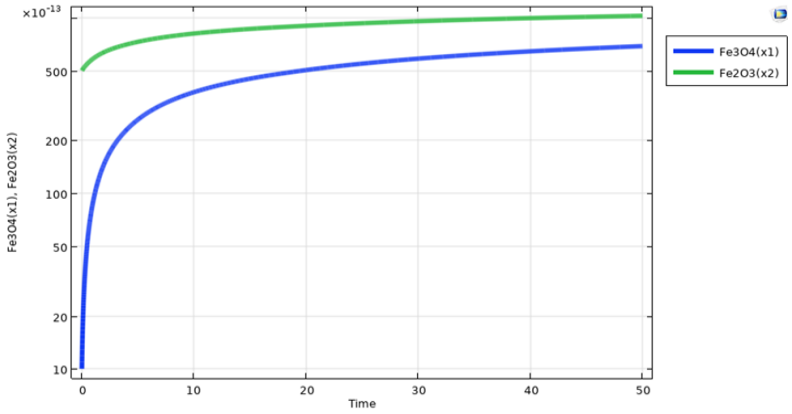


Рисунок 1 – Зависимость толщины оксидных пленок от времени в отсутствие хлорид-ионов.

Одновременно с этим скорость коррозии железа снижается. На начальном этапе поверхность еще недостаточно защищена, однако по мере формирования внутреннего и внешнего слоев оксидная система начинает выполнять барьерную функцию.

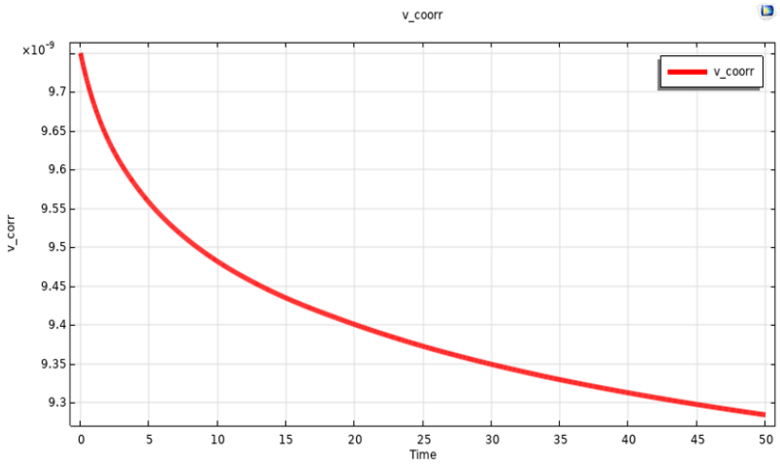


Рисунок 2 – Зависимость скорости коррозии железа от времени в отсутствии хлорид-ионов.

Таким образом, в безхлоридной среде железо переходит в состояние устойчивой пассивации.

2. Среда с 0,001 М хлорид-ионов

При концентрации Cl^-= 0,001 М рост оксидной пленки сохраняется, но ее толщина становится меньшей по сравнению со случаем в отсутствии хлорид ионов в растворе. Это указывает на возникновение конкуренции между ростом и растворением оксидных слоев.

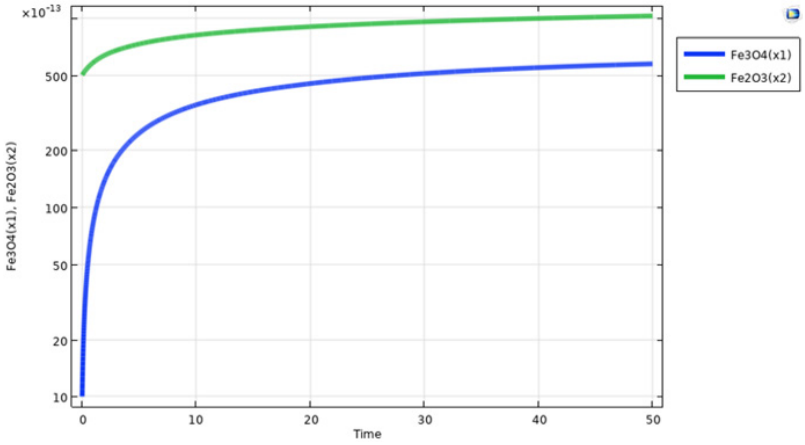


Рисунок 3 – Зависимость толщины оксидных пленок от времени в присутствии хлорид-ионов 0,001 М.

Наиболее чувствительным к действию среды оказывается внешний слой Fe_2O_3. Его частичное растворение ослабляет барьерный эффект и облегчает перенос хлорид-ионов к внутреннему слою Fe_3O_4. В результате защитное действие всей пленки снижается.

Это проявляется и в кинетике коррозии: скорость коррозии уменьшается во времени слабее, чем в отсутствии Cl^-.

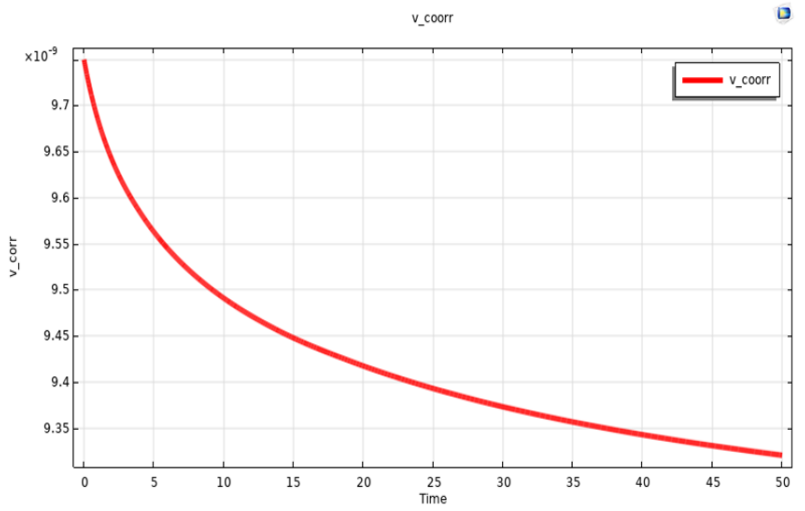


Рисунок 4 – Зависимость скорости коррозии железа от времени в присутствии хлорид-ионов 0,001 М.

Следовательно, при низкой концентрации хлорид-ионов пассивация еще сохраняется, но ее устойчивость уже заметно ухудшается.

3. Среда с 0,02 М хлорид-ионов

При увеличении концентрации хлорид-ионов до 0,02 М влияние агрессивной среды становится значительно более выраженным. Толщина оксидных слоев оказывается существенно меньше, чем в предыдущих случаях, а рост пленки подавляется.

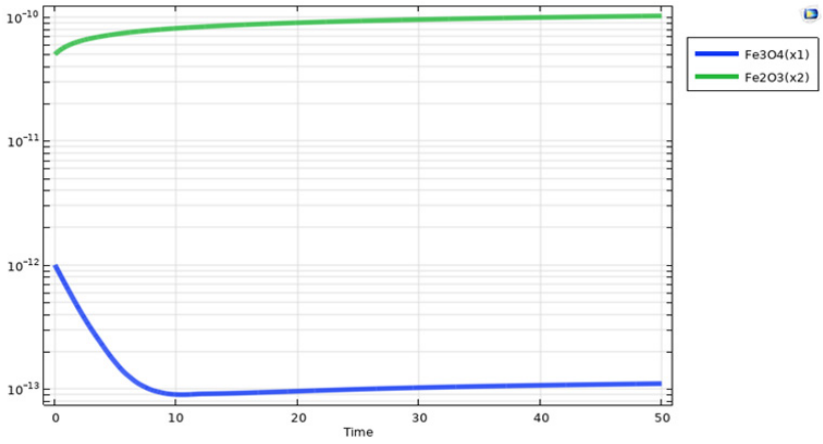


Рисунок 5 – Зависимость толщины оксидных пленок от времени в присутствии хлорид-ионов 0,02 М.

Это означает, что процессы растворения начинают преобладать над процессами роста. Внешний слой уже не способен эффективно ограничивать перенос Cl^-, вследствие чего ускоряется деградация внутреннего барьерного слоя.

Соответственно, скорость коррозии в данной среде остается значительно более высокой.

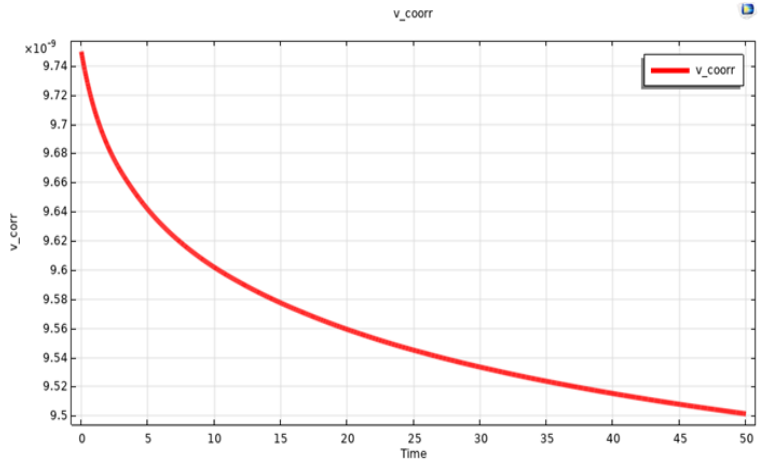


Рисунок 6 – Зависимость скорости коррозии железа от времени в присутствии хлорид-ионов 0,02 М.

Таким образом, при повышенной концентрации хлорид-ионов система переходит к состоянию ослабленной пассивации, близкому к депассивации.

4. Сравнительный анализ

Для верификации результатов проведено сопоставление с опубликованными численными исследованиями коррозионных процессов, включая модель питтинговой коррозии Ed Fontes в COMSOL Multiphysics® (2021) и модель роста пассивной оксидной пленки на железе Ingmar Bösing (2023). Получено качественное согласование основных закономерностей развития коррозионных процессов и электрохимического поведения железа.

Обсуждение

Сопоставление расчетных данных показывает, что хлорид-ионы влияют на коррозионную стойкость железа двояко: они непосредственно увеличивают скорость растворения оксидных слоев и одновременно уменьшают барьерную функцию внешнего слоя. В результате решающее значение имеет не только суммарная толщина оксидной пленки, но и состояние ее внешнего слоя, ограничивающего доступ агрессивных анионов к внутреннему слою и к границе металл–оксид.

Заключение

Разработана двухслойная модель роста и растворения оксидных пленок на железе, реализованная в COMSOL Multiphysics. Установлено, что:

1. в отсутствие хлорид-ионов происходит устойчивый рост оксидной пленки и снижение скорости коррозии;
2. при Cl^-=0,001 М защитная способность пленки уменьшается, но пассивация еще сохраняется;
3. при Cl^-=0,02 М растворение оксидных слоев существенно усиливается, что приводит к росту скорости коррозии;
4. внешний слой Fe_2O_3 играет ключевую роль в ограничении переноса хлорид-ионов к внутреннему слою Fe_3O_4;

Полученные результаты подтверждают возможность использования численного моделирования для прогноза коррозионного поведения железа в агрессивных средах и для оценки устойчивости пассивных оксидных пленок.

References

Marcus P. (Ed.) (2020) Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. 4th ed. CRC Press. (in Eng.).

Cabrera N., Mott N.F. (1949) Theory of the oxidation of metals. Reports on Progress in Physics. — Vol. 12. — No. 1. — P. 163–184 (in Eng.).

Macdonald D.D. (1992) The point defect model for the passive state. Journal of the Electrochemical Society. — Vol. 139. — No. 12. — P. 3434–3449 (in Eng.).

Liu Y., Fu T., Guo Y., Guo Y., Wang R., Cao R., Li Z. (2025) Highly dispersed $ZnZrO_x$ supported on silicalite–1 boost synergistic catalysis with HZSM-5 for benzene alkylation with CO_2/H_2, Journal of Environmental Chemical Engineering, 13(3):116704. DOI: 10.1016.j.jece.2025.116704 (in Eng.).

Wagner C. (1959) Theories of oxidation and corrosion. Corrosion Science. — Vol. 5. — No. 11. — P. 751–764 (in Eng.).

Hoar T. P., Mott N. F. (1959) Oxide films on metals. Advances in Physics. — Vol. 8. — No. 29. — P. 343–382 (in Eng.).

Schmuki P. (2002) From Bacon to barriers: A review on the passivity of metals and alloys. Journal of Solid State Electrochemistry. — Vol. 6. — No. 3. — P. 145–164 (in Eng.).

Wang X., Yin Y., Li H., Fan S., Lv J., Zhao T. (2024) The effect of Ce promotor on catalytic performance of Zn.ZSM-5 in coaromatization of methanol and *n*-hexane, Microporous and Mesoporous Materials, 375:113158. DOI: 10.1016.j.micromeso.2024.113158 (in Eng.).

Frankel G.S. (2018) Pitting corrosion of metals: A review of the critical factors. Journal of the Electrochemical Society. — Vol. 165. — No. 9. — P. C533–C544 (in Eng.).

Qiu Y., Luo J. (2015) The passivity and breakdown of passive films on iron in sodium chloride solutions. Corrosion Science. — Vol. 90. — P. 463–470 (in Eng.).

Brossia C.S., Kelly R.G. (1994) A kinetic model for the growth and dissolution of passive films on iron. Corrosion Science. — Vol. 36. — No. 5. — P. 821–832 (in Eng.).

Song Y. et al. (2020) Modeling and simulation of passivation breakdown and pitting corrosion using COMSOL multiphysics. Corrosion Reviews. — Vol. 38. — No. 3. — P. 215–232 (in Eng.).

Fontes E. (2021) Modeling Pitting Corrosion in COMSOL Multiphysics® (Electronic resource). COMSOL Blog, July 13 (in Eng.).

Bösing I., et al. (2023) Modeling electrochemical oxide film growth — passive and transpassive behavior of iron electrodes in halide-free solution. npj Materials Degradation. — Vol. 7. — No. 1. DOI: 10.1038. s41529-023-00369-y (in Eng.).

Zhou H., Chhin D., Morel A., Gallant D., Mauzeroll J. (2022) Potentiodynamic polarization curves of AA7075 at high scan rates interpreted using the high field model. npj Materials Degradation. — Vol. 6. Article 20. DOI: 10.1038.s41529-022-00227-3 (in Eng.).

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 250–262

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.399

IRSTI 31.15.25
UDC 541.183

© Nurlybayev O.[1]*, Kudaibergenova R.[1], Taubayeva R.[1], Bekaulova A.[2], Seitmanbetova A.[2], 2026.
[1]M.Kh. Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan;
[2]M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan.
E-mail: nur.olzhas_91@mail.ru

TEXTURAL PROPERTIES OF BENTONITE–SAWDUST CARBON COMPOSITES AFTER METAL-CHLORIDE-ASSISTED CARBONIZATION

Nurlybayev Olzhas — PhD student, Department of Chemistry and Chemical Technology, Taraz University named after M.Kh. Dulaty, Taraz, Kazakhstan,
E-mail: nur.olzhas_91@mail.ru, https://orcid.org/0009-0009-1990-795X;
Kudaibergenova Rabiga — PhD, Department of Chemistry and Chemical Technology, Taraz University named after M.Kh. Dulaty, Taraz, Kazakhstan,
E-mail: rm.kudajbergenova@dulaty.kz, https://orcid.org/0000-0003-0759-1539;
Taubayeva Raushan — PhD, Associate Professor, Department of Chemistry and Chemical Technology, Taraz University named after M.Kh. Dulaty, Taraz, Kazakhstan,
E-mail: raushan.taubaeva@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9772-2496;
Bekaulova Aliya — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: ayala2007@inbox.ru, https://orcid.org/0000-0002-7790-1830;
Seitmanbetova Aiman — Senior Lecturer, Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: Seitmanbetova.aiman@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-4525-3732.

Abstract. The aim of this study was to evaluate the textural changes produced by metal-chloride-assisted carbonization of wood sawdust in a bentonite matrix and to compare $FeCl_3$-, $NiCl_2$-, and $CoCl_2$-containing formulations under the same thermal regime. Composites were prepared from 2 g of bentonite and 1 g of sawdust with the corresponding metal chloride, dried at 80 °C for 24 h, and carbonized at 550 °C for 1 h under argon. Nitrogen physisorption at 77.35 K was used to determine BET specific surface area and BJH pore parameters for raw bentonite and three carbonized composites: B-Co (0.75 g $CoCl_2$), B-Fe (0.50 g $FeCl_3$), and B-Ni (0.50 g $NiCl_2$). The BET surface area increased from 45.836 $m^2\ g^{-1}$ for raw bentonite to 223.915, 248.350, and 233.406 $m^2\ g^{-1}$ for B-Co, B-Fe, and B-Ni, respectively, corresponding to 4.89-, 5.42-, and 5.09-fold increases. At the same time, BJH adsorption pore volume

decreased from 0.012 $cm^3\ g^{-1}$ to 0.007–0.008 $cm^3\ g^{-1}$, and the characteristic BJH pore radius decreased from 2.152 nm to 1.626–1.955 nm. These results indicate that the additional nitrogen-accessible surface is not explained by an increase in BJH mesopore volume and is consistent with the development of finer porosity and carbon–clay interfacial surface. Among the tested formulations, B-Fe exhibited the highest BET area. Thus, $FeCl_3$-assisted carbonization provides the strongest basis for subsequent structural characterization and adsorption testing, although graphitic ordering and sorption capacity require independent verification.

Keywords: bentonite, sawdust, catalytic carbonization, metal chlorides, BET surface area, BJH porosity, carbon composite

For citations: Nurlybayev O., Kudaibergenova R., Taubayeva R., Bekaulova A., Seitmanbetova A. Textural properties of bentonite–sawdust carbon composites after metal-chloride-assisted carbonization. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No.3. – P. – 250–262. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.399.

© Нурлыбаев О.[1]*, Кудайбергенова Р.[1], Таубаева Р.[1], Бекаулова А.[2], Сейтманбетова А.[2], 2026.

[1]М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан;
[2]М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан.
E-mail: nur.olzhas_91@mail.ru

МЕТАЛЛ ХЛОРИДТЕРІ ҚАТЫСЫНДА КАРБОНИЗАЦИЯЛАНҒАН БЕНТОНИТ–ҮГІНДІ КӨМІРТЕК КОМПОЗИТТЕРІНІҢ ТЕКСТУРАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Нурлыбаев Олжас — PhD докторант, «Химия және химиялық технология» кафедрасы, М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан,
E-mail: nur.olzhas_91@mail.ru, https://orcid.org/0009-0009-1990-795X;
Кудайбергенова Рабига — PhD, «Химия және химиялық технология» кафедрасы, М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан,
E-mail: rm.kudajbergenova@dulaty.kz, https://orcid.org/0000-0003-0759-1539;
Таубаева Раушан — PhD, қауымдастырылған профессор, «Химия және химиялық технология» кафедрасы, М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан,
E-mail: raushan.taubaeva@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9772-2496;
Бекаулова Алия — техника ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, «Химиялық және фармацевтикалық инженерия» кафедрасы, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: ayala2007@inbox.ru, https://orcid.org/0000-0002-7790-1830;
Сейтманбетова Айман — аға оқытушы, «Химиялық және фармацевтикалық инженерия» кафедрасы, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: seitmanbetova.aiman@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-4525-3732.

Аннотация. Зерттеудің мақсаты — металл хлоридтері қатысында бентонит матрицасындағы ағаш үгіндісін карбонизациялау нәтижесінде болатын текстуралық өзгерістерді бағалау және бірдей термиялық режимде $FeCl_3$-

, $NiCl_2$- және $CoCl_2$-құрамды композицияларды салыстыру. Композиттер 2 г бентониттен, 1 г ағаш үгіндісінен және тиісті металл хлоридінен дайындалып, 80 °С температурада 24 сағат кептірілді және аргон атмосферасында 550 °С-та 1 сағат карбонизацияланды. Бастапқы бентонит пен үш карбонизацияланған композиттің - B-Co (0,75 г $CoCl_2$), B-Fe (0,50 г $FeCl_3$) және B-Ni (0,50 г $NiCl_2$) - БЭТ бойынша меншікті бет ауданы мен BJH кеуектілік параметрлері 77,35 K температурада азоттың физикалық адсорбциясы әдісімен анықталды. БЭТ меншікті бет ауданы бастапқы бентонит үшін 45,836 м²/г-нан B-Co, B-Fe және B-Ni үлгілері үшін тиісінше 223,915; 248,350 және 233,406 м²/г-ға дейін артты, бұл 4,89; 5,42 және 5,09 есе өсімге сәйкес келеді. Сонымен қатар BJH бойынша адсорбциялық кеуек көлемі 0,012 см³/г-нан 0,007–0,008 см³/г-ға дейін, ал сипаттамалық кеуек радиусы 2,152 нм-ден 1,626–1,955 нм-ге дейін төмендеді. Бұл нәтижелер азот молекулаларына қолжетімді қосымша беттің артуы BJH бойынша мезокеуек көлемінің ұлғаюымен түсіндірілмейтінін және оның ұсақ кеуектіліктің дамуы мен көміртек–саз фазалары арасындағы интерфейстік беттің қалыптасуына сәйкес келетінін көрсетеді. Зерттелген құрамдардың ішінде B-Fe үлгісі ең жоғары БЭТ меншікті бет ауданымен сипатталды. Осылайша, $FeCl_3$ қатысындағы карбонизация кейінгі құрылымдық зерттеулер мен адсорбциялық сынақтар үшін ең перспективалы нұсқа болып табылады. Алайда графиттік реттелу дәрежесі мен сорбциялық сыйымдылық жеке эксперименттік әдістермен расталуы тиіс.

Түйін сөздер: бентонит, ағаш үгіндісі, каталитикалық карбонизация, металл хлоридтері, БЭТ меншікті беті, BJH кеуектілігі, көміртекті композит

© Нурлыбаев О.[1]*, Кудайбергенова Р.[1], Таубаева Р.[1], Бекаулова А.[2], Сейтманбетова А.[2], 2026.

[1]Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан;

[2]Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан.

E-mail: nur.olzhas_91@mail.ru

ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТ–УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОСЛЕ КАРБОНИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Нурлыбаев Олжас — PhD-докторант кафедры «Химия и химическая технология», Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,
E-mail: nur.olzhas_91@mail.ru, https://orcid.org/0009-0009-1990-795X;

Кудайбергенова Рабига — PhD, кафедра «Химия и химическая технология», Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,
E-mail: rm.kudajbergenova@dulaty.kz, https://orcid.org/0000-0003-0759-1539;

Таубаева Раушан — PhD, ассоциированный профессор кафедры «Химия и химическая технология», Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,
E-mail: raushan.taubaeva@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9772-2496;

Бекаулова Алия — кандидат технических наук, ассоциированный профессор кафедры «Химическая и фармацевтическая инженерия», Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,

E-mail: ayala2007@inbox.ru, https://orcid.org/0000-0002-7790-1830;
Сейтманбетова Айман — старший преподаватель кафедры «Химическая и фармацевтическая инженерия», Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail: seitmanbetova.aiman@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-4525-3732.

Аннотация. Цель исследования заключалась в оценке текстурных изменений, возникающих при карбонизации древесных опилок в бентонитовой матрице в присутствии хлоридов металлов, и сравнении композиций, содержащих $FeCl_3$, $NiCl_2$ и $CoCl_2$, при одинаковом температурном режиме. Композиты готовили из 2 г бентонита, 1 г древесных опилок и соответствующего хлорида металла, сушили при 80 °C в течение 24 ч и карбонизировали при 550 °C в течение 1 ч в атмосфере аргона. Удельную поверхность по БЭТ и параметры пористой структуры по BJH определяли методом физической адсорбции азота при 77,35 K для исходного бентонита и трёх карбонизированных композитов: B-Co (0,75 г $CoCl_2$), B-Fe (0,50 г $FeCl_3$) и B-Ni (0,50 г $NiCl_2$). Удельная поверхность по БЭТ увеличилась с 45,836 м²/г для исходного бентонита до 223,915; 248,350 и 233,406 м²/г для B-Co, B-Fe и B-Ni соответственно, то есть в 4,89; 5,42 и 5,09 раза. Одновременно объём пор по адсорбционной ветви BJH уменьшился с 0,012 до 0,007–0,008 см³/г, а характерный радиус пор — с 2,152 до 1,626–1,955 нм. Полученные данные показывают, что увеличение доступной для азота поверхности не обусловлено ростом объёма мезопор по BJH и согласуется с развитием более тонкой пористости и межфазной поверхности углерод–глина. Среди исследованных составов образец B-Fe характеризовался максимальной удельной поверхностью по БЭТ. Следовательно, карбонизация в присутствии $FeCl_3$ представляет наиболее перспективный вариант для дальнейшей структурной характеристики и адсорбционных испытаний. Вместе с тем степень графитного упорядочения и сорбционная ёмкость должны быть подтверждены независимыми экспериментальными методами.

Ключевые слова: бентонит, древесные опилки, каталитическая карбонизация, хлориды металлов, удельная поверхность БЭТ, пористость BJH, углеродный композит

Introduction. Bentonite is a layered aluminosilicate whose sorption behavior is governed by the accessible external surface, interlayer charge, exchangeable cations, and the distribution of pores between mineral particles. Its availability and chemical stability make it a practical mineral matrix for sorbent preparation, but raw bentonite does not automatically provide the surface area required for every separation problem. Acid activation, thermal treatment, incorporation of carbon, and formation of mineral–biochar composites are therefore used to modify its surface and pore architecture. Studies published in the same journal have demonstrated the relevance of bentonite and other modified carbonaceous sorbents to water treatment, while recent work on bentonite–biochar systems shows that combining a clay phase with biomass-derived carbon can substantially alter accessible porosity (Ilyasova et al., 2022; Murzakassymova et al., 2022; Egbedina et al., 2023).

Co-pyrolysis is attractive because the mineral and carbon phases are generated or

reorganized in the same thermal step. Wood-derived biomass supplies a lignocellulosic carbon precursor, whereas bentonite provides an inorganic framework that can restrict shrinkage, create interfaces, and influence heat and mass transfer during devolatilization. Co-pyrolysis of wood chips with bentonite at 550 °C has been shown to modify the microstructure and stability of the resulting char, confirming that clay minerals participate in the evolution of the solid rather than acting only as an inert diluent (Wang et al., 2022). Related bentonite–biochar composites produced from plant residues also display surface areas in the hundreds of square metres per gram when carbonization and activation are appropriately controlled (Egbedina et al., 2023; Yang et al., 2023).

Transition-metal salts provide an additional means of steering the thermal conversion of biomass. Iron, nickel, and cobalt compounds can catalyze bond cleavage, dehydration, deoxygenation, aromatization, and rearrangement of the carbonaceous residue. The effect is sensitive to both the metal and its counter-ion. For example, FeCl3-assisted pyrolysis has produced micropore-rich carbon with a high surface area, while nickel salts have been reported to change biochar yield, aromaticity, morphology, and specific surface area (Lugovoy et al., 2019; Xia et al., 2023; Hu et al., 2023). At higher temperatures, Fe, Co, and Ni can also catalyze graphitic ordering, but the term graphitization requires direct structural evidence such as Raman spectroscopy and X-ray diffraction rather than nitrogen sorption alone (Hunter et al., 2022; Farid et al., 2023).

The aim of this study was to obtain porous carbon–mineral composites by carbonizing bentonite–sawdust mixtures in the presence of $FeCl_3$, $NiCl_2$, or $CoCl_2$ and to determine how the tested formulations affect nitrogen-physisorption textural parameters under an identical thermal regime. The specific objectives were to: (1) prepare the three metal-chloride-containing composites using the same bentonite/sawdust ratio and carbonization conditions; (2) determine BET specific surface area and BJH pore parameters; (3) compare the textural response of the Fe-, Ni-, and Co-containing formulations; (4) interpret the relationship between the BET-area increase and the BJH mesopore contribution without assigning unmeasured structural properties; and (5) identify the formulation that provides the strongest basis for subsequent structural and adsorption studies. Because all composites were carbonized at a single temperature of 550 °C, the study does not claim a comparative temperature effect.

Scientific novelty. The novelty of the work lies in the comparative textural assessment of bentonite–sawdust composites produced by one-step carbonization at 550 °C with $FeCl_3$, $NiCl_2$, and $CoCl_2$ under a common preparation scheme. The study demonstrates an approximately fivefold increase in BET surface area while the BJH mesopore volume decreases, and it identifies the $FeCl_3$-containing formulation as the material with the highest measured BET area among the tested samples.

Practical significance. The results provide a screening basis for selecting carbon–clay formulations for subsequent development as adsorbent materials or catalyst supports. In the present data set, B-Fe is the priority formulation for further XRD/Raman characterization and equilibrium sorption experiments; however, the current textural data alone do not establish adsorption capacity or mechanical performance.

Literature review. Nitrogen physisorption remains the standard experimental basis for comparing the accessible surface and mesopore structure of porous solids. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) treatment relates multilayer adsorption to a monolayer-equivalent capacity and is widely used to report specific surface area (Brunauer et al., 1938). Pore-size distributions in the mesopore range are often evaluated by the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method, which interprets capillary condensation through a Kelvin-type relationship (Barrett et al., 1951). The IUPAC technical report emphasizes that BET area and pore-size analysis are model-dependent quantities; interpretation should therefore distinguish total apparent surface from the portion of pore space represented by a particular pore-size model (Thommes et al., 2015). This distinction is particularly important for heterogeneous mineral–carbon composites, in which micropores, mesopores, particle contacts, and phase interfaces can coexist.

Published work on biomass-derived carbons demonstrates that metal salts can change both carbon yield and pore development. Lugovoy et al. (2019) compared several metal chlorides during wheat-straw pyrolysis and found that transition-metal chlorides alter thermal decomposition and the properties of the solid residue. Zhang et al. (2021) used $FeCl_3$ to regulate the hierarchical pore structure of bamboo-derived carbon and linked iron-assisted treatment with a large increase in accessible surface. Xia et al. (2023) directly compared iron salts and reported that $FeCl_2$ and $FeCl_3$ favored micropore-dominated chars with a BET surface area of about 505 $m^2 g^{-1}$ under their conditions. The numerical value is not transferable to the present system because feedstock, salt loading, reactor design, washing, and thermal history differ, but the study establishes that chloride-containing iron precursors can promote fine pore formation.

Nickel salts show a similarly strong dependence on counter-ion and thermal conditions. Hu et al. (2023) found that nickel salts affected volatile release, char yield, specific surface area, and the aromatic structure of reed-derived biochar; $NiCl_2$ was particularly effective at changing product distribution, while $NiSO_4$ gave the largest surface area in that specific system. Comparisons among catalysts therefore cannot be reduced to a universal Fe > Ni > Co sequence. Catalyst loading, hydration state, feed composition, heating profile, mineral matter, and any post-carbonization washing determine the phases present during and after pyrolysis.

Graphitic ordering is a related but separate property. Iron-catalyzed graphitization has been studied extensively because dissolved or transient metal–carbon phases can facilitate carbon reorganization (Hunter et al., 2022). Biomass-derived graphitic carbons have also been produced with Fe, Co, and Ni catalysts, generally at temperatures well above those used here, with the degree of ordering established by Raman, XRD, electron microscopy, or complementary methods (Gai et al., 2021; Farid et al., 2023). In a study limited to BET/BJH data at 550 °C, it is therefore more defensible to use the term metal-chloride-assisted carbonization and to discuss pore development rather than to claim catalytic graphitization.

Bentonite–biochar research provides a direct materials context. Egbedina et al. (2023) obtained porous bentonite–coconut husk materials with BET areas of 284 – 456

$m^2\ g^{-1}$ after carbonization and activation. Other bentonite–biochar systems prepared by co-pyrolysis or subsequent modification also show that the clay phase can contribute to a composite architecture with altered micro- and mesoporosity (Yang et al., 2023; Li et al., 2024). The present study uses a simpler formulation and a lower-temperature single-step carbonization, making the magnitude and distribution of the observed surface increase the central experimental result.

Materials and methods. Natural bentonite and wood sawdust were used as the inorganic matrix and carbon precursor, respectively. The experimental series analyzed in this work included only $FeCl_3$, $NiCl_2$, and $CoCl_2$; no aluminum, zinc, or other metal chlorides were included in the reported data set. Four materials were evaluated: raw bentonite (B0); bentonite–sawdust with 0.75 g $CoCl_2$ (B-Co); bentonite–sawdust with 0.50 g $FeCl_3$ (B-Fe); and bentonite–sawdust with 0.50 g $NiCl_2$ (B-Ni). The catalyst masses are the nominal quantities introduced per 2 g of bentonite. No assumption was made about salt hydration beyond the formulas recorded for the samples.

Table 1 — Composition and thermal treatment of the analyzed materials

Code	Bentonite, g	Sawdust, g	Metal chloride	Catalyst, g	Treatment
B0	—	—	—	—	Raw bentonite
B-Co	2.0	1.0	$CoCl_2$	0.75	80 °C/24 h; 550 °C/1 h, Ar
B-Fe	2.0	1.0	$FeCl_3$	0.50	80 °C/24 h; 550 °C/1 h, Ar
B-Ni	2.0	1.0	$NiCl_2$	0.50	80 °C/24 h; 550 °C/1 h, Ar
Note: prepared by the authors from experimental data					

For each composite batch, 2.0 g of bentonite and 1.0 g of sawdust were combined with the prescribed metal chloride. Distilled water was added gradually until the solids formed a uniformly wetted mixture, which was thoroughly homogenized in the crucible. The mixture was dried at 80 °C for 24 h. The dried material was then placed in a furnace and carbonized at 550°C for 1 h under an argon atmosphere. After the thermal treatment, the material was allowed to cool before textural characterization (Figure 1). Thus, bentonite/sawdust ratio, drying conditions, carbonization temperature, carbonization time, and gas atmosphere were held constant for all three composite formulations; the metal chloride type and nominal amount were the formulation variables.

Nitrogen physisorption measurements were processed with Quantachrome NovaWin software using a Nova Station A instrument. The analytical gas was nitrogen; the instrument reports specify a measurement temperature of 77.35 K, a molecular cross-sectional area of 16.20 $Å^2$, and liquid nitrogen density of 0.808 g cm^{-3}. Specific surface area was determined from the multi-point BET treatment. Pore-size parameters were obtained with the BJH adsorption routine reported by NovaWin; the software output also identifies the de Boer thickness calculation and exclusion of pressure tags below P/P0 = 0.35 in the BJH reduction. BET and BJH calculations were interpreted according to the established limitations of gas-adsorption models (Brunauer et al., 1938; Barrett et al., 1951; Thommes et al., 2015).

Only one archived BET/BJH report was available for each of the four materials. Consequently, the numerical comparison is descriptive: no standard deviations,

confidence intervals, or significance tests are reported. The raw bentonite is also not a catalyst-free carbonized bentonite–sawdust control. Accordingly, changes relative to B0 represent the combined effect of incorporating sawdust-derived carbon and carrying out metal-chloride-assisted carbonization; they cannot be assigned exclusively to the catalytic metal. These constraints are retained explicitly in the interpretation.

AI-assisted preparation statement. OpenAI ChatGPT (GPT-5.6 Sol) was used as an auxiliary tool for language editing, organization of the manuscript, literature-search support, and preparation of data visualizations. It was not used to create or alter experimental measurements. The authors remain responsible for verification of the experimental data, citations, scientific interpretation, authorship information, and the final submitted text.



Figure 1 — Preparation and textural characterization route for the bentonite–sawdust composites.
Note: compiled by the authors from the experimental procedure used for the analyzed samples.

Results. The multi-point BET results show a large and consistent separation between raw bentonite and the three carbonized composites. B0 had a specific surface area of 45.836 $m^2\ g^{-1}$. In comparison, B-Co, B-Fe, and B-Ni reached 223.915, 248.350, and 233.406 $m^2\ g^{-1}$, respectively (Table 2, Figure 2). The absolute gain in surface area was therefore 178.079 $m^2\ g^{-1}$ for B-Co, 202.514 $m^2\ g^{-1}$ for B-Fe, and 187.570 $m^2\ g^{-1}$ for B-Ni. Expressed relative to the untreated mineral, the BET areas were 4.89, 5.42, and 5.09 times higher.

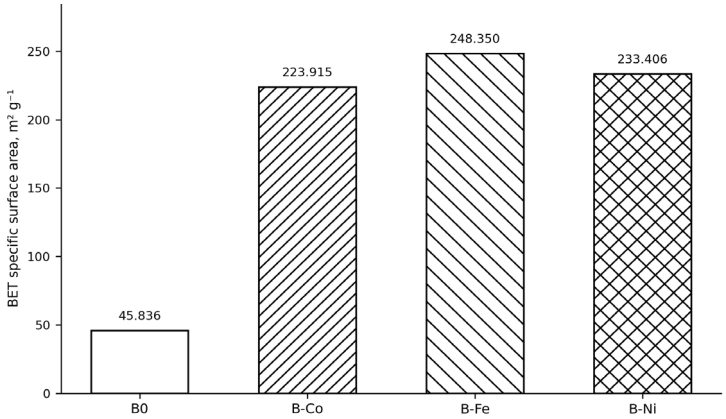


Figure 2 — BET specific surface area of raw bentonite and carbonized bentonite–sawdust composites.
Note: B-Co contains 0.75 g $CoCl_2$; B-Fe and B-Ni contain 0.50 g $FeCl_3$ and $NiCl_2$, respectively, per 2 g bentonite.

The order among the three composite formulations was B-Fe > B-Ni > B-Co. B-Ni was 6.0% below B-Fe, and B-Co was 9.8% below B-Fe. The ranking is noteworthy because B-Co contained a larger nominal mass of catalyst than B-Fe or B-Ni, but it should not be converted into a metal-normalized catalytic ranking: the salt formulas recorded for the samples do not specify hydration state, and the composites were not prepared at equal molar metal loadings.

The BJH outputs show a different trend. The adsorption pore volume decreased from 0.012 $cm^3\ g^{-1}$ for B0 to 0.008 $cm^3\ g^{-1}$ for B-Co, 0.007 $cm^3\ g^{-1}$ for B-Fe, and 0.008 $cm^3\ g^{-1}$ for B-Ni. The corresponding reductions relative to raw bentonite were approximately 33.3%, 41.7%, and 33.3%. The BJH characteristic pore radius also shifted from 21.517 Å (2.152 nm) for B0 to 16.396 Å (1.640 nm) for B-Co, 19.552 Å (1.955 nm) for B-Fe, and 16.261 Å (1.626 nm) for B-Ni. If expressed as characteristic diameters, these values correspond to approximately 4.30, 3.28, 3.91, and 3.25 nm, respectively, all within the mesopore size region.

Table 2 — BET and BJH textural parameters obtained from nitrogen physisorption

Code	BET area, $m^2\ g^{-1}$	BJH area, $m^2\ g^{-1}$	BJH pore volume, $cm^3\ g^{-1}$	BJH pore radius, Å
B0	45.836	7.718	0.012	21.517
B-Co	223.915	5.285	0.008	16.396
B-Fe	248.350	4.976	0.007	19.552
B-Ni	233.406	5.675	0.008	16.261
Note: values are transcribed from the archived NovaWin reports; one report was available for each material				

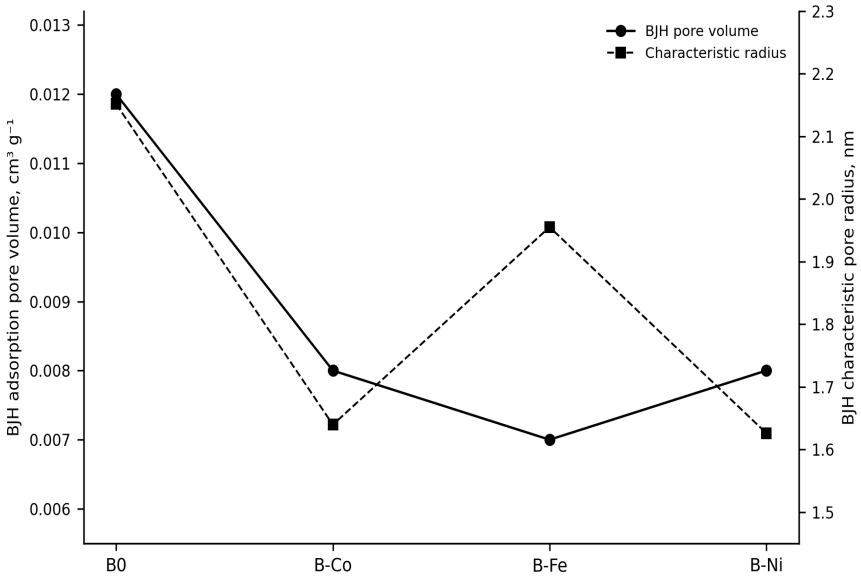


Figure 3 — BJH adsorption pore volume and characteristic pore radius for the four materials. Note: the plotted pore radii are converted from Å to nm for readability; source values are given in Table 2.

Table 3 — Relative textural change of the carbonized composites versus raw bentonite

Code	ΔBET, m² g⁻¹	BET/B0	BET increase	Change in BJH pore volume
B-Co	178.079	4.89	388.5%	-33.3%
B-Fe	202.514	5.42	441.8%	-41.7%
B-Ni	187.570	5.09	409.2%	-33.3%
Note: prepared by the authors from experimental data.				

Discussion. The principal experimental observation is not simply that the carbonized materials have larger BET areas; it is the scale of the increase under a moderate 550 °C treatment. A fivefold change from 45.836 to 223.915–248.350 m² g⁻¹ indicates that the carbonization step creates a substantial amount of adsorption-accessible surface that is absent in raw bentonite. This result is consistent with the broader literature on carbon–clay and metal-assisted biomass pyrolysis. Co-pyrolysis of wood with bentonite changes the solid microstructure and thermal evolution of the carbon phase (Wang et al., 2022), while FeCl3 is known to promote pore development in lignocellulosic carbon precursors (Zhang et al., 2021; Xia et al., 2023). Nickel chlorides and related salts also modify char formation and texture, although the direction and magnitude depend strongly on the anion and process conditions (Hu et al., 2023).

The high BET area does not coincide with an increase in the BJH adsorption pore volume. This apparent contradiction is informative. BJH analysis is primarily used for mesopore-size distributions and does not quantify microporosity with the same reliability as methods based on t-plots, density functional theory, or low-pressure

adsorption analysis (Thommes et al., 2015). The modified samples show lower BJH areas and lower BJH pore volumes than raw bentonite while their BET areas are much larger. A reasonable interpretation is therefore that a substantial part of the newly accessible surface belongs to finer pores outside the dominant BJH mesopore contribution and/or to rough carbon–mineral interfaces generated during carbonization. The present data support this interpretation, but they do not permit a numerical micropore volume to be assigned.

The shift in characteristic BJH radius also indicates that the mesopore population remaining visible to the BJH model becomes finer after carbonization. B-Co and B-Ni show the smallest reported radii, approximately 1.64 and 1.63 nm, while B-Fe retains a somewhat larger characteristic radius of 1.96 nm. In diameter terms, the characteristic values cluster around 3.25–3.91 nm for the composites. The simultaneous presence of a fine mesopore population and a much greater BET area is compatible with a hierarchical texture in which mesopores provide transport paths while finer pores provide much of the surface. A similar combination of clay-derived structure and carbon porosity has been reported in bentonite–biochar composites (Egbedina et al., 2023; Yang et al., 2023).

B-Fe gave the largest BET area, 248.350 $m^2\ g^{-1}$, despite containing 0.50 g $FeCl_3$ compared with 0.75 g $CoCl_2$ in B-Co. Iron chlorides can promote cracking of lignocellulosic macromolecules, carbon retention, and formation of micropore-rich char, and $FeCl_3$ has been used specifically to regulate hierarchical pore development (Zhang et al., 2021; Xia et al., 2023). This provides a chemically plausible context for the B-Fe result. It does not, however, prove that $FeCl_3$ is intrinsically superior to $CoCl_2$ or $NiCl_2$ in the present matrix. A rigorous catalyst comparison would require equal molar metal loading, identical hydration states, an uncatalyzed bentonite–sawdust carbonization control, and replicate measurements.

The word graphitization is intentionally avoided as a conclusion from the present data. Fe, Co, and Ni can catalyze graphitic ordering, and the phenomenon is well documented for biomass-derived carbons (Gai et al., 2021; Hunter et al., 2022; Farid et al., 2023). Nevertheless, BET/BJH measurements describe adsorption-accessible texture rather than long-range or nanocrystalline carbon ordering. At 550 °C, changes in aromatic condensation may occur, but confirmation of graphitic domains requires Raman D/G-band analysis, XRD, high-resolution microscopy, or another structure-sensitive method. The most defensible description of the current process is therefore metal-chloride-assisted carbonization.

From an application standpoint, a BET area above 220 $m^2\ g^{-1}$ makes these composites relevant candidates for later adsorption testing and for evaluation as catalyst-support materials, but surface area alone is not an adsorption capacity or a measure of mechanical strength. Uptake of metal ions or organic solutes will depend on surface chemistry, charge, functional groups, mineral exchange sites, solution pH, and pore accessibility. The present study should therefore be treated as a textural screening stage. Its practical value is the identification of B-Fe as the formulation with the most developed BET surface under the tested conditions, which provides

a rational basis for selecting samples for subsequent XRD/Raman characterization, surface-chemistry analysis, equilibrium sorption experiments, regeneration tests, and mechanical-stability evaluation.

Conclusion. Carbonization of wood sawdust in a bentonite matrix in the presence of $FeCl_3$, $NiCl_2$, or $CoCl_2$ produced a pronounced increase in nitrogen-accessible surface at 550 °C. The BET area rose from 45.836 $m^2\ g^{-1}$ for raw bentonite to 223.915–248.350 $m^2\ g^{-1}$ for the three carbonized composites, corresponding to approximately fivefold increases. The $FeCl_3$-containing formulation had the largest measured area (248.350 $m^2\ g^{-1}$), followed by $NiCl_2$ and $CoCl_2$. The BET-area increase was accompanied by lower BJH adsorption pore volumes (0.007–0.008 $cm^3\ g^{-1}$ compared with 0.012 $cm^3\ g^{-1}$ for raw bentonite) and smaller characteristic BJH pore radii. The scientific significance of this result lies in the demonstrated divergence between total BET-accessible surface and the BJH mesopore contribution, which is consistent with a greater contribution from finer porosity and carbon–clay interfaces. The practical outcome is the identification of B-Fe as the priority composition for further development. At the same time, the data do not isolate the catalyst effect from carbon incorporation because an uncatalyzed carbonized bentonite–sawdust control was not measured, and they do not establish graphitic ordering, adsorption capacity, or mechanical strength. These properties require complementary structural, sorption, regeneration, and mechanical tests.

Conflict of interest. *The authors declare that they have no conflict of interest concerning the results presented in this manuscript.*

References

Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. (1951) The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. Journal of the American Chemical Society, 73(1):373–380. DOI: 10.1021/ja01145a126 (in Eng.).

Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60(2):309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023 (in Eng.).

Egbedina A.O., Odejobi S.B., Akinbile B.J., Ambushe A.A., Olu-Owolabi B.I., Adebowale K.O. (2023) A porous bentonite–coconut husk composite for the enhanced adsorption of selected emerging contaminants from aqueous solution. Environmental Science: Advances, 2:1554–1565. DOI: 10.1039/D3VA00033H (in Eng.).

Farid M.A.A., Zheng A.L.T., Tsubota T., Andou Y. (2023) Catalytic graphitization of biomass-derived ethanosolv lignin using Fe, Co, Ni, and Zn: Microstructural and chemical characterization. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 173:106064. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.106064 (in Eng.).

Gai L., Li J., Wang Q., Tian R., Li K. (2021) Evolution of biomass to porous graphite carbon by catalytic graphitization. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(6):106678. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106678 (in Eng.).

Hu J., He Y., Zhang J., Chen L., Zhou Y., Zhang J., Tao H., Zhou N., Mi B., Wu F. (2023) In-situ catalytic pyrolysis of biomass with nickel salts: Effect of nickel salt type. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 172:106029. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.106029 (in Eng.).

Hunter R.D., Ramírez-Rico J., Schnepp Z. (2022) Iron-catalyzed graphitization for the synthesis of nanostructured graphitic carbons. Journal of Materials Chemistry A, 10:4489–4516. DOI: 10.1039/D1TA09654K (in Eng.).

Ilyasova G., Balykbayeva G., Darmaganbet K., Abyzbekova G., Yespenbetova S. (2022) Sorption water purification from heavy metal ions using bentonite clay. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2:43–52. DOI: 10.32014/2022.2518-1491.101 (in Eng.).

Li Z., Cheng F., Li Y., Tian W. (2024) Bentonite-assisted construction of magnesium-silicate-

based composite as efficient adsorbent for organic dye removal. Journal of Experimental Nanoscience, 19(1):2292230. DOI: 10.1080/17458080.2023.2292230 (in Eng.).

Lugovoy Y.V., Chalov K.V., Kosivtsov Y.Y., Stepacheva A.A., Sulman E.M. (2019) Effect of metal chlorides on the pyrolysis of wheat straw. International Journal of Chemical Engineering, 2019:7135235. DOI: 10.1155/2019/7135235 (in Eng.).

Murzakassymova N.S., Gavrilenko M.A., Bektenov N.A., Kudaibergenova R.M., Seitbekova G.A. (2022) Investigation of the sorption of heavy metals on modified coal. Academic Scientific Journal of Chemistry, 4:118–125. DOI: 10.32014/2518-1491.140 (in Eng.).

Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 87(9–10):1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117 (in Eng.).

Xia S., Yang H., Lei S., Lu W., Cai N., Xiao H., Chen Y., Chen H. (2023) Iron salt catalytic pyrolysis of biomass: Influence of iron salt type. Energy, 262:125415. DOI: 10.1016/j.energy.2022.125415 (in Eng.).

Zhang Y., Qiu G., Wang R., Guo Y., Guo F., Wu J. (2021) Preparation of bamboo-based hierarchical porous carbon modulated by FeCl3 towards efficient copper adsorption. Molecules, 26(19):6014. DOI: 10.3390/molecules26196014 (in Eng.).

Wang F., Zhang R., Donne S.W., Beyad Y., Liu X., Duan X., Yang T., Su P., Sun H. (2022) Co-pyrolysis of wood chips and bentonite/kaolin: Influence of temperatures and minerals on characteristics and carbon sequestration potential of biochar. Science of the Total Environment, 838:156081. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.156081 (in Eng.).

Yang X., Shao X., Tong J., Zhou J., Feng Y., Chen R., Yang Q., Han Y., Yang X., Wang L., Ma X., Fan Z., Song Z., Zimmerman A.R., Gao B. (2023) Removal of aqueous eriochrome blue-black R by novel Na-bentonite/hickory biochar composites. Separation and Purification Technology, 311:123209. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.123209 (in Eng.).

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 263–284

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.400

IRSTI 27.35.21; 30.17.51; 61.51.15
UDC 532.528:665.6

© Puzikova D.S.[1*], Bessonova G.V.[2], Kenzin N.R.[1], Zhurinov M.Zh.[1], Torlopov I.I.[1], 2026.
[1] D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan;
[2] Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: d.s.puzikova@mail.ru

MODELING CAVITATION OF OIL-CONTAINING MEDIA IN VARIOUS HYDRODYNAMIC CONFIGURATIONS

Puzikova Daria — PhD, Senior Researcher, Laboratory of Electrochemistry and Nanotechnological Processes, «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: d.puzikova@ifce.kz; https://orcid.org/0000-0001-5275-4769;

Bessonova Galina — Master's student in Software Engineering, Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: ga_bessonova@kbtu.kz, https://orcid.org/0009-0002-4448-7802;

Kenzin Nail — Head of the Corrosion Department, Competence Center for Corrosion Problems, «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: n.kenzin@ifce.kz; https://orcid.org/0000-0001-8323-4619;

Zhurynov Murat — Doctor of Chemical Sciences, Professor, President and Scientific Director, «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: mur.zhurinov@ifce.kz; https://orcid.org/0009-0009-5003-5037;

Torlopov Ivan — Researcher, Sector of Modeling of Technological Processes, «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: myndfrea@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-9660-6397.

Abstract. Increasing the depth of crude oil refining at domestic and foreign refineries is an important technological challenge under conditions of a growing share of heavy crude feedstock. This study presents the results of numerical modeling of hydrodynamic cavitation in various cavitation device configurations intended for the treatment of crude oil and oil-containing media. Four hydrodynamic cavitator designs were considered: a conventional Venturi nozzle, a modified Venturi nozzle with a conical flow body, a cavitator with cylindrical flow bodies, and a multichamber cavitator with sequentially arranged expansion chambers. The calculations were performed using ANSYS CFX with a two-phase "liquid oil–oil vapor" mixture model, a cavitation model based on the Rayleigh–Plesset equation, and the standard k–ε turbulence model. Pressure, velocity, and vapor-phase volume fraction distributions, as well as the spatial localization of the cavitation zone, were analyzed as comparative criteria. The results demonstrated that

the geometry of the flow section significantly affects the intensity, extent, and location of the cavitation region. The most favorable results were obtained for the cavitator with cylindrical flow bodies. At flow velocities of 0.7–0.9 m/s, a developed cavitation cloud was formed predominantly in the central part of the channel and remained separated from the walls by a liquid-phase layer. This configuration provides high cavitation activity while reducing the potential risk of cavitation erosion. Particular attention was paid to comparing cavitation intensity with the extent of cavitation contact with the device surfaces. Options for integrating cavitation devices into the process flow scheme of crude oil preparation and primary refining were proposed. Potential effects of cavitation treatment, including intensified degassing and a possible increase in the yield of light fractions, were discussed. The obtained results provide a basis for further experimental validation, optimization of cavitator geometry, and evaluation of its performance under actual process conditions.

Keywords: mathematical modeling, Rayleigh–Plesset model, ANSYS CFX, hydrodynamic cavitation, cavitation number.

Acknowledgments

This research was funded by the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. BR24992812 Development of materials and technologies aimed at comprehensive anticorrosion protection of process equipment in the petrochemical, machine and instrument-making industries).

For citations: Puzikova D.S., Bessonova G.V., Kenzin N.R., Zhurinov M.Zh., Torlopov I.I. Modeling cavitation of oil-containing media in various hydrodynamic configurations. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No.3. – P. – 263–284. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.400

© Пузикова Д.С.[1*], Бессонова Г.В.[2], Кензин Н.Р.[1], Жұрынов М.Ж.[1], Торлопов И.И.[1]

[1] Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан;

[2] Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail:d.s.puzikova@mail.ru

ӘРТҮРЛІ ГИДРОДИНАМИКАЛЫҚ КОНСТРУКЦИЯЛАРДАҒЫ МҰНАЙ ҚҰРАМДЫ ОРТАЛАРДЫҢ КАВИТАЦИЯ ПРОЦЕСІН МОДЕЛЬДЕУ

Пузикова Дарья — PhD, Электрохимия және нанотехнологиялық процестер зертханасының аға ғылыми қызметкері, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,

E-mail: d.puzikova@ifce.kz; https://orcid.org/0000-0001-5275-4769;

Бессонова Галина — «Бағдарламалық инженерия» мамандығының магистранты, Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,

E-mail: ga_bessonova@kbtu.kz, https://orcid.org/0009-0002-4448-7802;

Кензин Наиль — коррозия мәселелері жөніндегі құзырет орталығының коррозия бөлімінің

меңгерушісі, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: n.kenzin@ifce.kz; https://orcid.org/0000-0001-8323-4619;

Жұрынов Мұрат — химия ғылымдарының докторы, профессор, Президент – ғылыми жетекші, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: mur.zhurinov@ifce.kz; https://orcid.org/0009-0009-5003-5037;

Торлопов Иван — технологиялық процестерді модельдеу секторының ғылыми қызметкері, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: myndfrea@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-9660-6397.

Аннотация. Отандық және шетелдік мұнай өңдеу зауыттарында ауыр мұнай шикізаты үлесінің артуы жағдайында мұнайды терең өңдеу дәрежесін арттыру өзекті технологиялық мәселе болып табылады. Жұмыста мұнайды және мұнай құрамды орталарды өңдеуге арналған әртүрлі конструкциялы кавитациялық құрылғылардағы гидродинамикалық кавитацияны сандық модельдеу нәтижелері ұсынылған. Гидродинамикалық кавитаторлардың төрт нұсқасы қарастырылды: классикалық Вентури шүмегі, конустық ағынды айналып өту денесі бар модификацияланған Вентури шүмегі, цилиндрлік ағынды айналып өту денелері бар кавитатор және кеңею камералары тізбектей орналасқан көпкамералы кавитатор. Есептеулер ANSYS CFX бағдарламалық кешенінде мұнайдың сұйық және бу фазаларынан тұратын екі фазалы қоспа моделін, Рэлея–Плессет теңдеуіне негізделген кавитациялық модельді және стандартты k–ε турбуленттік моделін қолдану арқылы жүргізілді. Салыстыру критерийлері ретінде қысымның, жылдамдықтың және бу фазасының көлемдік үлесінің таралуы, сондай-ақ кавитациялық аймақтың кеңістікте орналасу ерекшеліктері талданды. Зерттеу нәтижелері ағын өтетін бөліктің геометриясы кавитациялық аймақтың қарқындылығына, ұзындығына және орналасуына елеулі әсер ететінін көрсетті. Ең қолайлы нәтижелер цилиндрлік ағынды айналып өту денелері бар кавитатор үшін алынды. Ағын жылдамдығы 0,7–0,9 м/с болған кезде негізінен арнаның орталық бөлігінде орналасатын және қабырғалардан сұйық фаза қабатымен бөлінетін дамыған кавитациялық бұлт қалыптасады. Мұндай конфигурация кавитациялық белсенділіктің жоғары деңгейін қамтамасыз ете отырып, кавитациялық эрозияның ықтимал қаупін төмендетуге мүмкіндік береді. Кавитация қарқындылығы мен кавитациялық аймақтың аппарат беттерімен жанасу дәрежесін салыстыруға ерекше назар аударылды. Кавитациялық құрылғыларды мұнайды дайындау және бастапқы өңдеу қондырғыларының технологиялық схемасына енгізу нұсқалары ұсынылды. Кавитациялық өңдеудің ықтимал әсерлері, соның ішінде дегазация үдерісін қарқындату және жеңіл фракциялар шығымын арттыру мүмкіндігі талқыланды. Алынған нәтижелер кавитатор геометриясын одан әрі оңтайландыруға, эксперименттік тексерулер жүргізуге және нақты технологиялық жағдайларда оның тиімділігін бағалауға негіз бола алады.

Түйін сөздер: математикалық модельдеу, Рэлея–Плессет моделі, ANSYS CFX, гидродинамикалық кавитация, кавитациялық сан

© Пузикова Д.С.[1*], Бессонова Г.В.[2], Кензин Н.Р.[1], Журинов М.Ж.[1], Торлопов И.И.[1], 2026.

[1] Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского, Алматы, Казахстан;

[2] Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан.

E-mail: d.s.puzikova@mail.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАВИТАЦИИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СРЕД В РАЗЛИЧНЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЯХ

Пузикова Дарья — PhD, старший научный сотрудник лаборатории электрохимии и нанотехнологических процессов, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: d.puzikova@ifce.kz; https://orcid.org/0000-0001-5275-4769;

Бессонова Галина — магистрант (специальность "Программная инженерия"), Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан,
E-mail: ga_bessonova@kbtu.kz, https://orcid.org/0009-0002-4448-7802;

Кензин Наиль — заведующий отделом коррозии Центра Компетенции по проблемам коррозии, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: n.kenzin@ifce.kz; https://orcid.org/0000-0001-8323-4619;

Жұрынов Мурат — доктор химических наук, профессор, президент – научный руководитель, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: mur.zhurinov@ifce.kz; https://orcid.org/0009-0009-5003-5037;

Торлопов Иван — научный сотрудник сектора моделирования технологических процессов, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: myndfrea@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-9660-6397.

Аннотация. Повышение глубины переработки нефти на отечественных и зарубежных нефтеперерабатывающих заводах является актуальной задачей в условиях увеличения доли тяжелого нефтяного сырья. В работе представлены результаты численного моделирования гидродинамической кавитации в различных конструкциях кавитационных устройств, предназначенных для обработки нефти и нефтесодержащих сред. Рассмотрены четыре варианта гидродинамических кавитаторов: классическое сопло Вентури, модифицированное сопло Вентури с конусным телом обтекания, кавитатор с цилиндрическими телами обтекания и многокамерный кавитатор с последовательным расположением расширительных камер. Расчеты выполнены в программном комплексе ANSYS CFX с использованием двухфазной модели смеси «жидкость–пар нефти», кавитационной модели на основе уравнения Рэлея–Плессета и стандартной модели турбулентности k–ε. В качестве критериев сравнения анализировали распределение давления, скорости и объемной доли паровой фазы, а также особенности пространственной локализации кавитационной зоны. Установлено, что геометрия проточной части существенно влияет на интенсивность, протяженность и расположение кавитационной области. Наиболее благоприятные результаты получены для кавитатора с цилиндрическими телами обтекания. При скорости потока 0,7–0,9 м/с формируется развитое кавитационное облако, преимущественно локализованное

в центральной части канала и отделенное от его стенок слоем жидкой фазы. Такая конфигурация обеспечивает высокую кавитационную активность при одновременном снижении потенциального риска кавитационно-эрозионного повреждения. Особое внимание уделено сопоставлению интенсивности кавитации со степенью контакта кавитационной зоны с поверхностью аппарата. Предложены варианты интеграции кавитационных устройств в технологическую схему подготовки и первичной переработки нефти. Рассмотрены возможные эффекты кавитационной обработки, включая интенсификацию процессов дегазации и потенциальное увеличение выхода светлых фракций. Полученные результаты могут служить основой для дальнейшей экспериментальной верификации, оптимизации геометрии кавитатора и оценки эффективности его применения в реальных технологических условиях.

Ключевые слова: математическое моделирование, модель Рэлея–Плессета, ANSYS CFX, гидродинамическая кавитация, кавитационное число

Introduction. The increasing share of heavy and high-viscosity oils in the resource base of the oil industry leads to the need to develop and implement methods for intensifying feedstock preparation and processing. Heavy oils and oil sludges are characterized by increased viscosity and a high content of asphaltene-resin substances and organosulfur compounds, complicating transportation, desalting, and the production of light fractions by conventional methods (Uteev et al., 2023). Traditionally, reagent-based treatment methods are used to solve problems associated with oil viscosity and the presence of sulfur compounds. However, it is also possible to use physical, reagent-free methods of treatment of oil-containing media and oil refining products, with the initiation of chemical reactions that normally proceed only at elevated temperatures (Khamidullin et al., 2016; Peshnev et al., 2023; Askarian et al., 2017). Modern reviews on hydrodynamic cavitation consider this approach as one of the options for intensifying mass-transfer, dispersing, oxidative, and physicochemical processes, determining efficiency not only by the pressure and velocity levels, but also by the design of the cavitation unit, the bubble nucleation regime, and the stability of the cavitation zone (Zheng et al., 2022; Ranade et al., 2022; Xia et al., 2025).

Literary review. One of the promising directions for reagent-free intensification of oil preparation and refining processes is the use of hydrodynamic cavitation. Cavitation treatment of oil-containing media makes it possible to solve a number of tasks: reducing the viscosity of heavy oil, degassing the feedstock, destroying stable oil-water emulsions, changing the fractional and group composition of heavy fractions, and improving desalting and stabilization conditions. Cavitation, a process of nucleation, growth, and collapse of vapor or gas bubbles in a liquid under a local pressure decrease to values close to the saturated vapor pressure, with bubble collapse accompanied by the formation of regions with high local temperatures (5000–10000 K) and pressures (101–203 MPa), as well as intense microjets and shock waves capable of destroying asphaltene-resin associations, promoting degassing, and changing the structure of heavy fractions (Nikishin et al., 2024). For liquid petroleum products and heavy hydrocarbon

systems under cavitation treatment, studies additionally note the possibility of changing rheological characteristics, the structural state of asphaltene-resin components, phase dispersity and fractional composition (Kuimov et al., 2023; Carpenter et al., 2022).

The literature describes the application of both acoustic and hydrodynamic cavitation; however, the issues of optimizing the geometry of hydrodynamic cavitators and selecting operating modes for specific technological schemes remain relevant. Recent studies showed that cavitation treatment of oil changes its hydrocarbon composition: the content of resins and asphaltenes decreases, while the amount of oil fraction increases. According to literature data, cavitation treatment also makes it possible to remove hydrogen sulfide and sulfur from sulfur-containing compounds in oil when hydrodynamic cavitation devices are used (Peshnev et al., 2023). Modern studies emphasize the importance of the choice of cavitator design and flow regime, taking into account the target effect: dispersion, emulsification, degassing, destruction of associates, or intensification of chemical processes (Zheng et al., 2022; Xia et al., 2025; Carpenter et al., 2022; Xue et al., 2024).

Numerical modeling (CFD) of cavitation processes in real geometries of cavitation devices is of particular interest: calculations make it possible, before large-scale experiments are carried out, to obtain an understanding of the shape and position of the cavitation zone, the distribution of pressure, velocity, and vapor-phase volume fraction, and to estimate potential erosion risks and hydraulic losses (Peshnev et al., 2023). In recent computational studies, CFD approaches involving the analysis of pressure and velocity fields, vortex structures, vapor-phase volume fraction, and local cavitation number have been widely used for such tasks, allowing different designs to be compared before laboratory prototypes are manufactured (Ranade et al., 2022; Nadiri et al., 2025; Sekar et al., 2025; Poorbaba et al., 2026).

According to Bernoulli's principle, when a liquid passes through a Venturi tube, its velocity increases in the throat. At the same time, a local pressure decrease to the saturated vapor pressure occurs due to the reduction in the cross-sectional area of the throat. As a result, vapor-gas bubbles nucleate in the boundary layers of the flow; as the flow moves further downstream, these bubbles grow in size and then collapse when transported into a region of higher pressure. At the same time, for closed flow systems, the use of the cavitation number requires careful interpretation, since its calculated value depends on the selected locations for pressure and velocity evaluation, as well as on the design of the constricting element (Zheng et al., 2022; Ranade et al., 2022; Nadiri et al., 2025).

Depending on the design features of hydrodynamic cavitators, cavitation fields of different area and intensity are formed, making it possible to identify the most energy-efficient device configuration. Recent studies of Venturi reactors and rotary cavitators confirm that changes in the angles of the converging and diverging sections, the shape of the throat, the number of sequentially arranged constriction zones, and the configuration of cavitation generators significantly affect the intensity of vapor formation and the distribution of the cavitation region (Sekar et al., 2025; Poorbaba et al., 2026; Sun et al., 2021; Song et al., 2022; Xia et al., 2024).

The aim of the present study was to perform a comparative analysis of hydrodynamic

cavitation processes in an oil-containing medium for cavitation devices of different designs using numerical modeling, as well as to assess the possibility of their subsequent integration into technological schemes for crude oil preparation and primary refining.

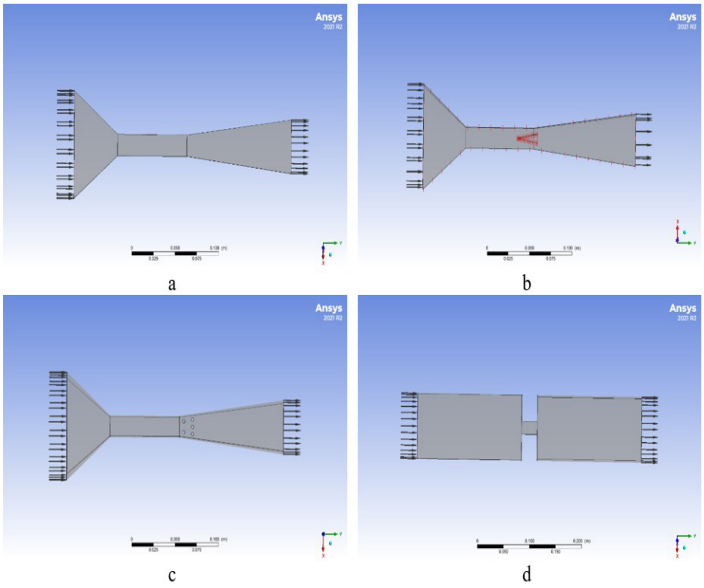
In the course of the study, three-dimensional CFD models of the flow of a two-phase “oil-oil vapor” mixture were developed with allowance for cavitation effects. The influence of the geometric parameters of the cavitator and the flow velocity on the configuration and localization of the cavitation zone was established, and the dependences of the cavitation number on the flow velocity and medium pressure were determined. The obtained data made it possible to justify the choice of the most promising cavitation device design and to propose options for its integration into the technological scheme of a primary oil refining unit. In this regard, the comparison of the designs in the present work is additionally focused not only on the occurrence of cavitation itself, but also on its spatial localization, which corresponds to the current research direction aimed at reducing erosive impact while maintaining the technological intensity of the process Zheng et al., 2022; Ranade et al., 2022; Nadiri et al., 2025; Xia et al., 2024; Zhang et al., 2024).

2. Materials and methods

2.1. Geometric features of cavitation devices

The study considered four variants of hydrodynamic cavitators differing in the geometric parameters of the flow section and the shape of the flow bodies.

Figure 1 shows different model variants of hydrodynamic cavitation devices, each of which consists of a cylindrical body of constant or variable diameter, inside which a flow constriction zone is formed.



a – Model 1, b – Model 2, c – Model 3, d – Model 4

Figure 1 – Different models of hydrodynamic cavitation devices

The cavitation device whose model is shown in Figure 1a consists of a conventional Venturi nozzle with a smooth converging section, throat, and diffuser. The inlet diameter, D_{in}, is larger than the throat diameter, D_{th}; the lengths of the converging section, L_c, and diffuser, L_d, were selected to ensure smooth acceleration and subsequent deceleration of the flow. This variant was used as the baseline for comparative analysis, hereinafter referred to as Model 1.

The cavitation device whose model is shown in Figure 1b consists of a modified Venturi nozzle with an axisymmetric conical flow body, with base diameter D_k and length L_k, located in the constriction zone. The cone forms a local low-pressure region in the wake zone and enhances cavitation development, hereinafter referred to as Model 2.

The cavitation device whose model is shown in Figure 1c consists of a nozzle with cylindrical flow bodies, with diameter D_c and length L_c, placed in the flow section. The cylindrical inserts form a separation zone and a developed wake flow, in which intense cavitation occurs, localized predominantly in the central part of the channel, hereinafter referred to as Model 3.

The cavitation device whose model is shown in Figure 1d consists of several expansion chambers, with diameter D_{cam} and length L_{cam}, connected by a smaller-diameter tube of diameter D_t. In each chamber, conditions are created for the nucleation and partial collapse of cavitation bubbles, which provides "stepwise" cavitation along the length of the apparatus, hereinafter referred to as Model 4.

The main dimensional characteristics, including the inlet and outlet diameters, the lengths of the converging and diffuser sections, the dimensions of the conical and cylindrical inserts, and the length of the connecting tube and chambers, were selected so as to ensure a comparable flow-section length and similar hydraulic operating conditions for all models. This made it possible to correctly perform a comparative analysis of the efficiency of different cavitation devices under identical flow regimes. This approach to comparing designs is consistent with modern studies on the optimization of cavitation reactors, in which the design parameters of the flow section are considered one of the main factors determining the nucleation region, length, and stability of the cavitation cloud (Xue et al., 2024; Nadiri et al., 2025; Sekar et al., 2025; Sun et al., 2021; Song et al., 2022; Xia et al., 2024; Zhang et al., 2024).

2.2. Physicochemical properties of the medium

The following initial assumptions were adopted in the numerical modeling: oil was considered a Newtonian incompressible liquid; the vapor phase, i.e., oil in the vapor state with the corresponding thermodynamic characteristics, was described within the model without accounting for chemical transformations; heat exchange with the walls was not considered, which is equivalent to imposing adiabatic boundary conditions; the flow at the operating flow velocities was assumed to be turbulent; and the flow temperature was assumed to be constant. The "oil-oil vapor" system was used as the working medium. The physicochemical properties of the medium are given in Table 1.

Table 1 – Physicochemical properties of oil/oil vapor

No.	Parameter	Value
Liquid phase (oil)		
1	Density ρ, kg/m^3	850
2	Dynamic viscosity μ_l, kg/(m·s)	$8.9 \cdot 10^{-4}$
3	Molar mass *M*, kg/mol	0.21
4	Thermal conductivity λ, W/(m·K)	0.6069
5	Heat capacity C_p, J/(kg·K)	2150
Oil vapor		
1	Density ρ, kg/m^3	8.59
2	Dynamic viscosity μ_2, kg/(m·s)	$9.86 \cdot 10^{-6}$
3	Saturated vapor pressure of oil at the calculation temperature P_{sat}, Pa	66700
4	Molar mass *M*, kg/mol	0.21
5	Thermal conductivity λ, W/(m·K)	0.0185

2.3. Mathematical model and numerical method

Numerical modeling was performed using the ANSYS CFX software package. For spatial discretization, an element-based finite volume approach was used with a second-order calculation scheme. The calculations were carried out in a steady-state mode until the residual convergence criterion was satisfied and the integral parameters, namely pressure drop and average vapor-phase volume fraction in the control sections, were stabilized. The motion of the two-phase "liquid-oil vapor" system was described by a system of Reynolds-averaged Navier–Stokes equations for an incompressible liquid, taking into account turbulence and the cavitation process. The standard k–ε turbulence model was used to close the turbulent stresses. The type of multiphase model was homogeneous mixture.

Cavitation processes were modeled within an approach based on the Rayleigh–Plesset equation, which describes the dynamics of a single spherical bubble in a variable pressure field (1):

$$R\frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2}\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 = \frac{1}{\rho}\left(p_\infty - p_v - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu}{R}\frac{dR}{dt}\right), \quad (1)$$

where *R* is the bubble radius, *t* is time, *dR*/*dt* is the rate of change of the bubble radius, d^2R/dt^2 is the acceleration of the change in bubble radius, ρ (or ρ_l) is the liquid-phase density, p_∞ is the pressure in the surrounding liquid far from the bubble, p_v is the pressure inside the bubble / vapor pressure in the bubble, σ is the surface tension coefficient, and μ is the dynamic viscosity of the liquid.

The development of the vapor-phase volume fraction was determined from a transport equation with source terms depending on the local pressure and liquid properties (2):

$$\alpha_v = 1 - \alpha_l = \frac{\frac{4}{3}\pi R_B^3 n_0}{1 + \frac{4}{3}\pi R_B^3 n_0}, \quad (2)$$

where α_v is the vapor-phase volume fraction, α_l is the liquid volume fraction, R_B is the bubble radius or characteristic cavitation nucleus radius, n_0 is the concentration of cavitation nuclei / number of bubbles per unit volume.

The structural and geometric parameters of the considered cavitator models were represented as a three-dimensional computational mesh with local element refinement in the channel constriction region and in the zone of expected cavitation development. To describe the flow near solid walls more correctly, prismatic layers were formed in the near-wall region, making it possible to account for the features of the boundary layer. The total number of control volumes for each computational model was set within a comparable range, ensuring the correctness of the subsequent comparison of the modeling results. These assumptions are typical for the initial stage of CFD comparison of cavitators; however, when moving to pilot-scale verification, they require refinement by accounting for the rheological nonlinearity of heavy oil systems, bubble polydispersity, and possible unsteadiness of the cavitation cloud (Ranade et al., 2022; Kuimov et al., 2023; Poorbaba et al., 2026).

Additionally, a mesh convergence check was performed. When the number of computational elements was increased, the change in the main monitored parameters did not exceed the acceptable level, which made it possible to consider the selected mesh discretization sufficient for obtaining stable and comparable computational results.

The following set of boundary conditions was used in the calculations:

At the inlet of the cavitator nozzle, a prescribed flow velocity averaged over the cross-section was specified. Five velocity values were considered: 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, and 0.9 m/s.

At the outlet of the cavitator nozzle, a prescribed static pressure was specified, corresponding to the operating pressure range in the pipeline of the oil preparation unit.

At the cavitator walls, the no-slip condition was applied, and heat flux through the walls was absent, corresponding to adiabatic walls.

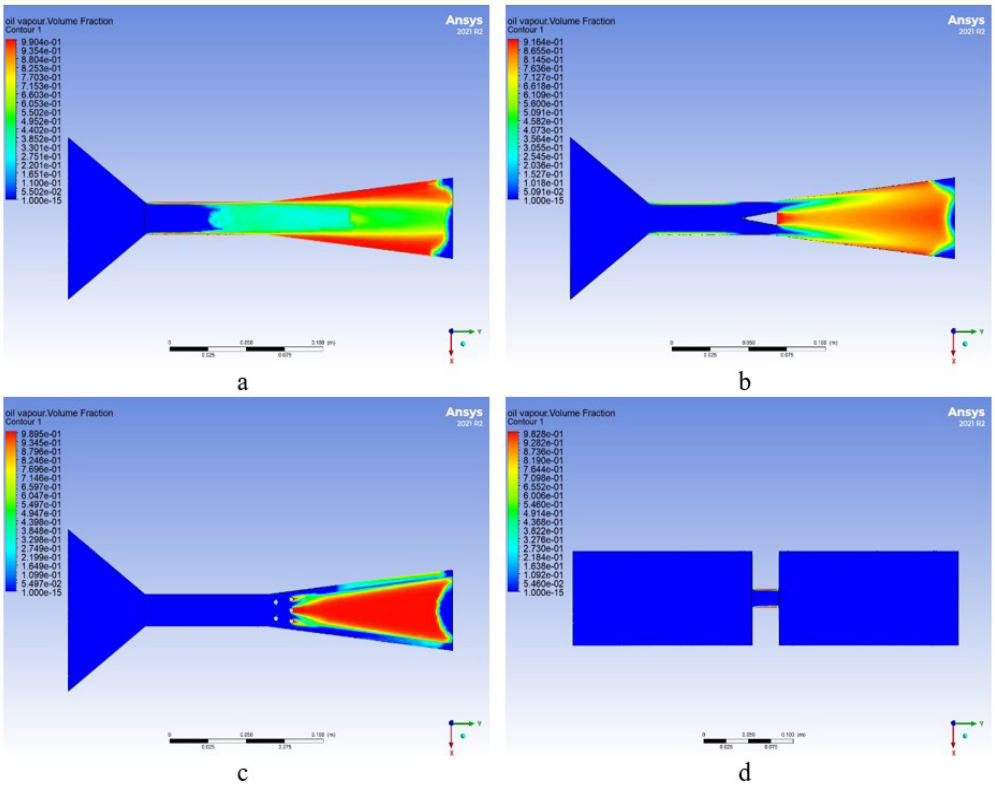
In each calculation series, the fields of vapor-phase volume fraction, velocity, and pressure were recorded, and the local cavitation number was also calculated and used to compare cavitation activity in cavitation devices of different configurations. The model did not account for chemical transformations, flow unsteadiness, bubble polydispersity, or heat exchange with the walls.

3. Results

Effect of cavitator design features on the flow structure

According to the numerical modeling results, the shape of the flow section and flow bodies of the cavitation device has a key influence on the flow structure and the distribution of the cavitation zone. The distribution of the vapor-phase volume fraction α_v was used as the main criterion for the presence and development of cavitation in the channel. Regions where $\alpha_v > \alpha_{crit}$, for example, 0.05–0.1, were considered active cavitation zones.

Figure 2 shows typical distributions of the vapor-phase volume fraction in cavitators of different configurations at the studied flow velocities.



a – Model 1, b – Model 2, c – Model 3, d – Model 4

Figure 2 – Simulation results for the distribution of the vapor-phase volume fraction in cavitators of different configurations (flow velocity 0.8 m/s)

For the basic cavitator model shown in Figure 2a, a conventional Venturi nozzle, the low-pressure zone is formed in the throat region and in the initial part of the diffuser. When the local pressure reaches values close to the saturated vapor pressure of the oil-containing medium, the cavitation process is initiated in this zone. The cavitation cloud comes into partial contact with the throat walls and gradually collapses as the flow moves downstream. The configuration of the conventional Venturi nozzle provides noticeable cavitation activity; however, it is accompanied by an increased load on the wall material in the throat region, which potentially increases the risk of cavitation erosion.

In the cavitator shown in Figure 2b, the modified Venturi nozzle is supplemented with an axisymmetric conical flow body installed in the constriction zone. As a result, the region of minimum pressure shifts to the wake zone behind the cone. Cavitation bubbles nucleate in the zone of flow separation and intense shear stresses. The cavitation cloud is more elongated along the channel axis; however, in a number of regimes it remains partially associated with the cone surface and the diffuser wall, which may also be critical from the standpoint of erosion resistance.

The most pronounced advantages in terms of spatial localization of the cavitation zone and reduction of the risk of cavitation erosion are observed for the cavitator with cylindrical flow bodies shown in Figure 2c. The modeling results show that, in this design, the cavitation zone is formed predominantly in the central part of the channel, in the wake region behind the cylindrical inserts, and is separated from the walls by a distinct layer of the liquid phase. Such a spatial configuration reduces the probability of direct impact of cavitation microjets and shock waves on the channel walls while maintaining a high vapor-phase fraction in the flow volume. Therefore, this design makes it possible to combine intense cavitation development in the working volume with a reduced probability of cavitation erosion of the cavitator walls.

In the multichamber cavitator shown in Figure 2d, cavitation zones are formed mainly in the smaller-diameter connecting tube, as well as in the inlet and outlet regions of the chambers. As the flow passes through the sequentially arranged chambers, alternating regions of nucleation, growth, and collapse of cavitation bubbles are observed. Such a stepwise nature of cavitation action may potentially promote more intense disaggregation of stable asphaltene-resin structures. At the same time, this design requires additional analysis in terms of the uniformity of treatment of the oil-containing medium, the stability of the cavitation regime, and the magnitude of hydraulic losses.

4. Discussion

4.1. Effect of flow velocity on cavitation development

In recent literature, additional criteria related to the vapor volume fraction, cavitation cloud localization, vortex structures, and the area of potential erosive contact have been used for similar tasks, increasing the analysis informativeness compared with the use of the cavitation number alone (Nadiri et al., 2025; Poorbaba et al., 2026; Xia et al., 2024; Zhang et al., 2024).

To compare flow regimes and assess the degree of development of cavitation phenomena in the considered designs of hydrodynamic cavitators, a combined approach was used in the present work, based both on the analysis of the dimensionless cavitation number σ and on the interpretation of the distributions of the vapor-phase volume fraction α_v obtained as a result of numerical modeling. The classical cavitation number σ is determined through local flow parameters, namely pressure, density, and velocity, and characterizes the thermodynamic tendency of the system to cavitation onset (Omelyanyuk et al., 2022). However, in numerical modeling of complex flows in cavitator designs with design-scale dimensions, not only the numerical value of the cavitation number σ is informative, but also its physical manifestation through the spatial distribution of the vapor phase. In this regard, the present work also focuses on regions in which α_v exceeds a certain threshold, $\alpha_v > 0.05–0.1$, which are considered zones of developed cavitation. At the same time, an increase in the area and intensity of these zones, as well as their displacement toward the central part of the flow, are interpreted as signs of a decrease in local cavitation number values and a transition of the system to a stable developed cavitation regime. Thus, visualization of the α_v fields actually serves as a tool for spatially resolved assessment of the cavitation regime and makes it possible to compare different designs not only by the fact of cavitation occurrence, but also by the nature of its distribution within the flow volume.

Figure 3 presents the numerical modeling results for the distribution of the vapor-phase volume fraction α_v for four different configurations of hydrodynamic cavitators, Models 1–4, at flow velocities of 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, and 0.9 m/s. For each velocity, the α_v fields are shown, allowing to trace the evolution of the cavitation zone as the hydrodynamic load increases.

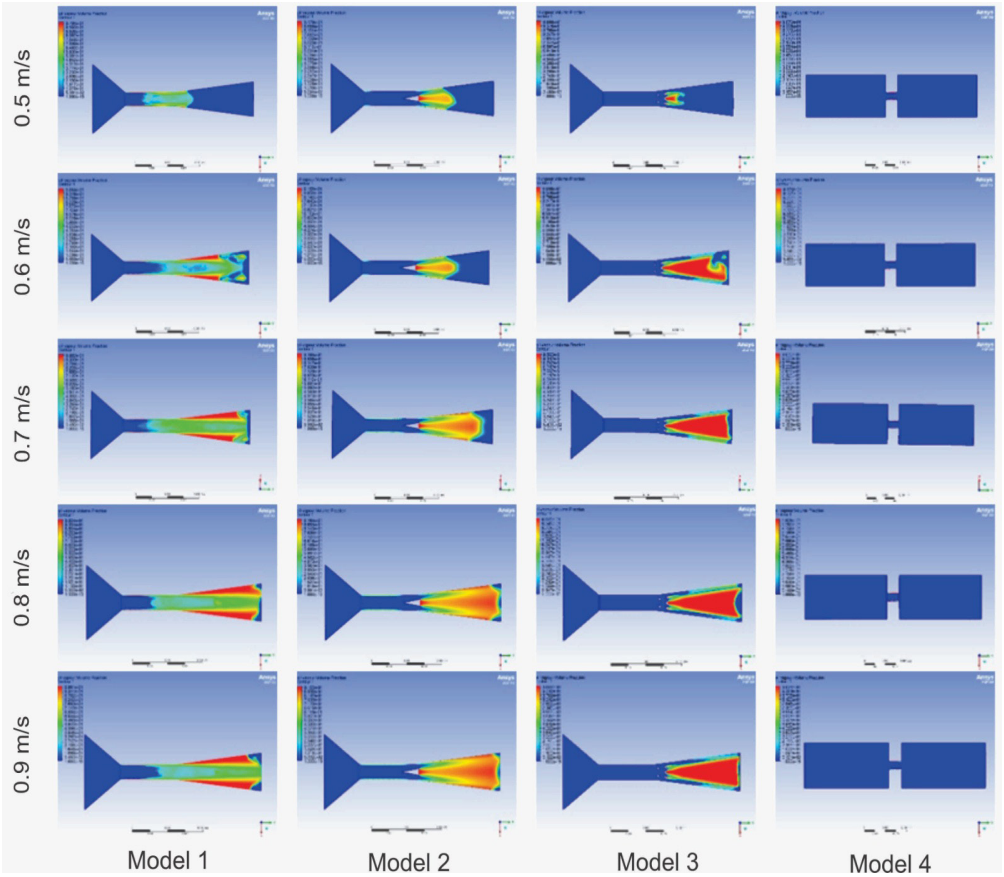


Figure 3 – Simulation results for the distribution of the vapor-phase volume fraction in cavitators of different configurations at flow velocities of 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, and 0.9 m/s

Analysis of the obtained results shows that, at the minimum studied flow velocity of 0.5 m/s, cavitation effects are weakly expressed in all considered configurations. For the conventional Venturi nozzle, Model 1, only local initiation of the cavitation process is observed in the throat region; in this case, the vapor-phase volume fraction is low, and the cavitation cloud has limited dimensions. In the modified design with a conical flow body, Model 2, the cavitation cloud forms in the wake zone behind the cone; however, its intensity also remains low. In the cavitator with cylindrical inserts, Model 3, more pronounced localization of the cavitation cloud in the central part of the flow is observed

at this velocity, although the overall degree of its development remains limited. For the multichamber cavitator, Model 4, the cavitation process is practically absent, indicating insufficient intensity of hydrodynamic impact in this configuration.

When the velocity is increased to 0.6 m/s, a noticeable intensification of cavitation phenomena occurs in all models. In Model 1, the cavitation zone expands substantially and extends into the diffuser section, with a significant part of it coming into contact with the channel walls. In Model 2, an increase in the length of the cavitation cloud in the wake region behind the cone is observed. The most substantial changes are recorded for Model 3, where a developed cavitation zone is formed, localized predominantly in the central part of the flow, which indicates a favorable pressure and velocity distribution. In Model 4, cavitation remains weakly expressed and localized in separate sections of the transition zones.

At velocities of 0.7–0.9 m/s, a transition to a developed cavitation regime occurs. Model 1 is characterized by the formation of an extended cavitation cloud; however, it is largely associated with the channel walls, which may lead to increased erosive impact. In Model 2, the cavitation zone becomes more stable and elongated along the flow axis; however, partial contact with the walls and the surface of the flow body is preserved. The most favorable pattern is observed for Model 3: the cavitation cloud has considerable length and high intensity, while it is clearly localized in the central part of the channel and separated from the walls by a layer of liquid phase. This indicates the formation of a regime in which high cavitation activity is achieved while reducing the risk of cavitation erosion. In Model 4, even at the maximum velocities, cavitation remains local and stepwise in nature, being distributed among individual chambers and transition sections, which leads to a less uniform effect on the flow.

Thus, analysis of the results presented in Figure 3 makes it possible to draw conclusions about the influence of flow velocity and cavitation device design on the formation and localization of the cavitation zone. An increase in velocity leads to a decrease in the local cavitation number and an increase in the vapor-phase volume fraction; however, the nature of cavitation distribution is determined by the design of the flow section. From the standpoint of forming a technologically preferable regime, namely developed cavitation in the flow volume with minimal contact with the walls, the best results were recorded for Model 3 with cylindrical flow bodies, especially in the velocity range of 0.7–0.9 m/s, confirming the feasibility of its further use and optimization.

For a quantitative comparison of the cavitator models, the classical cavitation number alone is not sufficient, since this parameter characterizes the general tendency of the flow to develop cavitation but does not fully reflect the spatial localization of the cavitation zone, the degree of its contact with the walls, or the distribution of the vapor phase over the channel cross-section. In this regard, in the present work, along with the local cavitation number, additional integral criteria calculated from the vapor-phase volume fraction fields are proposed.

The classical cavitation number σ was determined using (3):

$$\sigma = \frac{P - P_{sat}}{0.5\rho V^2}, \tag{3}$$

where P is the absolute flow pressure, P_{sat} is the saturated vapor pressure of the liquid at the calculation temperature, ρ is the liquid-phase density, and V is the characteristic flow velocity.

From a physical standpoint, a decrease in the cavitation number corresponds to an increase in the probability and intensity of cavitation development, whereas an increase in the cavitation number indicates weakening of the cavitation regime (Omelyanyuk et al., 2022). Therefore, all other conditions being equal, the geometry that ensures lower values of σ in the working zone is more effective in terms of cavitation excitation.

However, for the treatment of oil-containing media, not only the intensity of the cavitation process but also the nature of its spatial distribution is of fundamental importance. Taking this into account, the following additional dimensionless indicators were introduced (Zhang et al., 2022).

The integral degree of cavitation K_V over a cross-section or volume was defined as follows (4):

$$K_V = \frac{1}{V}\int_V \alpha_v(V)\, dV, \tag{4}$$

where α_v is the local vapor-phase volume fraction.

The parameter K_V makes it possible to estimate the total intensity of vapor formation in the flow section.

To assess the position of the cavitation zone relative to the flow axis, the centrality index K_C was introduced (5):

$$K_C = 1 - \frac{\int_A \alpha_v \frac{|r|}{R}\, dA}{\int_A \alpha_v\, dA}, \tag{5}$$

where r is the distance from the considered point to the channel axis, and R is the local flow radius. The closer K_C is to unity, the more strongly the cavitation zone is concentrated in the central part of the flow. A decrease in K_C indicates displacement of cavitation toward the walls.

This approach is consistent with modern CFD studies, in which the vapor-phase volume fraction is considered one of the key computational indicators of the intensity of the cavitation regime and the spatial position of the cavitation region (Sekar et al., 2025; Poorbaba et al., 2026; Xia et al., 2024; Zhang et al., 2024).

To assess the risk of cavitation impact on the housing material, the near-wall contact index K_W was additionally proposed (6):

$$K_W = \frac{\int_{A_w} \alpha_v \, dA}{\int_A \alpha_v \, dA}, \quad (6)$$

where A_w is the region adjacent to the channel wall within a specified near-wall layer.

An increase in K_W indicates an increase in the fraction of the cavitation zone located in the immediate vicinity of the wall and, consequently, a potential increase in erosion hazard.

Taking into account the technological objective, which consists in forming intense cavitation predominantly in the flow volume rather than near the apparatus walls, the overall indicator K_{eff} can be used as a generalized efficiency criterion. This indicator increases with increasing total cavitation intensity and its displacement toward the axial part of the flow, but decreases with increasing near-wall contact of the cavitation cloud (7):

$$K_{\text{eff}} = K_V \cdot K_C \cdot (1 - K_W). \quad (7)$$

Analysis of the obtained pressure, velocity, and vapor-phase volume fraction fields showed that, with increasing flow velocity, the cavitation number decreases for all considered cavitator variants, while the volume of the active cavitation zone increases. At the same time, comparison based only on the value of the cavitation number σ does not allow the variants to be correctly ranked in terms of their practical applicability, since equally low values of σ may correspond both to desirable volume cavitation and to undesirable near-wall cavitation. For this reason, the combined use of the criteria σ, K_V, K_C, and K_W is the most appropriate. Therefore, the introduction of additional integral indicators makes it possible to more correctly assess not only the overall cavitation activity, but also its technological suitability in terms of the service life of the apparatus and the directionality of its effect on the treated medium (Zheng et al., 2022; Ranade et al., 2022; Carpenter et al., 2022; Nadiri et al., 2025).

In Table 2, the values of K_V, K_C, K_W, and K_{eff} are presented as normalized comparative indices obtained based on the analysis of the vapor-phase volume fraction α_v distributions in the computational domain. The presented values are semi-quantitative and are intended for intergeometry comparison of cavitators at identical flow velocities.

Model 1 is characterized by the formation of developed cavitation in the throat and in the initial part of the diffuser; however, a significant part of the cavitation cloud is associated with the channel wall. This leads to acceptable values of K_V, but is simultaneously accompanied by comparatively increased values of K_W, which limits the service reliability of the design.

In Model 2 with a conical flow body, displacement of the cavitation zone into the wake region behind the body is observed; however, in a number of regimes, partial contact is retained both with the surface of the flow body and with the channel wall. In this regard, this model occupies an intermediate position between the baseline variant and the more favorable configuration with cylindrical inserts.

The most preferable results according to the set of criteria were obtained for Model 3 with cylindrical flow bodies. This geometry is characterized by comparatively low values of the cavitation number in the operating velocity range, high values of K_V, as well as an increased centrality index K_C with a reduced near-wall contact index K_W. This means that the cavitation cloud is formed predominantly in the central part of the flow and has a lesser effect on the apparatus walls.

Table 2 – Results of cavitation activity assessment for different cavitator configurations

Model	Velocity, m/s	Integral degree of cavitation, K_V	Centrality index, K_C	Near-wall contact index, K_W	Overall efficiency indicator, K_{eff}
Model 1	0.5	0.40	0.41	0.20	0.57
Model 2		0.26	0.52	0.14	0.95
Model 3		0.11	0.61	0.00	1.00
Model 4		0.01	0.11	0.50	0.00
Model 1	0.6	0.99	0.39	0.16	0.43
Model 2		0.35	0.52	0.13	0.40
Model 3		0.59	0.57	0.10	1.00
Model 4		0.01	0.11	0.63	0.00
Model 1	0.7	0.95	0.45	0.16	0.72
Model 2		0.59	0.50	0.14	0.67
Model 3		0.64	0.54	0.11	1.00
Model 4		0.01	0.13	0.59	0.00
Model 1	0.8	1.00	0.41	0.17	0.57
Model 2		0.67	0.49	0.15	0.71
Model 3		0.62	0.54	0.11	1.00
Model 4		0.01	0.11	0.51	0.00
Model 1	0.9	0.98	0.40	0.16	0.45
Model 2		0.68	0.48	0.16	0.55
Model 3		0.65	0.56	0.10	1.00
Model 4		0.01	0.13	0.60	0.00

Model 4 provides stepwise development of cavitation along the length of the apparatus; however, the distribution of cavitation activity between individual sections of the flow path is less uniform. At the same time, this model requires additional assessment of hydraulic losses and regime stability, which makes its unambiguous ranking difficult without extended analysis.

Thus, quantitative assessment of cavitation activity should be based not only on the cavitation number, but also on integral characteristics of the vapor-phase distribution. This approach makes it possible to compare cavitators of different configurations more correctly and to identify designs that provide not simply intense cavitation, but technologically preferable cavitation: volumetric, stable, and minimally associated with the channel walls.

Comparison of the numerical modeling results based on the pressure, velocity, and vapor-phase volume fraction fields, as well as on the system of quantitative criteria

σ, K_I, K_C, K_W, and K_{eff}, showed that the most favorable combination of cavitation intensity and reduced risk of erosion damage is provided by Model 3 with cylindrical flow bodies. In this configuration, the cavitation zone is formed predominantly in the wake region behind the cylindrical inserts and is localized in the central part of the channel, maintaining a liquid layer between the region of developed vapor phase and the apparatus walls. This distribution provides high cavitation activity in the working flow volume while limiting the direct impact of microjets, shock waves, and local pressure pulses on the housing material.

Model 1, represented by a conventional Venturi nozzle, provides a pronounced pressure drop in the throat region and the formation of developed cavitation; however, the cavitation cloud is largely associated with the channel walls. This increases the probability of local cavitation erosion and limits the feasibility of long-term operation of this design when treating high-viscosity and potentially corrosive oil-containing media. Model 2 with a conical flow body is characterized by a more favorable flow structure compared with the baseline variant, since the region of intense cavitation is shifted into the wake zone behind the flow body; at the same time, in a number of regimes, partial interaction of the cavitation cloud with solid surfaces is preserved, as a result of which the reduction in erosive load remains incomplete. Model 4 is of interest as a variant of stepwise cavitation action, in which the stages of bubble nucleation, growth, and collapse are sequentially realized in different sections of the apparatus. Such a regime may be promising for the disaggregation of asphaltene-resin structures and oil degassing; however, the increased complexity of the flow section, a possible increase in hydraulic resistance, and the nonuniform distribution of cavitation activity along the apparatus length require further optimization.

Thus, for the stated task, associated with the formation of developed cavitation predominantly in the flow volume while minimizing near-wall impact, the most rational configuration is Model 3. This variant is characterized by a combination of a reduced cavitation number in the working zone, a high integral degree of cavitation, pronounced central localization of the cavitation cloud, and a lower risk of erosive impact on the walls. The optimal velocity range for this configuration is 0.7–0.9 m/s; within this range, a stable regime of volumetric cavitation is ensured without substantial expansion of the near-wall contact zone. Therefore, Model 3 can be recommended as the baseline geometry for further experimental verification, design refinement, and subsequent integration into technological schemes for crude oil preparation and primary refining. The obtained results require verification on a laboratory test bench, followed by comparison of the calculated and experimental data.

4.2. Integration options for a hydrodynamic cavitator in a crude oil preparation and primary refining unit

The modeled designs of cavitation devices are intended for implementation in existing crude oil preparation and primary refining units with minimal modification of the current process scheme. Model 3, in the velocity range of 0.7–0.9 m/s, is the most preferable for industrial application due to localization of the cavitation zone within the flow volume and achievement of a developed cavitation regime at moderate cavitation

numbers. At least two principal options are possible for incorporating a hydrodynamic cavitator into the technological flow.

Figure 4 shows a scheme for incorporating a hydrodynamic cavitation device into the technological scheme of primary oil refining, with installation options at two points proposed: before and after the electrostatic dehydrators.

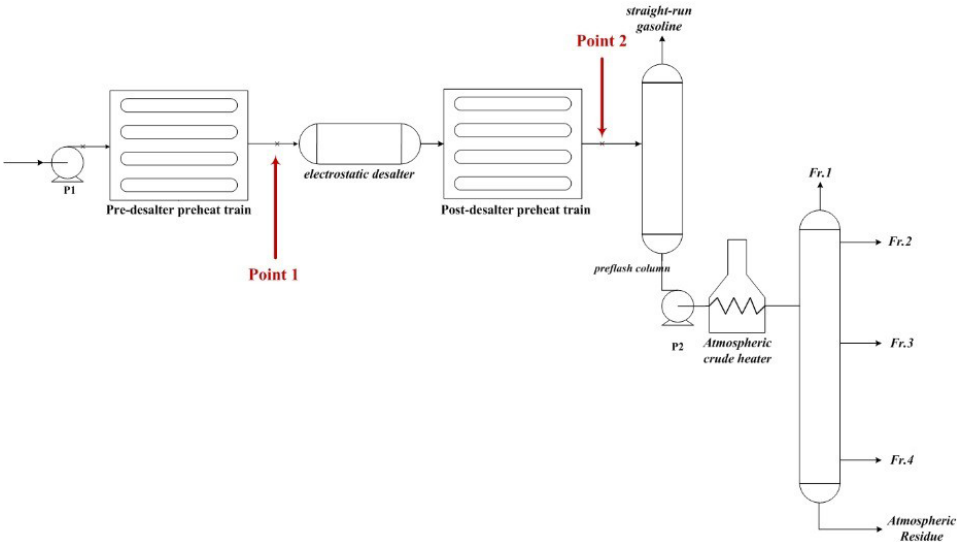


Figure 4 – Proposed placement of a hydrodynamic cavitation device in the primary oil refining process flow diagram

In the first variant (Point 1), the cavitator is installed in the feedstock line after the heaters, but before the electrical desalting and dehydration unit. Under these conditions, preheated oil with increased viscosity and containing mechanical impurities, salts, and dissolved gases enters the cavitator. The expected effects of implementing cavitation treatment at the oil preparation stage include intensification of degassing due to the release of dissolved and finely dispersed gases under the action of cavitation phenomena; increased desalting efficiency due to the destruction and dispersion of stable oil–water emulsions; fragmentation of large droplets and impurity agglomerates with improved conditions for coalescence of the aqueous phase; and homogenization of the rheological and physicochemical properties of oil in the flow due to mixing and partial disaggregation of asphaltene-resin associations. At the same time, the disadvantages of installing the cavitation device at Point 1 include the need to arrange a system for removal and utilization of the released gases, since under intense cavitation action part of the light hydrocarbon components and sulfur-containing compounds may pass into the gas phase already at the preparation stage, which requires ensuring their safe discharge or return to the appropriate technological streams.

In the second variant (Point 2), the cavitator is incorporated into the feedstock supply line directly before the gasoline-stripping (stabilization) column. In this case,

the gas released during cavitation treatment is almost immediately directed to the column, where conditions are provided for its separation and subsequent utilization. The advantages of placing the cavitator directly before the column include elimination of the need for a separate degassing unit, since the gas released under cavitation action is directed immediately into the column apparatus; combining cavitation treatment with stabilization and gasoline-stripping processes, which may potentially provide more complete recovery of light fractions and an increase in the depth of separation; and the possibility of integrating the cavitator into the existing technological scheme with a minimal amount of changes to the piping arrangement. At the same time, with this arrangement, the probable increase in the corrosive aggressiveness of the medium in the upper part of the column and adjacent communications should be taken into account due to an increase in the content of H_2S and other sulfur-containing components in the gas phase, which necessitates a justified selection of equipment materials and the application of adequate corrosion-protection measures.

In addition to crude oil treatment, hydrodynamic cavitators can be used to intensify processes associated with heavy petroleum products, including fuel oil, tar, bitumen, and oil sludges. Possible areas of application of hydrodynamic cavitation include reducing the viscosity of fuel oil and tar in order to facilitate their transportation, pumping, and combustion through degassing and partial destruction of asphaltene-resin structures; treatment of bitumen and road binders for targeted modification of their structural-mechanical and rheological characteristics; processing of oil sludges, including dispersion of the solid phase, removal of the gas component, and partial destruction of high-molecular compounds, which may simplify subsequent separation and utilization; and preparation of composite fuels, including mixtures of fuel oil, heavy petroleum fractions, and coal–water suspensions, in which cavitation action may be used to intensify mixing, increase system homogeneity, and improve stability during storage and transportation.

For these areas, additional studies are required, including adaptation of cavitation device designs to more viscous media, experimental verification of treatment efficiency, and assessment of the effect on combustion parameters, emissions, and equipment durability. In addition, for transition to industrial application, it is necessary to take into account apparatus scale-up, stability of the cavitation regime under changes in flow rate, hydraulic losses, and the possible influence of cavitation on subsequent separation stages and the corrosion state of the equipment (Song et al., 2022).

5. Conclusion

A numerical study of hydrodynamic cavitation processes in an oil-containing medium was carried out for four designs of cavitation devices. It was established that the design of the flow section determines the intensity, shape, and localization of the cavitation zone. As the flow velocity increases, the cavitation number decreases, and a transition occurs from initial vapor formation regimes to stable developed cavitation.

The use of the cavitation number alone is insufficient for a correct comparison of cavitators, since this parameter does not reflect the distribution of the vapor phase in the flow volume or the degree of its contact with the apparatus walls. Therefore,

a multicriteria approach was applied, including assessment of the integral degree of cavitation, the centrality of the cavitation cloud, and near-wall contact.

The most preferable results were obtained for the design with cylindrical flow bodies. In this variant, the cavitation zone is formed predominantly in the central part of the flow while a liquid layer is preserved near the channel walls, which provides a combination of high cavitation activity and a reduced risk of erosion damage to the equipment. The rational velocity range for this design is 0.7–0.9 m/s.

The obtained results confirm the prospects of using hydrodynamic cavitation as a reagent-free method for intensifying crude oil preparation and primary refining processes, including degassing, viscosity reduction, destruction of emulsion structures, and treatment of heavy fractions. Further studies should focus on experimental verification, assessment of hydraulic losses, consideration of the properties of real oil systems, and techno-economic justification for the implementation of cavitation devices. The next stage should involve comparison of the calculated data with experimental results on changes in viscosity, gas content, fractional composition, and stability of emulsion systems, since these indicators are used in modern studies of cavitation treatment of petroleum and heavy hydrocarbon media.

References

Askarian M., Vatani A. and Edalat M. (2017) “Heavy oil upgrading via hydrodynamic cavitation in the presence of an appropriate hydrogen donor.” Journal of Petroleum Science and Engineering 151: 55–61. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.01.037. (in Eng.)

Carpenter J., Pinjari D.V., Saharan V.K. and Pandit A.B. (2022) “Critical review on hydrodynamic cavitation as an intensifying homogenizing technique for oil-in-water emulsification: Theoretical insight, current Status, and future perspectives.” Industrial & Engineering Chemistry Research 61(30): 10587–10602. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00754. (in Eng.)

Khamidullin R.F., Kharlampidi E., Nikulin R.M., Sitalo A.V. and Sharaf F.A. (2016) Uvelichenie vyhoda legkih distillyatov za schet aktivacii neftyanogo syr'ya [Increasing the yield of light distillates by activation of petroleum feedstock]. Chemistry and Technology of Fuels and Oils 6(598): 29–34. (in Russian)

Kuimov D., Minkin M., Yuro, A. and Lukyanov A. (2023) “Current state of research on the mechanism of cavitation effects in the treatment of liquid petroleum products—Review and proposals for further research.” Fluids 8(6).: 172. https://doi.org/10.3390/fluids8060172. (in Eng.)

Nadiri K. and Baradaran S. (2025) “Geometric optimization of Venturi reactors for enhanced hydrodynamic cavitation efficiency: From conventional to advanced tandem configurations.” Chemical Engineering Journal Advances 24.: 100844. https://doi.org/10.1016/j.ceja.2025.100844. (in Eng.)

Nikishin D.V., Peshnev B.V., Nikolaev A.I. and Shebarshinova P.M. (2024) Intensifikaciya kavitacionnoj obrabotki tyazhelogo neftyanogo syr'ya [Intensification of the cavitation treatment of heavy petroleum feedstock]. Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology 67(9).: 111–117. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246709.7012. (in Russian)

Omelyanyuk M., Ukolov A., Pakhlyan I., Bukharin, N. and Hassan E. (2022) “Experimental and Numerical Study of Cavitation Number Limitations for Hydrodynamic Cavitation Inception Prediction.” Fluids 7(6).: 198. DOI: https://doi.org/10.3390/fluids7060198. (in Eng.)

Peshnev B.V., Nikolaev A.I., Nikishin D.V. and Alkhamedi M.Kh.I. (2023) Perspektivy ispol'zovaniya yavleniya kavitacii v neftepererabotke [Prospects for using the phenomenon of cavitation in oil refining]. Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology 66(4).: 110–116. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236604.6760. (in Russian)

Poorbaba, M. and Soleimani M. (2026) “CFD simulation and experimental investigation of a novel

swirling jet induced cavitation reactor for methyl orange decolorization." Scientific Reports 16.: 3814. https://doi.org/10.1038/s41598-025-34002-6. (in Eng.)

Ranade V.V. (2022) "Modeling of hydrodynamic cavitation reactors: Reflections on present status and path forward." ACS Engineering 2(6).: 461–476. https://doi.org/10.1021/acsengineeringau.2c00025. (in Eng.)

Sekar M., Raja G.G., Salmen S.H., Chinnathambi A., Gavurova B., Kumar M.V. and Praveenkumar T.R. (2025) "Hydrodynamic cavitation phenomena and flow instabilities in wastewater treatment: A multiphase VOF study with a Venturi cavitator." Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 166.: 105355. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105355. (in Eng.)

Song Y., Hou R., Liu Z., Liu J., Zhang W. and Zhang L. (2022) "Cavitation characteristics analysis of a novel rotor-radial groove hydrodynamic cavitation reactor." Ultrasonics Sonochemistry 86.: 106028. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106028. (in Eng.)

Sun X., You W., Xuan X., Ji L., Xu X., Wang G., Zhao S., Boczkaj G., Yoon J.Y. and Chen S. (2021) "Effect of the cavitation generation unit structure on the performance of an advanced hydrodynamic cavitation reactor for process intensifications." Chemical Engineering Journal 412.: 128600. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128600. (in Eng.)

Uteev R.N., Kunzharikova K.M., Bisikenova L.M. and Bektas G.Z. (2023) Kompleksnyj metodologicheskij podhod k obosnovaniyu svojstv vysokovyazkih neftej na primere neftyanogo mestorozhdeniya Karazhanbas [A comprehensive methodological approach to substantiating the properties of high-viscosity oils: The case of the Karazhanbas oil field]. Bulletin of the Oil and Gas Industry of Kazakhstan 5(4).: 107–116. https://doi.org/10.54859/kjogi108678. (in Russian)

Xia G., You W., Manickam S., Yoon J.Y., Xuan X. and Sun X. (2024) "Numerical simulation of cavitation-vortex interaction mechanism in an advanced rotational hydrodynamic cavitation reactor." Ultrasonics Sonochemistry 105.: 106849. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.106849. (in Eng.)

Xia G., Manickam S., Yoon J.Y., Boczkaj G., Wang W., Wang B. and Sun X. (2025) "Technological advances and applications of rotational hydrodynamic cavitation reactors for process intensification: A comprehensive review." Chemical Engineering Journal 522.: 167152. https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.167152. (in Eng.)

Xue L., Hao Z., Ren W., Wang Y., Liu G., Liu J. Wang H. and Bie H. (2024) "Investigation on the cavitation characteristic of a novel cylindrical rotational hydrodynamic cavitation reactor." Ultrasonics Sonochemistry 109.: 106999. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.106999. (in Eng.)

Zhang D., Deng P., Hou R., Song Y., Liu J. and Zhang W. (2024) "Study on cavitation and pulsation characteristics of a novel rotor-radial groove hydrodynamic cavitation reactor." Open Physics 22(1).: 20240030. https://doi.org/10.1515/phys-2024-0030. (in Eng.)

Zhang W., Xie C., Fan H. and Liu B. (2022) "Influence of Hole Geometry on Performance of a Rotational Hydrodynamic Cavitation Reactor." Frontiers in Energy Research 10.: 881811. DOI: https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.881811. (in Eng.)

Zheng H., Zheng Y. and Zhu J. (2022) "Recent developments in hydrodynamic cavitation reactors: Cavitation mechanism, reactor design, and applications." Engineering 19.: 180–198. https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.04.027. (in Eng.)

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 285–298

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.401

IRSTI 65.35.33
UDC 662:666.763

© Rakhimov A.[1], Zhanikulov N.[2*], Taimasov B.[1], Potapova E.[3], Sarsenbaev B.[1], 2026.
[1]M. Auezov South Kazakhstan university, Shymkent, Kazakhstan;
[1]Academician Ye.A. Buketov Karaganda National Research University, Karaganda, Kazakhstan;
[3]D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia.
E-mail: nurgali.zhanikulov@mail.ru

CALCULATION OF THE RAW MATERIAL COMPOSITION FOR CEMENT CLINKER WITH THE ADDITION OF LEAD SLAG PROCESSING WASTE

Rakhimov Aidos — PhD student of M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: aidos_0194@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-3671-148X;
Zhanikulov Nurgali — PhD, associate professor Academician Ye.A. Buketov Karaganda National Research University, Karaganda, Kazakhstan,
E-mail: nurgali.zhanikulov@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0750-9753;
Taimasov Bakhitzhan — Doctor of Technical Sciences, Professor, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: taimasovukgu@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1844-4932;
Potapova Ekaterina — Doctor of technical sciences, Professor, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia,
E-mail: Potapova.e.n@muctr.ru, https://orcid.org/0000–0002-5796–2265;
Sarsenbaev Bakytzhan — Doctor of technical sciences, professor, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: stroitelstvo_ukgu@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-6306-2562.

Abstract. This scientific article calculated the composition of a raw material mixture for producing Portland cement clinker using waste from lead slag processing. Improving the efficiency of Portland cement clinker production through the recycling of production waste is currently a pressing issue worldwide. This reduces the negative impact on the environment, saves energy and resources, and improves production efficiency. The article calculates the compositions of three-component raw material mixtures consisting of "Limestone + Loess + Iron Ore" and "Limestone + Loess + Lead Slag Waste." The calculations were performed using the modern "Batch" program used in production. The calculations present the results of a study examining the efficiency of traditional and non-traditional raw material mixture compositions, as well as the quality of the clinker obtained from them. The calculation results showed that, compared to the "Limestone

+ loess + iron ore" composition, the use of a charge consisting of "Limestone + loess + lead slag waste" allows for an increase in the recycling of slag waste by 3,7–4,6% and a saving of natural resources by 4–4,2%. The firing of raw material charges for the traditional "Limestone + loess + iron ore" composition was carried out at a temperature of 1450 °C, and for the "Limestone + loess + lead slag waste" composition — at a temperature of 1400 °C. In the resulting traditional clinker, with an increase in the saturation coefficient (SC) from 0,93 to 0,95, the C_3S content increased to 61,7–66,59%, while the C_2S content decreased from 13,75% to 10,07%. The C_3A content increased from a negative value of –0,54% to 0,95%. The amount of liquid phase C_3A+C_4AF was 17,3–18,9%. In non-traditional clinker, with an increase in SC from 0,93 to 0,95, the C_3S content reached 59,36–64,63%, while the C_2S content decreased from 14,59% to 10,8%. The C_3A content was 0,14–1,48%. The amount of liquid phase C_3A+C_4AF was 17,2–18,3%. It was found that the content of free calcium oxide in the composition of the obtained clinkers (CaOfree) was within 0,31–0,67%, which confirms compliance with the GOST requirements, according to which this indicator should not exceed 2%.

Keywords: waste, lead slag, recycling, raw material charge, clinker, free CaO, cement

For citations: Rakhimov A., Zhanikulov N., Taimasov B., Potapova E., Sarsenbaev B. Calculation of the raw material composition for cement clinker with the addition of lead slag processing waste. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No.__. – P. – 285–298. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.401.

© Рахимов А.[1], Жаникулов Н.[2*], Таймасов Б.[1], Потапова Е.[3], Сәрсенбаев Б.[1], 2026.

[1]М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан;
[2]Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университеті, Қарағанды, Қазақстан;
[3]Д.И. Менделеев атындағы Ресей химиялық технология университеті, Мәскеу, Ресей.
E-mail: nurgali.zhanikulov@mail.ru

ҚОРҒАСЫН ҚОЖЫН ӨҢДЕУ ҚАЛДЫҚТАРЫ ҚОСЫЛҒАН ЦЕМЕНТ КЛИНКЕРІНІҢ ШИКІЗАТ ШИХТА ҚҰРАМЫН ЕСЕПТЕУ

Рахимов Айдос — PhD докторант, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: aidos_0194@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-3671-148X;
Жаникулов Нұрғали — PhD докторы, қауымдастырылған профессор, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университеті, Қарағанды, Қазақстан,
E-mail: nurgali.zhanikulov@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0750-9753;
Таймасов Бахитжан — техника ғылымдарының докторы, профессор, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: taimasovukgu@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1844-4932;
Потапова Екатерина — техника ғылымдарының докторы, профессор, Д.И. Менделеев атындағы Ресей химиялық технология университеті, Мәскеу, Ресей,

E-mail: Potapova.e.n@muctr.ru, https://orcid.org/0000–0002-5796–2265;
Сәрсенбаев Бақытжан — техника ғылымдарының докторы, профессор, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: stroitelstvo_ukgu@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-6306-2562.

Аннотация. Ғылыми мақалада қорғасын қожын өңдеу қалдықтарын пайдалану арқылы портландцемент клинкерін өндіруге арналған шикізат шихтасының құрамы есептелді. Өндірістік қалдықтарды кәдеге жарату негізінде портландцемент клинкерін өндіру тиімділігін арттыру қоршаған ортаға түсетін жүктемені төмендетуге, энергия мен табиғи ресурстарды үнемдеуге және өндіріс тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Зерттеуде «әктас + лесс + темір рудасы» және «әктас + лесс + қорғасын қожының қалдығы» түріндегі үш компонентті шикізат шихталарының құрамы есептелді. Есептеулер өндірісте қолданылатын «Шихта» бағдарламасының көмегімен жүргізілді. Дәстүрлі және баламалы шикізат құрамдарының тиімділігі мен олардан алынған клинкердің сипаттамалары салыстырылды. Есептеу нәтижелері бойынша «әктас + лесс + темір рудасы» құрамымен салыстырғанда «әктас + лесс + қорғасын қожының қалдығы» шихтасын пайдалану қож қалдықтарын кәдеге жарату деңгейін 3,7–4,6%-ға арттырып, табиғи ресурстарды 4,0–4,2%-ға үнемдеуге мүмкіндік беретіні анықталды. Дәстүрлі шикізат шихтасы 1450 °С температурада, ал қорғасын қожы қалдығы енгізілген шихта 1400 °С температурада күйдірілді. Дәстүрлі клинкерде қанығу коэффициенті 0,93-тен 0,95-ке дейін артқанда C_3S мөлшері 61,7–66,59%-ға дейін өсті, ал C_2S мөлшері 13,75%-дан 10,07%-ға дейін төмендеді. C_3A есептік мөлшері –0,54%-дан 0,95%-ға дейін өзгерді, ал $C_3A + C_4AF$ сұйық фазасының мөлшері 17,3–18,9% болды. Баламалы клинкерде қанығу коэффициенті 0,93-тен 0,95-ке дейін артқанда C_3S мөлшері 59,36–64,63%-ға жетіп, C_2S 14,59%-дан 10,8%-ға дейін төмендеді. C_3A мөлшері 0,14–1,48%, ал $C_3A + C_4AF$ мөлшері 17,2–18,3% болды. Алынған клинкерлердегі бос кальций оксидінің мөлшері 0,31–0,67% аралығында болып, рукописьте келтірілген МЕМСТ талабы бойынша белгіленген 2%-дық шектен аспады.

Түйін сөздер: қалдықтар, қорғасын қожы, кәдеге жарату, шикізат шихтасы, клинкер, бос CaO, цемент

© Рахимов А.[1], Жаникулов Н.[2*], Таймасов Б.[2], Потапова Е.[3], Сарсенбаев Б.[1], 2026.

[1]Южно-Казахстанский университет имени Ауэзова, Шымкент, Казахстан;
[2] Карагандинский национальный исследовательский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан;
[3]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия.
E-mail:nurgali.zhanikulov@mail.ru

РАСЧЕТ СОСТАВА СЫРЬЕВОЙ ШИХТЫ ДЛЯ ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА С ДОБАВЛЕНИЕМ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ СВИНЦОВОГО ШЛАКА

Рахимов Айдос — PhD докторант, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail: aidos_0194@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-3671-148X;
Жаникулов Нургали — доктор PhD, ассоциированный профессор, Карагандинский национальный исследовательский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан,
E-mail: nurgali.zhanikulov@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0750-9753;
Таймасов Бахитжан — доктор технических наук, профессор, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail: taimasovukgu@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1844-4932;
Потапова Екатерина — доктор технических наук, профессор, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия,
E-mail: Potapova.e.n@muctr.ru, https://orcid.org/0000–0002-5796–2265;
Сарсенбаев Бакытжан — доктор технических наук, профессор, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail: stroitelstvo_ukgu@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-6306-2562.

Аннотация. В статье выполнен расчёт состава сырьевой шихты для получения портландцементного клинкера с использованием отходов переработки свинцового шлака. Повышение эффективности производства портландцементного клинкера за счёт утилизации промышленных отходов позволяет снижать нагрузку на окружающую среду, экономить природные ресурсы и повышать ресурсную эффективность производства. Рассчитаны составы трёхкомпонентных сырьевых шихт «известняк + лёсс + железная руда» и «известняк + лёсс + отход свинцового шлака». Расчёты выполнены с использованием программы «Шихта». Проведено сравнение традиционного и альтернативного составов сырьевых смесей, а также характеристик полученного клинкера. Установлено, что по сравнению с составом «известняк + лёсс + железная руда» применение шихты «известняк + лёсс + отход свинцового шлака» позволяет увеличить степень утилизации шлаковых отходов на 3,7–4,6% и обеспечить экономию природных ресурсов на 4,0–4,2%. Традиционную сырьевую шихту обжигали при 1450 °С, тогда как состав с отходом свинцового шлака - при 1400 °С. В традиционном клинкере при увеличении коэффициента насыщения с 0,93 до 0,95 содержание C_3S достигало 61,7–66,59%, а содержание C_2S снижалось с 13,75 до 10,07%. Расчётное содержание C_3A

изменялось от –0,54 до 0,95%, а количество жидкой фазы $C_3A + C_4AF$ составляло 17,3–18,9%. В альтернативном клинкере содержание C_3S составляло 59,36–64,63%, C_2S снижалось с 14,59 до 10,8%, содержание C_3A находилось в диапазоне 0,14–1,48%, а $C_3A + C_4AF$ — 17,2–18,3%. Содержание свободного оксида кальция в полученных клинкерах составляло 0,31–0,67%, что не превышает приведённое в рукописи нормативное ограничение 2%.

Ключевые слова: отходы, свинцовый шлак, утилизация, сырьевая шихта, клинкер, CaO свободный, цемент

Кіріспе. Дүние жүзінде цемент өндірісі жылына шамамен 4,3 миллиард тоннаны құрайды. Ал бір тонна цемент үшін орташа есеппен 1,6 тоннаға жуық шикізат шығыны жұмсалады (IEA, 2024). 2026 жылдың бірінші жартысында Қазақстандық кәсіпорындар 6,9 млн тонна портландцемент өндірді, бұл 2025 жылдың аталған кезеңімен салыстырғанда 5 % көп. Аталған көрсеткіш Қазақстан үшін 2008 жылдан бастап есептегенде ең жоғары нәтиже болып саналады. Тұрақты өсім арқылы цемент өндірісі Қазақстанда өнеркәсіптік өсімнің негізгі қозғаушы күшіне айналды (Cement, 2026).

Цемент өндірісінде әр түрлі процестерден алынған қалдықтарды немесе қосалқы өнімдерді шикізат ретінде пайдалану ресурстарды үнемдеу, өндіріс шығындарын төмендету, қоқыс полигондағы қалдық көлемін азайту, парниктi газдар шығарындыларын қоршаған ортаға тигізер әсерді азайтудың кең таралған тәжірибесі болып саналады. Сонымен қатар, бұл тәсіл цемент өндірісінде тұрақты пайда әкеледі, себебі балама шикізат көзі құрамында кездесетін ластаушы элементтердің көпшілігі клинкердің минерал түзілу процесінде иммобилизацияланады. Екінші жағынан кейбір элементтер цемент клинкерінің қасиеттерін айтарлықтай жақсартуы немесе тым артық болса нашарлатуы мүмкін. Осы себептен өнеркәсіп қалдықтардың ерекше сипаттамаларын ескеретін тиісті мөлшерлеу/есептеу әдісін қолдануды қажет етеді (Hanein et al., 2020).

Шикізат шихта құрамын есептеу портландцементтің және клинкердің теориялық немесе әлеуетті құрамын бағалауға мүмкіндік береді. Бұл әдіс немесе есептеу бағдарламалары химиялық модульдермен (глиноземді (ГМ), силикатты (СМ) және әктің қанығу коэффициенті (ҚК)) бірге зерттеулер мен өнеркәсіптік қолданбаларда шикізат қоспасын таңдау үшін жиі қолданылады (Scrivener et al., 2022). Есептеулер шикізаттың тепе-теңдік жағдайында клинкер қосылыстарын түзу үшін толық реакциясын болжайды және қоспалардың ықтимал әсерін ескермейді. Дегенмен, есептеулер клинкер құрамы үшін тек шамамен мәндерді береді, ал өнеркәсіптік клинкер теориялық болжамдардан шамалы ауытқуларды көрсетеді. Сонымен қатар, клинкер фазасының тұрақтылығына әсер етуіне байланысты қоспалардың қатысуымен ауытқулар одан әрі артуы мүмкін, бұл өз кезегінде цементтің соңғы қасиеттеріне әсер етеді. Температураның, пеш атмосферасы құрамының өзгеруі, шамалы элементтердің болуы және салқындату кезінде тепе-теңдік жағдайларының болмауы клинкер фазаларының дамуына әсер етуі мүмкін. Осылайша шихта құрамының есептеулерін пайдаланып

бағаланған фазалық құрамның дәлдігін төмендетеді. Балама шикізат немесе отын құрамындағы қосымша элементтер клинкер түзілу процесіне әсер етеді. Бұл компоненттердің табиғаты мен мөлшері клинкер фазаларының морфологиясы мен үлесі, қосымша фазалардың түзілуі, оңтайлы клинкерлеу температурасы, пеште болу уақыты, балқытылған фазаның тұтқырлығы, салқындатудың түрлендірулері, негізгі фазалардың полиморфизмі және клинкердің реактивтілігі сияқты әртүрлі аспектілерде айтарлықтай өзгерістерге әкелуі мүмкін. Бұл сценарийде шихта құрамын оңтайландыруды тиімді модельдеу айнымалылардың барлығын ескеру және пайдалануға болатын балама материалдардың ауқымын кеңейту үшін балама құрал болып табылады (Costa et al., 2023).

Әдебиеттерге шолу. Ғалымдар цемент клинкер өндіру процесін жетілдіруде динамикалық модельдеуді ұсынды. Бұл модель арқылы CO_2 шығарындыларын азайту, отын шығынын төмендетуді қамтамасыз етудің баламалы стратегияларын әзірледі. Жүйелі тәсілді қолдана отырып, модель геометриялық аспектілерді, термофизикалық қасиеттерді, тасымалдау құбылыстарын, стехиометрия мен кинетиканы, масса мен энергия баланстарын және көлем мен энергияның сақталуының алгебралық заңдарды біріктіре отырып, егжей-тегжейлі деңгейде сипаттады. Модельді эталондық тұрақты күйге қолмен калибрлеу арқылы күтілетін эталондық мәндерге және өнеркәсіптік тәжірибеге тән күтілетін динамикалық модельдеу нәтижелері алынды (Svensen et al., 2025). Клинкер сапасын сақтай отырып, өндіріс шығындарын және көмірқышқыл газының (CO_2) шығарындыларын бір мезгілде азайту үшін шикізат қоспасын жобалау мен балама отынды араластыруды біріктіретін көп мақсатты оңтайландыру моделін ұсынды. Қатаң химиялық және технологиялық шектеулер кезінде экономикалық және экологиялық мақсаттар арасындағы тепе-теңдікке қол жеткізу үшін гибридті генетикалық алгоритм-сызықтық бағдарламалау (GA-LP) моделін жасаған. Бұл тәсіл шикізат пен күлдің клинкер сапасының маңызды атрибуттарына: әктің қанығу коэффициентіне, кремний диоксиді силикатты модулге және алюминий диоксиді глиноземді модулге әсерін модельдейді. Ол максималды алмастыру коэффициенттері және отынның нақты құрамы сияқты практикалық шектеулерді ескерген. Зерттеуде Африкадағы цемент зауытынан шабыттанған кейс-стади модельдің пайдалылығын көрсеткен. Нәтижелер оңтайлы шешімдердің Парето деңгейін көрсетеді. Яғни бұл модельде CO_2 шығарындыларын 20 %-ға төмендетуге - 928-ден 740 кг/т клинкерге дейін - шығындарды тек 24 %-ға арттырумен қол жеткізуге болатынын көрсетеді. Оңтайлы стратегияларға 10 % ұшқын күл және 30-50 % балама отындар, мысалы, биомасса мен шиналардан алынған отын және күл құрамына негізделген шикізат қоспаның құрамын динамикалық реттеу кіреді. Сезімталдықты талдау биомасса құны мен ҚК мақсаттарының клинкер сипаттамаларына, шығарындыларға және отын үлесіне қалай әсер ететінін одан әрі көрсетілген. Гибридті GA-LP моделі процесті модельдеу арқылы тексерілген және Африка мысалдарымен салыстырылған. Жалпы алғанда, зерттеу нәтижелері цемент өндірушілері мен саясаткерлерге таза нөлдік шығарындылар мақсаттары мен жаңа көміртегі ережелеріне сәйкес келетін тұрақты өндіріс стратегияларын

бағалау және енгізу үшін сенімді шешім екендігін ұсынған (Ige et al., 2025). Цемент өндірісінің қоршаған ортаға зиянды әсерін азайту мақсатында шикізаттың химиялық құрамы мен өндіріс жағдайларына негізделген клинкер фазаларын болжау және оңтайландыру арқылы қол жеткізуге болатындығын назарға алған. Цемент клинкері шикізатты пештерде күйдіру арқылы өндіріледі, мұнда шикізат құрамы да, өңдеу жағдайлары да клинкердің соңғы химиялық құрамын анықтайды. Бұл зерттеуде шикізаттың химиялық құрамына негізделген алит және белитпен байытылған клинкердің фазалық байланыстарын талдау және дерекқор жасау үшін термодинамикалық модельдер қолданылған. Термодинамикалық модельдер клинкер фазаларын тәжірибелік нәтижелермен салыстыра отырып дәл көбейтуге мүмкіндік берген. Содан кейін модельденген дерекқор деректерге негізделген модельді оқыту үшін, ал алынған болжамдар әртүрлі күйдіру температураларында жоғары сапалы клинкер (C_3S > 50%) алу үшін оңтайлы құрам диапазондарын анықтау үшін қолданылады. Сонымен қатар, клинкер фазаларына жету үшін әктің оңтайлы қанығу коэффициенті және алюминий оксидінің глиназемді модулі зерттелген. Жалпы алғанда, бұл зерттеу интеллектуалды және тұрақты цемент өндірісі процесін жасау үшін деректерге негізделген тәсілді қолдану әлеуетін көрсетеді (Goncalves et al., 2024). Кейбір ғалымдар шикізат қоспасын минималды шығынмен оңтайландыру, клинкер сапасын бақылаудың маңызды талаптарын қанағаттандыру. үшін осы сызықтық бағдарламалау (LP) моделіу қолданған. Шикізат қоспасы мен отын қоспасын жобалау және клинкердің химиялық құрамы арасындағы байланысты орнату үшін бірқатар математикалық модельдер жасаған. Содан кейін шикізат қоспасы мен отын қоспасының оксид мөлшері мен клинкердегі C_3S, C_2S, C_3A және C_4AF фазаларының мөлшері арасындағы корреляцияны анықтау үшін Бау есептеуін қолданылған. Клинкер сапасын анықтау әктің қанығу коэффициенті (ҚК), кремний және алюминий оксидінің серпімділік модулі негізгі шектеулер ретінде анықталған. Зауыттың жобалау шектеулері, партиялық шкалалардың саны, бағдарлама шектеулері ретінде де қарастырылған. Сызықтық бағдарламалау (СБ) моделін бағалау үшін әктас, саз, құм, балама материал және қоспаларды қоса алғанда, сегіз түрлі шикізатты пайдаланып зерттеу жүргізген. Нәтижесінде GRG алгоритмін қолдана отырып, сызықтық емес СБ модельдеу негізінде 85,03 % әктас, 0,9 % саз 1 және 12,6% балама материал 1 және 1,47 % қоспа 2 тұратын RM 6,845/тонна құны бар оңтайландырылған шикізат қоспасының рецепті алынды. Алынған нәтижелер әзірленген СБ моделі шикізат шығындарын азайта алатынын, талдау уақытын үнемдейтінін және нақты сынақтан өткізбей-ақ шикізатты таңдау процесінде икемділік бере алатынын дәлелденген (Ponnusamy et al., 2022). Ғалымдар нейрондық желі және генетикалық алгоритм негізінде цемент клинкерін өндіру желісінің жұмысын оңтайландыру бойынша зерттеу жүргізген. Басқару параметрлері үшін мақсатты мәндерді табу сәтті басқарудың кілті болып табылады. Жұмыс параметрлері мен өнімділік параметрлері арасындағы байланыс әдетте сызықтық емес және күрделі болып табылады, бұл тек оператор тәжірибесіне негізделген өндірістік процесті тиімді басқаруды қиындатады. Нақты жұмыс деректерінің үлкен көлемін

пайдалана отырып, басқару параметрлері мен өнімділік параметрлері арасындағы байланысты құру үшін нейрондық желіні пайдалануға болады. Болжамдық модель нейрондық желіні пайдаланып жасалады. Бұл параметрлерді нақтылау үшін қолданылады, бұл байланысты генетикалық алгоритммен (ГА) біріктіру арқылы оңтайлы жағдайларға қол жеткізуге болады. Шамамен барлық болжам деректері (92,52%) ±5% аралығында екенін атап өткен. Шикізат шихтасының қоспаны беру жылдамдығы, көмірді алдын ала кальцинаторға беру жылдамдығы және айналмалы пешке көмір беру жылдамдығы үшін оңтайлы мәндер сәйкесінше 259,57 т/сағ, 7,84 т/сағ және 7,40 т/сағ құраған. Осы оңтайлы нәтиже жағдайларда көмірдің меншікті шығыны 80,00 кг-ға жеткен (Pan et al., 2024).

Қорытындылай келе, әдебиеттерге шолу жұмыстары бойынша әлемде цемент клинкерінің шикізат шихта құрамын есептеуде заманауи және жаңа тың идеялардың жүзеге асып, цемент өндірісінің негізгі процестерін оңтайландыру мүмкіндіктері бағаланды. Осы арқылы цемент клинкерінің сапасын арттырып, технологияны жетілдіріп, қоршаған ортаға тигізер зиянды азайту мүмкіндігі тиімді іске асуы бұл зерттеудің перспективті екендігін көрсетеді. Біздің зерттеудің негізгі артықшылығы қорғасын қожын өңдеуден кейінгі қалған қалдықты цемент клинкеріне шикізат ретінде қолданып, шихта құрамын есептеп, алынатын клинкердің сапасын болжамды түрде бағалау қарастырылған.

Материалдар мен зерттеу әдістері. Портландцемент клинкер алу үшін қолданылатын шикізаттарға әктас, лесс, темір кені және қорғасын қожын өңдеу қалдықтары пайдаланылды. Ғылыми мақалада шикізатардың химиялық құрамы анықтау, шикізат шихта құрамын есептеу және алынған клинкердің құрамындағы бос байланыспаған CaO мөлшерін анықтау нәтижелері келтірілген.

Шикізат материалдардың химиялық құрамын анықтау. Зерттеу рентгендік флуоресценциялық спектрометр (XRF) әдісімен анықталды. Аталған әдіспен зерттеу жұмысын жүргізу Malvern Panalytical компаниясы (Алмело, Нидерланды) жасап шығарған Zetium рентгендік флуоресценциялық спектрометрінің көмегімен ЖШС «Стандар Цемент» зауытының орталық зертханасында орындалды. Zetium рентгендік флуоресценциялық спектрометрі құрғақ ұнтақ тәрізді шикізаттарды экспресс-сынақ жасай алатын мүмкіндікке ие. Құрылғы Be-ден U-ға дейінгі элементтерді анықтау кезінде 100 % көрсеткішті бере алады. Ғылыми-зерттеулерде шикізаттарды престелген, балқытылған таблеткалар түрінде және шыны пластмасса, концентраттар, түйіршіктер, бос ұнтақ күйінде де талдай алады. Құрылғының негізгі артықшылығы тікелей оптикалық позициялау жүйесінің қайталанымдылығы 0,0001° бұрышты DOPS2 гониометр бекітілген. Zetium рентгендік түтігі әр түрлі қуатты етіп жабдықтауға болады. 50 және 75 мкм жұқа, күшейтілген бериллий терезесі және түтік терезесінің үлгі бетіне жақын орналасуы (7,5 мм) жарық элементтерін анықтаудың максималды сезімталдығын қамтамасыз етеді. SST-mAX сериялы рентген түтіктері әлемде бірегей. Түтіктің CHI-BLUE жабыны толық тығыздықты, сәулелерге, агрессивті ортаға төзімділікті және тиісінше түтіктің қызмет ету мерзімін одан да ұзақ етеді. Құрылғының негізгі көрсеткіштері: F-дан Am дейінгі диапазонда элементтерді анықтайды,

анод материалы Rh/Cr, түтік кернеуі – 4.0 кВт; 2θ бұрыш диапазоны – 0.0001°, сканерлеу қадамы - 10° 2θ сек (Taylor et al., 2016).

Цемент клинкерінің теориялық немесе әлеуетті құрамын бағалауға мүмкіндік беретін шикізат шихта құрамын есептеу «Шихта» бағдарламасында жүзеге асырылады. Дербес компьютерде есептелетін бағдарлама В.Г. Шухов атындағы Белгород мемлекеттік технологиялар университетінің «Цемент және композициялыю материалдар» кафедрасында құрастырылған. Бұл бағдарлама клинкердің химиялық модульдермен (глиноземді (p), силикатты (n) және әктің қанығу коэффициенті (ҚК)) бірге зерттеулер мен өнеркәсіптік қолданбаларда шикізат қоспасын таңдау үшін жиі қолданылады. Есептеулер шикізаттың тепе-теңдік жағдайында клинкер қосылыстарын түзу үшін толық реакциясын болжайды және қоспалардың ықтимал әсерін ескермейді. Дегенмен, клинкер құрамы үшін тек шамамен мәндерді береді, ал өнеркәсіптік клинкер теориялық болжамдардан шамалы ауытқуларды көрсетеді. Сонымен қатар, клинкер фазасының тұрақтылығына әсер етуіне байланысты қоспалардың қатысуымен ауытқулар одан әрі артуы мүмкін, бұл өз кезегінде цементтің соңғы қасиеттеріне әсер етеді. Температураның, пеш атмосферасының құрамының өзгеруі, кейбір элементтердің болуы және салқындату кезінде тепе-теңдік жағдайларының болмауы клинкер фазаларының дамуына әсер етуі мүмкін. Есептеулерін пайдаланып бағаланған фазалық құрамның дәлдігін төмендетеді. Сонымен қатар, балама шикізат немесе отын құрамындағы қосымша элементтер клинкерлеу процесіне әсер етеді. Бұл компоненттердің табиғаты мен мөлшері клинкер фазаларының морфологиясы мен үлесі, қосымша фазалардың түзілуі, оңтайлы клинкерлеу температурасы, пеште болу уақыты, балқытылған фазаның тұтқырлығы, салқындату түрлендірулері, негізгі фазалардың полиморфизмі және клинкердің реактивтілігі сияқты әртүрлі аспектілерде айтарлықтай өзгерістерге әкелуі мүмкін. Бұл сценарийде шикізат шихта құрамын есептеу осы айнымалылардың барлығын есепке алу және қолданылатын балама материалдардың ауқымын кеңейту үшін балама құрал болып табылады (Pereskok, et al., 2010).

Бос байланыспаған CaO мөлшерін анықтау. Күйдіріліп алынған клинкер сапасын анықтаудың бірегей әдістеріне этилглицерат әдісі (GOST 5382-2019) жатады. Мұнда клинкер түзуілу процесінің толық аяқталуы мен оның құрамындағы негізгі минералдардың түзілуі нақтыланады. Әдіс этиленгликоль ($C_2H_6O_2$) спирт ерітіндісінде бос CaO ерітуге, алынған $Ca(OH)_2$ ерітіндісін индикатор арқылы фенолфталеиннің қатысуымен стандартты тұз қышқылы HCl ерітіндісімен титрлеуге арналған. CaO байланысқан түрлері силикаттар мен алюминаттармен аналитикалық жағдайларда ерімейді. Талдауды жүргізу үшін этиленгликоль, тұз қышқылының ерітіндісі HCl=0,1 моль/дм^3, фенолфталеин, спирт ерітіндісі, дистилденген су (H_2O) және сүзгілеуші қағаз, ±0,0002 г дәлдіктегі аналитикалық таразы, V=250 мл көлемді конустық колба, V= 25 немесе 50 мл көлемде бюретка, градуацияланған цилиндр, жылытқыш плита және суға жалғанған мұздатқыш колба, шыны араластырғыш таяқша қажет. Талдау жүргізу кезінде біріншіден клинкерді өлшемі №008 мм (80 мкм) болатын електен өткенше ұнтақтайды және

електен өткізеді. Сосын клинкерді аналитикалық таразыда 0,0002 г дәлдікпен 0,2–0,5 г етіп өлшеп алады. Клинкерді құрғақ конус тәрізді колбаға салып, оған көлемі 50 мл этиленгликоль ерітіндісін құяды. Колбаны мұздатқышқа қосып, төменгі бөлігінде жылытқыш плитада 60-80 °С температураға дейін қыздырып, араластырады. Жалпы қыздыру уақыты 20-30 минут жеткілікті. Ерітіндіні бөлме температурасында салқындатып, оған 2-3 тамшы фенолфталеин индикаторын тамызады. Сосын алынған ерітіндінің қызғылт түсі жойылғанша тұз қышқылымен (HCl) титрлейді, тиртрлеу кезінде колбаны шайқап тұруды қажет етеді. Нәтижесінде титрлеуге жұмсалған қышқыл көлемін жазып, төмендегі келтірілген формуламен есептеу жүргізіледі. Осылайша клинкер құрамындағы байланыспаған бос CaO мөлшері $CaO_{бос}$=V·C·0,028·100/m теңдеуімен анықталады (Makarova, et al., 2011).

Нәтижелер және талқылаулар. Ең алдымен портландцемент клинкерін алу үшін қолданылатын шикізаттардың химиялық құрамын анықтау рентгендік флуоресценциялық спектрометр (XRF) әдісі арқылы ЖШС «Стандарт Цемент» зауытында орындалды. Шикізаттардың химиялық құрамы 1 кестеде келтірілген.

Кесте 1 — Шикізаттардың химиялық құрамы.

Үлгі атауы	Шикізаттардың химиялық құрамы, %										
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	ККЖ	басқа	жалпы
Әктас	2,38	0,5	0,2	52,25	0,37	0,04	0,03	0,15	41,75	2,33	100
Лесс	53,2	9,37	4,14	12,5	2,22	0,23	1,21	2,07	14,67	0,39	100
Темір рудасы	11,04	1,86	61,37	4,5	4,56	0,99	0,08	0,54	14,81	0,25	100
Қорғасын қожын өңдеуден қалған қалдықтары	23,75	5,28	36,80	16,26	3,25	3,09	2,05	1,11	0,29	8,12	100

*ККЖ – күйдіру кезіндегі жоғалу

Талдау нәтижесінде, әктас құрамы негізінен 52 % астам кальций оксидінен және 41,75 % күйдіру кезіндегі жоғалудан, ал сазды компонент лесс 53 % астам кремний оксидінен, 9,37 % алюминий оксидінен және 14,67 % күйдіру кезіндегі жоғалудан тұратындығы анықталды. Арнайы реттеуші қоспаларға жататын темір рудасы 61,37 % темір оксидінен, 11,04 % кремний оксидінен және 14,81 % күйдіру кезіндегі жоғалудан тұратындығы анықталды. Ресурс үнемдеу мақсатында пайдаланылатын қорғасын қожын өңдеуден қалған қалдық құрамы 36,80 % темір оксидінен, 23,75 % кремний оксидінен және 16,26 % кальций оксидінен тұратындығы анықталды. Қалдық құрамында 0,29 % күйдіру кезіндегі жоғалу және 8,12 % қосалқы металл оксидтерінің кездесетіндігі анықталды. Басым бөлігі шамамен 3 % мырыш оксиді, 2 % барий оксиді, 0,42 % мыс оксиді кездесетіндігі дәлелденген (Rakhimov, et al., 2025).

Жоғарыда көрсетілген шикізаттардың негізінде «Шихта» бағдарламасының көмегімен клинкер алу үшін жарамды үш компонентті шикізат шихта құрамына есептеу жүргізілді:

1) Әктас + лесс + қорғасын қож қалдығы;

2) Әктас + лесс + темір рудасы.

Есептеу нәтижелері мен ЖШС «Стандарт Цемент» өндірістік зертханасында жүргізілген талдау нәтижелері 2 және 3 кестелерде көрсетілген.

Кесте 2 — Үш компонентті шикізат қоспаларын және шикізаттың меншікті шығынын есептеу нәтижелері

Қоспа №	Шикізат құрамы, %				Меншікті шикізат шығыны, т/т клинкер				ҚК	Модуль		Шикізат шихтасының химиялық құрамы, сал. %							
	әктас	Лесс	Қорғасын қож қалдығы	Темір рудасы	әктас	Лесс	Қорғасын қож қалдығы	Темір рудасы		n	p	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	ккж	басқа
1	72,11	18,36	9,53	-	0,721	0,184	0,095	-	0,93	2,1	0,65	13,74	2,58	3,96	41,40	0,98	0,26	33,67	3,42
2	72,71	18,73	8,57	-	0,727	0,187	0,086	-	0,94	2,2	0,70	13,72	2,56	3,68	41,62	0,95	0,24	33,88	3,35
3	73,27	19,05	7,68	-	0,733	0,190	0,077	-	0,95	2,3	0,75	13,69	2,55	3,41	41,81	0,93	0,23	34,08	3,30
4	73,52	21,54	-	4,94	0,735	0,215	-	0,05	0,93	2,1	0,61	13,75	2,48	4,07	41,32	0,97	0,13	34,58	2,68
5	73,97	21,58	-	4,44	0,740	0,216	-	0,044	0,94	2,2	0,66	13,73	2,48	3,77	41,55	0,95	0,12	34,70	2,69
6	74,41	21,61	-	3,98	0,744	0,216	-	0,040	0,95	2,3	0,71	13,71	2,47	3,49	41,76	0,94	0,12	34,82	2,70

Кесте 3 — ЖШС «Стандарт Цемент» өндірістік зертханасында үш компонентті шикізат шихталарынан алынған клинкерлердің химиялық және минералогиялық құрамы

Қоспа №	Клинкердің химиялық құрамы, сал. %							ҚК	Модуль		Клинкердің минералогиялық құрамы, сал.%				**бос CaO мөлшері**
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	басқа		n	p	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	
1	20,71	3,89	5,97	62,41	1,48	0,39	5,16	0,93	2,1	0,65	59,36	14,59	0,14	18,16	**0,67**
2	20,75	3,87	5,57	62,95	1,44	0,36	5,08	0,94	2,2	0,70	62,02	12,70	0,84	16,88	**0,63**
3	20,77	3,87	5,17	63,43	1,41	0,35	5,00	0,95	2,3	0,75	64,63	10,80	1,48	15,69	**0,58**
4	21,02	3,79	6,22	63,17	1,48	0,20	4,10	0,93	2,1	0,61	61,70	13,75	-0,54	18,92	**0,33**
5	21,03	3,80	5,77	63,64	1,46	0,18	4,12	0,94	2,2	0,66	64,17	11,91	0,24	17,54	**0,32**
6	21,04	3,79	5,35	64,07	1,44	0,18	4,14	0,95	2,3	0,71	66,59	10,07	0,95	16,27	**0,31**

«Әктас + лесс + қорғасын қож қалдығы» қосылған шикізат шихтасында ҚК мөлшерін 0,93-тен 0,95-ке арттырған кезде силикатты және глиноземді модульдердің жоғарлауы тіркелді. Шикізат құрамында ҚК мөлшерінің артуымен әктас үлесі 72-73 %, лесс 18,3-19,05 % жоғарлады, керісінше қорғасын қож қалдығының үлесі 9,53 %-дан 7,68 %-ға дейін төмендеді. Шихтаның химиялық құрамы айтарлықтай тұрақты: SiO_2 ≈ 13,7%, CaO ≈ 41,5 %, ККЖ ≈ 33,7–34 % көрсетті.

«Әктас + лесс + темір рудасы» қосылған шикізат шихтасында ҚК мөлшерін 0,93-тен 0,95-ке арттырған кезде силикатты және глиноземді модульдердің n = 2.1–2.3, p = 0.61–0.71 жоғарлауы тіркелді. Шикізат құрамында ҚК мөлшерінің артуымен әктас үлесі 73,5-74,4 %, лесс 21,5-21,6 % жоғарлады, керісінше темір рудасының үлесі 4,94 %-дан 3,98 %-ға дейін кеміді. Шихтаның химиялық құрамы: SiO_2 ≈ 13,7%, CaO ≈ 41,5 %, ККЖ ≈ 34,5-34,8 % айтарлықтай тұрақты.

«Әктас + лесс + темір рудасы» тұратын дәстүрлі құрамға қарағанда «Әктас + лесс + қорғасын қож қалдығы» шикізат шихтасында қорғасын қожы қалдығын

кәдеге жарату мөлшері шамамен 3,7-4,6 % жоғары және әктас мөлшері 1-1,5 % төмен, бұл ресурс үнемдеуде тиімді шара болып саналады. Сондай-ақ, әктас мөлшерінің азаюы атмосфераға шығарылатын CO_2 газының мөлшерінің төмендеуіне алып келеді.

«Әктас + лесс + қорғасын қож қалдығы» шихта құрамында ҚК мөлшерін 0,93-тен 0,95-ке жоғарлауы кезінде C_3S мөлшері 59,36 %-дан 64,63 %-ға дейін артады және C_2S мөлшері 14,59 %-дан 10,8 %-ға дейін азаяды. Шихта қоспа құрамының сульфатқа төзімділгі (C_3A мөлшері) 0,14-1,48 % төмен деңгейді көрсетті. Сұйық фазаның мөлшері $C_3A + C_4AF = 17,2 – 18,3$ % екендігі анықталды.

«Әктас + лесс + темір рудасы» шихта құрамында ҚК мөлшерін 0,93-тен 0,95-ке жоғарлауы кезінде C_3S мөлшері 61,7 %-дан 66,59 %-ға дейін артады және C_2S мөлшері 13,75 %-дан 10,07 %-ға дейін кемейді. Шихта қоспа құрамының сульфатқа төзімділгі (C_3A мөлшері) теріс -0,54 %-дан 0,95 % арту деңгейін көрсетті. Сұйық фазаның мөлшері $C_3A + C_4AF = 17,3 – 18,9$ % екендігі анықталды.

Екі құрамнан дайындалған клинкердің химиялық құрамы тұрақты: $SiO_2 \approx 20,7–21,04\%$, $CaO \approx 62,4–64,1\%$ және МЕСТ бойынша $MgO \approx 5$ %-дан төмен екендігі дәлелденді.

№2 және 3 кестелерде көрсетілген есептеу нәтижелеріне сүйеніп №1, 2, 3, 5 және 6 клинкерлерде үш кальцийлі алюминат минералының аз болуына байланысты (0,14-1,48 %) арнайы сульфатқа төзімді цементтер өндіруге жарамды болып табылады. МЕСТ 22264-2013 (GOST 22264-2013) бойынша цемент түріне байланысты C_3A мөлшері 3,5 %-дан, 5 % және 7 %-дан аспауы керек, клинкердегі Al_2O_3 мөлшері 5 %-дан аспауы керек, ал C_3A және C_4AF жалпы мөлшері 22%-дан аспауы керек. Аталған талаптар №1, 2, 3, 5 және 6 клинкерлердің барлығында толық сәйкес келеді.

Сонымен қатар, №3 кестеде ЖШС «Стандарт Цемент» өндірістік зертханасында үш компонентті шикізат қоспалардан дайындалған шихталардан алынған клинкерлердің сапасын талдау үшін клинкер құрамындағы бос CaO мөлшері анықталды.

«Әктас + лесс + қорғасын қож қалдығы» қосылған шикізат шихтасынан алынған клинкер құрамында байланыспаған бос кальций оксидінің мөлшері 0,58-0,67 % аралығында болды. Ал «Әктас + лесс + темір рудасы» қосылған шикізат шихтасынан алынған клинкер құрамында байланыспаған бос кальций оксидінің мөлшері 0,31-0,33 % болды. Салыстыра келе дәстүрлі шикізат құрамының бірдей күйдіру температурасында сапалы күйгендігі анықталды. Ал энергия және ресурс үнемдеу мақсатында дайындалған «Әктас + лесс + қорғасын қож қалдығынан» алынған клинкердің сапалы және құрамындағы бос CaO мөлшері 2 % жоғары емес екендігі дәлелденді.

«Әктас + лесс + қорғасын қож қалдығы» шикізат шихтасындағы қорғасын қож қалдығы құрамында кездесетін метал оксидердің (ZnO – 3 %, CuO – 0,42 %) массалық үлесі шамамен 0,24-0,3 % құрайды (Zhanikulov, et al., 2023). Бұл оксидтердің мөлшері күйдіру процесін минералдандыруға, күйдіру процесін жетелдетуге, клинкердің сұйық фазасының қасиеттерін жақсартуға және клинкер

фазаларының микроқұрылымын өзгертуге толық жеткілікті. Бұл өз кезегінде бос CaO мөлшерінің мәліметтеріне сүйеніп клинкер минералдарының байланысу процесі белгіленген 1450 °С температурадан 50 °С төмен температурада толық аяқталғанын дәлелдейді.

Қорытынды. Клинкер алуда шикізат шихта құрамын есептеу және өндірістік талдау нәтижесінде келесідей қорытынды жасалды:

1. Үш компонентті шикізат шихта құрамын есептеу нәтижесінде дәстүрлі «Әктас + лесс + темір рудасы» құрамға қарағанда «Әктас + лесс + қорғасын қож қалдығы» тұратын шихта құрамында қож қалдықтарды кәдеге жарату 3,7-4,6 % жоғары, ал табиғи ресурстарды үнемдеу 4-4,2 % құрады.

2. Үш компонентті дәстүрлі «Әктас + лесс + темір рудасы» шикізат шихта құрамына 1450 °С температурада күйдіріп, «Әктас + лесс + қорғасын қож қалдығы» тұратын шихта құрамын 50 °С төмен температурада күйдіру арқылы сапалы клинкер алу және энергия үнемдеудің оңтайлылығы анықталды.

3. Үш компонентті дәстүрлі «Әктас + лесс + темір рудасы» шикізат шихта құрамынан алынған клинкерде ҚК=0,93-тен 0,95-ке жоғарлауы C_3S мөлшерін 61,7-66,59 % дейін арттырды, тиісінше C_2S мөлшерін 13,75 %-дан 10,07 %-ға дейін төмендетті. C_3A мөлшері теріс -0,54 %-дан 0,95 % артты. Сұйық фазаның саны $C_3A + C_4AF$ = 17,3–18,9 % болды. Ал «Әктас + лесс + қорғасын қож қалдығы» шихта құрамынан алынған клинкерде ҚК=0,93-тен 0,95-ке жоғарлауы C_3S мөлшерін 59,36-64,63 % дейін жетті, ал C_2S мөлшері 14,59 %-дан 10,8 %-ға дейін төмендеді. C_3A мөлшері 0,14-1,48 % көрсетті. Сұйық фазаның саны $C_3A + C_4AF$ = 17,2 – 18,3 % екендігі анықталды. Алынған клинкерлердің құрамындағы байланыспаған бос CaO мөлшері $CaO_{бос}$ =0,31- 0,67 % аралығында екендігі анықталды, бұл МЕСТ талаптары бойынша 2 % жоғары емес екендігі дәлелденді.

References

IEA. Global cement production in the Net Zero Scenario, 2010-2030. (2024) On this link. https://www.iea.org/reports/cement (in English).

Hanein T., Glasser F.P., Bannerman M.N. (2020) Thermodynamic data for cement clinkering. Cement and Concrete Research. — No. 132. — 106043 p. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106043 (in English).

Scrivener K., Ben Haha M., Juilland P., Levy C. (2022). Research needs for cementitious building materials with focus on Europe. RILEM technical Letters. – No. 7. – P. 220-252. https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2022.165 (in English).

Costa A.R.D., Coppe M.V., Bielefeldt W.V., Bernal S.A., Black L., Kirchheim A.P., Goncalves J.P. (2023) Thermodynamic modeling of cement clinkering process as a tool for optimising the proportioning of raw meals containing alternative materials. Scientific reports. — No. 13. — 17589 p. https://doi.org/10.1038/s41598-023-44078-7 (in English).

Svensen J.L., Leal da Silva W.R., Zhang Zh., Horsholt S., Jorgensen J.B. (2025) Dynamical simulation model of the pyro-process in cement clinker production. Electrical Engineering and System Science. https://doi.org/10.48550/arXiv.2504.02886 (in English).

Ige O.E., Kabeya M. (2025) Multi-Objective Optimization of Raw Mix Design and Alternative Fuel Blending for Sustainable Cement Production. Sustainability. — No. 17. — 7438 p. https://doi.org/10.3390/su17167438 (in English).

Goncalves J.P., Han T., Sant G., Neithalath N., Huang J., Kumar A. (2024). Toward smart and sustainable cement manufacturing process Analysis and optimization of cement clinker quality using thermodynamic

and data-informed approaches. Cement and Concrete Composites. — No.147. — 105436 p. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105436 (in English).

Ponnusamy B., Hussin H., Mokhtar A.A., Muhammad M. (2022). Optimization of raw mix design of clinker production: a case study in cement industry. Platform – A journal of Engineering. — No.6(3). — P. 38-45. https://doi.org/10.61762/pajevol6iss3art20025 (in English).

Pan L., Guo Y., Mu B., Shi W., Wei X. (2024). Operation optimization of cement clinker production line based on neural network and genetic algorithm. Energy. — No. 303. — 132016 p. https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.132016 (in English).

Taylor H.F.W., Jennings H.M. (2016) Modern developments in cement chemistry. Cement and Concrete Research. — 89. —P. 60-74. (in English).

Pereskok S.A., Bandurin A.A., Filippov P.A., Serkina N.N., Shirshov D.S. (2010) Metodicheskoye rukovodstvo po primeneniyu programmy «Shikhta» [Methodological guidance on the use of the «Mixture» program]. V.G. Shukhov BSTU: Belgorod, Russian Federation. (in Russian).

GOST 5382-2019 (2019) Tsementy i materialy tsementnogo proizvodstva. Metody khimicheskogo analiza. [Cements and materials for cement production. Methods of chemical analysis.]. Standard Inform Publishing House: Moscow, Russia. — 30 p. (in Russian).

Makarova I.A., Lokhova N.A. (2011) Fiziko-khimicheskiye metody issledovaniya stroitel'nykh materialov [Physico-chemical methods of research of building materials]. BSU edition: Belarus, 2011. — 139 p. (in Russian).

GOST 22264-2013 (2014) Tsementy sul'fatostoykiye. Tekhnicheskiye usloviya. [Sulfate-resistant cements. Technical specifications.]. Standard Inform Publishing House: Moscow, Russia. — 12 p. (in Russian)

Zhanikulov N., Sapargaliyeva B., Agabekova A., Alfereva Y., Baidibekova A., Syrlybekkyzy S., Nurshakhanova L., Nurbayeva F., Sabyrbaeva G., Zhatkanbayev Y., Kozlov P., Izbassar A., Kolesnikova O. (2023). Studies of Utilization of Technogenic Raw Materials in the Synthesis of Cement Clinker from It and Further Production of Portland Cement. Journal of Composites Science. — No.7. — 226 p. https://doi.org/10.3390/jcs7060226 (in English).

Rakhimov A., Zhanikulov N., Taimasov B., Potapova E., Sviderskiy A. (2025). Investigation of lead slag processing waste as raw material for cement industry. Academic journal of physical and chemical scences. — No.4. — P. 227-240. https://doi.org/10.32014/2025.2518-1483.396 (in Kazakh).

Cement production in Kazakhstan reached 6.9 million tons in the first half of 2026 [Vypusk tsementa v Kazakhstane za pervoye polugodiye 2026 goda dostig 6,9 mln tonn]. Cement and Its Applications. On this link. https://jcement.ru/content/news/vypusk-tsementa-v-kazakhstane-za-pervoe-polugodie-2026-goda-dostig-6-9-mln-tonn/ 03.08.2026. (in Russian).

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 299–321

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.402

IRSTI 87.51.15
UDC 504.3.054:546.221:628.394

© Ryskalieva D.[1], Baibulanova A.[2], Yessenamanova M.[1*], Mustafina A.[3], Samat A.[1], 2026.
[1]Kh.Dosmukhamedov Atyrau University, Atyrau, Kazakhstan;
[2]Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia;
[3]L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan.
E-mail: mansiya.73@mail.ru

HYDROGEN SULFIDE POLLUTION IN THE ATMOSPHERE OF AN INDUSTRIAL CITY: THE POTENTIAL ROLE OF EVAPORATION FIELDS (ATYRAU, KAZAKHSTAN)

Ryskalieva Damilya — PhD, Kh. Dosmukhamedov, Atyrau University, Atyrau, Kazakhstan,
E-mail: damilya03@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-5988-3632;
Aiman Baibulanova — PhD student, Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia,
E-mail: aiman.81aab@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-6565-487X;
Yessenamanova Mansiya — candidate of Technical Sciences, Kh. Dosmukhamedov, Atyrau University, Atyrau, Kazakhstan,
E-mail: Mansiya.73@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5423-2857;
Assemgul Mustafina — PhD student, Department of Physical and Economic Geography, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: asemgul1985@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-7214-5346;
Ayaulym Samat — Master's student, Kh. Dosmukhamedov, Atyrau University, Atyrau, Kazakhstan,
Sam.ayaulym04@mail.ru, https://orcid.org/0009-0005-8529-7927.

Abstract. This study assesses atmospheric hydrogen sulfide (H_2S) pollution in Atyrau, Kazakhstan, with a focus on its spatial and temporal variability and the potential role of wastewater-related emission sources. The analysis was based on automatic air-quality monitoring data for the comparable September–February periods of 2021–2022 and 2025–2026. Individual intraday H_2S measurements obtained from the AirKZ monitoring database were aggregated to daily mean concentrations. The upper part of the concentration distribution was characterized using the P95/reference-value ratio, while the frequency of days with daily mean H_2S concentrations above the reference value of 0.008 mg/m³ was used as an additional comparative indicator. During 2021–2022, elevated H_2S levels were observed at both industrial and residential monitoring stations.

The highest P95/reference-value ratio was recorded at the Proparka industrial monitoring station in September 2021, reaching approximately 50. Both the P95/reference-value ratio and the frequency of days with daily mean H_2S concentrations above the reference value were substantially lower during 2025–2026. Statistical analysis confirmed significant differences in daily H_2S concentrations between the two observation periods across all seven monitoring stations included in the comparative analysis. The observed reduction coincided with the reported reduction or suspension of reclamation-related activities. Although the observational design does not allow direct causal attribution, the temporal pattern, spatial distribution, and available literature support the hypothesis that wastewater evaporation fields and sediment disturbance may contribute to elevated atmospheric H_2S levels. The findings emphasize the need to strengthen H_2S monitoring, particularly near wastewater storage facilities and evaporation fields, and to implement targeted environmental monitoring during reclamation and other sediment-disturbance activities.

Keywords: hydrogen sulfide, air pollution, wastewater, evaporation fields, air-quality monitoring, industrial emissions, spatial and temporal variability, Atyrau

Acknowledgment: This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No.: BR 28713197)

For citations: Ryskalieva D., Baibulanova A., Yessenamanova M., Mustafina A., Samat A. Hydrogen sulfide pollution in the atmosphere of an industrial city: the potential role of evaporation fields (Atyrau, Kazakhstan). Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No.3. – P. 299–321. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.402.

© Рыскалиева Д.К. [1], Байбуланова А.А. [2], Есенаманова М.С. [1]*, Мұстафина А.Ж.[3], Самат А.С.[1], 2026.

[1]Х. Досмұхамедов атындағы Атырау университеті, Атырау, Қазақстан;
[2]Ресей ғылым академиясы Сібір бөлімшесінің Климаттық және экологиялық жүйелерді мониторингілеу институты, Томск, Ресей;
[3]Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан.
E-mail: mansiya.73@mail.ru

ӨНЕРКӘСІПТІК ҚАЛА АТМОСФЕРАСЫНЫҢ КҮКІРТСУТЕКПЕН ЛАСТАНУЫ: БУЛАНУ АЛАҢДАРЫНЫҢ ЫҚТИМАЛ РӨЛІ (АТЫРАУ, ҚАЗАҚСТАН

Рыскалиева Дамиля — PhD, Х. Досмұхамедов атындағы Атырау университеті, Атырау, Қазақстан, E-mail: damilya03@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-5988-3632;
Байбуланова Айман — PhD докторант, Ресей ғылым академиясы Сібір бөлімшесінің Климаттық және экологиялық жүйелерді мониторингілеу институты, Томск, Ресей,
E-mail: aiman.81aab@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-6565-487X;

Есенаманова Мансия — техника ғылымдарының кандидаты, Х. Досмұхамедов атындағы Атырау университеті, Атырау, Қазақстан,
E-mail: mansiya.73@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5423-2857;
Мұстафина Асемгүл — PhD докторант, Физикалық және экономикалық география кафедрасы, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: asemgul1985@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-7214-5346;
Самат Аяулым — 7М05201 «Қолданбалы экология» білім беру бағдарламасының магистранты, Х. Досмұхамедов атындағы Атырау университеті, Атырау, Қазақстан,
E-mail: Sam.ayaulym04@mail.ru, https://orcid.org/0009-0005-8529-7927.

Аннотация: Зерттеуде Атырау қаласының атмосфералық ауасының күкіртсутекпен (H_2S) ластануы оның кеңістіктік және уақыттық өзгергіштігіне, сондай-ақ ағынды сулармен байланысты ықтимал шығарындылар көздерінің рөліне назар аудара отырып бағаланды. Талдау 2021–2022 және 2025–2026 жылдардағы қыркүйек–ақпан аралығындағы салыстырмалы кезеңдерге арналған автоматты ауа сапасы мониторингінің деректеріне негізделді. AirKZ мониторинг дерекқорынан алынған тәулік ішіндегі H_2S өлшемдері тәуліктік орташа концентрацияларға біріктірілді. Концентрациялар таралуының жоғарғы бөлігі P95/эталондық мән қатынасы арқылы сипатталды, ал H_2S тәуліктік орташа концентрациясы 0,008 мг/м³ эталондық мәннен асқан күндердің жиілігі қосымша салыстырмалы көрсеткіш ретінде пайдаланылды. 2021–2022 жылдары H_2S деңгейінің жоғары мәндері өнеркәсіптік және тұрғын аймақтардағы мониторинг станцияларында байқалды. P95/эталондық мәннің ең жоғары қатынасы 2021 жылғы қыркүйекте Proparka өнеркәсіптік мониторинг станциясында тіркеліп, шамамен 50-ге жетті. 2025–2026 жылдары P95/эталондық мән қатынасы да, H_2S тәуліктік орташа концентрациясы эталондық мәннен асқан күндердің жиілігі де айтарлықтай төмен болды. Статистикалық талдау салыстыруға енгізілген жеті мониторинг станциясының барлығында екі кезең арасындағы тәуліктік H_2S концентрацияларының елеулі айырмашылықтарын растады. Байқалған төмендеу рекультивацияға байланысты жұмыстардың қысқаруы немесе тоқтатылуы туралы мәліметтермен уақыт жағынан сәйкес келді. Алайда зерттеудің бақылаулық сипаты тікелей себеп-салдарлық байланысты анықтауға мүмкіндік бермейді. Уақыттық динамика, кеңістіктік таралу және қолда бар әдеби деректер ағынды сулардың булану алаңдары мен шөгінділердің бұзылуы атмосферадағы H_2S деңгейінің жоғарылауына ықпал етуі мүмкін деген гипотезаны қолдайды. Нәтижелер ағынды суларды сақтау объектілері мен булану алаңдарының маңында H_2S мониторингін күшейту және рекультивация мен шөгінділерді бұзатын басқа да жұмыстар кезінде мақсатты экологиялық бақылау жүргізу қажеттігін көрсетеді.

Түйін сөздер: күкіртсутегі, ауаның ластануы, ағынды сулар, булану кен орындары, ауа сапасының мониторингі, өнеркәсіптік шығарындылар, кеңістіктік және уақыттық өзгергіштік, Атырау

© Рыскалиева Д.К. [1], Байбуланова А.А. [2], Есенаманова М.С. [1]*, Мустафина А.Ж.[3], Самат А.С.[1], 2026.

[1]Атырауский университет имени Х. Досмухамедова, Атырау, Казахстан;
[2]Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия;
[3]Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан.
E-mail: mansiya.73@mail.ru

ИСТОЧНИКИ СЕРОВОДОРОДА В АТМОСФЕРЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ГОРОДА: ВКЛАД ПОЛЕЙ ИСПАРЕНИЯ (АТЫРАУ, КАЗАХСТАН)

Рыскалиева Дамиля — PhD, Атырауский университет имени Х. Досмухамедова, Атырау, Казахстан, E-mail: damilya03@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-5988-3632;
Байбуланова Айман — PhD-докторант, Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия,
E-mail: aiman.81aab@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-6565-487X;
Есенаманова Мансия — кандидат технических наук, Атырауский университет имени Х. Досмухамедова, Атырау, Казахстан,
E-mail: mansiya.73@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5423-2857;
Мустафина Асемгуль — PhD-докторант кафедры физической и экономической географии, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,
E-mail: asemgul1985@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-7214-5346;
Самат Аяулым — магистрант образовательной программы 7М05201 «Прикладная экология», Атырауский университет имени Х. Досмухамедова, Атырау, Казахстан,
E-mail: Sam.ayaulym04@mail.ru, https://orcid.org/0009-0005-8529-7927.

Аннотация: В исследовании оценено загрязнение атмосферного воздуха Атырау сероводородом (H_2S) с акцентом на его пространственную и временную изменчивость и потенциальную роль источников выбросов, связанных со сточными водами. Анализ основан на данных автоматического мониторинга качества воздуха за сопоставимые периоды с сентября по февраль 2021–2022 и 2025–2026 годов. Индивидуальные внутрисуточные измерения H_2S, полученные из базы мониторинга AirKZ, были агрегированы до среднесуточных концентраций. Верхнюю часть распределения концентраций характеризовали с использованием отношения P95 к эталонному значению, а частоту дней, в которые среднесуточная концентрация H_2S превышала эталонное значение 0,008 мг/м³, использовали как дополнительный сравнительный показатель. В 2021–2022 годах повышенные уровни H_2S наблюдались как на промышленных, так и на жилых станциях мониторинга. Максимальное отношение P95 к эталонному значению зарегистрировано на промышленной станции Proparka в сентябре 2021 года и достигало примерно 50. В 2025–2026 годах как отношение P95 к эталонному значению, так и частота дней с превышением эталонной среднесуточной концентрации H_2S были существенно ниже. Статистический анализ подтвердил значимые различия в суточных концентрациях H_2S между двумя периодами наблюдений на всех семи станциях, включённых в сравнительный анализ.

Наблюдаемое снижение совпало по времени с сообщениями о сокращении или приостановке рекультивационных работ. Вместе с тем наблюдательный дизайн исследования не позволяет установить прямую причинно-следственную связь. Временная динамика, пространственное распределение и имеющиеся литературные данные согласуются с гипотезой о том, что поля испарения сточных вод и нарушение донных отложений могут способствовать повышению содержания H_2S в атмосфере. Полученные результаты подчёркивают необходимость усиления мониторинга сероводорода вблизи хранилищ сточных вод и полей испарения, а также проведения целевого экологического мониторинга во время рекультивационных и других работ, связанных с нарушением донных отложений.

Ключевые слова: сероводород, загрязнение воздуха, сточные воды, поля испарения, мониторинг качества воздуха, промышленные выбросы, пространственная и временная изменчивость, Атырау

Introduction. Hydrogen sulfide (H_2S) is one of the key atmospheric pollutants in regions with a well-developed oil, gas, and petrochemical industries. Its high toxicity, distinct organoleptic properties and the ability to have a negative impact on public health and ecosystems necessitate continuous monitoring and regulatory control of its concentrations in the atmospheric air (Kenessary et al., 2017).

Similar difficulties have been noted in oil-producing regions around the world, and distinguishing between industrial and non-industrial sources of hydrogen sulfide remains a key issue for environmental protection and public health.

Oil refineries are traditionally regarded as the main sources of H_2S emissions, primarily associated with hydrocarbon processing, flare combustion and accidental releases. Multiple studies have shown that industrial facilities are a significant source of elevated hydrogen sulfide (H_2S) concentrations in urban areas (Ragothaman and Anderson, 2017; Salih et al., 2023).

Literary review. Furthermore, wastewater treatment and storage systems can represent important sources of H_2S emissions. These systems include evaporation ponds, evaporation fields, and wastewater treatment facilities, where anaerobic decomposition of organic matter can promote H_2S formation (Baawain et al., 2019; Czarnota et al., 2023). Under conditions of open water surface, shallow water depths and disturbance of bottom sediments, these facilities may contribute to atmospheric H_2S emissions (He et al., 2013).

Hydrogen sulfide formation in wastewater storage systems is primarily due to sulfate reduction processes occurring under anaerobic conditions. Sulfate-reducing bacteria use sulfate as the final electron acceptor during the decomposition of organic matter, producing soluble sulfides (H_2S, HS^-, and S^{2-}). The balance between these sulfides is highly dependent on pH and temperature, while high temperatures, shallow water depth, and the mechanical action of bottom sediments facilitate the release of gaseous H_2S into the atmosphere. Therefore, evaporation ponds can become a significant secondary source of sulfur pollution. Hydrogen sulfide pollution is particularly pronounced in Kazakhstan. Kazakhstan is a country with a rich oil and gas industry, which includes

processes with a wide range of hydrogen sulfide emission sources (Ragothaman and Anderson, 2017; Ulman et al., 2026). In addition, many regions face challenges related to aging wastewater infrastructure, outdated treatment technologies, and limited availability of modern wastewater treatment systems (Andraka et al., 2015; Kalmakhanova et al., 2023). Under such conditions, evaporation fields and wastewater storage reservoirs located near settlements may represent additional potential sources of H_2S emissions (Amoatey et al., 2021).

Despite the environmental relevance of this problem, studies addressing the role of wastewater accumulation facilities in atmospheric H_2S pollution in industrial regions of Kazakhstan remain limited. The lack of systematic analyses combining temporal and spatial monitoring data constrains the interpretation of H_2S variability and the identification of potential relationships between observed pollution patterns and different categories of emission sources (Yessenamanova et al., 2021; Ryskalieva et al., 2022).

To date, relatively few studies in Kazakhstan have combined multi-period air-quality monitoring data with spatial information on industrial and wastewater-related potential emission sources. The present study addresses this gap by comparing H_2S monitoring data between two observation periods and examining whether the observed spatial and temporal patterns are consistent with the potential influence of different source categories. The object of the study is atmospheric H_2S pollution in the urban environment of Atyrau, while the subject of the study is the spatial and temporal variability of H_2S concentrations and their relationship with the spatial distribution of potential emission sources.

Wastewater retention facilities, including evaporation ponds and fields, represent potential sources of atmospheric H_2S because anaerobic conditions favor sulfate reduction and sulfide formation. Mechanical disturbance of sulfide-rich bottom sediments during reclamation activities may enhance the release of H_2S into the atmosphere. This mechanism provides a plausible basis for examining whether reclamation-related activities may be associated with episodes of elevated atmospheric H_2S concentrations. The study is based on data from fixed automatic air-quality monitoring stations and applies statistical and comparative methods to characterize temporal and spatial variability in H_2S concentrations, P95/reference-value ratios, and the frequency of days with daily mean concentrations above the selected reference value.

The aim of this study is to compare atmospheric H_2S levels and their spatial and temporal variability in Atyrau during two observation periods (2021–2022 and 2025–2026), using data from fixed automatic monitoring stations, and to evaluate whether the observed pollution patterns are consistent with the potential influence of industrial and wastewater-related emission sources.

To achieve this aim, the following objectives were established:

• to analyze the temporal dynamics of atmospheric H_2S concentrations during the 2021–2022 and 2025–2026 observation periods;

• to characterize the upper part of the H_2S concentration distribution using the P95/reference-value ratio and to assess the frequency of days with daily mean H_2S concentrations above the reference value of 0.008 mg/m³;

• to compare H_2S levels among industrial and residential monitoring stations;

• to statistically evaluate differences in H_2S concentrations between the two observation periods;

• to examine whether the observed spatial and temporal patterns are consistent with the potential influence of industrial and wastewater-related emission sources and meteorological conditions.

The findings of this study have practical implications for improving environmental monitoring strategies, identifying priorities for more detailed source-specific investigations, and supporting H_2S air-quality management in industrial urban areas.

Methods

The area under investigation. The focus of this research is the city of Atyrau (Kazakhstan), located in the lowlands of the Caspian Sea in the western part of the country. As a major center of the petroleum industry, Atyrau has a well-developed oil and gas production and processing infrastructure, which has caused a significant anthropogenic load on the atmosphere (Mustafina et al., 2025). The climate of the region is sharply continental: hot summers and cold winters. During the cold season, reduced air circulation and more frequent temperature fluctuations cause pollutants to accumulate on the surface and exacerbate their spread. According to the official environmental report (RSE Kazhydromet, 2026), major industrial emission sources in Atyrau include the Atyrau Oil Refinery, Tengizchevroil LLP, North Caspian Operating Company N.V., Atyrau Power Plant JSC, Embamunaygas JSC, and West Dala LLP. In addition, there are two wastewater storage ponds located on the leeward sides of the city: the Kvadrat in the northwestern part, and the Tukhlaya Balka evaporation field in the eastern.

In accordance with the Comprehensive plan of socio-economic development of Atyrau region for 2021-2025 reclamation of part of the "Tukhlaya Balka" evaporation field owned by AOR LLP (860 ha) and purification of the sewage evaporation pond "Kvadrat" was planned (Government of the Republic of Kazakhstan, 2022).

Environmental reclamation activities were conducted at the Tukhlaya Balka evaporation field during 2021–2022 as part of the regional environmental remediation program. These activities involved the treatment and disturbance of wastewater-affected areas and bottom sediments. According to the Atyrau Oil Refinery sustainability report, approximately 50% of the planned reclamation work had been completed before the project was subsequently suspended (Atyrau Oil Refinery LLP, 2024). This information was considered when interpreting temporal changes in atmospheric H_2S levels; however, reclamation status was not treated as independent evidence of causality.

To assess the spatial distribution of atmospheric air pollution, a network of monitoring stations is used in various functional areas of the city (including industrial, residential and suburban areas) (Table 1 and 2. Figure 1).

Table 1 — Air-quality monitoring stations considered in the study

	Point title	The location
1	Proparka AOR	47.0726660, 51.9508610
2	Khimposelok AOR	47.0887220, 51.9352780
3	Mirny AOR	47.0754720, 51.9107500
4	Peretaska AOR	47.0685280, 51.9052210
5	POP NCOC No. 103	47.1117740, 51.9221670
6	POP NCOC No. 108	47.1645230, 52.0275220
7	POP NCOC No. 109	47.0947250, 51.9250130
8	POP NCOC No. 110	47.1261730, 51.9472360
9	POP NCOC No. 111	47.0988520, 51.9006170
10	POP NCOC No. 112	47.1050630, 51.9164730
11	POP NCOC No. 113	47.0930470, 51.8869910
12	POP NCOC No. 114	47.1415560, 51.8959480
13	POP No. 17	47.134870, 51.868599

Note: AOR — Atyrau Oil Refinery; POP — Pollution Observation Point; NCOC — North Caspian Operating Company N.V.

Table 2 — Locations of potential H_2S emission sources considered in the spatial analysis

	Point title	The location
1	Tukhlaya Balka evaporation field	47.076043, 51.977329
2	Sewage storage pond "Kvadrat"	47.129827, 51.871184

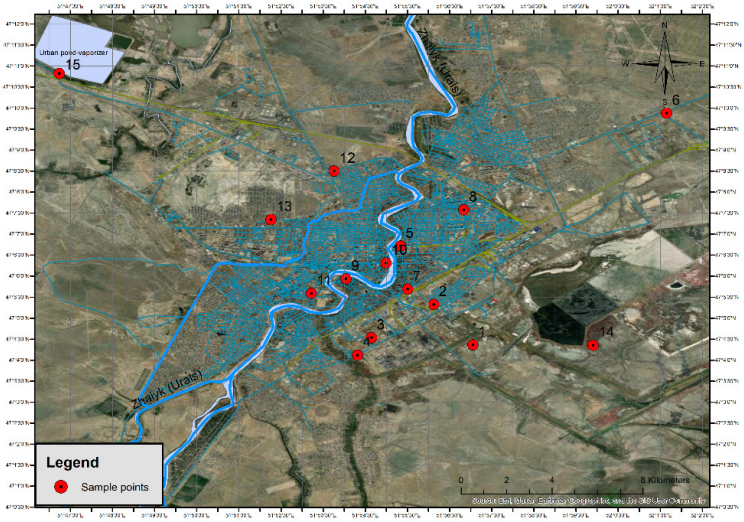


Figure 1 — Geographical locations of air-quality monitoring stations and potential H_2S emission sources in Atyrau, Kazakhstan.

Data and methods. The comparative analysis included seven monitoring stations with sufficiently comparable data for both observation periods: two stations located in industrially influenced areas (Proparka and Peretaska) and five residential monitoring stations (NCOC No. 103, No. 109, No. 111, No. 112, and No. 113).

The stations provide regular instrumental measurements of pollutant concentrations, including hydrogen sulphide (H_2S). For the purposes of this study, individual intraday H_2S measurements obtained from the AirKZ monitoring database were used. All measurements were expressed in mg/m³. For each monitoring station, the arithmetic mean of all valid intraday measurements was calculated for each calendar day, resulting in a time series of daily mean H_2S concentrations used for subsequent statistical analysis. Days without valid measurements were treated as missing data and were excluded from the calculations.

It should be noted that the database was compiled using data obtained via the publicly available online service AirKZ, which may be associated with potential errors in the extraction and aggregation of information. However, the data used are the results of official government monitoring and reflect actual observations.

A data quality control procedure was applied before statistical analysis. Measurements with missing or non-numeric concentration values were treated as invalid and excluded from the calculations. Duplicate records referring to the same monitoring station and measurement time were checked to avoid repeated observations. Extreme H_2S concentrations were not excluded solely on the basis of their statistical magnitude, because unusually high values may represent genuine short-term pollution episodes. When unusually high values were identified, their temporal consistency and, where data were available, observations from neighbouring monitoring stations were examined. Values were excluded only when there was an objective indication of a data-recording or extraction error; otherwise, extreme observations were retained in the dataset. Days without valid measurements were classified as missing data (NA) rather than as zero concentrations. No valid extreme H_2S observations were removed solely as statistical outliers.

To ensure the comparability of results, only those stations for which data were available for both periods under study were included in the comparative analysis. In the partial absence of data, the analysis was limited to overlapping time intervals, which ensured comparability of results between the studied periods.

Monitoring stations were classified into functional categories (industrial impact zones and residential areas) to allow comparative spatial analysis of pollution levels and to identify potential emission sources.

The analysis was performed for the period from September to February in 2021-2022 and 2025-2026, due to the availability of data and allowed for a comparative analysis of atmospheric air pollution.

For reference, the regulatory maximum one-time permissible concentration (MPC) for hydrogen sulfide (H_2S) in ambient air is 0.008 mg/m³, according to the Hygienic Standards for Ambient Air in Urban and Rural Settlements and on the Territories of Industrial Organizations, approved by Order No. KR DSM-70 of the Minister of Healthcare of the Republic of Kazakhstan dated 2 August 2022 (Ministry of Healthcare of the Republic of Kazakhstan, 2022). The regulation specifies 0.008 mg/m³ as the maximum one-time MPC for H_2S; a daily average MPC for H_2S is not established. Because the present analysis was based on daily mean concentrations calculated from

individual intraday measurements, comparison of these daily means with 0.008 mg/m³ was used as a comparative study indicator rather than as a direct regulatory assessment of compliance with the maximum one-time MPC.

The upper part of the H_2S concentration distribution was characterized using the ratio of the 95th percentile (P95) of daily mean H_2S concentrations to the reference value of 0.008 mg/m³:

$$P95/MPC = C_{95}/MPC, \quad (1)$$

where C_{95} is the 95th percentile of the daily mean H_2S concentrations calculated from valid intraday measurements. In this study, the P95/reference-value ratio is used as a comparative pollution indicator. Because the denominator represents the regulatory maximum one-time MPC whereas the numerator is derived from daily mean concentrations, this ratio should not be interpreted as a direct regulatory compliance metric.

In addition, the frequency of days with daily mean H_2S concentrations above the reference value was calculated using the following formula:

$$Frequency\ (\%) = \left(\frac{N_{ex}c}{N_{tot}}\right) \times 100, \quad (2)$$

where $N_{ex}c$ is the number of days for which the calculated daily mean H_2S concentration exceeded the reference value of 0.008 mg/m³, and N_{tot} is the total number of days with valid observations. This indicator represents the frequency of daily mean concentrations above the selected reference threshold and should not be interpreted as the regulatory frequency of exceedances of the maximum one-time MPC.

Descriptive statistics, including the mean, median, and standard deviation, were calculated for each monitoring station and observation period. Differences in daily H_2S concentrations between the 2021–2022 and 2025–2026 observation periods were evaluated separately for each monitoring station using the two-sided Mann–Whitney U test. Only valid daily observations were included in the analysis. The statistical significance level was set at $p < 0.05$, and rank-biserial correlation was calculated as a measure of effect size. To account for multiple comparisons across the seven monitoring stations, p-values were adjusted using the Benjamini–Hochberg false discovery rate procedure. Because consecutive daily observations may exhibit temporal dependence, lag-1 autocorrelation was additionally assessed using Spearman's rank correlation. As a sensitivity analysis, daily H_2S concentrations were aggregated to weekly mean values, and the between-period comparisons were repeated using the Mann–Whitney U test.

Missing days were excluded from concentration-based calculations and designated as "NA". A value of 0% in the frequency analysis indicates that no daily mean H_2S concentrations above the reference value were recorded among the valid observation days and should not be interpreted as missing data.

Data completeness was assessed separately for each monitoring station and month

as the ratio of the number of days with valid H_2S observations to the total number of calendar days in the corresponding month. Days without valid observations were treated as missing data and excluded from concentration-based calculations. Monthly data completeness, the number of valid observation days, and the number and frequency of days with daily mean H_2S concentrations above the reference value are provided in Supplementary Table S1. Months with no valid observations were designated as "NA" and were not interpreted as zero concentrations or zero frequencies.

The data were visualized using line graphs, bar charts, and heat maps to characterize temporal and spatial variability. Line graphs were used to illustrate monthly changes in the P95/reference-value ratio, bar charts to compare the frequency of days with daily mean H_2S concentrations above the reference value between observation periods, and heat maps to represent the monthly distribution of this frequency across monitoring stations. To improve readability, the residential monitoring stations were divided between two figures.

A logarithmic scale was applied to the P95/reference-value ratios to accommodate their wide dynamic range and improve visualization of both relatively low and high values.

Wind-direction analysis was performed using aggregated city-level meteorological data to examine potential atmospheric transport pathways. Prevailing wind directions were considered in relation to the locations of major industrial facilities and evaporation fields. Days with elevated H_2S concentrations were compared with wind-direction data to identify potential source–receptor patterns. Because station-specific meteorological measurements were unavailable, this analysis was considered exploratory and was not used for definitive source attribution.

Results. The spatial and temporal variability of atmospheric H_2S levels in Atyrau was evaluated using two complementary comparative indicators: the P95/reference-value ratio, which characterizes the upper part of the daily mean concentration distribution, and the frequency of days with daily mean H_2S concentrations above the reference value of 0.008 mg/m³. The analysis covered the comparable September–February observation periods of 2021–2022 and 2025–2026 and included seven monitoring stations representing industrial and residential areas.

The results are presented using monthly P95/reference-value ratios, monthly and period-level frequency indicators, and statistical comparisons of daily H_2S concentrations between the two observation periods..

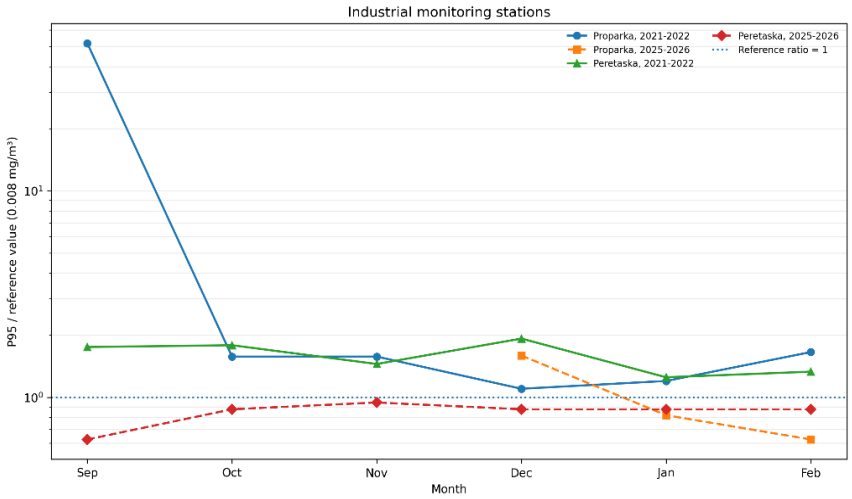


Figure 2 — Monthly P95/reference-value ratio for H_2S at the Proparka and Peretaska industrial monitoring stations during the September–February observation periods of 2021–2022 and 2025–2026. The horizontal reference line at a ratio of 1 indicates that the 95th percentile equals the reference concentration of 0.008 mg/m³. Values below 1 indicate that the 95th percentile was below the reference value and do not exclude isolated higher observations.

Figure 2 presents the monthly ratio of the 95th percentile (P95) of H_2S concentrations to the reference value of 0.008 mg/m³ at the Proparka and Peretaska industrial monitoring stations during the September–February observation periods of 2021–2022 and 2025–2026. A logarithmic scale was used because of the wide range of P95/reference-value ratios.

During 2021–2022, the highest P95/reference-value ratio was observed at Proparka in September, reaching 51.88. This value indicates that the 95th percentile of the H_2S concentration distribution was substantially above the selected reference value during that month. In the subsequent months, the ratio decreased markedly but remained considerably lower than the September value. Peretaska exhibited substantially lower P95/reference-value ratios and a more stable temporal pattern than Proparka.

During 2025–2026, P95/reference-value ratios were generally lower at both industrial monitoring stations than during 2021–2022. At Peretaska, the ratios remained below 1 during most of the observation period. At Proparka, available observations also showed substantially lower ratios than in 2021–2022, although data availability was limited for part of the 2025–2026 period.

Importantly, a P95/reference-value ratio below 1 indicates only that the 95th percentile of the concentration distribution was below the reference value. It does not demonstrate the complete absence of individual observations above 0.008 mg/m³; such events were evaluated separately using the frequency-based indicator.

Overall, the industrial monitoring stations exhibited a pronounced reduction in the upper part of the H_2S concentration distribution during 2025–2026 compared with 2021–2022.

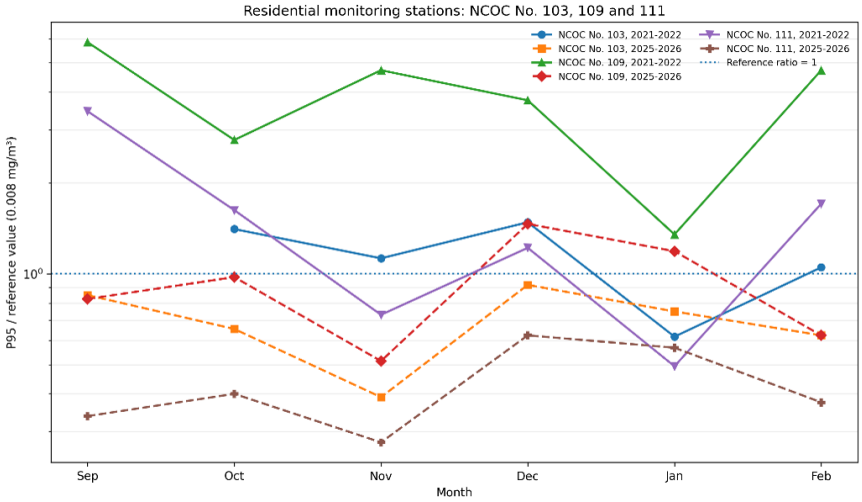


Figure 3 — Monthly P95/reference-value ratio for H_2S at residential monitoring stations NCOC No. 103, No. 109, and No. 111 during the September–February observation periods of 2021–2022 and 2025–2026. The horizontal reference line at a ratio of 1 indicates that the 95th percentile equals the reference concentration of 0.008 mg/m³.

Figure 3 shows the monthly P95/reference-value ratios at the residential monitoring stations NCOC No. 103, No. 109, and No. 111. Pronounced spatial and temporal differences were observed among the three stations and between the two observation periods.

During 2021–2022, NCOC No. 109 showed the highest P95/reference-value ratios among these residential monitoring stations. NCOC No. 111 also exhibited elevated ratios, particularly during the early part of the observation period, whereas NCOC No. 103 generally showed lower ratios and a more stable temporal pattern.

During 2025–2026, the P95/reference-value ratios were substantially lower at all three stations compared with 2021–2022. Most monthly ratios were below or close to the reference ratio of 1, although localized increases remained evident during individual months.

These results indicate a substantial downward shift in the upper part of the H_2S concentration distribution during 2025–2026. However, a P95/reference-value ratio below 1 does not exclude individual observations above the reference value; these events are evaluated separately using the frequency-based indicators presented in Figures 5 and 6

.

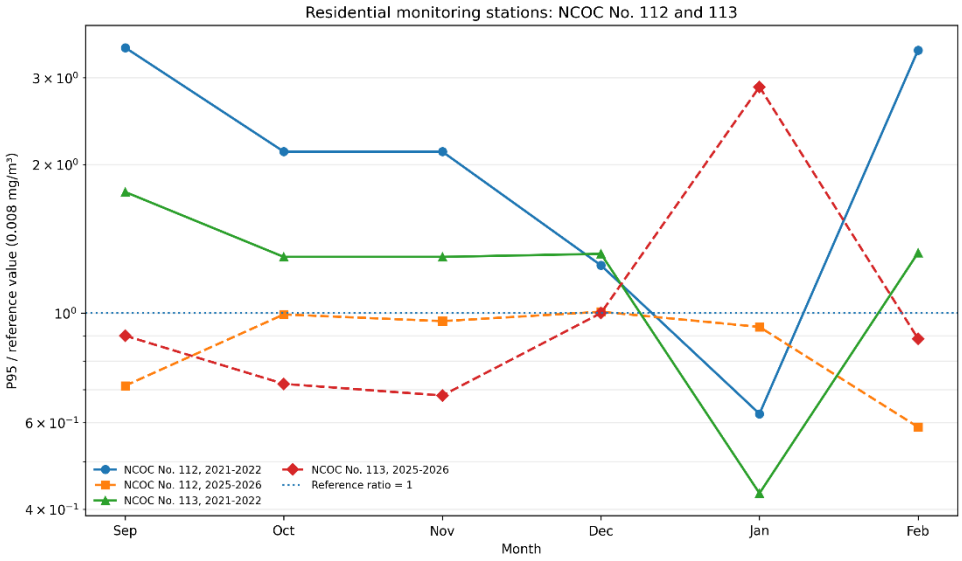


Figure 4 — Monthly P95/reference-value ratio for H_2S at residential monitoring stations NCOC No. 112 and No. 113 during the September–February observation periods of 2021–2022 and 2025–2026. The horizontal reference line at a ratio of 1 indicates that the 95th percentile equals the reference concentration of 0.008 mg/m³.

Figure 4 presents the monthly P95/reference-value ratios at residential monitoring stations NCOC No. 112 and No. 113. These stations are presented separately to improve visualization of their temporal patterns.

During 2021–2022, NCOC No. 112 exhibited P95/reference-value ratios above 1 during several months, indicating that the 95th percentile of the H_2S concentration distribution was above the reference value during those months. NCOC No. 113 showed a less pronounced temporal pattern, with ratios varying among months.

During 2025–2026, P95/reference-value ratios were generally lower than during 2021–2022 at both monitoring stations. Nevertheless, localized monthly increases remained evident, particularly at NCOC No. 113, demonstrating that the overall reduction between periods did not eliminate short-term spatial and temporal variability.

Taken together, Figures 3 and 4 demonstrate a general reduction in the upper part of the H_2S concentration distribution at residential monitoring stations during 2025–2026 compared with 2021–2022.

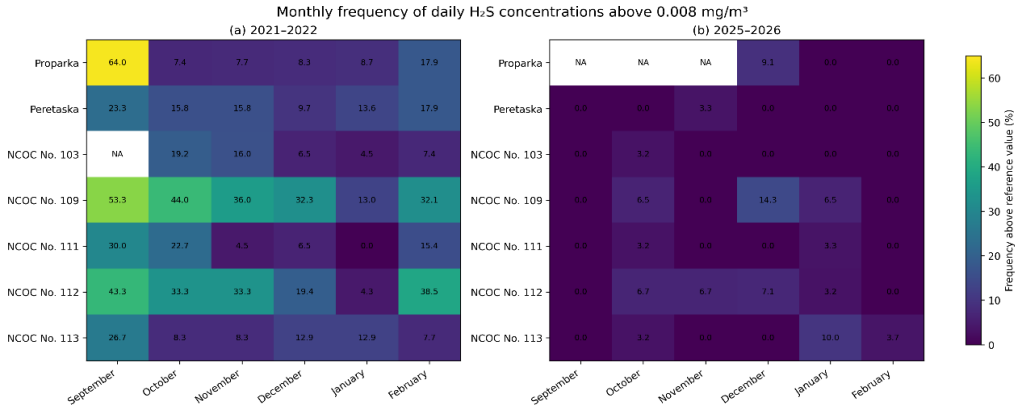


Figure 5 — Monthly frequency (%) of daily mean H_2S concentrations above the reference value of 0.008 mg/m³ at monitoring stations in Atyrau during the September–February observation periods of 2021–2022 and 2025–2026. The color scale indicates the percentage of valid observation days when the daily mean H_2S concentration was above the reference value; "NA" indicates missing data.

The analysis of the monthly frequency of daily mean H_2S concentrations above the reference value of 0.008 mg/m³ (Figure 5) demonstrates pronounced spatial and temporal variability across the monitoring network during the September–February observation periods.

During 2021–2022, relatively high frequencies of days with daily mean H_2S concentrations above the reference value were observed at several monitoring stations. The highest monthly frequency was recorded at Proparka in September (64.0%). High frequencies were also observed at NCOC No. 109 and NCOC No. 112, particularly during the autumn months. Elevated frequencies were additionally observed at NCOC No. 111 and NCOC No. 113, although their temporal patterns differed among months.

At the industrial monitoring stations, Peretaska showed moderate frequencies of daily mean H_2S concentrations above the reference value, with monthly values varying throughout the observation period. Proparka exhibited greater temporal variability, characterized by a particularly high frequency in September 2021 followed by substantially lower values during subsequent months.

Overall, during 2021–2022, higher frequencies were generally observed in autumn (September–November), followed by lower frequencies during the winter months (December–February), although the magnitude and timing of this pattern varied among monitoring stations.

During 2025–2026, the frequency of days with daily mean H_2S concentrations above the reference value was generally lower across the monitoring network. At several stations, no days with daily mean concentrations above the reference value were recorded during individual months, whereas low to moderate frequencies were observed during other months. Localized increases nevertheless remained evident at individual monitoring stations, demonstrating that episodes of elevated daily mean H_2S concentrations persisted despite the overall reduction.

Missing observations are indicated as “NA” in the heat maps and were excluded from the calculation of monthly frequencies. A value of 0% indicates that no daily mean H_2S concentrations above the reference value were recorded among the valid observation days for that station and month and should not be interpreted as missing data.

Comparison of the two heat maps indicates a marked overall reduction in the frequency of days with daily mean H_2S concentrations above the reference value during 2025–2026 compared with 2021–2022. This pattern is consistent with the reduction observed in the P95/reference-value ratio. However, because the analysis is based on daily mean concentrations, these frequencies are interpreted as comparative indicators rather than as direct regulatory frequencies of exceedance of the maximum one-time MPC.

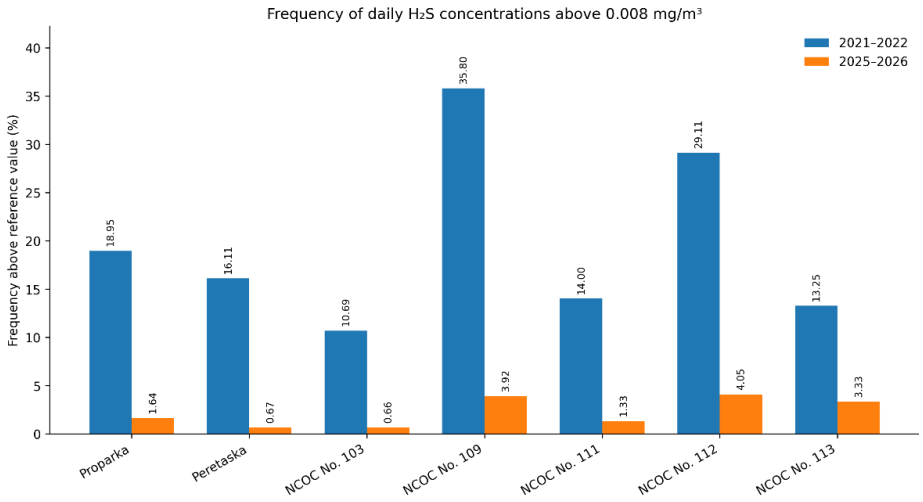


Figure 6 — Comparison of the mean frequency (%) of daily mean H_2S concentrations above the reference value of 0.008 mg/m³ across monitoring stations in Atyrau during the 2021–2022 and 2025–2026 observation periods. Values represent the percentage of valid observation days when the daily mean H_2S concentration was above the reference value.

The analysis of the frequency of daily mean H_2S concentrations above the reference value of 0.008 mg/m³ (Figure 6) revealed substantial differences between the two observation periods.

During 2021–2022, relatively high frequencies of daily mean H_2S concentrations above the reference value were observed at all monitoring stations included in the comparative analysis. The highest frequency was recorded at NCOC No. 109 (35.8%), followed by NCOC No. 112 (29.11%). Elevated frequencies were also observed at Proparka (18.95%), Peretaska (16.11%), NCOC No. 111 (14.00%), and NCOC No. 113 (13.25%), whereas the lowest value was recorded at NCOC No. 103 (10.69%).

During 2025–2026, the frequency of daily mean H_2S concentrations above the reference value decreased at all monitoring stations. The values did not exceed 5% and ranged from 0.66% at NCOC No. 103 to 4.05% at NCOC No. 112.

Thus, the second observation period was characterized by a marked and consistent reduction in the frequency of days with daily mean H_2S concentrations above the reference value across the entire monitoring network. This pattern was observed at both industrial and residential monitoring stations.

The descriptive and statistical comparisons therefore indicate a substantial and consistent reduction in the investigated H_2S indicators between the two observation periods (Table 3).

Table 3 — Statistical comparison of daily H_2S concentrations between the 2021–2022 and 2025–2026 observation periods

Station	n 2021–2022	Median, mg/m³	n 2025–2026	Median, mg/m³	U	p	Rank-biserial r
Proparka	153	0.0040	61	0.0020	6543.5	<0.001	0.402
Peretaska	149	0.0050	149	0.0030	17645.0	<0.001	0.590
NCOC No. 103	131	0.0030	152	0.0011	13303.0	<0.001	0.336
NCOC No. 109	162	0.0050	153	0.0020	19850.5	<0.001	0.602
NCOC No. 111	150	0.0030	150	0.0010	18261.0	<0.001	0.623
NCOC No. 112	158	0.0040	148	0.00185	18703.5	<0.001	0.600
NCOC No. 113	166	0.0030	150	0.0018	16685.5	<0.001	0.340

Statistical comparison of daily H_2S concentrations confirmed significant differences between the two observation periods at all monitoring stations. Median daily concentrations were lower in 2025–2026 than in 2021–2022 at each of the seven stations. The Mann–Whitney U test showed statistically significant differences for all station-specific comparisons (all $p < 0.001$). Rank-biserial correlation coefficients ranged from 0.336 to 0.623, indicating differences of varying magnitude among monitoring stations.

Because positive temporal autocorrelation was detected in the daily H_2S series at several monitoring stations, the robustness of the between-period differences was additionally evaluated using weekly aggregated H_2S concentrations. The sensitivity analysis confirmed significantly lower H_2S concentrations during 2025–2026 at all seven monitoring stations. The differences remained statistically significant at Proparka ($p = 0.0079$), NCOC No. 113 ($p = 0.0015$), and at all other monitoring stations ($p < 0.001$). Thus, the observed between-period differences remained evident after reducing the influence of short-term temporal autocorrelation through weekly aggregation.

Overall, the results demonstrate a clear and consistent reduction in both the P95/reference-value ratio and the frequency of days with daily mean H_2S concentrations above the reference value during 2025–2026 compared with 2021–2022. This temporal pattern was observed at both industrial and residential monitoring stations, indicating a broad reduction in atmospheric H_2S levels across the monitored areas of Atyrau. Nevertheless, localized episodes of elevated H_2S concentrations persisted at individual monitoring stations, demonstrating continued spatial and temporal variability in atmospheric H_2S levels.

Discussion. The results showed that there were pronounced temporal differences in atmospheric hydrogen sulfide (H_2S) levels between the two observation periods. During 2021–2022, higher P95/reference-value ratios and a higher frequency of days with daily

mean H_2S concentrations above the reference value of 0.008 mg/m³ were observed, whereas substantially lower values of both indicators were recorded during 2025–2026. A statistical comparison of daily H_2S concentrations also revealed significant differences between the two observation periods at all monitoring stations included in the comparative analysis. Collectively, these data indicate a pronounced temporal shift in atmospheric H_2S levels between the two periods.

At the same time, pronounced spatial variability in atmospheric H_2S levels was observed, with some monitoring stations showing substantially higher values than others. This pattern suggests spatial variability in emission and atmospheric dispersion conditions. The absence of a clear distinction between industrial and residential monitoring stations indicates a complex spatial pattern in which elevated H_2S levels are not confined to areas located close to industrial facilities.

Analysis of pollution episodes in relation to wind direction showed that elevated H_2S levels were frequently associated with south-easterly, southerly, and south-westerly winds. The observed association is consistent with atmospheric transport from sectors containing industrial facilities and evaporation fields. However, because aggregated city-level meteorological data were used, these results should be interpreted as supporting potential source–receptor relationships rather than providing definitive source attribution.

Given the geographical configuration of the study area, the location of wastewater accumulation facilities, and the observed wind directions, evaporation ponds and evaporation fields, particularly the Tukhlaya Balka evaporation field, represent plausible contributors to elevated atmospheric H_2S levels at some monitoring stations. This interpretation is consistent with previously published information for the study area (Atyrau Oil Refinery LLP, 2024) and with studies showing that H_2S may be generated in wastewater storage facilities through anaerobic decomposition of organic matter (Ryskalieva et al., 2022). However, the present analysis does not allow quantitative source apportionment, and the relative contributions of individual industrial and wastewater-related sources cannot be determined from the available data alone.

From a biogeochemical perspective, evaporation fields may function as large anaerobic systems in which the accumulation of organic-rich wastewater promotes sulfate reduction and sulfide formation. Disturbance of bottom sediments during reclamation activities may mobilize dissolved sulfides from deeper sediment layers and facilitate their release into the atmosphere. These mechanisms have been described in wastewater and aquatic systems and provide a plausible process-based explanation for increased H_2S release following sediment disturbance (Baawain et al., 2019; He et al., 2013; Reese et al., 2008).

Elevated H_2S levels observed during 2021–2022 coincided temporally with reclamation activities involving disturbance of bottom sediments. The temporal coincidence between elevated H_2S levels and reclamation activities, together with the known biogeochemical mechanisms of sulfide release from disturbed anaerobic sediments, supports the hypothesis that sediment disturbance may have contributed to elevated H_2S emissions during the 2021–2022 period. However, the observational

design of this study does not allow this association to be interpreted as direct evidence of causality.

The reduction in H_2S levels observed during 2025–2026 coincided with the reported reduction or suspension of reclamation activities. This temporal correspondence is consistent with the proposed hypothesis; however, it cannot independently establish causality because meteorological conditions, industrial operating regimes, wastewater management practices, and other emission sources may also have differed between the two periods. Therefore, the observed reduction should be interpreted as a temporal association rather than as independent evidence that changes in reclamation activities caused the decrease in atmospheric H_2S levels.

The contribution of oil-refining and other industrial sources cannot be excluded. H_2S emissions from oil refineries may vary depending on production processes, operating conditions, accidental releases, and meteorological factors, potentially resulting in localized episodes of elevated atmospheric concentrations (Salih et al., 2023). Therefore, the spatial and temporal patterns identified in this study may reflect the combined influence of several emission sources rather than a single dominant source.

This interpretation is consistent with previous studies indicating that wastewater-related sources may contribute substantially to atmospheric H_2S pollution in industrialized areas. For example, Sanchez et al. (2019) reported elevated H_2S concentrations at monitoring locations farther from a petroleum refinery and closer to wastewater treatment facilities. These findings demonstrate the importance of considering wastewater infrastructure alongside conventional industrial sources when interpreting spatial patterns of atmospheric H_2S pollution.

Several limitations of the present study should be considered. First, the comparative analysis included only monitoring stations for which sufficiently comparable observations were available during both study periods, whereas the original monitoring network comprised a larger number of stations. Reduced spatial coverage may result in areas with insufficient instrumental monitoring and may limit the detection and characterization of localized H_2S pollution episodes.

Second, data completeness varied among monitoring stations and months. Missing observations were excluded from the calculations, but periods with reduced data completeness may be less representative of the full temporal variability of H_2S pollution. Therefore, results for station–month combinations with limited data availability should be interpreted with caution.

Third, the use of aggregated city-level meteorological data limits the accuracy of source–receptor attribution. Although the observed wind-direction patterns are consistent with transport from sectors containing potential H_2S sources, more definitive source attribution would require local meteorological measurements, including wind speed and direction, source-specific emission data, atmospheric dispersion or trajectory modelling, and, where possible, chemical or isotopic source markers

Fourth, the comparison of the 2021–2022 and 2025–2026 periods represents an observational before–after comparison rather than a controlled experiment. The observed differences between the two periods alone do not establish a causal relationship

with changes in any specific emission source. Interannual differences in meteorological conditions, industrial operating regimes, wastewater management practices, and other environmental factors may also have contributed to the observed temporal changes

These limitations do not negate the observed spatial and temporal patterns but define the level at which they can be interpreted. The results demonstrate a substantial reduction in atmospheric H_2S indicators between the two observation periods and support the hypothesis that wastewater accumulation facilities and sediment disturbance during reclamation activities may contribute to elevated H_2S levels. However, quantitative determination of the contributions of individual sources requires additional source-apportionment studies and high-resolution meteorological analysis.

From a practical perspective, the results emphasize the need to strengthen atmospheric H_2S monitoring in Atyrau. Increasing the spatial density of monitoring stations, particularly near wastewater storage facilities, evaporation fields, and major industrial sources, would improve the detection of localized pollution episodes. Targeted monitoring during reclamation and other sediment-disturbance activities is particularly important because such operations may increase the potential for secondary H_2S release.

Future studies should integrate high-resolution local meteorological observations, source-specific emission data, operational information from industrial and wastewater facilities, and atmospheric dispersion or air-mass trajectory modelling. Such an integrated approach would allow the hypotheses identified in the present study to be tested more directly and would provide a stronger basis for quantitative source attribution and environmental management decisions.

Conclusion. The study revealed a pronounced temporal shift in the level of hydrogen sulfide (H_2S) in the atmosphere of Atyrau, characterized by a significant decrease in both the P95/reference-value ratio and the frequency of days with daily mean H_2S concentrations above the reference value of 0.008 mg/m³ between 2025 and 2026, compared to the period from 2021 to 2022. The observed decline was characteristic of both industrial and residential monitoring stations, although local episodes with elevated H_2S levels continued.

The study results demonstrate a pronounced spatial heterogeneity of H_2S levels in the atmosphere across the entire monitoring network. Elevated values were observed at both industrial and residential monitoring stations, which indicates that the spatial distribution of hydrogen sulfide pollution cannot be explained solely by proximity to industrial facilities. It is likely influenced by a combination of factors, such as the location of emission sources and atmospheric transport conditions.

The spatial and temporal patterns identified during the study support the hypothesis that wastewater-related facilities, particularly evaporation fields, may contribute to elevated atmospheric H_2S levels in Atyrau. Known biogeochemical processes of sulfate reduction under anaerobic conditions provide a plausible mechanism for H_2S formation in wastewater accumulation facilities, while disturbance of sulfide-rich bottom sediments during reclamation activities may facilitate H_2S release into the atmosphere. However, the observational design of the study does not allow quantitative source apportionment or definitive attribution of the observed H_2S levels to a single emission source.

Elevated levels of hydrogen sulfide in 2021–2022 coincided in time with land reclamation activities related to the disturbance of bottom sediments, while in 2025–2026, when land reclamation activities were reduced or suspended, significantly lower levels of hydrogen sulfide were observed. This temporal coincidence is consistent with the hypothesis that the disturbance of bottom sediments as a result of land reclamation activities could have contributed to increased hydrogen sulfide emissions in an earlier period. However, this does not constitute proof of a cause-and-effect relationship, since meteorological conditions, operating modes of industrial enterprises, wastewater treatment methods, and other sources of emissions may have differed during these two periods.

The observed wind-direction patterns were consistent with the potential transport of H_2S from sectors containing industrial facilities and evaporation fields toward some monitoring stations. Nevertheless, because the analysis was based on aggregated city-level meteorological data, these observations should be regarded as supporting evidence of potential source–receptor relationships rather than as definitive source attribution.

The study also has limitations related to the spatial and temporal completeness of the monitoring network and the use of aggregated meteorological data. These factors introduce uncertainty into the interpretation of spatial patterns of pollution and the attribution of sources. Future studies should therefore combine high-resolution local meteorological observations, source-specific emission data, information on the operating regimes of industrial and wastewater facilities, and atmospheric dispersion or air-mass trajectory modelling to quantitatively assess the relative contributions of individual H_2S sources.

From a practical point of view, the study results emphasize the need to strengthen monitoring of hydrogen sulfide content in the atmosphere in Atyrau, especially near wastewater storage facilities, evaporation fields, and major industrial sources. Targeted monitoring during reclamation and other sediment-disturbance activities would be particularly useful for assessing the potential occurrence of secondary H_2S emissions and supporting environmentally safe management of wastewater accumulation facilities.

Overall, the study indicates significant temporal and spatial variability in the hydrogen sulfide content in the atmosphere of Atyrau and supports the hypothesis that the observed pollution patterns are due to the combined influence of industrial, wastewater-related, biogeochemical, and meteorological factors. The obtained results serve as a basis for further research into specific sources of pollution and for developing more targeted strategies for monitoring and managing hydrogen sulfide levels in industrial cities.

References

Amoatey P., et al. (2021) A critical review of environmental and public health impacts from the activities of evaporation ponds. Science of the Total Environment. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149065 (in Eng.)

Andraka D., Ospanov K., & Myrzakhmetov M. (2015) Current state of communal sewage treatment in the Republic of Kazakhstan. Journal of Ecological Engineering, 16(5). — P. 101–109. https://doi.org/10.12911/22998993/60463 (in Eng.)

Atyrau Oil Refinery LLP. (2024). Otchet obustoichivom razvitii Atyrauskogo neftepererabatyvayushchego zavoda za 2023 god [Sustainability report of Atyrau Oil Refinery LLP for 2023]. https://www.anpz.kz/

upload/iblock/737/wb5kjtscga734cxpyk4y7x4m3ysbo5uz/Otchet-ob-ustoychivom-razvitii-ANPZ-za-2023-g..pdf (in Russian).

Baawain M., Al-Mamun A., Omidvarborna H., & Al-Sulaimi I.N. (2019) Measurement, control, and modeling of H2S emissions from a sewage treatment plant. International Journal of Environmental Science and Technology, 16. — P. 2721–2732. https://doi.org/10.1007/s13762-018-1997-z (in Eng.)

Beghi S.P., Rodrigues A.C., de Sá L.M., Santos J.M. (2012) Estimating hydrogen sulphide emissions from an anaerobic lagoon. Chemical Engineering Transactions, 30. 91–96. https://doi.org/10.3303/CET1230016 (in Eng.)

Centeno D., Lopez A. G., Palomino A., Taboada J., Sinclair R., Montgomery Q., Marquez C., Sanchez M. N., Arzeno-Soltero I. B., & Freilich M. A. (2025) Hypereutrophication, hydrogen sulfide, and environmental injustices: Mechanisms and knowledge gaps at the Salton Sea. GeoHealth, 9(6). e2024GH001327. https://doi.org/10.1029/2024GH001327 (in Eng.)

Czarnota J., Masłoń A., Pajura R. (2023) Wastewater treatment plants as a source of malodorous substances hazardous to health, including a case study from Poland. International Journal of Environmental Research and Public Health, 20(7). — P. 5379. https://doi.org/10.3390/ijerph20075379 (in Eng.)

Government of the Republic of Kazakhstan. (2022) O vnesenii izmenenii v postanovlenie Pravitelstva Respubliki Kazakhstan ot 21 maya 2021 goda No. 337 "Ob utverzhdenii Kompleksnogo plana sotsialno-ekonomicheskogo razvitiya Atyrauskoi oblasti na 2021–2025 gody" [On amendments to Resolution No. 337 of May 21, 2021 on the Comprehensive Plan for the socio-economic development of Atyrau region for 2021–2025]. (in Russian). https://www.adilet.zan.kz/rus/docs/P2200000042 (in Russian)

He W., Shang J., Lu X., Fan C. (2013) Effects of sludge dredging on the prevention and control of algae-caused black bloom in Taihu Lake, China. Journal of Environmental Sciences, 25(3). — P. 430–440. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60098-9 (in Eng.)

Kalmakhanova M. S., Diaz de Tuesta J. L., Malakar A., Gomes H. T., Snow D. D. (2023) Wastewater treatment in Central Asia: Treatment alternatives for safe water reuse. Sustainability, 15(20). — P. 14949. https://doi.org/10.3390/su152014949 (in Eng.)

Kenessary D., Kenessary A., Kenessariyev U., Juszkiewicz K., Amrin M., Erzhanova A. (2017) Human health cost of hydrogen sulfide air pollution from an oil and gas field. Annals of Agricultural and Environmental Medicine, 24(2). — P. 213–216. https://doi.org/10.26444/aaem/74562 (in Eng.)

Ministry of Healthcare of the Republic of Kazakhstan. (2022) [Prikaz ot 2 avgusta 2022 goda № KR DSM-70. "Ob utverzhdenii Gigiyenicheskikh normativov k atmosfernomu vozdukhu v gorodskikh i selskikh naselennykh punktakh. na territoriyakh promyshlennykh organizatsiy" [Order No. KR DSM-70 of 2 August 2022 "On approval of Hygienic Standards for Ambient Air in Urban and Rural Settlements and on the Territories of Industrial Organizations"]. https://zakon.uchet.kz/rus/docs/V2200029011?ysclid=mu121kl6fu456106553 (in Russian).

Mustafina A., Inkarova Z., Baimukasheva G., Jexenov M., Tukhfatov Z. (2025) Impact of oil and gas fields on atmospheric air and public health in Atyrau region (a case study of Zhylyoi district). News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences, 4(472). — P. 260–278. https://doi.org/10.32014/2025.2518-170X.543 (in Eng.)

Ragothaman A., Anderson W. A. (2017) Air quality impacts of petroleum refining and petrochemical industries. Environments, 4(3). — P. 66. https://doi.org/10.3390/environments4030066 (in Eng.)

Reese B. K., Anderson M. A., Amrhein C. (2008) Hydrogen sulfide production and volatilization in a polymictic eutrophic saline lake, Salton Sea, California. Science of the Total Environment, 406(1–2). — P. 205–218. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.021 (in Eng.)

RSE Kazhydromet. (2026) Informatsionnyi byulleten o sostoyanii okruzhayushchei sredy Atyrauskoi oblasti [Information bulletin on the state of the environment in Atyrau region]. Ministry of Ecology and Natural Resources of the Republic of Kazakhstan. (in Russian). https://www.kazhydromet.kz/uploads/files_calendar/10438/file/69b805abdd433atyrau-russ-byulleten-za-fevral-2026g-2.pdf (in Russian)

Ryskalieva D., Yessenamanova M., Koroleva E. G., Yessenamanova Z., Tlepbergenova A., Amanzholkyzy S., Turekeldiyeva R. (2022) Monitoring study of the effect of Atyrau evaporation fields on the content of hydrogen sulfide in the air. International Journal of Sustainable Development and Planning, 17(6). — P. 1789–1796. https://doi.org/10.18280/ijsdp.170613 (in Eng.)

Salih M. Q., Hamadamin R. R., & Hama J. R. (2023) Emission and exposure of hydrogen sulfide in the air from oil refinery: Spatiotemporal field monitoring. International Journal of Environmental Science and Technology, 20(5). — P. 4727–4736. https://doi.org/10.1007/s13762-022-04309-2 (in Eng.)

Sanchez N. P., Saffari A., Barczyk S., Coleman B. K., Naufal Z., Rabideau C., Pacsi A. P. (2019) Results of three years of ambient air monitoring near a petroleum refinery in Richmond, California, USA. Atmosphere, 10(7). — P. 385. https://doi.org/10.3390/atmos10070385 (in Eng.)

Ulman A., et al. (2026) Air pollution in the West Kazakhstan region: A multi-source analysis. Atmospheric Research. 330. 108560 https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2025.108560 (in Eng.)

Yessenamanova M., Yessenamanova Z., Tlepbergenova A., Batyrbayeva G. (2021) Analysis of the content of hydrogen sulfide in the air of the city of Atyrau. International Journal of Sustainable Development and Planning, 16(3). — P. 479–483. https://doi.org/10.18280/ijsdp.160308 (in Eng.)

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 322–333

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.403

IRSTI: 31.25.19
UDC 661.183.123.3

© Serikbayeva K.T.*, Chalov T.K., Sadykov K.A., 2026.
JSC Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: katira_87@mail.ru

RUBIDIUM SORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY VEMEA–AGE–PEI ANION EXCHANGERS

Serikbaeva Katira — Senior Researcher, PhD, JSC Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: katira_87@mail.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3078-7724;
Chalov Tolegen — Doctor of Chemical Sciences, Professor, JSC Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: chalov.45@mail.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7204-9490;
Sadykov Kanat — Master of Chemistry, JSC Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: kanat.sadykov.80@bk.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8931-7973.

Abstract. Relevance. The recovery of rubidium from aqueous media is relevant because of the growing demand for rare alkali metals and the need for efficient sorption materials capable of operating under mildly acidic conditions. Purpose. The study aimed to evaluate the sorption characteristics of polyfunctional anion exchangers based on 2-aminoethyl vinyl ether (vinyl ether of monoethanolamine, VEMEA), allyl glycidyl ether (AGE), and polyethyleneimine (PEI) toward Rb^+ ions. Methods. The VEMEA–AGE–PEI anion exchanger was synthesized by polycondensation of pre-epoxidized VEMEA with AGE and PEI, followed by curing, fractionation, washing, and conversion to the OH^- form. The material was characterized by FTIR spectroscopy and physicochemical parameters. Rubidium sorption was studied under static conditions using Rb_2SO4 model solutions. The effects of initial concentration, contact time, and solution pH were evaluated, and the equilibrium data were analyzed using the Langmuir and Freundlich models. Residual rubidium was determined by atomic emission spectrometry. Results. The maximum experimental sorption capacity reached 11.34 mg/g. Equilibrium was attained within 1 h. The Langmuir model gave qmax = 8.78 mg/g and KL = 0.313 L/mg (R2 = 0.9993), while the Freundlich model gave Kf = 1.87 and n = 1.17 (R2 = 0.9981). Within the investigated pH range of 1.87–4.17, the highest sorption performance was observed at pH 4.17. FTIR spectral changes suggested the participation of amino and other donor groups in interactions with rubidium ions. Practical significance. The obtained results demonstrate the potential of VEMEA–AGE–PEI anion exchangers for

rubidium extraction and concentration from weakly acidic aqueous media and for the development of functional ion-exchange materials.

Keywords: rubidium, sorption, anion exchanger, polyethyleneimine, ion exchange, aqueous solution

Funding: *This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (BR27101179).*

For citations: Serikbayeva K.T., Chalov T.K., Sadykov K.A. Rubidium sorption from aqueous solutions by VEMEA–AGE–PEI anion exchangers. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No.3. – P. 322–333. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.403.

© Серикбаева К.Т.*, Чалов Т.К., Садыков К.А., 2026.

«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан.
E-mail: katira_87@mail.ru

СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕН РУБИДИЙДІ ВЭМЭА–АГЭ–ПЭИ АНИОНИТТЕРІМЕН СОРБЦИЯЛАУ

Серикбаева Катира — PhD, аға ғылыми қызметкер**,** «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: katira_87@mail.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3078-7724;
Чалов Тулеген — химия ғылымдарының докторы, профессор, «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: chalov.45@mail.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7204-9490;
Садыков Канат — химия ғылымдарының магистрі, «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: kanat.sadykov.80@bk.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8931-7973.

Аннотация. Рубидийге сұраныстың артуы және сирек сілтілік металдарды сулы ортадан тиімді бөліп алу қажеттілігі әлсіз қышқыл жағдайда жұмыс істей алатын жаңа сорбциялық материалдарды әзірлеудің өзектілігін айқындайды. Зерттеудің мақсаты — 2-аминоэтилвинил эфирі, яғни моноэтаноламиннің винил эфирі (ВЭМЭА), аллилглицидил эфирі (АГЭ) және полиэтиленимин (ПЭИ) негізіндегі полифункционалды аниониттердің Rb^+ иондарына қатысты сорбциялық сипаттамаларын зерттеу. ВЭМЭА–АГЭ–ПЭИ аниониті алдын ала эпоксидтелген ВЭМЭА-ны АГЭ және ПЭИ-мен поликонденсациялау арқылы синтезделіп, кейін қатайту, фракциялау, жуу және OH^--формаға ауыстыру сатыларынан өткізілді. Материал ИҚ-спектроскопия әдісімен және негізгі физика-химиялық көрсеткіштері бойынша сипатталды. Рубидий сорбциясы Rb_2SO_4 модельдік ерітінділерін пайдаланып статикалық жағдайда зерттелді. Бастапқы концентрацияның, жанасу уақытының және ерітінді pH-ының әсері бағаланды. Тепе-теңдік деректері Ленгмюр және Фрейндлих модельдері бойынша өңделді, ал

қалдық рубидий концентрациясы атомдық-эмиссиялық спектрометрия әдісімен анықталды. Тәжірибелік максималды сорбциялық сыйымдылық 11,34 мг/г болды, ал тепе-теңдік 1 сағат ішінде орнады. Ленгмюр моделі бойынша q_max = 8,78 мг/г, K_L = 0,313 л/мг және R^2 = 0,9993; Фрейндлих моделі бойынша K_F = 1,87, n = 1,17 және R^2 = 0,9981 алынды. Зерттелген pH 1,87–4,17 аралығында ең жоғары сорбциялық көрсеткіш pH 4,17 кезінде байқалды. ИҚ-спектрлердегі өзгерістер амин және басқа донорлық топтардың рубидий иондарымен әрекеттесуге қатысуы мүмкін екенін көрсетті. Алынған нәтижелер ВЭМЭА–АГЭ–ПЭИ аниониттерін әлсіз қышқыл сулы ортадан рубидийді бөліп алу және концентрлеу үшін қолданудың перспективалы екенін көрсетеді.

Түйін сөздер: рубидий, сорбция, анионит, полиэтиленимин, ион алмасу, сулы ерітінді

© Серикбаева К.Т., Чалов Т.К., Садыков К.А., 2026.

АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан.
E-mail: katira_87@mail.ru

СОРБЦИЯ РУБИДИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АНИОНИТАМИ ВЭМЭА–АГЭ–ПЭИ

Серикбаева Катира — PhD, старший научный сотрудник, АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан,
E-mail: katira_87@mail.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3078-7724;
Чалов Тулеген — доктор химических наук, профессор, АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан,
E-mail: chalov.45@mail.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7204-9490;
Садыков Канат — магистр химических наук, АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан,
E-mail: kanat.sadykov.80@bk.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8931-7973.

Аннотация. Рост потребности в рубидии и необходимость эффективного извлечения редких щелочных металлов из водных сред определяют актуальность разработки новых сорбционных материалов, способных работать в слабокислых условиях. Целью работы являлось исследование сорбционных характеристик полифункциональных анионитов на основе 2-аминоэтилвинилового эфира, или винилового эфира моноэтаноламина (ВЭМЭА), аллилглицидилового эфира (АГЭ) и полиэтиленимина (ПЭИ) по отношению к ионам Rb^+. Анионит ВЭМЭА–АГЭ–ПЭИ синтезировали поликонденсацией предварительно эпоксидированного ВЭМЭА с АГЭ и ПЭИ с последующим отверждением, фракционированием, промывкой и переводом в OH^--форму. Материал характеризовали методом ИК-спектроскопии и по основным физико-химическим показателям. Сорбцию рубидия исследовали в статических условиях с использованием модельных растворов Rb_2SO_4. Изучали влияние исходной концентрации, времени контакта и pH раствора. Равновесные данные обрабатывали с использованием моделей

Ленгмюра и Фрейндлиха, а остаточную концентрацию рубидия определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии. Максимальная экспериментальная сорбционная ёмкость составила 11,34 мг/г, а равновесие достигалось в течение 1 ч. Для модели Ленгмюра получены q_max = 8,78 мг/г, K_L = 0,313 л/мг и R^2 = 0,9993; для модели Фрейндлиха - K_F = 1,87, n = 1,17 и R^2 = 0,9981. В исследованном диапазоне pH 1,87–4,17 максимальные сорбционные показатели наблюдались при pH 4,17. Изменения ИК-спектров указывают на возможное участие аминных и других донорных групп во взаимодействии с ионами рубидия. Полученные результаты показывают перспективность применения анионитов ВЭМЭА–АГЭ–ПЭИ для извлечения и концентрирования рубидия из слабокислых водных сред и разработки новых функциональных ионообменных материалов.

Ключевые слова: рубидий, сорбция, анионит, полиэтиленимин, ионный обмен, водный раствор

Introduction. Rubidium is a dispersed alkali metal of interest for advanced materials, electronics, specialty glass, and other high-technology applications. Because rubidium commonly occurs at relatively low concentrations and together with much more abundant alkali-metal ions, its selective extraction and concentration remain technically challenging. Recent studies and reviews therefore emphasize the development of selective sorbents, ion-imprinted materials, membrane-assisted processes, and hybrid functional materials for rubidium recovery (Pabby et al., 2025; Khan et al., 2026).

Sorption methods occupy an important place among solution purification technologies due to their high efficiency, relative simplicity of equipment design, and suitability for concentrating trace components. For rubidium recovery, sorption-based approaches have been successfully applied to dilute aqueous and brine systems using selective inorganic, polymer-supported, ion-imprinted, and hybrid sorbents (Naidu et al., 2016; Naidu et al., 2017; Zhou et al., 2021; Truong et al., 2023).

A promising direction is the development of functionalized ion-exchange materials containing nitrogen- and oxygen-bearing fragments capable of interacting with metal cations. Such materials can provide heterogeneous binding environments and may combine ion-exchange and coordination contributions. Recent rubidium-specific studies demonstrate that the accessibility and organization of functional sites strongly influence uptake, selectivity, and regeneration behavior (Jiang et al., 2022; Ren et al., 2023; Fei et al., 2024; Cao et al., 2025).

In the present study, the sorption properties of an anion exchanger modified with vinyl ethers of monoethanolamine (VEMEA), allyl glycidyl ether (AGE), and polyethyleneimine (PEI) were investigated with respect to rubidium ions from aqueous solutions in a slightly acidic medium. Particular attention was paid to the study of sorption isotherms, the kinetic characteristics of the process, and the effect of medium acidity on the efficiency of rubidium extraction.

The aim of the present study is to investigate the sorption characteristics of anion exchangers based on VEMEA, AGE, and PEI in the extraction of rubidium ions from aqueous solutions.

Literature Review. Rubidium is a dispersed alkali metal that occurs at relatively low concentrations in natural waters and mineral resources, making its selective recovery technically challenging. Conventional recovery approaches are complicated by the presence of chemically similar and often much more concentrated alkali-metal ions. Consequently, adsorption and ion-exchange methods remain attractive because they combine operational simplicity with the possibility of concentrating Rb^+ from dilute solutions. Polymer-supported hexacyanoferrate sorbents and hydrogel-based composites have demonstrated effective rubidium uptake in saline media, supporting the use of sorption processes for Rb^+ recovery (Naidu et al., 2016; Naidu et al., 2017; Chu et al., 2024).

Recent research has broadened the range of materials considered for rubidium recovery. Ion-imprinted polymers have been developed to create recognition sites with enhanced affinity toward Rb+, while magnetic ion-imprinted and surface-imprinted materials have been designed to improve accessibility of active sites and separation convenience (Liu et al., 2019; Zhou et al., 2021; Jiang et al., 2022; Ren et al., 2023). A mordenite/polymer nanofiber composite membrane has also been reported for selective Rb^+ adsorption, illustrating the potential of combining inorganic frameworks with functional polymer phases (Fei et al., 2024).

For brine and saline-water applications, integrated and composite sorption systems are particularly relevant. Polymer-encapsulated potassium copper hexacyanoferrate and metal-organic-framework-containing hexacyanoferrate materials have been investigated for selective rubidium recovery from saline matrices (Naidu et al., 2016; Naidu et al., 2017; Truong et al., 2023). More recently, PAN-KCuFC-PEG and polysulfone/ZIF-8@KCuFC composites have been reported for rubidium enrichment and selective extraction, while AMP@MIL-101(Cr) was studied as a structurally optimized composite for Rb^+ recovery from aqueous solution (Wu et al., 2025; Liu et al., 2025; Cao et al., 2025). These studies indicate that the nature, accessibility, and spatial arrangement of active sites are central factors governing rubidium sorption performance.

Polyethyleneimine is of particular interest as a functional component because its macromolecular structure contains a high density of amino groups capable of participating in protonation, ion exchange, and coordination interactions. Incorporating PEI into a crosslinked ion-exchange matrix together with oxygen-containing fragments can therefore create a heterogeneous set of potential sorption sites. In the VEMEA–AGE–PEI system, amino and hydroxyl/ether-containing fragments are expected to contribute to the interaction with dissolved ions, while the crosslinked polymer structure provides material stability. Previous work established the possibility of synthesizing polyfunctional anion exchangers from VEMEA, AGE, and PEI (Serikbayeva et al., 2025), providing the basis for evaluating their behavior toward rubidium ions.

Despite the diversity of recently proposed Rb^+ adsorbents, the behavior of VEMEA–AGE–PEI anion exchangers in weakly acidic aqueous media has not been sufficiently characterized. In particular, information is required on equilibrium sorption, contact time, pH dependence, and changes in functional groups after sorption. The present work addresses these aspects using model Rb_2SO4 solutions and combines equilibrium

modeling with FTIR observations. This approach makes it possible to assess both the quantitative sorption characteristics and the probable contribution of functional groups to rubidium uptake.

Materials and Methods. Rubidium sulfate (Rb_2SO_4, chemically pure grade), deionized water, and a synthesized anion exchanger based on vinyl ethers of monoethanolamine (VEMEA), allyl glycidyl ether (AGE), and polyethylenimine (PEI) were used in this study.

Standard Rb_2SO_4 solutions with concentrations in the range of 0.2-20 mg/L (calculated as Rb^+) were used to prepare model rubidium ion solutions. Rubidium sulfate was selected as a highly soluble and stable rubidium salt. The influence of sulfate ions and ionic strength was not evaluated in this study and may be considered in future research.

The anion exchanger was synthesized via polycondensation of pre-epoxidized VEMEA (epoxy number 25.47%) with allyl glycidyl ether (AGE) and polyethylenimine (PEI) in dimethylformamide solution at a VEMEA:AGE:PEI mass ratio of 1:1:2.5, a reaction temperature of 65-70°C, and a reaction time of 4 h (Serikbayeva et al., 2025). The resulting prepolymer was subsequently cured at 100-110°C for 60 h. After curing, the anion exchanger was crushed, fractionated to obtain particles with a size of 0.5-1.0 mm, washed with distilled water until neutral pH was reached, and converted into the hydroxide form by treatment with a 5wt.% NaOH solution.

To provide a comprehensive characterization of the synthesized material, its key physicochemical properties were determined. The static exchange capacity was found to be 14.31 meq/g, while the moisture content and specific volume were 86.45% and 9.76 cm3 g-1, respectively. IR spectroscopy was used to confirm the structure of the obtained anion exchangers. The absorption spectrum revealed characteristic bands: in the region of 3200-3500 cm^{-1} corresponding to stretching vibrations of hydroxyl (-OH) and amine (-NH) groups; around 2850-2950 cm^{-1} assigned to C-N stretching vibrations; as well as intense peaks in the 1000-1200 cm^{-1} region corresponding to C-O and C-N bond vibrations.

These bands confirm the presence of amine and hydroxyl groups characteristic of VEMEA, AGE and PEI.

Sorption experiments were carried out under static conditions at a temperature of 20±2°C. A 0.02 g portion of the sorbent was placed into conical flasks, 20 mL of Rb_2SO_4 solution of a specified concentration was added. The suspensions were agitated on an orbital shaker for 24 h. Contact time studies were performed at contact times of 0.5, 1, 3, 5, and 24 h under otherwise identical experimental conditions. After sorption, the solution was separated from the sorbent by filtration, and the residual rubidium concentration was determined by atomic emission spectrometry.

Sorption isotherms were obtained in the initial concentration range of 0.2-20 mg/L.

The sorption capacity (q, mg/g) and the extraction efficiency (R, %) were calculated using standard equations:

$$q = (C_0 - C_e) \cdot V / m \qquad (1)$$

$$R = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

where C_0 and C_e (mg/L) are the initial and equilibrium concentrations of rubidium in solution, respectively; V (L) is the solution volume; m (g) is the sorbent mass; q (mg/g) is the sorption capacity; and R (%) is the removal efficiency.

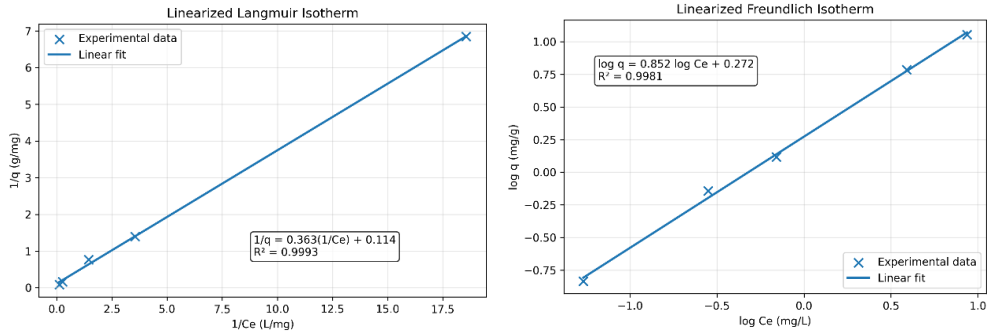
Use of AI tools. During manuscript preparation, ChatGPT (OpenAI, GPT-5.6 Sol) was used solely for language editing, structural organization, and technical formatting. All scientific data, interpretations, calculations, and final wording were reviewed and approved by the authors.

Results

Sorption isotherms

Sorption isotherms of rubidium on the VEMEA-AGE-PEI anion exchanger were constructed at different initial concentrations of the Rb_2SO_4 (0.2-20 mg/L).

The isotherm demonstrates an increase in sorption capacity with increasing Rb^+ concentration, reaching 11.34 mg/g, while the extraction efficiency decreases from 73% to 56.7% due to the saturation of active sites (Figure 1).



a) b)

Figure 1 – Linearized Langmuir and Freundlich isotherms for rubidium sorption on the VEMEA-AGE-PEI anion exchanger: (a) Langmuir (1/q vs. $1/C_e$); (b) Freundlich (log q vs. log C_e).

To describe the experimental data, the Langmuir and Freundlich models were applied. The obtained parameters were as follows:

Langmuir: qmax = 8.78 mg/g, KL = 0.313 L/mg;

Freundlich: Kf = 1.87, n = 1.17.

Effect of contact time

The effect of contact time on sorption showed that equilibrium was reached within 1 hour, at which point the extraction efficiency was 76.05% and the sorption capacity was 0.1499 mg/g.

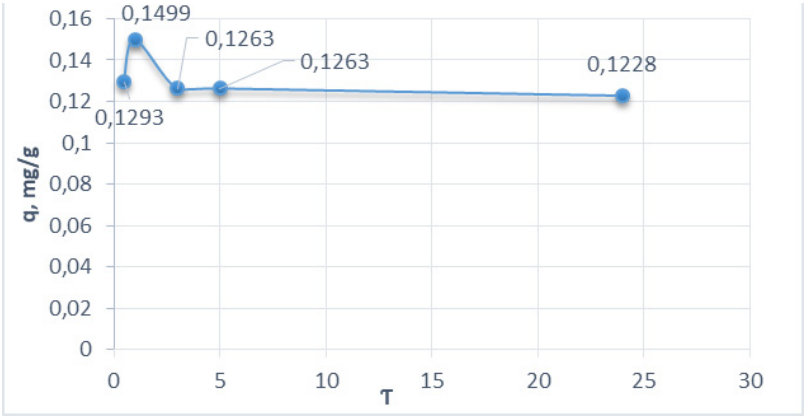


Figure 2 – Effect of contact time on rubidium sorption by the VEMEA-AGE-PEI anion exchanger

4.3. Effect of solution pH

The acidity of the medium has a significant effect on the sorption of rubidium (Figure 3).

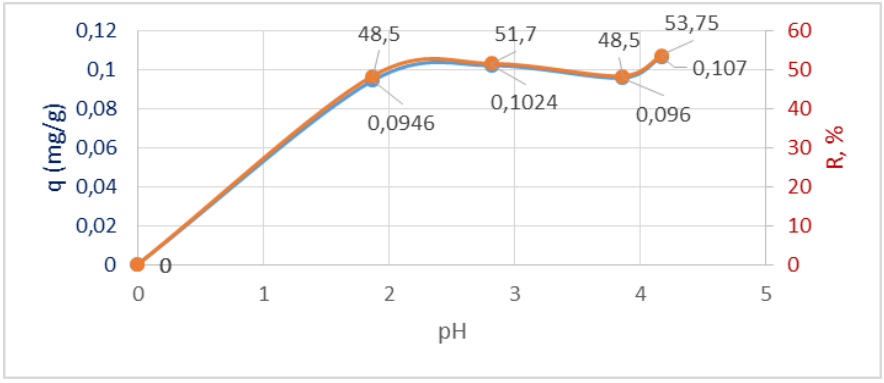
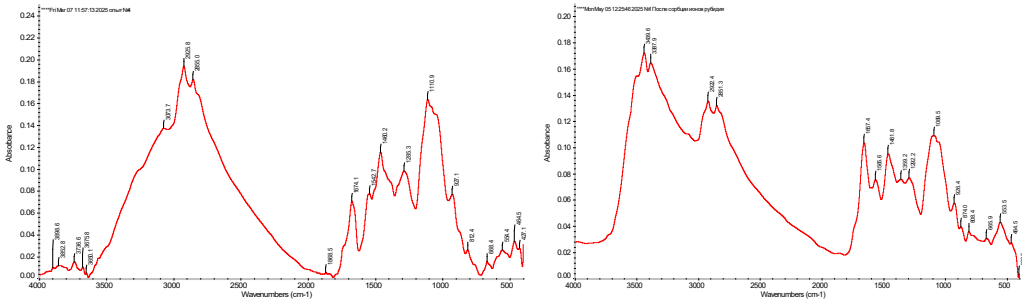


Figure 3 – Effect of pH on rubidium sorption by the VEMEA-AGE-PEI anion exchanger. Experiments were carried out in the pH range of 1.87-4.17. Blue points represent the sorption capacity, q (mg/g), while red points represent the extraction efficiency of Rb^+ (%).

The experiments were carried out in the pH range of 1.87-4.17, which corresponded to the conditions ensuring solution stability and measurement reproducibility. The pH values of the solutions were adjusted by adding hydrochloric acid. The pH was not monitored after the sorption experiments. As shown in Figure 3, an increase in pH led to an increase in both the sorption capacity and the rubidium removal efficiency. The maximum sorption characteristics were observed at pH 4.17 within the investigated pH range. This behavior can be attributed to the reduced competition of H^+ ions for the amino functional groups, which promotes an increase in the sorption capacity and Rb^+ removal efficiency within the studied pH range.

FTIR analysis before and after sorption

To confirm the participation of the sorbent functional groups in the sorption process of rubidium ions, IR spectra of the anion exchanger were recorded before and after sorption (Figure 4).



a) b)

Figure 4 – IR spectra of the VEMEA-AGE-PEI anion exchanger: (a) spectrum before sorption; (b) spectrum after sorption of rubidium ions.

Discussion

Both models describe the experimental data well (R2 > 0.98), which indicates a mixed physicochemical sorption mechanism.

Approximation of the experimental data using the Langmuir and Freundlich models showed good agreement with the experimental results. Linearization according to the Langmuir model (1/q vs. 1/Ce) yielded the equation 1/q = 0.363 (1/Ce) + 0.114, corresponding to qmax = 8.78 mg/g and KL = 0.313 L/mg (R2 = 0.9993). The logarithmic form of the Freundlich model (log q vs. Log Ce) is described by the equation log q = 0.852 log Ce + 0.272 (Kf = 1.87, n = 1.17, R2 = 0.9981). The high R2 values confirm the adequacy of both models, while n > 1 indicates favorable and predominantly physicochemical sorption.

It should be noted that the maximum experimental sorption capacity was 11.34 mg/g, whereas qmax = 8.78 mg/g is a theoretical parameter derived from the Langmuir model. This difference arises because qmax is calculated from the linearized Langmuir equation and may not fully coincide with the maximum experimentally observed sorption capacity. In addition, this discrepancy may be related to the limited concentration range studied and the heterogeneous nature of the sorption sites, which can lead to deviations from the ideal Langmuir model.

With a further increase in the contact time to 24 h, a slight decrease in the sorption capacity (to 0.1228 mg/g) was observed, which may be related to the interaction of Rb^+ ions with the functional groups of the sorbent (Figure 2). Such behavior is typical for polyamine-containing ion-exchange materials, where the sorption process involves both rapid surface exchange and slower intramatrix redistribution of ions. The lower sorption capacity values observed in the kinetic experiments are attributed to the lower initial Rb^+ concentration (0.2 mg/L) employed in these experiments, whereas the maximum

sorption capacity (11.34 mg/g) was obtained during the sorption isotherm experiments at an initial concentration of 20 mg/L.

Shifts and changes in the intensity of the bands characteristic of N-H and C-N groups may indicate the involvement of PEI amino groups in the interaction with rubidium ions. A decrease in the intensity of the broad band in the region of 3400 cm^{-1} (O-H, N-H) may be associated with the participation of donor groups in the sorption process. The appearance of a new band at 1359 cm^{-1} and an increase in the intensity of the band at 1565 cm^{-1} may indicate the interaction of rubidium ions with the functional groups of the sorbent.

To evaluate the efficiency of the synthesized anion exchanger, the results of this study were considered in the context of published rubidium sorption systems. Ion-imprinted materials can provide high affinity and rapid uptake through specifically organized recognition sites (Liu et al., 2019; Zhou et al., 2021; Jiang et al., 2022; Ren et al., 2023), whereas polymer-supported hexacyanoferrate and hybrid composite sorbents are attractive for Rb^+ recovery from saline media because of their selectivity and suitability for regeneration or process integration (Naidu et al., 2016; Naidu et al., 2017; Chu et al., 2024; Truong et al., 2023; Liu et al., 2025). The capacities reported for these specialized materials should not be compared directly with the present anion exchanger without considering differences in solution composition, pH, initial concentration, sorbent dose, and material structure.

The VEMEA-AGE-PEI anion exchanger investigated here differs from these highly selective inorganic and ion-imprinted sorbents because its functional response is associated with a polyfunctional polymer network containing amine and oxygen-bearing groups. Under the conditions studied, the material showed measurable Rb^+ uptake in a weakly acidic medium and reached equilibrium within 1 h. The FTIR changes observed after sorption support the involvement of functional groups of the polymer matrix, although additional mechanistic studies are required to distinguish the contributions of ion exchange, coordination interactions, and intramatrix redistribution. The obtained results therefore support further development of this material for rubidium concentration from weakly acidic aqueous media.

The equilibrium results show that the sorption behavior cannot be represented solely by an ideal homogeneous-site model. Although the Langmuir linearization produced a high coefficient of determination, the experimentally observed capacity exceeded the calculated Langmuir qmax. Together with the similarly high fit of the Freundlich equation, this supports the interpretation that the VEMEA–AGE–PEI matrix contains sorption sites with different local environments and affinities. Therefore, the model parameters should be treated as descriptors of the studied concentration range rather than as direct proof of a single sorption mechanism.

The rapid attainment of equilibrium is an advantageous feature for practical sorption processes. At the same time, the decrease in q after the one-hour maximum indicates that the system continues to redistribute ions after the initial uptake stage. Because the kinetic experiment was conducted at a low initial Rb^+ concentration, the absolute q values are much lower than those obtained in the isotherm experiment. Direct comparison of these

capacities without accounting for the different initial concentrations would therefore be inappropriate.

The pH dependence is consistent with the functional nature of the material. In a more acidic medium, protonation and competition by H^+ can reduce the availability of donor sites for interaction with Rb^+. As the pH increased within the studied interval, both sorption capacity and removal efficiency increased. Since pH was not measured after equilibrium and the study was limited to pH 1.87–4.17, conclusions should be restricted to this experimental range; additional experiments at broader pH and controlled ionic strength would be useful for a more complete mechanistic assessment.

Conclusion

The sorption of rubidium ions from aqueous solution by a modified anion exchanger based on VEMEA, AGE, and PEI was investigated. The obtained material exhibited pronounced sorption properties in a weakly acidic medium and provided efficient rubidium removal within the pH range of 1.87-4.17. The maximum sorption performance within the studied pH range was observed at pH 4.17.

Sorption isotherms were constructed, and the experimental data were satisfactorily described by the Langmuir and Freundlich models. For the Langmuir model, qmax = 8.78 mg/g and KL = 0.313 L/mg (R2 = 0.9993) were obtained, whereas for the Freundlich model, Kf = 1.87 and n = 1.17 (R2 = 0.9981) were determined, indicating the complex physicochemical nature of the interactions between rubidium ions and the functional groups of the sorbent. The maximum experimental sorption capacity reached 11.34 mg/g with a removal efficiency of 56.7%.

Kinetic studies showed that sorption equilibrium was achieved within 1 h, indicating favorable sorption kinetics. FTIR analysis suggested the involvement of polyethylenimine amino functional groups in the interaction with rubidium ions.

Comparison with published rubidium sorption studies indicates that sorbent performance depends strongly on material structure and experimental conditions. The present VEMEA–AGE–PEI anion exchanger is therefore considered a promising functional polymer material for further investigation of rubidium extraction from weakly acidic aqueous media.

The obtained results can be used in the development of sorption technologies for the purification and concentration of alkali metals, as well as in the creation of new functional polymer materials of the ion-exchange type.

Conflict of interests: The authors declare that there are no conflicts of interests between the authors to disclose in this article.

References

Cao Y., Wang Y., Guo L., Han Z., Liu H., Zhong K., Bian S., & Xu N. (2025) Interfacial adsorption behavior of a structurally optimized AMP@MIL-101(Cr) composite for efficient rubidium recovery from aqueous solution. Langmuir, 41(35). — P. 23662–23671. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5c02783 (in Eng.)

Chu W.-F., Yuan Z., Lin P., & Jin G.-P. (2024) Recovery of rubidium using hydrogel beads encapsulating potassium copper hexacyanoferrate from saline lake brines. Industrial & Engineering Chemistry Research, 63(4). — P. 1988–1999. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c03740 (in Eng.)

Fei P., Shi Q., Wang Y., Sun X., Shen Y., & Zhang Z. (2024) Preparation of MOR/P(S-co-VPh) nanofiber

composite membrane and its adsorption properties for rubidium ions. Journal of Applied Polymer Science, 141(31). — e55725. https://doi.org/10.1002/app.55725 (in Eng.)

Jiang C., Fang M., Huang A., Han S., & Jin G.-P. (2022) Fabrication of a novel magnetic rubidium ion-imprinted polymer for selective separation. New Journal of Chemistry, 46(13). — P. 6343–6352. https://doi.org/10.1039/D1NJ06207G (in Eng.)

Khan I.A., Mohan B., Afridi M.N., Zafar Z., Nawaz M.S., Baig N., Osman A.I., & Asif M.B. (2026) Advances in emerging separation technologies for rubidium recovery from seawater brines. Advances in Colloid and Interface Science, 354. — 103905 p. https://doi.org/10.1016/j.cis.2026.103905 (in Eng.)

Liu P., Jin G.-P., Fu Y., Liu B., Zhang X., & Jiang H. (2025) Preparation of polysulfone/zeolitic imidazolate framework-8@potassium copper hexacyanoferrate composite membranes for selective extraction of rubidium. Industrial & Engineering Chemistry Research, 64(7). — P. 4014–4026. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c04332 (in Eng.)

Liu X., Wang Q., Wang Z., Liu X., Zhang M., Fan J., Zhou Z., & Ren Z. (2019) Extraction of Rb(I) ions from aqueous solution using novel imprinting materials. Industrial & Engineering Chemistry Research, 58(13). — P. 5269–5279. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01335 (in Eng.)

Naidu G., Loganathan P., Jeong S., Johir M.A.H., To V.H.P., Kandasamy J., & Vigneswaran S. (2016) Rubidium extraction using an organic polymer encapsulated potassium copper hexacyanoferrate sorbent. Chemical Engineering Journal, 306. — P. 31–42. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.038 (in Eng.)

Naidu G., Jeong S., Johir M.A.H., Fane A.G., Kandasamy J., & Vigneswaran S. (2017) Rubidium extraction from seawater brine by an integrated membrane distillation-selective sorption system. Water Research, 123. — P. 321–331. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.06.078 (in Eng.)

Pabby A.K., Sastre A.M., & Cortina J.L. (2025) Cleaner processing techniques for rubidium extraction and recovery: A critical review. Journal of Cleaner Production, 525. — 146523. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.146523 (in Eng.)

Ren Z., Wang J., Zhang H., Zhang F., Tian S., & Zhou Z. (2023) Adsorption of rubidium ion from aqueous solution by surface ion imprinted materials. Chinese Journal of Chemical Engineering, 54. — P. 1–10. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.04.011 (in Eng.)

Serikbayeva K.T., Chalov T.K., & Rodionov A.M. (2025) Synthesis and study of polyfunctional anion exchangers based on VEMEA, AGE and PEI. In Colloids and Nanotechnologies in Industry 2025: Proceedings of the International Scientific and Technical Conference. — P. 114–115. KBTU (in Eng.)

Truong D.Q., Choo Y., Akther N., Roobavannan S., Norouzi A., Gupta V., Blumenstein M., Nguyen T.V., & Naidu G. (2023) Selective rubidium recovery from seawater with metal-organic framework incorporated potassium cobalt hexacyanoferrate nanomaterial. Chemical Engineering Journal, 454. — 140107. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140107 (in Eng.)

Wu L., Zhou K., Zheng Y., Zeng Y., Zeng G., Cheng Z., & Peng Y. (2025) Efficient separation and enrichment of rubidium in salt lake brine using high-performance PAN-KCuFC-PEG adsorption composite. Molecules, 30(6). — 1273 p. https://doi.org/10.3390/molecules30061273 (in Eng.)

Zhou Z., Hu Y., Wang Z., Zhang H., Zhang B., & Ren Z. (2021) Facile preparation of a rubidium ion-imprinted polymer by bulk polymerization for highly efficient separation of rubidium ions from aqueous solution. New Journal of Chemistry, 45. — P. 9582–9590. https://doi.org/10.1039/D1NJ00568E (in Eng.)

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 334–350

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.404

IRSTI 31.15.33
UDC 544.6; 661.183.2

© Seitkazinova A.R.[1,2], Nazhipkyzy M.[1,2*], Yeleuov M.[2], Zhaparov A.A.[1], Kalybayeva A.K.[3], 2026.
[1]Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;
[2]Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan;
[3]Institute of Engineering and Technology, Korkyt Ata Kyzylorda University, Kyzylorda, Kazakhstan.
E-mail: meruert82@mail.ru

ORANGE PEEL-DERIVED POROUS ACTIVATED CARBON

Seitkazinova Aigerim — PhD student, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: aiko3126@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1151-490X;
Nazhipkyzy Meruyert — candidate of chemical sciences, professor, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: meruert82@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3716-0476;
Yeleuov Mukhtar — PhD, Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: mukhtar.yu@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-7488-7431;
Zhaparov Altynbek — Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: altynbek.zhaparov@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-1620-4151;
Kalybayeva Akmaral — candidate of technical sciences, acting associate professor, Korkyt Ata Kyzylorda University, Kyzylorda, Kazakhstan,
E-mail: Kunanbaykyzy80@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-4032-4934.

Abstract. The conversion of renewable biomass waste into porous carbon materials is a promising approach for both efficient waste valorization and the development of environmentally sustainable electrode materials for modern electrochemical energy-storage systems. Food waste, particularly orange peel, is of considerable interest as an abundant, renewable, and carbon-rich precursor. This study aimed to synthesize porous carbon materials from orange peel waste and to determine the effects of carbonization and chemical activation temperatures on their structural, elemental, and electrochemical properties. Porous carbon materials were prepared using a two-step process consisting of pre-carbonization followed by chemical activation. Carbonization was performed at 500, 600, and 700 °C, while activation was conducted at 700, 800, and 900 °C. The morphology and elemental composition of the resulting materials were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), respectively, while their carbon structure was investigated

by Raman spectroscopy. The electrochemical characteristics and specific capacitance of the prepared electrode materials were also evaluated. SEM analysis revealed that increasing the activation temperature promoted the development of a heterogeneous and well-developed porous structure. EDX analysis confirmed carbon as the predominant element (83–90 wt%), with an oxygen content of 10–14 wt% and a small amount of residual potassium. Raman spectroscopy demonstrated that the carbon structure varied depending on the synthesis conditions. Among the investigated materials, OPA500/700 exhibited the best electrochemical performance, delivering a specific capacitance of 367.5 F g^{-1} at 0.1 A g^{-1} and 259.6 F g^{-1} at 2 A g^{-1}, corresponding to retention of more than 70% of the initial value. The results demonstrate that orange peel waste is a promising, readily available, and renewable precursor for producing high-capacitance porous carbon electrodes for supercapacitor applications.

Keywords: food waste, activated carbon, supercapacitor, orange peel, electrode material.

Acknowledgments: *This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan for financial support ("Grant No. AP32729049 Development of nanoporous carbon composites from potato and banana peels for creating high-performance supercapacitor electrodes").*

For citations: Seitkazinova A.R., Nazhipkyzy M., Yeleuov M.A., Zhaparov A.A., Kalybayeva A.K. Orange peel-derived porous activated carbon. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No.3. – P. 334–350. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.404.

© Сейтказинова А.Р.[1,2], Нажипқызы М. [1,2*], Елеуов М.А.[2], Жапаров А.А.[1], Калыбаева А.Қ.[3], 2026.

[1]Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;
[2]Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан;
[3]Инженерлі-технологиялық институты, Қорқыт Ата атындағы Қызылорда университеті, Қызылорда, Қазақстан.
E-mail: meruert82@mail.ru

АПЕЛЬСИН ҚАБЫҒЫНАН АЛЫНҒАН КЕУЕКТІ БЕЛСЕНДІРІЛГЕН КӨМІР

Сейтказинова Айгерім — PhD докторант, Химия және химиялық технология факультеті, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: aiko3126@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1151-490X;
Нажипқызы Меруерт — химия ғылымдарының кандидаты, профессор, Химия және химиялық технология факультеті, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: meruert82@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3716-0476;
Елеуов Мұхтар — PhD, Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: mukhtar.yu@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-7488-7431;

Жапаров Алтынбек — Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: altynbek.zhaparov@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-1620-4151;
Қалыбаева Ақмарал — техника ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор м.а., Қорқыт Ата атындағы Қызылорда университеті, Қызылорда, Қазақстан,
E-mail: Kunanbaykyzy80@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-4032-4934.

Аннотация. Жаңартылатын биомасса қалдықтарынан кеуекті көмір материалдарын алу қалдықтарды тиімді кәдеге жарату және заманауи электрохимиялық энергия сақтау жүйелеріне арналған экологиялық тұрақты электродтық материалдарды әзірлеу тұрғысынан өзекті бағыт болып табылады. Тағам қалдықтары, соның ішінде апельсин қабығы, көміртекке бай, қолжетімді және жаңартылатын шикізат көзі ретінде ерекше қызығушылық тудырады. Зерттеудің мақсаты — апельсин қабығы негізінде кеуекті көмір материалдарын алу және карбонизация мен химиялық белсендіру температураларының олардың құрылымдық, элементтік және электрохимиялық қасиеттеріне әсерін бағалау. Кеуекті көмір материалдары екі сатылы әдіспен алынды: алдын ала карбонизация және кейінгі химиялық белсендіру. Карбонизация 500, 600 және 700 °C температураларда, ал белсендіру 700, 800 және 900 °C температураларда жүргізілді. Алынған үлгілердің морфологиясы мен элементтік құрамы SEM және EDX әдістерімен, ал көміртекті құрылымның ерекшеліктері Раман спектроскопиясы арқылы зерттелді. Сонымен қатар электродтық материалдардың электрохимиялық сипаттамалары мен меншікті сыйымдылығы анықталды. SEM деректері белсендіру температурасы жоғарылаған сайын кеуекті құрылымның айқын әрі біртекті емес сипатқа ие болғанын көрсетті. EDX талдауы бойынша көміртек мөлшері 83–90 масс.%, ал оттек мөлшері 10–14 масс.% аралығында болды; кейбір үлгілерде аз мөлшерде қалдық калий анықталды. Раман спектроскопиясы көміртекті құрылымның реттелу дәрежесі карбонизация және белсендіру жағдайларына тәуелді екенін көрсетті. Зерттелген үлгілердің ішінде OPA500/700 ең жоғары электрохимиялық көрсеткіштерге ие болды: оның меншікті сыйымдылығы 0,1 А/г ток тығыздығында 367,5 Ф/г, ал 2 А/г кезінде 259,6 Ф/г болды. Осылайша, ток тығыздығы артқан кезде бастапқы сыйымдылықтың 70%-дан астамы сақталды. OPA500/700 үлгісінің меншікті бет ауданы 1968 м²/г құрады. Алынған нәтижелер апельсин қабығы қалдықтарын суперконденсаторларға арналған жоғары сыйымдылықты кеуекті көмір электродтарын өндіруге қолжетімді және жаңартылатын шикізат ретінде пайдаланудың перспективалы екенін көрсетті.

Түйін сөздер: тағам қалдықтары, белсендірілген көмір, суперконденсатор, апельсин қабығы, электрод материалы

© Сейтказинова А.Р.[1,2], Нажипкызы М. [1,2*], Елеуов М.А.[2], Жапаров А.А.[1], Калыбаева А.К.[3], 2026.

[1]Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан;
[2]Институт проблем горения, Алматы, Казахстан;
[3]Инженерно-технологический институт, Кызылординский университет имени Коркыт Ата, Кызылорда, Казахстан.
E-mail: meruert82@mail.ru

ПОРИСТЫЙ АКТИВИРОВАННЫЙ УГЛЕРОД, ПОЛУЧЕННЫЙ ИЗ АПЕЛЬСИНОВОЙ КОЖУРЫ

Сейтказинова Айгерім — PhD-докторант факультета химии и химической технологии, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: aiko3126@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1151-490X;
Нажипкызы Меруерт — кандидат химических наук, профессор факультета химии и химической технологии, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: meruert82@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3716-0476;
Елеуов Мухтар — PhD, Институт проблем горения, Алматы, Казахстан,
E-mail: mukhtar.yu@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-7488-7431;
Жапаров Алтынбек — Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: altynbek.zhaparov@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-1620-4151;
Калыбаева Акмарал — кандидат технических наук, и.о. ассоциированного профессора, Кызылординский университет имени Коркыт Ата, Кызылорда, Казахстан,
E-mail: Kunanbaykyzy80@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-4032-4934.

Аннотация. Получение пористых углеродных материалов из возобновляемых отходов биомассы является актуальным направлением с точки зрения эффективной утилизации отходов и разработки устойчивых электродных материалов для современных систем электрохимического накопления энергии. Пищевые отходы, в частности апельсиновая кожура, представляют интерес как доступный, возобновляемый и богатый углеродом источник сырья. Целью работы являлись получение пористых углеродных материалов из апельсиновой кожуры и оценка влияния температур карбонизации и химической активации на их структурные, элементные и электрохимические свойства. Материалы получали двухстадийным методом, включающим предварительную карбонизацию и последующую химическую активацию. Карбонизацию проводили при 500, 600 и 700 °C, а активацию - при 700, 800 и 900 °C. Морфологию и элементный состав образцов исследовали методами SEM и EDX, а структурные характеристики углеродных материалов - методом рамановской спектроскопии. Также определяли электрохимические характеристики и удельную ёмкость полученных электродных материалов. По данным SEM, повышение температуры активации сопровождалось развитием более выраженной и неоднородной пористой структуры. Результаты EDX показали, что содержание углерода составляло 83–90 масс.%, а кислорода - 10–14 масс.%; в отдельных образцах выявлено небольшое количество остаточного калия. Рамановская спектроскопия показала зависимость

степени структурной упорядоченности углеродных материалов от условий карбонизации и активации. Наиболее высокие электрохимические показатели получены для образца OPA500/700: удельная ёмкость составила 367,5 Ф/г при плотности тока 0,1 А/г и 259,6 Ф/г при 2 А/г, что соответствует сохранению более 70% исходной ёмкости. Удельная поверхность данного образца составила 1968 м²/г. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования отходов апельсиновой кожуры в качестве доступного и возобновляемого сырья для производства высокоёмкостных пористых углеродных электродов для суперконденсаторов.

Ключевые слова: пищевые отходы, активированный уголь, суперконденсатор, кожура апельсинов, материал электрода

Introduction. The rapid growth of the global population and the increasing demand for energy have led to a serious energy crisis. The generation of energy from non-renewable resources over the past centuries has caused significant environmental damage. To address issues related to excessive fossil fuel consumption, severe environmental pollution, and global warming, the development of renewable and eco-friendly energy resources has become an urgent priority. Considerable efforts have been devoted to the production and storage of energy from renewable materials with minimal CO_2 emissions. Among various energy types, electrochemical energy is considered one of the cleanest and most sustainable solutions. As a safe and environmentally friendly energy form, electrochemical energy can effectively contribute to solving environmental pollution problems. Significant research has focused on enhancing both the generation and storage of electrochemical energy from renewable sources.

Literary review. Electrochemical energy storage devices are typically classified into three types: batteries, supercapacitors, and hybrid systems (Ehsani et al., 2020). Modern electronic devices often require rapid energy delivery that conventional batteries cannot provide due to their limited charge–discharge rates. In such cases, supercapacitors are preferred. Although supercapacitors operate on principles similar to conventional capacitors, their fabrication methods and performance characteristics are significantly different. They combine the energy storage capacity of batteries with the high-power density and fast charge–discharge properties of capacitors, offering advantages such as long cycle life, compactness, cost-effectiveness, and rapid energy transfer (Ajay et al., 2021).

Based on the energy storage mechanism, supercapacitors can be classified into two main types: electric double-layer capacitors (EDLCs), which utilize carbon-based materials, and pseudocapacitors, which employ metallic compounds and conductive polymers. Pseudocapacitors store and deliver energy through reversible redox reactions at the electrode–electrolyte interface, whereas EDLCs store energy via electrostatic attraction of opposite charges at the interface. EDLCs exhibit exceptional cyclic stability, high performance, low cost, and straightforward preparation methods (Kumar et al., 2022; Singh et al., 2025; Patel et al., 2024).

The performance of EDLCs strongly depends on the electrode materials, particularly their porosity, which determines the effective surface area available for charge storage

(Lobato-Peralta et al., 2024). Carbon-based materials, including activated carbon have been extensively studied as electrode materials for EDLCs. Among these, activated carbon has attracted significant attention due to its abundant raw material sources, excellent electrochemical properties, and scalability for industrial applications has attracted significant attention due to the wide availability of its precursor materials and its suitable electrochemical properties for EDLC applications.

Activated carbon electrodes can be synthesized from biowaste, making them economically viable and environmentally sustainable. offering a practical way to make use of biomass residues. Chemical activation is the most widely used method to produce activated carbon, with common activating agents including $ZnCl_2$ (Mardina, et al., 2025), KOH (Li et al., 2016; Nazhipkyzy et al., 2024; Arkhipova et al., 2022), and H_3PO_4 (Fan et al., 2025; Quesada-Plata et al., 2016). Various biomass precursors have been employed, such as rice husk (Anusonthiwong et al., 2025; Gao et al., 2015), corn cobs (Dong et al., 2024; Andem et al., 2024), nut shells (Zou et al., 2024), and fruit peels (Yang et al., 2023; Ahmad et al., 2024; Nazhipkyzy et al., 2024). Carbon materials derived from biowaste often demonstrate excellent electrochemical properties, with high specific surface area and well-developed porosity being key factors for enhanced supercapacitor performance.

Therefore, the utilization of biowaste-derived activated carbon represents a sustainable, promising approach for electrode materials in supercapacitor applications.

Orange peel is one of the fruit-based biomass residues that can be used to produce activated carbon electrodes. As a readily available food waste, it can be converted into porous carbon through chemical activation. KOH-activated carbon prepared from orange peel has previously been investigated as an electrode material for supercapacitors (Ajay et al., 2021). The characteristics of biomass-derived activated carbon are closely related to the activation conditions, particularly the temperature, which can influence the morphology, pore structure, and electrochemical behavior of the resulting material. For this reason, examining the effect of activation temperature is useful for understanding how the properties of orange-peel-derived carbon change during its preparation.

In this work, activated carbon was prepared from orange peel using KOH activation at 700, 800, and 900 °C. The resulting materials were examined using morphological, elemental, structural, and electrochemical analyses to determine how the preparation conditions affected their properties and their performance as supercapacitor electrode materials.

Materials and methods. The preparation of porous carbon materials was carried out in two stages: preliminary carbonization and chemical activation. To determine the optimal conditions for carbonization, parameters such as temperature and duration were systematically investigated.

Pyrolysis is an important method for the decomposition of organic matter—typically cellulose, hemicellulose, and lignin—from biowaste and its conversion into unique carbon materials. Carbon materials from various biowaste sources can be obtained either via a single-step high-temperature carbonization or a two-step process involving preliminary carbonization followed by activation. The activation process generates a high volume of pores—micro-, meso-, and macropores—which are differently associated with electrochemical properties.

For preliminary carbonization, orange peels collected as household food waste after consumption of oranges in Kazakhstan were used as the raw material. The raw materials were washed several times with distilled water to remove impurities. The washed material was dried at 80 °C for 16 hours in a drying oven. The dried material was then mechanically ground to homogeneity using a porcelain mortar and pestle.

Experimental studies showed that the optimal temperatures for preliminary carbonization under an inert argon atmosphere were 500, 600, and 700 °C, with an average argon flow rate of approximately 0.005 L/min. Heating was performed at a controlled rate of 7.5 °C/min in all experiments. To determine the optimal duration, preliminary carbonization was carried out for 60–120 minutes, and it was found that 2 hours was optimal for producing porous carbon materials. The carbonization time was fixed at 2 h based on conditions reported for biomass-derived carbon materials and was kept constant for all samples.

Thus, the optimal conditions for synthesizing porous carbon material (carbonizate) from orange waste were established as follows: carbonization temperature – 500, 600, 700 °C; duration – 2 hours; heating rate – 7.5 °C/min; argon flow rate – ~0.005 L/min.

Chemical activation of the pre-carbonized orange peel samples was performed under the following conditions: activation temperature ranged from 700 to 900 °C, KOH was used as the chemical activating agent with a carbonizate-to-KOH ratio of 1:2, argon gas served as the inert atmosphere, and the activation duration was 2 hours. Activation was carried out in the same setup used for carbonization. The resulting activated carbon (AC) was cooled to room temperature and ground. To remove residual KOH, the product was washed with 1 M HCl, followed by multiple washes with distilled water until neutral pH was achieved. Finally, the product was dried at 60 °C for 16 hours in a drying oven.

The carbonization yield was calculated using the following equation:

$$Y_s(\%) = \frac{m_c}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

where (m_c) is the mass of the carbonized material (g) and (m_o) is the initial mass of orange peel (g). The carbonization yields were 27.3%, 24.7%, and 32.2% at 500, 600, and 700 °C, respectively.

The activation yield was calculated using the following equation:

$$Y_a(\%) = \frac{m_a}{m_{c,a}} \times 100 \quad (2)$$

where (m_a) is the mass of the activated carbon (g) and ($m_{c,a}$) is the mass of carbonized material used for activation (g). For the samples carbonized at 500 °C, the activation yields at 700, 800, and 900 °C were 51.8%, 48.3%, and 45.2%, respectively. For the samples carbonized at 600 °C, the corresponding yields were 59.8%, 60.5%, and 53.3%, respectively. For the samples carbonized at 700 °C, the activation yields were 42.9%, 42.5%, and 42.0% at 700, 800, and 900 °C, respectively.

The obtained activated carbon materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Raman spectroscopy, and nitrogen adsorption–desorption analysis. SEM images were obtained using a JSM-6490LA scanning electron microscope (JEOL Ltd., Tokyo, Japan), while EDX analysis was performed using an EDX system (JEOL Ltd., Tokyo, Japan). Raman spectra were recorded using a SENTERRA II Raman spectrometer (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany) with 532 nm excitation. The specific surface area of the selected sample was determined from N_2 adsorption–desorption isotherms using a TriStar II 3020 analyzer (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA).

The electrodes were prepared as follows: activated carbon (75 wt%) was mixed with polyvinylidene fluoride (PVDF) as a binder (15 wt%), acetylene black (10 wt%), and 2–3 mL of N-methyl-2-pyrrolidone. The resulting mixture was thoroughly ground in an agate mortar until a homogeneous mass was obtained. The suspension was then rolled into thin sheets, cut into pieces on titanium foil with an area of 2 cm^2, and dried at 130 °C for 12 hours.

An R-40X potentiostat was used to determine the capacitive characteristics of the samples. A 6 M KOH solution was selected as the electrolyte for the two-electrode cell. Two identical electrodes, separated by a separator (Whatman™ filter paper, Cat. No. 1001-110), were placed in a symmetric electrochemical cell. Cyclic voltammetry (CV) tests were conducted at scan rates ranging from 5 to 160 mV s^{-1} within a potential window of 0.0–1.0 V. Galvanostatic charge-discharge tests were performed at current densities of 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, and 2.0 A g^{-1} within a potential window of 0.0–1.0 V.

Specific capacitance (Cs) was calculated from the cyclic voltammetry curves of the two-electrode cell using the following equation:

$$C_s = \frac{A}{m \times k \times (V_2 - V_1)} \quad (3)$$

where A is the integral of the CV curve (C);
m is the mass of the active material of a single electrode (g);
k is the scan rate (mV s^{-1});
$V_2 - V_1$ is the potential window (V).

Specific capacitance was also calculated from the galvanostatic charge-discharge curves of the two-electrode cell using the equation:

$$C_s = \frac{2I \times t}{m \times (V_2 - V_1)} \quad (4)$$

where I is the current density (A g^{-1});
t is the discharge time (s);
m is the mass of the active material of a single electrode (g);
$V_2 - V_1$ is the potential window (V).

Results

To investigate the structural and morphological characteristics of the obtained activated carbon materials, studies were conducted using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and Raman spectroscopy.

The effect of carbonization and subsequent activation temperatures on the morphology and microstructure of activated carbons derived from orange peel was investigated using scanning electron microscopy (SEM). The orange peel was carbonized at 500, 600, and 700 °C, and the resulting carbon materials were subsequently activated at 700, 800, and 900 °C (Figure 1, a-i).

For the samples carbonized at 500 °C and activated in the range of 700–900 °C, the SEM images revealed a higher number of pores with increasing activation temperature and a more heterogeneous pore distribution. In addition, the proportion of smaller pores increased, and the material surface exhibited noticeable morphological changes, forming a more wrinkled and rough structure.

SEM images of the samples carbonized at 600 °C (OPA600/700 and OPA600/800) showed a large number of pores of various sizes ranging from approximately 4 to 13 μm. In contrast, the OPA600/900 sample demonstrated a more heterogeneous structure with a predominance of amorphous carbon and the presence of smaller pores with sizes ranging from 880 nm to 1.5 μm in the synthesized material.

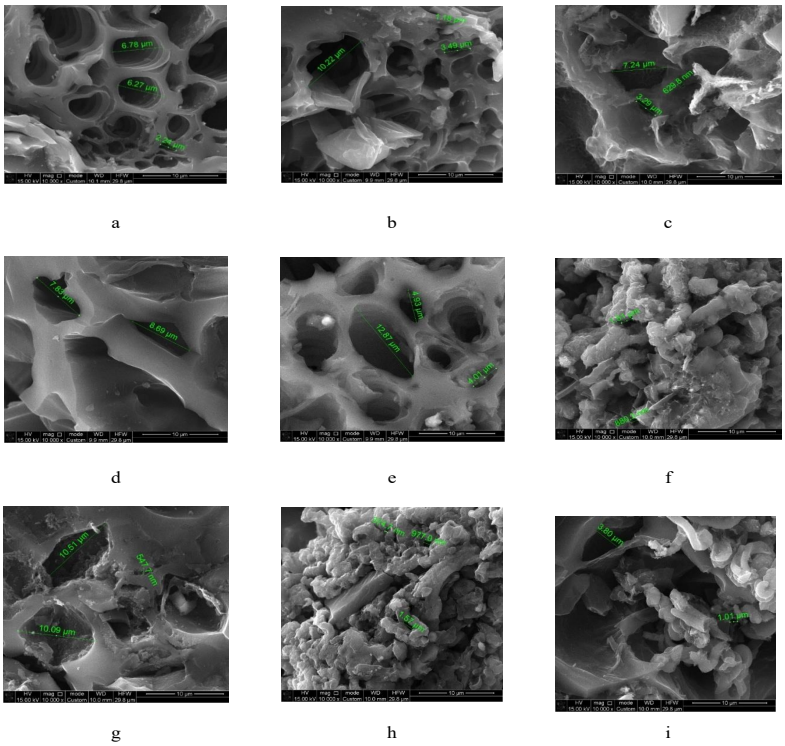


Figure 1 — SEM images of activated carbon samples derived from orange peel: a) OPA500/700; b) OPA500/800;c)OPA500/900; d) OPA600/700; e) OPA600/800; f) OPA600/900; g) OPA700/700; h) OPA700/800; i) OPA700/900

All images of samples OPA700/700, OPA700/800, and OPA700/900 revealed irregular and non-uniform porous structures.

Table 1 shows the elemental composition of activated carbons derived from orange peel.

Table 1 — Elemental composition of activated carbons derived from orange peel (EDX analysis)

Sample	Carbon C (wt%)	Oxygen O (wt%)	Potassium K (wt%)
OPA500/700	88.12	11.88	–
OPA500/800	89.91	10.09	–
OPA500/900	87.05	11.12	1.83
OPA600/700	87.89	11.34	0.77
OPA600/800	86.89	11.72	1.39
OPA600/900	84.04	14.38	1.58
OPA700/700	88.18	11.11	0.71
OPA700/800	85.02	11.84	3.14
OPA700/900	83.65	13.54	2.81

The elemental composition of the activated carbon samples derived from orange peel was investigated using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

The results indicate that the carbon content in the activated carbons varies between 83 and 90 wt%. Oxygen content ranges from 10 to 14 wt%, confirming that carbon and oxygen are the main elements present in all synthesized samples.

For the samples carbonized at 500 °C, the carbon content remained relatively high (87–90 wt%), while oxygen was detected at approximately 10–12 wt%. A small amount of potassium appeared in the sample activated at 900 °C, likely originating from the activating agent used during the chemical activation process.

In the samples carbonized at 600 °C, a gradual decrease in carbon content was observed with increasing activation temperature, accompanied by a slight increase in oxygen and potassium concentrations. The carbon content decreased from 87.9 wt% to 84.0 wt%, while oxygen increased up to 14.38 wt%.

A similar trend was observed for the samples carbonized at 700 °C. The carbon content decreased from 88.18 wt% to 83.65 wt% as the activation temperature increased from 700 °C to 900 °C, whereas oxygen content increased to approximately 13.5 wt%. Potassium was detected in all samples with concentrations up to 3 wt%.

Figure 2 presents the Raman spectra of activated carbon samples prepared at different carbonization (500–700 °C) and activation (700–900 °C) temperatures. All samples show two characteristic peaks: the D band at around 1350 cm^{-1} and the G band at approximately 1580–1600 cm^{-1}. And all samples except OPA 600/700 and OPA 700/700 show a 2D peak at approximately 2700 cm^{-1}. As can be seen in the figure, there are virtually no defects in the OPA 500/700°C sample. Of all the samples, the 2D peak is clearly visible in the OPA 700/900 sample.

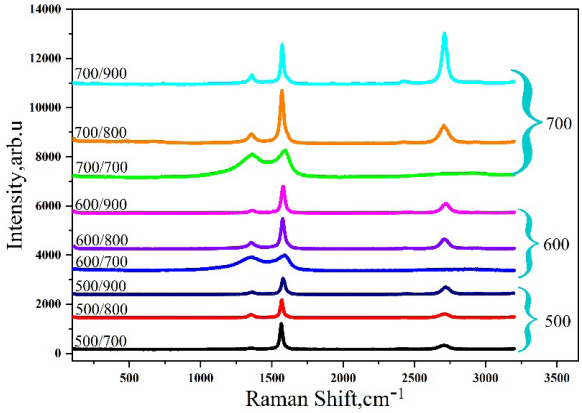


Figure 2 — Raman spectra of samples

Table 2 presents the Raman parameters of activated carbons derived from orange peel. Samples carbonized at 600 °C exhibit the highest ID/IG ratios (0.89–0.94), indicating a predominantly amorphous carbon structure. In contrast, samples carbonized at 500 °C and 700 °C and activated at 900 °C show relatively lower ID/IG values, suggesting the development of more ordered graphitic domains. The increased intensity of the 2D band (~2700 cm^{-1}) in the OPA500/900 and OPA700/900 samples further supports the formation of a more graphitized carbon structure at higher activation temperatures.

Table 2 — Raman parameters of activated carbons derived from orange peel

Sample	D band (cm^{-1})	G band (cm^{-1})	I_D/I_G	Structural interpretation
OPA500/700	~1350	~1560	0.17	Higher graphitization
OPA500/800	~1350	~1560	0.62	More disordered structure
OPA500/900	~1350	~1560	0.27	Relatively ordered carbon structure
OPA600/700	~1350	~1560	0.93	Highly amorphous structure
OPA600/800	~1350	~1560	0.94	Highly disordered carbon
OPA600/900	~1350	~1560	0.89	Amorphous carbon structure
OPA700/700	~1360	~1580	0.86	High structural disorder
OPA700/800	~1360	~1580	0.89	High defect density
OPA700/900	~1360	~1580	0.48	Higher graphitic ordering

The CV and GCD curves of the activated carbon samples derived from orange peel are shown in Figure 3.

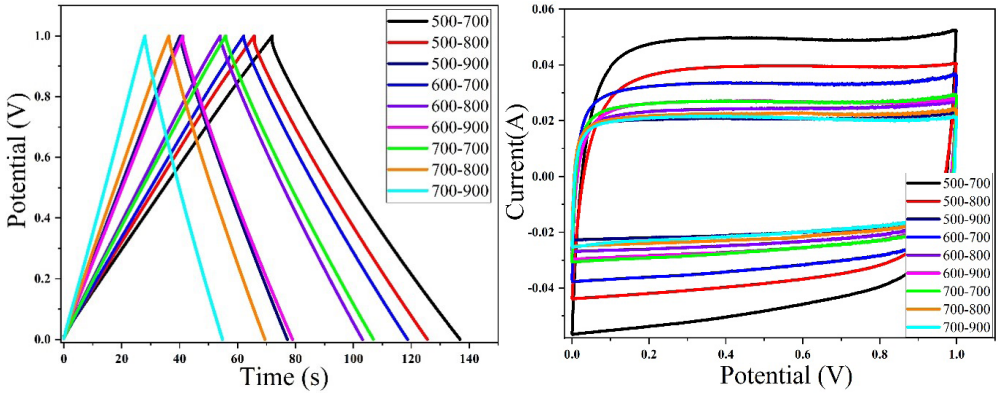


Figure 3 — Electrochemical characterization of the samples: a) Galvanostatic charge–discharge curves of the electrode materials at 2 A g^{-1} ; b) Cyclic voltammetry at 160 mV s^{-1}

The electrodes were evaluated using the galvanostatic charge–discharge (GCD) method at current densities of 0.1, 0.25, 0.5, 1, and 2 A g^{-1}. Figure 3a shows the GCD curves of the samples at 2 A g^{-1}.

The electrochemical performance of the electrodes was assessed using cyclic voltammetry (CV) at scan rates of 5, 10, 20, 40, 80, and 160 mV s^{-1}. The results at 160 mV s^{-1} are shown in Figure 3, b.

The highest specific capacitance of 281.9 F g^{-1} at a scan rate of 5 mV s^{-1}, and 213,2 at 160 mVs^{-1} is achieved when the orange peel is first carbonized at 500 °C and then activated at 700 °C.

The highest specific capacitance of 367.5 F g^{-1} at a current density of 0.1 A g^{-1} was achieved for the electrode sample OPA500/700. The specific capacitance of the same sample at 2 A g^{-1} was 259.6 F g^{-1}, corresponding to more than 70 % capacitance retention at increased current density. The average capacitance retention for the other electrodes in this series, synthesized from orange peel, was 94.4 %, indicating high stability under high charge–discharge current densities.

OPA500/700 showed the highest specific capacitance among the prepared samples. Therefore, this sample was selected for nitrogen adsorption–desorption analysis. Its specific surface area was 1968 m^2 g^{-1}.

Discussion

The SEM analysis showed that with increasing activation temperature, the porosity of the material significantly increased, and the surface structure became more complex. Overall, the results indicate that increasing both carbonization and activation temperatures significantly influences the microstructure of the carbon materials, promoting the development of porosity, altering pore size distribution, and increasing the structural complexity of the surface.

The EDX results confirm that carbon is the dominant element in all synthesized activated carbons, while oxygen and residual potassium originate from surface

functional groups and activation reagents. The carbon content confirms the successful carbonization of the biomass precursor. The oxygen content can be attributed to the presence of oxygen-containing functional groups on the carbon surface. The detected oxygen may be associated with oxygen-containing surface functional groups; however, EDX analysis alone does not allow the chemical or structural state of oxygen to be determined. The potassium detected in the samples may be attributed to incomplete neutralization or washing of the alkaline activating agent after the activation process.

The D-band is associated with defects and structural disturbances in the carbon matrix. The G-band is associated with vibrations of sp^2-bonded graphitic carbon atoms. The shape and position of the 2D peak provide information about the degree of graphitization and the multilayered nature of the material's structure.

The presence of the D and G peaks indicates that all samples contain both amorphous and graphitic carbon structures. Although the peak positions are identical in all samples, slight differences in peak intensity indicate that heat treatment has affected the structural properties.

The Raman analysis demonstrates that the structural ordering of the activated carbons strongly depends on both carbonization and activation temperatures.

Overall, the combined SEM, EDX, and Raman analyses demonstrate that increasing carbonization and activation temperatures significantly affect the microstructure, surface composition, and structural ordering of the activated carbons derived from orange peel. Higher activation temperatures promote the development of porous structures and may enhance the formation of graphitic domains within the carbon matrix.

Figure 3 shows that the CV curves of the prepared electrodes retain a quasi-rectangular shape, which is characteristic of electric double-layer capacitors. No distinct redox peaks are observed within the investigated potential range. This indicates that charge storage occurs mainly through the formation of an electric double layer at the electrode–electrolyte interface, although a minor contribution from surface functional groups cannot be completely excluded.

The higher capacitance observed at lower scan rates is associated with more effective ion transport within the porous carbon structure. When the potential is varied slowly, electrolyte ions have sufficient time to enter the pores and reach a larger portion of the internal electrode surface. At higher scan rates, access to narrow or less accessible pores becomes limited. As a result, only part of the available surface contributes to charge storage, leading to a decrease in the measured capacitance.

The galvanostatic charge–discharge curves are nearly symmetric and triangular and show an approximately linear relationship between potential and time. These features are consistent with predominantly capacitive behaviour and good reversibility during repeated charging and discharging. Among the investigated samples, OPA500/700 exhibited the longest discharge time at the same current density, in agreement with its higher specific capacitance.

The activation temperature has a direct influence on the morphology and pore structure of biomass-derived activated carbon and, therefore, on its electrochemical properties. During KOH activation, increasing the temperature intensifies the interaction

between KOH and the carbon matrix, resulting in the formation and enlargement of pores. At excessively high temperatures, however, intensive etching may damage the carbon framework and reduce the number of pores that are suitable for electrolyte-ion transport and charge storage. When the temperature becomes too high, however, excessive etching of the carbon framework can occur, which may adversely affect the resulting porous structure. A similar temperature dependence was reported for corncob-derived activated carbon (Dong et al., 2024), where changes in KOH activation temperature altered the pore structure; micropores contributed to charge storage, while mesopores favored electrolyte-ion transport. Thus, the activation temperature needs to be controlled to promote pore formation without causing excessive modification of the carbon framework. The differences in morphology, structural characteristics, and electrochemical behavior observed for the samples activated at 700, 800, and 900 °C may therefore be related to temperature-dependent changes occurring during KOH activation.

The specific surface area of OPA500/700 was 1968 $m^2\ g^{-1}$, confirming the highly porous nature of the material. A large surface area can increase the contact between the carbon surface and electrolyte ions, which may contribute to the high specific capacitance observed for this sample.

To evaluate the electrochemical performance of the obtained activated carbon, its specific capacitance was compared with those of biomass-derived activated carbon electrodes reported in the literature (Table 3).

Table 3 — Comparison of the electrochemical performance of this work with reported biomass-derived activated carbons.

Biomass precursor	**Activation / preparation method**	**BET surface area, $m^2\ g^{-1}$**	**Electrolyte**	**Specific Capacitance (F g−1) and current density**	**Ref.**
Rice husk	KOH activation; carbonization at 800 °C; hydro-thermal post-treatment	1847	3 M H_2SO_4	242.1 F g^{-1} at 0.5 A g^{-1}	Anusonthiwong et al., 2025
Corncob	KOH activation; carbonization/activation at 700–900 °C;	1945,7	6 M KOH	260 F g^{-1} at 1 A g^{-1}	Dong et al., 2024
Rice husk	KOH activation; carbonization	3145	6 M KOH	367 F g^{-1} at 5 mVs^{-1}	Gao et al., 2015
Corncob	Hydrothermal treatment + H_3PO_4 activation; carbonization at 400 °C	68.54	—	41 F g^{-1} at 1 A g^{-1}	Andem et al., 2024,
Pecan shell	Self-activation/ carbonization at ~1050 °C	1554	6 M KOH	269 F g^{-1} at 2 A g^{-1}	Zou et al., 2024
Watermelon peel	H_3PO_4-assisted carbonization; 700 °C, 2 h; N/P-doped	—	6 M KOH	135 F g^{-1}.2 at 1 A g^{-1}	Yang et al., 2023

Melon peel	Pretreatment + activation; hydrothermal pretreatment	500	$LiCF_3SO_3$/ $EMIMCF_3SO_3$ gel electrolyte	161 F g^{-1} at 1 A g^{-1}	Ahmad et al., 2024
Orange peel	KOH activation	—	0,5 M H_2SO_4	41,6 F g^{-1} at 1 A g^{-1}	Madhusre et al., 2023
Orange peel	Carbonization; KOH activation	1968	6 M KOH	259.6 F g^{-1} at 2 A g^{-1}	This study

As shown in Table 3, the obtained activated carbon exhibits a specific capacitance of 259.6 F g^{-1} at a current density of 2 A g^{-1} in 6 M KOH. This value is comparable to those reported for several biomass-derived activated carbon electrodes under similar electrochemical conditions.

Thus, electrode materials were fabricated from activated carbons synthesized via chemical activation of carbonizates at 700 °C, 800 °C, and 900 °C. All samples exhibited good capacitive performance when used as supercapacitor electrodes.

Conclusion

In this study, porous activated carbons were obtained from orange peel waste by combining carbonization with subsequent KOH activation. The carbonization temperature was varied between 500 and 700 °C, while activation was performed at 700, 800, and 900 °C. This allowed us to examine how the selected synthesis conditions affected the structure and electrochemical behavior of the resulting carbons.

SEM observations showed that the materials developed a porous structure during activation. Changes in activation temperature were accompanied by noticeable differences in the pore morphology, including the appearance of a more heterogeneous network with a larger number of smaller pores. EDX analysis confirmed that carbon was the main component of all samples, with a content of 83–90 wt%. Oxygen and small amounts of residual potassium were also present. The oxygen detected by EDX may be related to oxygen-containing groups on the carbon surface, although this technique does not provide information about their specific chemical or structural state. The Raman results also showed differences in the degree of structural ordering depending on the synthesis conditions. In particular, the samples activated at higher temperatures showed a more pronounced graphitic character.

All of the obtained carbons showed electrochemical behavior typical of electric double-layer capacitors. The best result was obtained for OPA500/700, which delivered 367.5 F g^{-1} at 0.1 A g^{-1} and 259.6 F g^{-1} at 2 A g^{-1}. The relatively high capacitance retained at the higher current density also indicates good rate performance of this sample.

The differences between the samples suggest that the carbonization and activation temperatures affect both the carbon structure and its electrochemical response. During KOH activation, temperature influences the development of the porous carbon framework, which in turn affects the accessibility of the electrode surface to electrolyte ions. At the same time, excessive activation can alter the pore structure of the carbon matrix. Under the conditions investigated here, the OPA500/700 sample provided the highest specific capacitance. Its combination of porous structure and electrochemical performance makes this material a promising candidate for supercapacitor electrodes.

References

Ahmad N., Rinaldi A., Sidoli M., Magnani G., Vezzoni V., Scaravonati S., Pasetti L., Fornasini L., Gupta H., Tamagnone M., Ridi F., Milanese C., Riccò M. & Pontiroli D. (2024). Pre-treated biomass waste melon peels for high energy density semi solid-state supercapacitors. Journal of Power Sources, 624. – P. 235511. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.235511 (in Eng.).

Ajay K.M., Dinesh M.N., Byatarayappa G., Radhika M.G., Kathyayini N. & Vijeth H. (2021). Electrochemical investigations on low-cost KOH activated carbon derived from orange-peel and polyaniline for hybrid supercapacitors. Inorganic Chemistry Communications, 127. – P. 108523. DOI: 10.1016/j.inoche.2021.108523 (in Eng.).

Andem S., Priyadharshini T. & Ravindra A.V. (2024). Activated carbon derived from corncob via hydrothermal carbonization as a promising electrode for supercapacitors. Materials Research Bulletin, 179. – P. 112991. DOI: 10.1016/j.materresbull.2024.112991 (in Eng.).

Anusonthiwong T., Suwatanapongched N., Surawattanawiset J., Chittreisin N., Ittisanronnachai S., Sangtawesin T. & Anantachaisilp S. (2025). Activated carbon derived from rice husks enhanced by methylene blue and gamma irradiation for supercapacitor applications. RSC Sustainability, 3. – P. 1507–1515. DOI: 10.1039/d4su00701h (in Eng.).

Arkhipova E.A., Novotortsev R.Y., Ivanov A.S., Maslakov K.I. & Savilov S.V. (2022). Rice husk-derived activated carbon electrode in redox-active electrolyte – New approach for enhancing supercapacitor performance. Journal of Energy Storage, 55. – P. 105699. DOI: 10.1016/j.est.2022.105699 (in Eng.).

Dong L., Pan C., Ji Y., Ren S. & Lei T. (2024). Corncob-derived activated carbon as electrode material for high-performance supercapacitor. Materials, 17(17). – P. 4341. DOI: 10.3390/ma17174341 (in Eng.).

Ehsani A. & Parsimehr H. (2020). Electrochemical energy storage electrodes from fruit bio-char. Advances in Colloid and Interface Science, 284. – P. 102263. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102263 (in Eng.).

Fan M., Shao Y., Wang Y., Sun J., He H., Guo Y., Zhang S., Wang S., Li B. & Hu X. (2025). Evolution of pore structure and functionalities of activated carbon and phosphorous species in activation of cellulose with H_3PO_4. Renewable Energy, 240. – P. 122151. DOI: 10.1016/j.renene.2024.122151 (in Eng.).

Gao Y., Li L., Jin Y., Wang Y., Yuan C., Wei Y., Chen G., Ge J. & Lu H. (2015). Porous carbon made from rice husk as electrode material for electrochemical double-layer capacitors. Applied Energy, 153. – P. 41–47. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.12.070 (in Eng.).

Kumar N., Kim S.B., Lee S.Y. & Park S.J. (2022). Recent advanced supercapacitor: A review of storage mechanisms, electrode materials, modification, and perspectives. Nanomaterials, 12(20). – P. 3708. DOI: 10.3390/nano12203708 (in Eng.).

Li L., Wang X., Wang S., Cao Z., Wu Z., Wang H., Gao Y. & Liu J. (2016). Activated carbon prepared from lignite as supercapacitor electrode materials. Electroanalysis, 28(1). – P. 243–248. DOI: 10.1002/elan.201500532 (in Eng.).

Lobato-Peralta D.R., Okoye P.U. & Alegre C. (2024). A review on carbon materials for electrochemical energy storage applications: State of the art, implementation, and synergy with metallic compounds for supercapacitor and battery electrodes. Journal of Power Sources, 617. – P. 235140. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.235140 (in Eng.).

Madhusree J.E., Chandewar P.R., Shee D. & Sankar Mal S. (2023). Phosphomolybdic acid embedded into biomass-derived biochar carbon electrode for supercapacitor applications. Journal of Electroanalytical Chemistry, 936. – P. 117354. DOI: 10.1016/j.jelechem.2023.117354 (in Eng.).

Mardina P., Juwita R., Putra M.D., Wijayanti H., Lestari R., Rawei O.K., Lestari L., Kaisa A.P. & Zein C.M. (2025). Corncob-derived $ZnCl_2$ activated carbon as a potential electrode for supercapacitor. Journal of Material Cycles and Waste Management, 27(5). – P. 3726–3736. DOI: 10.1007/s10163-025-02327-z (in Eng.).

Nazhipkyzy M., Kurmanbayeva G., Seitkazinova A., Varol E.A., Li W., Dinistanova B., Issanbekova A. & Mashan T. (2024). Activated carbon derived from cucumber peel for use as a supercapacitor electrode. Nanomaterials, 14(8). – P. 686. DOI: 10.3390/nano14080686 (in Eng.).

Nazhipkyzy M., Seitkazinova A.R., Kurmanbaeva G.G., Talgatkyzy A., Yeleuov M., Issanbekova A.T. & Zhilibayeva N. (2024). Food waste-derived activated carbon for supercapacitors. Combustion and Plasmochemistry, 22(3). – P. 269–277. DOI: 10.18321/cpc22(3)269-277 (in Eng.).

Patel A., Patel S.K., Singh R.S. & Patel R.P. (2024). Review on recent advancements in the role of electrolytes and electrode materials on supercapacitor performances. Discover Nano, 19(1). – P. 188. DOI: 10.1186/s11671-024-04053-1 (in Eng.).

Quesada-Plata F., Ruiz-Rosas R., Emilia M. & Cazorla-Amorós D. (2016). Activated carbons prepared through H_3PO_4-assisted hydrothermal carbonisation from biomass wastes: Porous texture and electrochemical performance. ChemPlusChem, 81(12). – P. 1349–1359. DOI: 10.1002/cplu.201600412 (in Eng.).

Singh N., Singh V., Bisht N., Negi P., Dhyani A., Sharma R.K. & Tewari B.S. (2025). A comprehensive review on supercapacitors: Basics to recent advancements. Journal of Energy Storage, 121. – P. 116498. DOI: 10.1016/j.est.2025.116498 (in Eng.).

Yang C., Li P., Wei Y., Wang Y., Jiang B. & Wu W. (2023). Preparation of nitrogen and phosphorus doped porous carbon from watermelon peel as supercapacitor electrode material. Micromachines, 14(5). – P. 1003. DOI: 10.3390/mi14051003 (in Eng.).

Zou S.J., Patel M.D., Smith L.M., Cha E., Shi S.Q. & Choi W. (2024). Pecan shell-derived activated carbon for high-electrochemical performance supercapacitor electrode. Materials, 17(13). – P. 3091. DOI: 10.3390/ma17133091 (in Eng.).

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 351–369

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.405

IRSTI 65.59.29
UDC: 678.746

© Samadun A.I. [1*], Taussarova B.R.[1], Asrakulova D.I.[2], Nurmukhanbetova D. E.[3], 2026.
[1]Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan;
[2]Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan;
[3]Narxoz University, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: abdu.93 93@mail.ru

BIODEGRADABLE PACKAGING FILMS WITH COPPER NANOPARTICLES: EFFECT OF $NABH_4$ CONCENTRATION ON MORPHOLOGY AND ANTIFUNGAL PROPERTIES

Samadun Abdyssemat — head of the research laboratory for evaluation of quality and safety of food products, Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: abdu.93_93@ mail . ru, https://orcid.org/0000-0002-5286-5175;
Taussarova Bizhamal — professor of the Department «Technology of chemical and pharmaceutical production», Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: brtaussarova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-2718-2102;
Asrakulova Dilorom — junior Researcher, Laboratory of Advanced Polymer Synthesis, Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan,
E-mail: asrakulovadi@gmail.com. https://orcid.org/0009-0006-2106-6326;
Nurmukhanbetova Dinara — candidate of technical sciences, Narxoz University, EP "Restaurant and hotel business" Almaty, Kazakhstan,
E-mail: dinara.nurmukhanbetova@narxoz.kz, https://orcid.org/0000-0002-8939-6325.

Abstract. Fungal contamination caused by *Fusarium spp*. results in significant food losses and mycotoxin-related risks, particularly in the cereal and bakery industries. In this study, copper nanoparticles (CuNPs) were synthesized *in situ* by reducing $CuSO_4$ with sodium borohydride ($NaBH_4$) in the presence of gelatin as a stabilizing agent ($CuSO_4$:gelatin ratio = 1:10, v/v). Five in situ formulations were prepared with $CuSO_4$:$NaBH_4$ ratios ranging from 1:1 to 1:5. Particle size distribution was characterized by dynamic light scattering (DLS). The CuNPs were incorporated into biodegradable gelatin–pectin–glycerol composite films using the solvent casting method. The antifungal activity of the films against *Fusarium sp*. was evaluated by the agar well diffusion method (10 mm well diameter) after 48 h of incubation. The formulation with a $CuSO_4$:$NaBH_4$ ratio of 1:1 exhibited the highest proportion of true nanoparticles

(20.6% at 18.9 nm) and produced the most homogeneous film morphology. Increasing the $NaBH_4$ concentration resulted in progressive hydrogen evolution ($NaBH_4 + 4H_2O \rightarrow NaB(OH)_4 + 4H_2\uparrow$), leading to the formation of a porous film structure. All films demonstrated antifungal activity, with inhibition zone diameters ranging from 21.0 ± 2.5 mm to 32.0 ± 1.2 mm. Film No. 1 (1:1 ratio) showed the strongest antifungal effect, producing the largest inhibition zone (32.0 ± 1.5 mm after 48 h). These findings indicate that hydrogen evolution is a critical limitation at elevated $NaBH_4$ concentrations and confirm that the 1:1 $CuSO_4$:$NaBH_4$ ratio is optimal for developing biodegradable active packaging materials.

Keywords: copper nanoparticles, gelatin, pectin, biodegradable film, antifungal activity, Fusarium, sodium borohydride, food packaging

For citations: *Samadun A.I., Taussarova B.R., Asrakulova D.I., Nurmukhanbetova D.E. Biodegradable packaging films with copper nanoparticles: effect of $NaBH_4$ concentration on morphology and antifungal properties. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No.3. – P. 351–369. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.405.*

© Самадун А.И.[1*], ТаусароваБ.Р.[1], Асракулова Д.И.[2], Нурмуханбетова Д. Е.[3], 2026.

[1]Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан;

[2]Өзбекстан Республикасы Ғылым академиясының Полимерлер химиясы және физикасы институты, Ташкент, Өзбекстан;

[3]Нархоз университеті, Алматы, Қазақстан.

Email: abdu.93_93@mail.ru

МЫС НАНОБӨЛШЕКТЕРІ БАР БИОЫДЫРАЙТЫН ҚАПТАМАЛЫҚ ҮЛДІРЛЕР: $NaBH_4$КОНЦЕНТРАЦИЯСЫНЫҢ МОРФОЛОГИЯҒА ЖӘНЕ САҢЫРАУҚҰЛАҚҚА ҚАРСЫ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ

Самадун Абдысемат — Азық-түлік өнімдерінің сапасы мен қауіпсіздігін бағалау ғылыми-зерттеу зертханасының меңгерушісі, Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: abdu.93_93@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5286-5175;

Таусарова Бижамал — химия ғылымдарының докторы, профессор, «Химиялық және фармацевтикалық өндіріс технологиясы» кафедрасы, Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: brtaussarova@gmail.com;

Асракулова Дилором — кіші ғылыми қызметкер, Перспективалы полимерлер синтезі зертханасы, Өзбекстан Республикасы Ғылым академиясының Полимерлер химиясы және физикасы институты, Ташкент, Өзбекстан,
E-mail: asrakulovadi@gmail.com, https://orcid.org/0009-0006-2106-6326;

Нурмуханбетова Динара — техника ғылымдарының кандидаты, «Мейрамхана және қонақүй бизнесі» білім беру бағдарламасы, Нархоз университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: dinara.nurmukhanbetova@narxoz.kz, https://orcid.org/0000-0002-8939-6325.

Аннотация. Fusarium туысына жататын саңырауқұлақтармен ластану азық-түлік өнімдерінің елеулі шығынына және микотоксиндермен байланысты қауіптерге әкелуі мүмкін. Зерттеуде мыс нанобөлшектері $CuSO_4$-ті натрий боргидридімен ($NaBH_4$) тотықсыздандыру арқылы желатиннің тұрақтандырғыш ретіндегі қатысуымен in situ әдісімен синтезделді; $CuSO_4$:желатин қатынасы 1:10 (көлем/көлем) болды. $CuSO_4$:$NaBH_4$ қатынасы 1:1-ден 1:5-ке дейінгі бес құрам дайындалды. Бөлшектердің өлшемдік таралуы динамикалық жарық шашырауы әдісімен анықталды. Алынған мыс құрамды наноқұрылымдар ерітіндіден құю әдісі арқылы биоыдырайтын желатин–пектин–глицерин композиттік үлдірлеріне енгізілді. Үлдірлердің Fusarium sp. саңырауқұлағына қарсы белсенділігі 10 мм диаметрлі ұяшықтарды пайдаланып, агардағы диффузия әдісімен 48 сағат инкубациядан кейін бағаланды. $CuSO_4$:$NaBH_4$ = 1:1 қатынасындағы құрам нанометрлік диапазондағы бөлшектердің ең жоғары үлесін көрсетті — 18,9 нм кезінде 20,6%, сондай-ақ үлдірдің ең біркелкі морфологиясын қамтамасыз етті. $NaBH_4$ концентрациясының жоғарылауы $NaBH_4 + 4H_2O \rightarrow NaB(OH)_4 + 4H_2\uparrow$ реакциясына сәйкес сутектің қарқынды бөлінуіне және үлдірдің кеуекті құрылымының қалыптасуына әкелді. Барлық үлдірлер саңырауқұлаққа қарсы белсенділік көрсетті. 48 сағаттан кейін тежелу аймақтарының диаметрі шамамен 22,0 ± 2,2 мм-ден 32,0 ± 1,5 мм-ге дейін өзгерді. №1 үлдір, яғни 1:1 қатынасындағы құрам, ең жоғары саңырауқұлаққа қарсы әсер көрсетті. Нәтижелер $NaBH_4$ жоғары концентрацияларында сутектің бөлінуі негізгі шектеуші факторлардың бірі екенін және зерттелген құрамдар ішінде $CuSO_4$:$NaBH_4$ = 1:1 қатынасы биоыдырайтын белсенді қаптама материалдарын әзірлеу үшін ең қолайлы екенін көрсетті.

Түйін сөздер: мыс нанобөлшектері, желатин, пектин, биоыдырайтын үлдір, саңырауқұлаққа қарсы белсенділік, Fusarium, натрий боргидриді, тағамдық қаптама

© Самадун А.И.[1*], Таусарова Б.Р.[1], Асракулова Д.И.[2], Нурмуханбетова Д.Е.[3], 2026.

[1] Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан;

[2] Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан;

[3]Университет Нархоз, Алматы, Казахстан.

Email: abdu.93_93@mail.ru

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ УПАКОВОЧНЫЕ ПЛЁНКИ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ: ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ $NaBH_4$ НА МОРФОЛОГИЮ И АНТИГРИБКОВЫЕ СВОЙСТВА

Самадун Абдысемат — заведующий Научно-исследовательской лабораторией по оценке качества и безопасности продовольственных продуктов, Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан,

E-mail: abdu.93_93@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-5286-5175;

Таусарова Бижамал — доктор химических наук, профессор кафедры «Технологии химического

и фармацевтического производства», Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан,
E-mail: brtaussarova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-2718-2102;
Асракулова Дилором — младший научный сотрудник лаборатории синтеза перспективных полимеров, Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан,
E-mail: asrakulovadi@gmail.com, https://orcid.org/0009-0006-2106-6326;
Нурмуханбетова Динара — кандидат технических наук, образовательная программа «Ресторанный и отельный бизнес», Университет Нархоз, Алматы, Казахстан,
E-mail: dinara.nurmukhanbetova@narxoz.kz, https://orcid.org/0000-0002-8939-6325.

Аннотация. Грибковая контаминация, вызываемая представителями рода *Fusarium*, приводит к значительным потерям пищевой продукции и создаёт риски, связанные с микотоксинами, особенно в зерновой и хлебопекарной промышленности. В работе наночастицы меди синтезировали in situ путём восстановления $CuSO_4$ боргидридом натрия ($NaBH_4$) в присутствии желатина в качестве стабилизатора при соотношении $CuSO_4$:желатин = 1:10 об./об. Были приготовлены пять составов с соотношением $CuSO_4$:$NaBH_4$ от 1:1 до 1:5. Распределение частиц по размерам исследовали методом динамического светорассеяния. Полученные медьсодержащие наноструктуры вводили в биоразлагаемые желатин–пектин–глицериновые композитные плёнки методом полива из раствора. Антигрибковую активность плёнок в отношении *Fusarium* sp. определяли методом диффузии в агар с диаметром лунки 10 мм после 48 ч инкубации. Состав с соотношением $CuSO_4$:$NaBH_4$ = 1:1 характеризовался наибольшей долей частиц в истинно нанометровом диапазоне — 20,6% при размере 18,9 нм - и обеспечивал наиболее однородную морфологию плёнки. Повышение концентрации $NaBH_4$ сопровождалось усилением выделения водорода согласно реакции $NaBH_4 + 4H_2O \rightarrow NaB(OH)_4 + 4H_2\uparrow$, что приводило к формированию пористой структуры плёнок. Все исследованные плёнки проявляли антигрибковую активность. Через 48 ч диаметр зон ингибирования составлял примерно от 22,0 ± 2,2 мм до 32,0 ± 1,5 мм, при этом максимальный эффект наблюдался для плёнки №1 с соотношением 1:1. Полученные результаты показывают, что при повышенных концентрациях $NaBH_4$ выделение водорода становится существенным ограничивающим фактором, а соотношение $CuSO_4$:$NaBH_4$ = 1:1 является наиболее благоприятным из исследованных для разработки биоразлагаемых активных упаковочных материалов.

Ключевые слова: наночастицы меди, желатин, пектин, биоразлагаемая плёнка, антигрибковая активность, Fusarium, боргидрид натрия, упаковка пищевых продуктов

Введение. Виды рода *Fusarium* относятся к наиболее экономически значимым фитопатогенам злаковых и зернобобовых культур, вызывая корневые гнили, стеблевые гнили и фузариоз колоса с одновременной продукцией трихотеценовых, фумонизиновых и зеараленоновых микотоксинов, представляющих серьёзную угрозу для здоровья человека и животных (Leslie et al., 2006). Помимо снижения

урожайности сельскохозяйственных культур, развитие *Fusarium spp.* приводит к ухудшению технологических характеристик зерна и существенным потерям при хранении и переработке. Особую опасность представляет способность грибов сохранять жизнеспособность в продуктах переработки зерна, включая муку и хлебобулочные изделия, а также синтезировать устойчивые микотоксины, которые сохраняются даже после термической обработки. По данным Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН (FAO), ежегодно до 25 % мирового объёма сельскохозяйственной продукции подвергается поражению микроскопическими грибами и загрязняется микотоксинами, что делает проблему контроля грибковой контаминации одной из наиболее актуальных задач современной пищевой промышленности.

В Республике Казахстан производство зерновых продуктов составляет около 37 % в структуре пищевой промышленности (Bureau of National Statistics of the Republic of Kazakhstan, 2024). Казахстан входит в число крупнейших мировых производителей и экспортёров пшеницы и муки, поэтому обеспечение микробиологической безопасности зерновой продукции имеет не только экономическое, но и стратегическое значение. Несмотря на совершенствование технологий послеуборочной обработки, транспортировки и хранения зерна, риск вторичного инфицирования продукции плесневыми грибами сохраняется на протяжении всей логистической цепочки. В связи с этим возрастает необходимость разработки новых упаковочных материалов, способных не только выполнять барьерные функции, но и активно подавлять развитие патогенной микрофлоры непосредственно на поверхности пищевого продукта.

Литературный обзор. В последние годы концепция активной упаковки рассматривается как одно из наиболее перспективных направлений повышения безопасности и увеличения сроков хранения пищевых продуктов. В отличие от традиционных упаковочных материалов, выполняющих преимущественно защитную функцию, активные упаковочные системы способны взаимодействовать с внутренней средой упаковки, подавляя рост микроорганизмов, регулируя газовый состав, поглощая влагу или высвобождая антимикробные соединения в контролируемых количествах. Современные исследования показывают, что использование активной упаковки позволяет существенно увеличить сроки хранения хлебобулочных изделий без применения дополнительных химических консервантов, что соответствует современным требованиям экологически безопасного и «чистого» производства пищевых продуктов (Gvozdenko et al., 2022; Zhang et al., 2023).

Особое внимание уделяется биоразлагаемым упаковочным материалам, способным заменить традиционные полимеры нефтехимического происхождения. Ежегодно в мире производится более 400 млн тонн пластиковых материалов, значительная часть которых используется именно для упаковки пищевой продукции. Большинство подобных материалов практически не подвергается биодеструкции и становится источником длительного загрязнения окружающей среды. В связи с этим биоразлагаемые полимерные композиции на основе

природных биополимеров рассматриваются как одно из наиболее перспективных направлений развития экологически безопасочной упаковки. Наибольший интерес вызывают композиционные материалы, содержащие функциональные нанодобавки, способные одновременно улучшать механические свойства плёнок и придавать им выраженную антимикробную активность.

Среди различных неорганических антимикробных наполнителей наночастицы меди (НЧМ) занимают особое место благодаря высокой биологической активности, доступности исходного сырья и относительно невысокой стоимости по сравнению с наночастицами серебра. Механизм их антигрибкового действия является комплексным и включает постепенное высвобождение ионов Cu^{2+}, взаимодействие с белками клеточной стенки и цитоплазматической мембраны микроорганизмов, нарушение функционирования дыхательной цепи, генерацию активных форм кислорода, включая гидроксильные радикалы посредством реакций Фентона, а также повреждение ДНК и ингибирование активности жизненно важных ферментов клетки (Katsumiti et al., 2018; Jafarzadeh et al., 2020). Благодаря множественности механизмов воздействия вероятность формирования устойчивости микроорганизмов к меди значительно ниже по сравнению с традиционными фунгицидами, что делает наночастицы меди перспективными компонентами активных упаковочных материалов.

Антимикробная эффективность НЧМ во многом определяется их морфологическими характеристиками, прежде всего размером частиц, распределением по размерам, степенью агрегации и устойчивостью коллоидной системы. Уменьшение среднего диаметра частиц сопровождается увеличением удельной площади поверхности и числа активных центров, что способствует более интенсивному высвобождению ионов меди и повышению эффективности взаимодействия с клетками микроорганизмов. Поэтому выбор условий синтеза наночастиц является одним из ключевых факторов формирования функциональных свойств будущих нанокомпозитных упаковочных материалов.

Одним из наиболее распространённых восстановителей при химическом синтезе металлических наночастиц является боргидрид натрия ($NaBH_4$). Его использование обеспечивает быстрое восстановление ионов меди при комнатной температуре и позволяет получать частицы нанометрового диапазона без применения сложного оборудования (Iqbal Z. et al., 2020). Однако высокая реакционная способность $NaBH_4$ сопровождается интенсивным гидролизом в водной среде с выделением газообразного водорода согласно реакции:

$$NaBH_4 + 4H_2O \rightarrow NaB(OH)_4 + 4H_2\uparrow$$

Если синтез наночастиц осуществляется непосредственно *(in situ)* в растворе, содержащем плёнкообразующие биополимеры, образование пузырьков водорода может существенно влиять на формирование структуры материала. Возникающие газовые включения способны образовывать поры различного размера, нарушать однородность плёнки, ухудшать её механическую прочность, прозрачность и

барьерные свойства. Несмотря на большое количество публикаций, посвящённых синтезу наночастиц меди, влияние выделения водорода при *in situ* синтезе на морфологию биоразлагаемых упаковочных плёнок остаётся недостаточно изученным и требует дополнительного экспериментального исследования (Truong et al., 2023).

В качестве основы биоразлагаемых упаковочных материалов широко используются природные полимеры, обладающие высокой биосовместимостью и безопасностью для контакта с пищевыми продуктами. Желатин представляет собой денатурированный коллаген животного происхождения, характеризующийся хорошими плёнкообразующими свойствами, высокой прозрачностью, способностью образовывать эластичные структуры и эффективно стабилизировать металлические наночастицы за счёт наличия аминных и карбоксильных функциональных групп (Блинов А.В. и др., 2020). Однако чистые желатиновые плёнки обладают относительно высокой чувствительностью к влаге и недостаточной механической стабильностью.

Для устранения указанных недостатков перспективным является использование смешанных биополимерных систем. Одним из наиболее эффективных компонентов таких композиций является пектин — природный анионный полисахарид, широко распространённый в клеточных стенках высших растений. В условиях Республики Казахстан дополнительным преимуществом применения пектина является возможность его получения из яблочных выжимок, представляющих собой многотоннажные отходы предприятий соковой промышленности. Совместное использование желатина и пектина позволяет формировать более плотную полимерную сеть за счёт электростатического взаимодействия между макромолекулами, повышая механическую прочность, эластичность, газобарьерные свойства и устойчивость плёнок к воздействию влаги (Omerović et al., 2021; Zhang et al., 2023). Введение наночастиц меди в подобные биополимерные матрицы позволяет придать материалу выраженные антигрибковые свойства. В настоящей работе полученные образцы рассматриваются как плёнки на основе биоразлагаемых полимеров с антигрибковыми свойствами; оценка фактической биоразлагаемости, миграции и токсикологической безопасности разработанных материалов требует проведения дополнительных исследований.

Важным фактором, определяющим эффективность активных упаковочных материалов, является контролируемое высвобождение антимикробного компонента в течение всего периода хранения пищевого продукта. В отличие от традиционных консервантов, которые вводятся непосредственно в состав пищевой продукции, антимикробные соединения, иммобилизованные в полимерной матрице, постепенно мигрируют к поверхности продукта, поддерживая эффективную концентрацию активного вещества на протяжении длительного времени. Такой механизм позволяет существенно снизить суммарное содержание антимикробного агента, уменьшить риск его накопления в продукте и обеспечить пролонгированную защиту от микробиологической порчи. Для

металлических наночастиц особое значение имеет способность полимерной матрицы регулировать скорость высвобождения ионов металла, поскольку именно контролируемая миграция Cu^{2+} обеспечивает устойчивый антибактериальный и антигрибковый эффект без превышения допустимых уровней безопасности.

Не менее важным параметром является равномерность распределения наночастиц в объёме полимерной матрицы. Агрегация металлических наночастиц приводит к уменьшению их удельной поверхности, снижению количества активных центров и, как следствие, к уменьшению антимикробной активности. Кроме того, крупные агрегаты могут выступать концентраторами механических напряжений, ухудшая прочностные характеристики плёнок и снижая их эксплуатационную надёжность. Поэтому получение устойчивых коллоидных систем с узким распределением частиц по размерам рассматривается как одно из основных условий создания эффективных нанокомпозитных упаковочных материалов.

Использование желатина в качестве стабилизатора при синтезе наночастиц меди позволяет одновременно решать несколько технологических задач. Функциональные аминные, карбоксильные и гидроксильные группы белковой макромолекулы способны координироваться с поверхностью образующихся наночастиц, формируя пространственный защитный слой, препятствующий их коагуляции и окислению. Одновременно желатин выполняет функцию совместимого плёнкообразующего компонента, благодаря чему отпадает необходимость дополнительного введения поверхностно-активных веществ или синтетических стабилизаторов, способных ухудшить экологическую безопасность упаковочного материала. Использование желатина в качестве стабилизатора позволяет совместить функции стабилизации наноструктур и формирования полимерной матрицы, что потенциально может способствовать сокращению количества дополнительных вспомогательных компонентов. Вместе с тем применение $NaBH_4$ требует дополнительной оценки безопасности процесса, остаточного содержания реагента и продуктов его превращения. Поэтому в данной работе этот подход рассматривается как перспективный с точки зрения принципов рационального использования компонентов, однако его соответствие принципам «зеленой химии» не следует считать окончательно подтвержденным без проведения дополнительных исследований.

Следует отметить, что эффективность биоразлагаемых упаковочных материалов определяется не только их антимикробными свойствами, но и совокупностью физико-механических характеристик. Для практического применения упаковочные плёнки должны обладать достаточной прочностью при растяжении, эластичностью, низкой газопроницаемостью и удовлетворительной устойчивостью к воздействию влаги. Формирование пористой структуры вследствие выделения водорода во время восстановления ионов меди способно существенно изменять перечисленные свойства. С одной стороны, увеличение пористости может способствовать более интенсивному выходу ионов меди и повышению скорости антимикробного действия. С другой стороны, наличие

большого количества пор снижает механическую прочность материала, ухудшает его барьерные свойства и повышает проницаемость для кислорода и водяного пара, что отрицательно влияет на эффективность упаковки при длительном хранении пищевых продуктов. Следовательно, оптимизация условий синтеза должна обеспечивать компромисс между высокой биологической активностью и сохранением необходимых эксплуатационных характеристик плёнки.

Дополнительный интерес представляет применение технологии *in situ* синтеза наночастиц непосредственно в плёнкообразующем растворе. По сравнению с традиционным подходом, предусматривающим предварительное получение и последующее введение наночастиц в полимерную матрицу, *in situ* синтез позволяет существенно сократить число технологических стадий, уменьшить вероятность агломерации наночастиц при хранении коллоидных систем и обеспечить их более равномерное распределение в объёме формируемой плёнки. Кроме того, образование наночастиц непосредственно в присутствии макромолекул желатина и пектина способствует более эффективному взаимодействию между поверхностью наночастиц и функциональными группами биополимеров, что положительно влияет на стабильность композитной структуры. Вместе с тем особенности протекания реакции восстановления, сопровождающейся интенсивным выделением газообразного водорода, требуют тщательного выбора концентрации восстановителя, поскольку именно этот фактор способен определять как морфологию материала, так и его последующие функциональные свойства.

В последние годы всё больше исследований посвящается разработке активных биоразлагаемых упаковочных материалов именно для хлебобулочных изделий, поскольку после выпечки их основным фактором порчи становятся плесневые грибы, включая представителей рода *Fusarium, Penicillium u Aspergillus*. В условиях повышенной влажности поверхности хлеба микромицеты способны быстро колонизировать продукт, вызывая ухудшение органолептических свойств, снижение пищевой ценности и потенциальное накопление микотоксинов. Поэтому создание биоразлагаемых упаковочных материалов с пролонгированным антигрибковым действием рассматривается как одно из наиболее перспективных направлений современной пищевой нанотехнологии и соответствует мировым тенденциям перехода к экологически безопасочным упаковочным системам нового поколения.

Несмотря на значительное число исследований, посвящённых синтезу наночастиц меди и созданию биоразлагаемых упаковочных материалов, взаимосвязь между концентрацией $NaBH_4$, размером синтезируемых наночастиц, особенностями формирования структуры плёнки и её антигрибковой активностью изучена недостаточно. Особенно мало сведений о влиянии выделения водорода при *in situ* синтезе наночастиц на морфологические характеристики упаковочных материалов и их функциональные свойства.

Целью настоящего исследования являлись: *in situ* синтез наночастиц меди с последующей характеристикой распределения частиц по размерам методом

динамического светорассеяния, изучение влияния концентрации $NaBH_4$ на размер наночастиц и морфологию биоразлагаемых желатин–пектиновых плёнок, содержащих in situ - синтезированные наночастицы меди, а также оценка антигрибковой активности разработанных упаковочных материалов против *Fusarium sp.* методом диффузии в агаре с лункой после 48 часов инкубации. Полученные результаты направлены на оптимизацию условий синтеза функциональных биоразлагаемых упаковочных материалов с улучшенными защитными свойствами для увеличения микробиологической безопасности пищевой продукции.

Материалы и методы

Материалы. Пентагидрат сульфата меди (II) ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, ≥99%), боргидрид натрия ($NaBH_4$, 98%), глицерин (≥99,5%) и желатин (пищевой, прочность по Блуму 200) приобретены у Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Дармштадт, Германия). Пектин (степень этерификации ≥65%) предоставлен Jiaxing Renze Import & Export Co., Ltd. (Китай). Агар Сабуро с декстрозой (АСД) и микробиологические реактивы получены от HiMedia Laboratories (Индия). Микробиологические исследования по определению антимикробных свойств разработанных упаковочных материалов проводились на базе испытательной лаборатории Института микробиологии Академии наук Республики Узбекистан. Тест-объект — штамм *Fusarium sp*. — был получен из коллекции культур данного Института.

Синтез наночастиц меди методом in situ. Пять составов НЧМ методом *in situ* (№ 1–5) приготовлены смешением 1 мл 1,25%-го водного раствора $CuSO_4$ с 10 мл 1%-го водного раствора желатина (соотношение $CuSO_4$: желатин = 1:10 об./об.) при перемешивании при комнатной температуре. Раствор $NaBH_4$ (0,5 Н) добавляли по каплям в течение 2 мин в объёмах 1, 2, 3, 4 и 5 мл для составов 1–5 соответственно, что соответствует соотношениям $CuSO_4$:$NaBH_4$ от 1:1 до 1:5. Окраска реакционной смеси изменялась от бледно-голубой до оранжево-коричневой, что подтверждает восстановление меди. Выделение газообразного H_2 (эффервесценция) визуально наблюдалось при возрастании объёма $NaBH_4$: отсутствовало в составе № 1 (1 мл $NaBH_4$) и выраженно проявлялось в составах № 3–5 (≥3 мл $NaBH_4$).

Характеристика наночастиц. Распределение наночастиц меди (НЧМ) по размерам (объёмно-взвешенные массовые доли фракций) определяли методом динамического светорассеяния (ДСР) при температуре 25 ± 0,1 °C на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания), оснащённом He–Ne-лазером с длиной волны 633 нм и детектором обратного рассеяния (173°, NIBS). Перед измерением образцы разбавляли деионизованной водой до оптимальной концентрации, термостатировали в течение 120 с, после чего выполняли не менее трёх последовательных измерений для каждого образца. Гидродинамический диаметр частиц рассчитывали по уравнению Стокса–Эйнштейна. Метод динамического светорассеяния широко применяется для определения размеров наночастиц, оценки их распределения по размерам и коллоидной стабильности дисперсных систем (Lim et al., 2013; Ramos, 2017).

Изготовление биоразлагаемых композитных плёнок. Биоразлагаемые композитные плёнки получали методом полива из раствора. Плёнкообразующий раствор приготавливали растворением желатина (5 г) и пектина (10 г) в дистиллированной воде (200 мл) при 60°C при перемешивании в течение 30 мин, с последующим добавлением глицерина (5 г) в качестве пластификатора и охлаждением. Суспензию НЧМ (составы in situ № 1–5) вносили в плёнкообразующий раствор при соотношении наночастицы: полимер = 1:10 (об./об.) и перемешивали 5 мин. В настоящем исследовании основное внимание уделено влиянию соотношения $CuSO_{44}$ на характеристики получаемых композитных плёнок. Контрольные образцы плёнок без медьсодержащего компонента и без добавления $NaBH_4$ в текущую экспериментальную серию не включались. Получение и исследование соответствующих контрольных образцов проводится в рамках продолжающейся серии экспериментов и будет использовано для количественной оценки вклада медьсодержащего компонента и $NaBH_4$ в антигрибковую активность и морфологию плёнок.

Антигрибковая активность: метод диффузии в агаре с лункой. Суспензию спор *Fusarium* sp. (1×10^6 спор мл$^{-1}$) готовили в стерильной дистиллированной воде и контролировали концентрацию гемоцитометром. Агар Сабуро с декстрозой (АСД, 20 мл) разливали в стерильные чашки Петри (90 мм) и давали застыть. Инокуляцию проводили нанесением 100 мкл суспензии спор равномерным распределением стерильным шпателем. Лунки (диаметр 10 мм) вырезали стерильным пробочным сверлом. В каждую лунку вносили 100 мкл водного экстракта плёнки, приготовленного погружением диска плёнки площадью 1 см² в 1 мл стерильной дистиллированной воды на 24 ч при комнатной температуре. Чашки инкубировали при 25 ± 1°C. Полный диаметр зоны подавления роста (включая лунку 10 мм) измеряли через 48 ч. Все варианты плёнок исследовали в трёх независимых повторностях (n = 3). Результаты представлены в виде среднего значения ± стандартное отклонение (Mean ± SD).

Результаты.

Распределение частиц по размерам: синтез in situ. В таблице 1 представлены результаты и графики показаны на рисунке 1 ДСР для пяти составов *in situ*. Присутствие желатина в качестве стабилизатора обеспечило обнаружение нанофракций (<100 нм) во всех составах, подтверждая роль желатина в ограничении роста частиц на начальном этапе синтеза. На рисунке 2 показана аппроксимация экспериментальных данных и соответствующий спектр коэффициентов трансляционной диффузии (D_t). Анализ пиков показал, что преобладающие популяции синтезированных наночастиц имеют коэффициенты диффузии в диапазоне $2.7x10^{-10}$см^2/с (Пик 2, площадь = 42.9%) и 1.7×10^{-8}см^2/с (Пик 3, площадь = 30.0%). Согласно уравнению Стокса-Эйнштейна, эти значения соответствуют хорошо стабилизированным неагломерированным металлическим наноструктурам, локализованным внутри макромолекул желатина. Многокомпонентное распределение подтверждает, что восстановление *in situ* в матрице желатина приводит к формированию стабильных наноструктур

с высокой кинетической устойчивостью. Состав № 1 ($CuSO_4$:$NaBH_4$ = 1:1) характеризовался наибольшей объёмной долей частиц в истинном нанометровом диапазоне: 20,6% при 18,9 нм. Составы № 3 и № 4 обеспечили наименьшие размеры отдельных частиц (9,01 нм и 7,15 нм соответственно), однако при меньших объёмных долях (16,4% и 19,3%). Состав № 5 (соотношение 1:5) показал наименьший обнаруженный размер частиц (3,62 нм) при минимальной объёмной доле (1,2%), тогда как доминирующая фракция представлена агрегатами микронного масштаба (67,5% при 3 мкм; 21,1% при 54 мкм).

Таблица 1 – Объёмно-взвешенное распределение НЧМ по размерам при синтезе *in situ* (соотношение $CuSO_4$:желатин = 1:10 об./об.).

№	Соотношение $CuSO_4$: $NaBH_4$	Распределение частиц по размерам	pH
1	1:1	20,6% — 18,9 нм; 30,4% — 142,3 нм; 42,9% — 9,3 мкм	10,12
2	1:2	21,3% — 28,8 нм; 76,6% — 15 мкм	10,17
3	1:3	16,4% — 9,01 нм; 22,1% — 112,6 нм; 59,1% — 17 мкм	10,79
4	1:4	19,3% — 7,15 нм; 43,1% — 95,78 нм; 34,7% — 29 мкм	10,61
5	1:5	1,2% — 3,62 нм; 9,1% — 193,8 нм; 67,5% — 3 мкм; 21,1% — 54 мкм	10,76

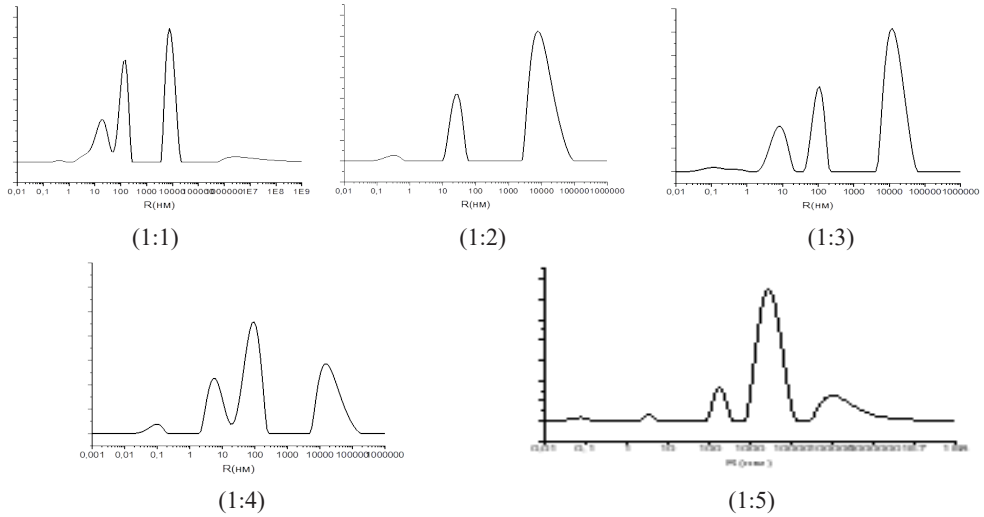


Рисунок 1 — Графики динамического светорассеяния (ДСР) распределения наночастиц меди по размерам, стабилизированных желатином (Cu-Желатин/ $NaBH_4$), при массовых соотношениях от 1:1 до 1:5

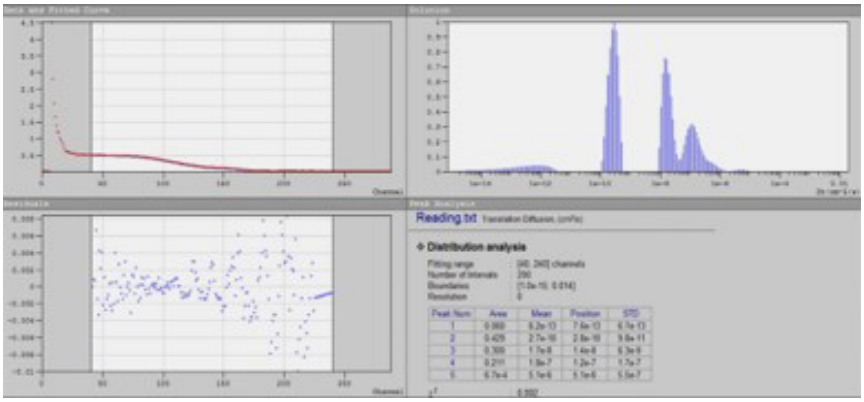


Рисунок 2 — Спектр коэффициентов трансляционной диффузии наночастиц (Cu-Желатин/$NaBH_4$), синтезированных in situ (соотношение 1:1): аппроксимация экспериментальных данных (слева), спектр распределения коэффициентов трансляционной диффузии (Dt) (справа) и анализ остатков (снизу слева).

Цвет растворов наночастиц является их важной качественной характеристикой, т.к. он может характеризовать размер частиц и их химический состав. Причина различия цветов коллоидных растворов наночастиц различны: природа дисперсной фазы и дисперсионной среды, дисперсность частиц, форма и строение. Все эти факторы влияют не только на поглощение раствором света, но и на его рассеяние. Даже незначительное изменение цвета раствора может свидетельствовать об изменении размеров частиц и химического состава. Оптические спектры растворов наночастиц и наноматериалов являются не менее важной качественной характеристикой, чем цвет раствора. Метод оптической спектроскопии основан на измерении поглощения частицами вещества электромагнитного излучения оптического диапазона. На рисунках 3, 4 представлены результаты оптические спектры для исследованных коллоидных растворов. Влияние концентрации аскорбиновой кислоты на образования наночастиц меди изображена на рисунке 5.

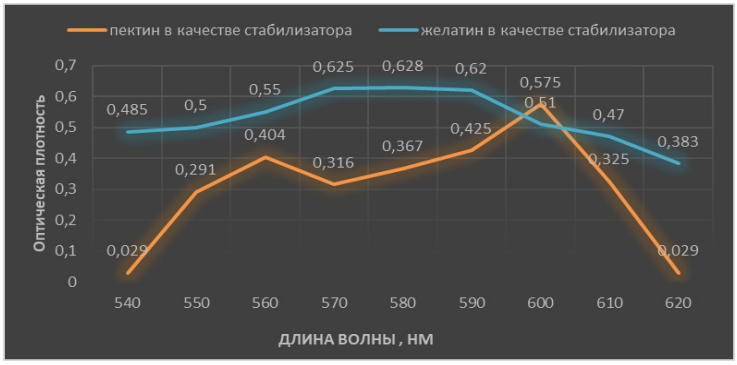


Рисунок 3 — График полученных данных на спектрофотометре Jenway 6705

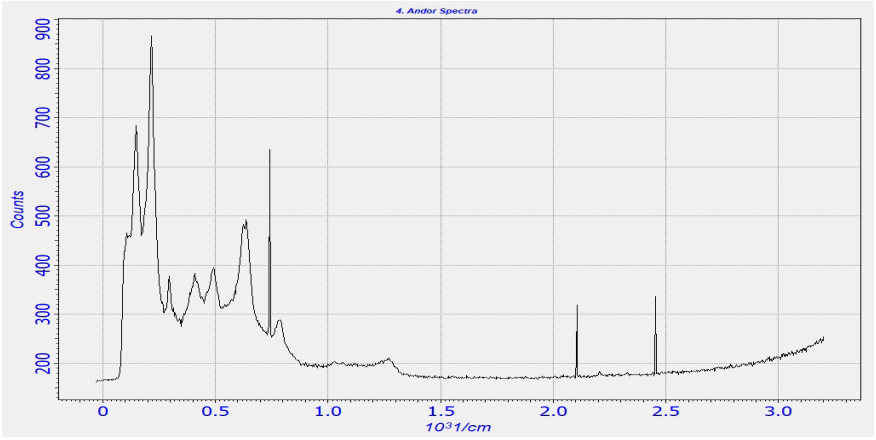


Рисунок 4 — Оптический спектр наночастиц меди при использовании желатина в качестве стабилизатора в исходных растворах

Для предварительного установления фазового состава синтезированных наночастиц меди применяли спектроскопию комбинационного рассеяния (КР). Спектры регистрировали в диапазоне 50–1600 см$^{-1}$. Результаты представлены на рисунке 5.

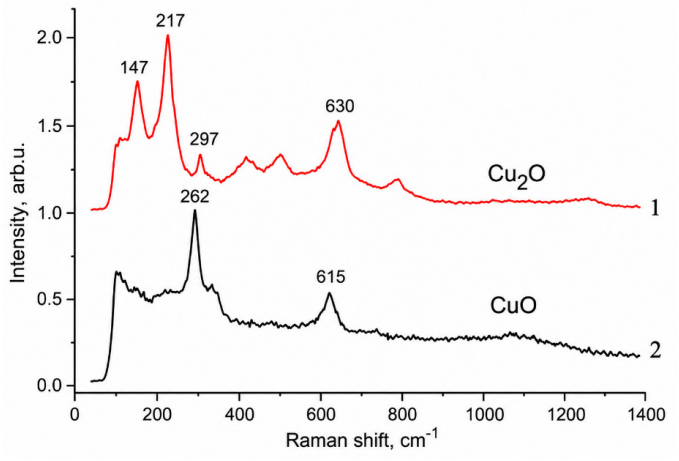


Рисунок 5 — Рамановские спектры наночастиц меди, полученных с использованием желатина (верхняя кривая, спектральный профиль предположительно соответствует Cu_2O) и пектина (нижняя кривая, спектральный профиль предположительно соответствует CuO) в качестве стабилизаторов

КР-спектр образца, стабилизированного желатином, характеризуется четырьмя основными полосами при 147, 217, 297 и 630 см$^{-1}$. Наблюдаемый набор колебательных мод имеет спектральные характеристики, согласующиеся с литературными данными для кубической фазы оксида меди(I) (Cu_2O, куприт).

Совокупность наблюдаемых полос демонстрирует хорошее соответствие характерным рамановским особенностям наноразмерного Cu_2O, что позволяет предположить преимущественное присутствие данной фазы в исследуемом образце. Регистрации характеристических КР-полос, соответствующих фазам Cu_2O и CuO, служит косвенным доказательством образования медьсодержащих наночастиц в ходе синтеза. В исходных реакционных растворах, содержащих ионы Cu^{2+} в растворённой форме, соответствующие фононные моды кристаллических фаз меди отсутствуют. Появление выраженных характеристических полос в КР-спектрах свидетельствует о формировании упорядоченных кристаллических доменов, что является признаком нуклеации и роста наночастиц. Таким образом, метод КР-спектроскопии подтверждает образование наночастиц на основе оксидов меди в обоих синтезированных образцах, при этом фазовый состав определяется природой применяемого стабилизатора.

Морфология биоразлагаемых композитных плёнок. Визуальный осмотр высушенных желатин–пектин–глицериновых композитных плёнок выявил выраженную зависимость морфологии плёнки от соотношения $CuSO_4$:$NaBH_4$ (рисунок 6). Плёнки № 1 и № 2 выглядели полупрозрачными, гладкими и однородными, с бледно-кремово-жёлтой окраской, обусловленной диспергированными НЧМ. Плёнки № 3 и № 4 демонстрировали прогрессирующее побурение и незначительные поверхностные неровности, по всей поверхности плёнки были видны макроскопические поры и газовые пузыри. Плёнка № 5 (5 мл $NaBH_4$) существенно отличалась от остальных: по всей поверхности плёнки были видны макроскопические поры и газовые пузыри, вызванные захватом H_2 в матрице желатин–пектин при желировании плёнки в ходе реакции $NaBH_4 + 4H_2O \rightarrow NaB(OH)_4 + 4H_2\uparrow$. Образовавшаяся пористая структура нарушила однородность и целостность плёнки.

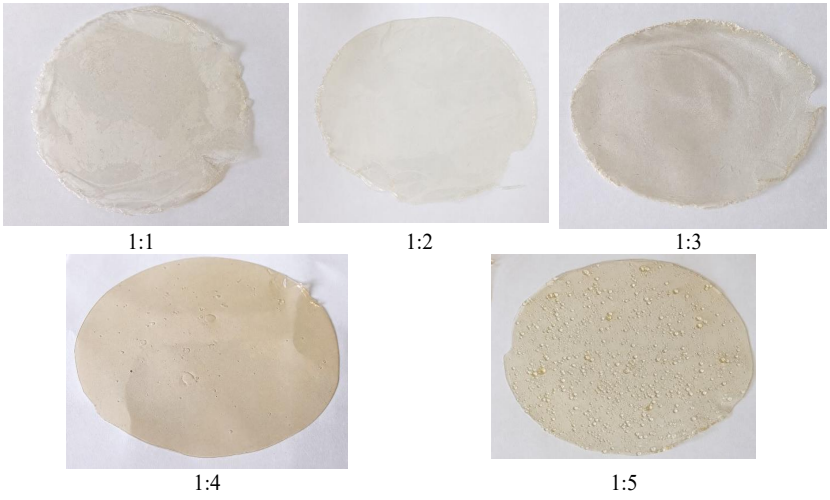
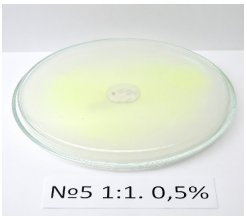
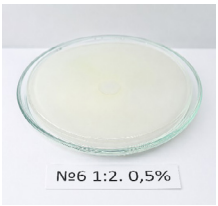
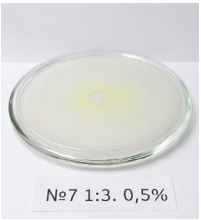
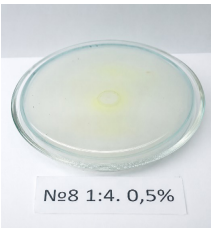
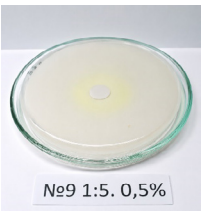


Рисунок 6 – Фотографии биоразлагаемых желатин–пектин–глицериновых композитных плёнок (№ 1–5), содержащих НЧМ, синтезированные при соотношениях $CuSO_4$:$NaBH_4$ от 1:1 до 1:5.

Антигрибковая активность против Fusarium sp.. Результаты оценки антигрибковой активности представлены в таблице 2. Все пять плёнок обеспечивали измеримые зоны подавления роста *Fusarium* sp. через 48 ч, что подтверждает высвобождение биологически активных форм меди из всех составов. Диаметры зон подавления через 48 ч варьировали от 22,0 ± 2,2 мм (плёнка № 5) до 32,0 ± 1,5 мм (плёнка № 1).

Таблица 2 – Диаметры зон подавления роста (мм) против *Fusarium* sp.
Диаметр лунки = 10 мм.

Соотношение $CuSO_4$: $NaBH_4$	Зона подавления 48 ч, мм	
(1:1)	32,0 ± 1,5	
(1:2)	29,0 ± 1,8	
(1:3)	27,0 ± 2,0	
(1:4)	26,0 ± 1,5	
(1:5)	22,0 ± 2,2	

Обсуждение. Превосходящая антигрибковая эффективность плёнки № 1 ($CuSO_4$:$NaBH_4$ = 1:1; зона подавления 32,0 ± 1,5 мм через 48 ч) определяется двумя взаимодополняющими структурными факторами. Во-первых, состав 1:1 обеспечил наибольшую объёмную долю частиц в истинном нанометровом диапазоне (20,6% при 18,9 нм). Меньшие по размеру НЧМ обладают большей удельной поверхностью, что обеспечивает более эффективное высвобождение ионов Cu^{2+} и генерацию АФК — основных механизмов антигрибкового действия — в соответствии с установленными зависимостями «размер–активность» для металлических наночастиц (Katsumiti et al., 2018; Żabar et al., 2021). Прямая связь между размером наночастиц и антигрибковой активностью против *Fusarium* подтверждена в независимых исследованиях НЧМ, синтезированных с хитозаном в качестве стабилизатора (Truong et al., 2023), что свидетельствует об универсальности данной тенденции для различных биополимерных стабилизаторов.

Во-вторых, однородная морфология плёнки состава № 1 обеспечивает равномерную кинетику высвобождения ионов Cu^{2+} и максимальный эффективный контакт плёнки с поверхностью агара в ходе диффузионного теста. Напротив, пористая структура плёнки № 5, обусловленная выделением H_2 при высокой концентрации $NaBH_4$, снижала площадь эффективного контакта и нарушала равномерную диффузию форм меди в агар. Зарегистрированные в настоящем исследовании диаметры зон подавления роста (32 мм) сопоставимо с данными, приведёнными в литературе для антигрибковых плёнок и покрытий на основе НЧМ против *Fusarium* и родственных фитопатогенных грибов (как правило, 15–35 мм) (Żabar et al., 2021; Popescu et al., 2023).

Полученные результаты указывают на двойную функцию желатина в исследуемой системе: в качестве стабилизатора при синтезе наноструктур и в качестве плёнкообразующего компонента матрицы. В методе *in situ*: в качестве агента ограничения роста наночастиц при синтезе и в качестве основного плёнкообразующего компонента матрицы. Прогрессирующая потеря эффективности стабилизации при $CuSO_4$:$NaBH_4$ > 1:2, выражающаяся в нарастании агрегированных фракций и дефектов плёнки, вызванных H_2, определяет практическую верхнюю границу использования $NaBH_4$ в данной системе, которую следует учитывать при масштабировании производства.

Заключение.

1. Синтез НЧМ методом in situ с желатином в качестве стабилизатора ($CuSO_4$:желатин = 1:10 об./об.) обеспечил более управляемое распределение частиц по размерам с выявляемыми нанофракциями во всех составах.

2. Соотношение $CuSO_4$:$NaBH_4$ = 1:1 признано оптимальным: оно обеспечивает наибольшую долю истинных наночастиц (20,6% при 18,9 нм) и наиболее однородную морфологию плёнки.

3. Все пять желатин–пектиновых НЧМ-плёнок проявили антигрибковую активность против *Fusarium sp.* по методу диффузии в агаре с лункой. Плёнка № 1 (соотношение 1:1) показала наибольшую эффективность.

4. Желатин–пектин–глицериновая матрица представляет перспективную основу для разработки биоразлагаемых полимерных плёнок с антигрибковыми свойствами. Оценка фактической биоразлагаемости, миграции меди, остаточного содержания продуктов превращения $NaBH_4$ и токсикологической безопасности требует проведения дополнительных исследований.

5. Электронно-микроскопическая и спектроскопическая характеристика синтезированных медьсодержащих наноструктур, а также исследование контрольных образцов, миграции компонентов и безопасности разработанных материалов являются направлениями продолжающейся работы.

References

Blinov A.V., Gvozdenko A.A., Siddiqui S.A. (2020) Sintez nanorazmernogo oksida medi (II), stabilizirovannogo polietilenglikolem [Synthesis of nanoscale copper (II) oxide stabilized with polyethylene glycol]. Bulletin of the Bauman Moscow State Technical University. Series "Natural Sciences", 3. — P. 56–70. (in Russ.)

Byuro nacional'noj statistiki Respubliki Kazahstan [Bureau of National Statistics of the Republic of Kazakhstan] (2024) Resources and use of certain types of products. Astana. (in Russ.)

Gvozdenko A.A., Siddiqui S.A., Blinov A.V. et al. (2022) Synthesis of CuO Nanoparticles Stabilized with Gelatin for Potential Use in Food Packaging Applications. Scientific Reports, 12(1). — P. 12843. https://doi.org/10.1038/s41598-022-16878-w (in Eng.)

Iqbal Z., Siddiqui V.U., Alam M., Siddiqi W.A. (2020) Synthesis of Copper (II) Oxide Nanoparticles by Pulsed Sonochemical Method. AIP Conference Proceedings, 2276. — P. 020010. https://doi.org/10.1063/5.0025688 (in Eng.)

Jafarzadeh S., Jafari S.M. (2020) Metal Nanoparticles as Functional Additives in Biodegradable Food Packaging Materials: Effects on Mechanical, Barrier, Optical and Thermal Properties. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 61. — P. 2640–2658. (in Eng.)

Katsumiti A., Thorley A.J., Arostegui I., Reip P., Valsami-Jones E., Tetley T.D., Cajaraville M.P. (2018) Cytotoxicity of CuO Nanoparticles in Mussel Cells and Comparative Sensitivity of Human Cells. Toxicology in Vitro, 48. — P. 146–158. https://doi.org/10.1016/j.tiv.2018.01.013 (in Eng.)

Leslie J.F., Summerell B.A. (2006) The Fusarium Laboratory Manual. Ames: Blackwell Publishing. (in Eng.)

Lim J.K., Yeap S.P., Che H.X., Low S.C. (2013) Characterization of Magnetic Nanoparticle by Dynamic Light Scattering. Nanoscale Research Letters, 8. — P. 381. https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-381 (in Eng.)

Omerović N., Djisalov M., Živojević K., Mladenović M., Vunduk J., Milenković I., Knežević Ž.N., Gadjanski I., Vidić J. (2021) Antimicrobial Nanoparticles and Biodegradable Polymer Composites for Active Food Packaging. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 20. — P. 2428–2454. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12727 (in Eng.)

Popescu V., Prodan D., Cuc S. et al. (2023) Antimicrobial Poly (Lactic Acid)/Copper Nanocomposites for Packaging Materials. Materials, 16. — P. 1415. https://doi.org/10.3390/ma16041415 (in Eng.)

Ramos A.P. (2017) Dynamic Light Scattering Applied to Nanoparticle Characterization. In: Nanocharacterization Techniques. Elsevier. — P. 99–110. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49778-7.00004-7 (in Eng.)

Samadun A.I., Tausarova B.R., Daribaeva G.T., Nurmukhanbetova D.E. (2024) Sintez nanochastic oksida medi i ih primenenie dlya upakovki pishchevyh produktov [Synthesis of copper oxide nanoparticles and their application for food packaging]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry and Technology Series, 1(458). — P. 153–163. https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.214 (in Russ.)

Samadun A.I., Tausarova B.R., Nabieva Zh.S., Daribaeva G.T. (2024) Razrabotka antimikrobnyh upakovochnyh materialov dlya pishchevyh produktov na osnove nanochastic medi [Development of

antimicrobial packaging materials for food products based on copper nanoparticles]. Bulletin of the Kazakh University of Technology and Business, 3(24). — P. 215–225. https://doi.org/10.58805/kazutb.v.3.24-304 (in Russ.)

Truong H.T., Nguyen T.H.T., Le T.H., Vu N.H. (2023) Synthesis and Antifungal Activity of Copper Nanoparticles Against Fusarium oxysporum. Materials Research Express, 10. — P. 065001. https://doi.org/10.1088/2053-1591/acdb34 (in Eng.)

Zhang W., Roy S., Rhim J.W. (2023) Copper-Based Nanoparticles in Functional Biopolymer Films for Food Packaging. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 22. — P. 1933–1952. https://doi.org/10.1111/1541-4337.13136 (in Eng.)

Żabar R., Tkalec M., Šiber A., Dobovišek A. (2021) Antifungal Activity of Copper-Based Nanomaterials Against Fusarium Species. Nanomaterials, 11. — P. 1273. https://doi.org/10.3390/nano11051273 (in Eng.)

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 370–388

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.406

IRSTI 31.21.25
UDC 547.992.2

© Khamitova T.O.[1]*, Tyanakh S.[2], Bolatbay A.N.[2], Ma Fengyun[3], Aitbekova D.E.[2], 2026.
[1] S. Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan;
[2] E.A. Buketov Karaganda National University, Karaganda, Kazakhstan;
[3] Xinjiang University, Urumqi, China.
E-mail: khamitova.t@inbox.ru

LINKING GEOLOGICAL GENESIS TO THE MOLECULAR AND OPTICAL TRAITS OF HUMIC ACIDS FROM KAZAKHSTANI COAL WASTES

Khamitova Tolkyn — PhD, Associate Professor, Institute of Agriculture and Forestry, S. Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: khamitova.t@inbox.ru; https://orcid.org/0000-0002-4691-3732;
Tyanakh Sairagul — PhD, Associate Professor, Department of Chemical Technologies and Petrochemistry, E.A. Buketov Karaganda National University, Karaganda, Kazakhstan,
E-mail: saika_8989@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-5343-4695;
Bolatbay Ablaikhan — PhD, Associate Professor, Department of Physical and Analytical Chemistry, E.A. Buketov Karaganda National University, Karaganda, Kazakhstan,
E-mail: abylai.bolatbai@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-5047-3066;
Ma Fengyun — Professor, Xinjiang University, Urumqi, China,
E-mail: ma_fy@126.com;
Aitbekova Darzhan — PhD, Associate Professor, Department of Chemical Technologies and Petrochemistry, E.A. Buketov Karaganda National University, Karaganda, Kazakhstan,
E-mail: darzhan91@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-6839-9711.

Abstract. The relevance of this study is associated with the need for the rational utilization of carbon-containing wastes and natural raw materials for the production of humic preparations with potential applications in agriculture. The aim of the study was to compare the structural and physicochemical characteristics of humic acids (HAs) obtained by alkaline extraction from coal waste of the Kuznetsk Basin and brown coal from the Kumyskuduk deposit (Kazakhstan), as well as to assess their potential use as soil amendments. The obtained samples were characterized using CHNS-O analysis, FTIR spectroscopy, thermogravimetric and differential thermal analysis, scanning electron microscopy, titration of functional groups, and UV–Vis spectrophotometry. The E4/E6 ratio and optical band gap (Eg) were additionally determined using the Tauc method. The results showed that the composition and properties of HAs varied considerably depending on the source material. HAs obtained from Kumyskuduk

brown coal were characterized by a high oxygen content (48.26 wt.%) and a high atomic O/C ratio (0.77), indicating a substantial contribution of oxygen-containing functional groups. FTIR spectroscopy and titration confirmed the presence of hydroxyl, carboxyl, carbonyl, and ether groups. The low E4/E6 values (3.0–4.0), Eg of 2.1–2.4 eV, and the onset of pronounced thermal degradation above 400 °C indicated a well-developed aromatic component of the structure. HAs isolated from coal waste of the Kuznetsk Basin exhibited a higher carbon content (49.61 wt.%), a pronounced polycyclic structure, increased thermal stability, and a porous, plate-like morphology. The results indicate that HAs from Kumyskuduk brown coal combine a chemically stable carbon framework with high functionality and hydrophilicity. These characteristics make them promising for use as soil amendments, plant growth stimulants, and sorption materials for the binding of heavy metals. At the same time, the conversion of coal waste into humic products provides an approach for its rational utilization and incorporation into beneficial applications.

Keywords: Humic acids, Coal waste processing, Lignite valorization, Spectroscopic characterization, Optical energy gap

For citations: Khamitova T.O., Tyanakh S., Bolatbay A.N., Ma Fengyun, Aitbekova D.E. Linking geological genesis to the molecular and optical traits of humic acids from coal wastes. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No.3. – P. 370–388. DOI:https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.406.

© Хамитова Т.О.[1] *, Тянах С.[2], Болатбай А.Н.[2], Ма Фэнъюнь[3], Айтбекова Д.Е.[2], 2026.

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

[2] Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық университеті, Қарағанды, Қазақстан;

[3] Синьцзян университеті, Үрімші, Қытай Халық Республикасы.

E-mail: khamitova.t@inbox.ru

ҚАЗАҚСТАНДЫҚ КӨМІР ҚАЛДЫҚТАРЫНАН БӨЛІНГЕН ГУМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ ГЕОЛОГИЯЛЫҚ ГЕНЕЗИСІНІҢ МОЛЕКУЛАЛЫҚ ЖӘНЕ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІМЕН БАЙЛАНЫСЫ

Хамитова Толқын — PhD, қауымдастырылған профессор, Ауыл шаруашылығы және орман шаруашылығы институты, С. Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: khamitova.t@inbox.ru, https://orcid.org/0000-0002-4691-3732;

Тянах Сайрагүл — PhD, қауымдастырылған профессор, Химиялық технологиялар және мұнай-химия кафедрасы, Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық университеті, Қарағанды, Қазақстан,
E-mail: saika_8989@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-5343-4695;

Болатбай Абылайхан — PhD, қауымдастырылған профессор, Физикалық және аналитикалық химия кафедрасы, Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық университеті, Қарағанды, Қазақстан,
E-mail: abylai.bolatbai@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-5047-3066;

Ма Фэнъюнь — профессор, Синьцзян университеті, Үрімші, Қытай,
E-mail: ma_fy@126.com;
Айтбекова Даржан — PhD, қауымдастырылған профессор, Химиялық технологиялар және мұнай-химия кафедрасы, Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық университеті, Қарағанды, Қазақстан,
E-mail: darzhan91@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6839-9711.

Аннотация. Зерттеудің өзектілігі ауыл шаруашылығында қолдануға перспективалы гуминдік препараттарды алу үшін құрамында көміртегі бар қалдықтар мен табиғи шикізатты ұтымды пайдалану қажеттілігімен байланысты. Зерттеудің мақсаты — Кузнецк бассейнінің көмір қалдықтарынан және Қазақстандағы Құмыскұдық кен орнының қоңыр көмірінен сілтілік экстракция әдісімен алынған гумин қышқылдарының құрылымдық және физика-химиялық сипаттамаларын салыстыру, сондай-ақ оларды топырақ мелиоранттары ретінде пайдалану мүмкіндігін бағалау. Алынған үлгілер CHNS-O элементтік талдауы, Фурье-түрлендірулі ИҚ-спектроскопия, термогравиметриялық және дифференциалдық-термиялық талдау, сканерлеуші электрондық микроскопия, функционалдық топтарды титрлеу және УК–көрінетін спектрофотометрия әдістерімен сипатталды. Қосымша E_4/E_6 индексі және Тауц әдісі бойынша оптикалық тыйым салынған аймақтың ені E_g анықталды. Нәтижелер гумин қышқылдарының құрамы мен қасиеттері бастапқы шикізат түріне едәуір тәуелді екенін көрсетті. Құмыскұдық қоңыр көмірінен алынған гумин қышқылдары оттегінің жоғары мөлшерімен — 48,26 масс.% және O/C атомдық қатынасының 0,77 мәнімен сипатталды, бұл оттекті функционалдық топтардың елеулі үлесін көрсетеді. ИҚ-спектроскопия және титрлеу нәтижелері гидроксил, карбоксил, карбонил және эфирлік топтардың болуын растады. E_4/E_6 индексінің төмен мәндері — 3,0–4,0, E_g = 2,1–2,4 эВ және айқын термиялық ыдыраудың 400 °C-тан жоғары температурада басталуы құрылымда дамыған ароматты компоненттің болуын көрсетті. Кузнецк бассейнінің көмір қалдықтарынан бөлінген гумин қышқылдары көміртегінің жоғары мөлшерімен — 49,61 масс.%, айқын полициклді құрылымымен, жоғары термиялық тұрақтылығымен және кеуекті пластиналы морфологиясымен ерекшеленді. Алынған нәтижелер Құмыскұдық қоңыр көмірінің гумин қышқылдары химиялық тұрақты көміртекті қаңқаны жоғары функционалдылықпен және гидрофильділікпен үйлестіретінін көрсетті. Бұл қасиеттер оларды топырақ мелиоранттары, өсімдік өсуін ынталандырғыштар және ауыр металдарды байланыстыруға арналған сорбциялық материалдар ретінде қолдануға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: гумин қышқылдары, көмір қалдықтарын қайта өңдеу, қоңыр көмірді кәдеге жарату, спектроскопиялық профиль, оптикалық зона ені

© Хамитова Т.О.[1*], Тянах С.[2], Болатбай А.Н.[2], Фэнъюнь Ма[3], Айтбекова Д.Е.[2], 2026.

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

[2] Карагандинский Национальный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан;

[3]Синьцзянский университет, Урумчи, КНР.

E-mail: khamitova.t@inbox.ru

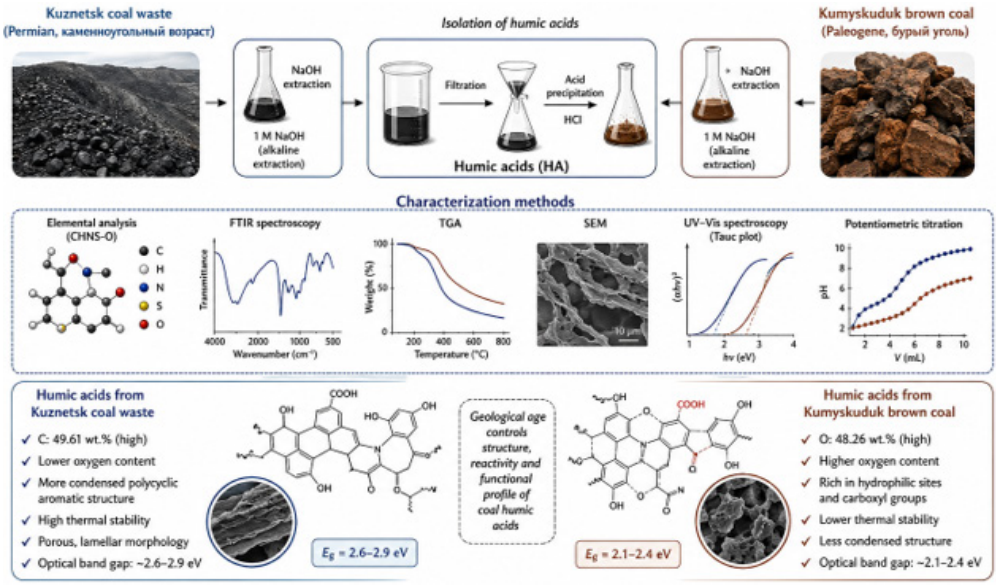
СВЯЗЬ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ГЕНЕЗИСА С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ И ОПТИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ УГОЛЬНЫХ ОТХОДОВ КАЗАХСТАНА

Хамитова Толкын — PhD, ассоциированный профессор, Институт сельского хозяйства и лесоводства, Казахский агротехнический исследовательский университет имени С. Сейфуллина, Астана, Казахстан,
E-mail: khamitova.t@inbox.ru, https://orcid.org/0000-0002-4691-3732;
Тянах Сайрагул — PhD, ассоциированный профессор кафедры химических технологий и нефтехимии, Карагандинский национальный университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан,
E-mail: saika_8989@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-5343-4695;
Болатбай Абылайхан — PhD, ассоциированный профессор кафедры физической и аналитической химии, Карагандинский национальный университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан,
E-mail: abylai.bolatbai@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-5047-3066;
Ма Фэнъюнь — профессор, Синьцзянский университет, Урумчи, КНР,
E-mail: ma_fy@126.com;
Айтбекова Даржан — PhD, ассоциированный профессор кафедры химических технологий и нефтехимии, Карагандинский национальный университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан,
E-mail: darzhan91@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6839-9711.

Аннотация. Актуальность работы связана с необходимостью рационального использования углеродсодержащих отходов и природного сырья для получения гуминовых препаратов, перспективных для применения в сельском хозяйстве. Цель исследования заключалась в сравнении структурных и физико-химических характеристик гуминовых кислот, полученных методом щелочной экстракции из каменноугольных отходов Кузнецкого бассейна и бурого угля Кумыскудукского месторождения (Казахстан), а также в оценке возможности их использования в качестве почвенных мелиорантов. Для характеристики полученных образцов использовали CHNS-O анализ, ИК-Фурье спектроскопию, термогравиметрический и дифференциально-термический анализы, сканирующую электронную микроскопию, титрование функциональных групп и УФ-видимую спектрофотометрию. Дополнительно определяли индекс E4/E6 и ширину запрещенной зоны (Eg) методом Тауца. Установлено, что состав и свойства ГК заметно различаются в зависимости от исходного сырья. ГК Кумыскудукского бурого угля характеризуются повышенным содержанием кислорода (48,26 масс.

%) и высоким атомным отношением O/C (0,77), что указывает на значительное количество кислородсодержащих функциональных групп. Результаты ИК-спектроскопии и титрования подтвердили присутствие гидроксильных, карбоксильных, карбонильных и эфирных групп. Низкие значения E4/E6 (3,0–4,0), Eg = 2,1–2,4 эВ и температура начала заметной термодеструкции выше 400 °C свидетельствуют о развитой ароматической составляющей структуры. ГК, выделенные из каменноугольных отходов Кузнецкого бассейна, отличаются более высоким содержанием углерода (49,61 масс. %), выраженной полициклической структурой, повышенной термической устойчивостью и пористой пластинчатой морфологией. Полученные результаты показывают, что гуминовые кислоты Кумыскудукского бурого угля сочетают химически устойчивый углеродный каркас с высокой функциональностью и гидрофильностью. Это определяет их перспективность для использования в качестве почвенных мелиорантов, стимуляторов роста растений и сорбционных материалов для связывания тяжелых металлов. Одновременно переработка каменноугольных отходов в гуминовые продукты позволяет рассматривать данный подход как способ их рационального вовлечения в хозяйственный оборот.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, переработка угольных отходов, утилизация бурого угля, спектроскопический профиль, оптическая ширина зоны



Графический абстракт. Схематическое представление процессов экстракции, характеристики и структурных особенностей гуминовых кислот

Введение. Гуминовые вещества образуют основу устойчивого органического углерода биосферы, определяя ионообменные свойства, удержание влаги, буферную емкость почв и транспорт микроэлементов в агроэкосистемах (Orlov,

1990; Baikenov, 2024). Гуминовые кислоты (ГК), определяемые как фракции, растворимые в щелочной среде и нерастворимые при подкислении, представляют собой гетерогенные макромолекулярные сети, богатые карбоксильными (-COOH), фенольными (-OH) и карбонильными группами (MacCarthy, 2001; Tyanakh et al., 2024). Благодаря наличию этих функциональных групп ГК обладают высокой связывающей способностью по отношению к катионам металлов и играют ключевую роль в формировании почвенного плодородия и структурообразовании (Stevenson, 1994; Tan, 2014).

В условиях деградации сельскохозяйственных земель и сокращения традиционных источников органических удобрений низкосортные угли, лигниты и выветрелые горные породы представляют собой крайне перспективное сырье для промышленного получения ГК и мелиорантов (Piccolo, 2002; Perminova et al., 2019; Ampong et al., 2022). Однако молекулярное строение, функциональный состав и реакционная способность угольных ГК существенно варьируют в зависимости от условий древнего осадконакопления, природы исходной биомассы и степени метаморфизма углесодержащего пласта (Ikeya et al., 2004; van Krevelen, 1993; Zherebtsov et al., 2021).

Несмотря на значительное число работ, посвященных экстракции гуминовых веществ из углей различных месторождений (Kundu et al., 2019; Calemma et al., 1994), взаимосвязь между геологическим возрастом сырья и тонкой электронной и термической структурой получаемых ГК остается изученной недостаточно. В частности, слабо освещены вопросы влияния степени углефикации на оптическую ширину запрещенной зоны, рассчитываемую по методу Тауца (Tauc et al., 1966; Ghosal et al., 2018), и на соотношение алифатических и поликонденсированных ароматических фрагментов макромолекулярного каркаса, оцениваемое методами спектроскопии и термического анализа (Senesi et al., 2003; Francioso et al., 2005; Klavins et al., 2012).

В данной работе проведено сравнительное исследование структурно-функциональных характеристик, термической устойчивости и оптических свойств ГК, извлеченных из двух геологически и генетически различных источников Казахстана: каменноугольных отходов карбонового периода (Кузнецкий бассейн) и бурого угля неогенового периода (Кумыскудукское месторождение). Комплексный подход, сочетающий элементный CHNS-O анализ, ИК-Фурье спектроскопию, УФ-видимую спектрометрию с расчетом зоны Тауца, ТГА/ДСК и СЭМ, позволил установить влияние степени углефикации на реакционную способность и функциональный профиль макромолекул ГК для их целевого использования в агротехнологиях.

Литературный обзор. Гуминовые кислоты угольного происхождения формируются в результате длительного преобразования исходного органического вещества и сохраняют структурные признаки различных стадий диагенеза и углефикации. По мере повышения степени углефикации происходит уменьшение содержания кислорода и алифатических фрагментов, сопровождаемое увеличением относительной доли ароматического углерода и степени конденсации

углеродного каркаса (van Krevelen, 1993; Ikeya et al., 2004). Поэтому химические и физико-химические свойства ГК существенно зависят от природы исходного угля, его зрелости и условий формирования органического вещества (MacCarthy, 2001; Piccolo, 2002).

Важную роль в этих изменениях играет трансформация кислородсодержащих функциональных групп. Карбоксильные, фенольные и карбонильные группы определяют кислотно-основные свойства и комплексообразующую способность ГК, однако при повышении степени углефикации их количество и доступность изменяются вследствие декарбоксилирования, дегидратации и включения отдельных фрагментов в более устойчивые конденсированные структуры (Stevenson, 1994; Tan, 2014; Perminova et al., 2019). Одновременно возрастает структурная неоднородность ароматического каркаса, что отражается на реакционной способности и устойчивости гуминовых веществ.

Для установления этих различий широко применяются спектроскопические методы. FTIR позволяет выявлять изменения в составе функциональных групп по полосам, соответствующим колебаниям O–H, C–H, C=O и ароматических C=C-связей (Senesi et al., 2003; Francioso et al., 2005). UV–Vis спектроскопия дает дополнительную информацию о хромофорных и сопряженных структурах. Традиционное отношение E4/E6 используется для сравнительной оценки степени конденсации гуминовых веществ, однако его величина зависит также от концентрации, молекулярной неоднородности и условий измерения, поэтому данный показатель требует комплексной интерпретации (Chen et al., 1977; Senesi et al., 2003).

Дополнительную информацию об электронной структуре может дать расчет оптической ширины запрещенной зоны по методу Тауца. Первоначально разработанный для анализа оптических переходов в аморфных и полупроводниковых материалах, этот подход применяется и к сложным углеродсодержащим системам, в которых свойства поглощения определяются характером сопряжения и распределением электронных состояний (Tauc et al., 1966; Ghosal et al., 2018). Для гуминовых кислот данный параметр пока используется ограниченно, а его связь со степенью ароматизации, конденсации и функциональным составом ГК требует дальнейшего изучения.

Термические характеристики являются еще одним показателем структурной организации гуминовых кислот. При нагревании последовательно удаляется связанная вода, разрушаются менее устойчивые кислородсодержащие фрагменты, а при более высоких температурах происходит деструкция устойчивых органических структур. Температурные интервалы и величина потери массы зависят от происхождения исходного сырья и степени его преобразованности (Klavins et al., 2012; Ampong et al., 2022). Поэтому сочетание ТГА/ДСК с FTIR и UV–Vis позволяет сопоставлять функциональный состав ГК с их термической и электронной устойчивостью.

Казахстан располагает значительными ресурсами угля различного геологического возраста и степени углефикации, включая бурые и каменные

угли, а также значительные объемы отходов угледобычи и углеобогащения. Различия в условиях формирования и последующего преобразования этих материалов обусловливают вариабельность состава органического вещества и перспективность их использования для получения гуминовых препаратов (Nauanova et al., 2025; Tyanakh et al., 2024; Zherebtsov et al., 2021). Вместе с тем исследования казахстанского угольного сырья преимущественно ориентированы на определение выхода гуминовых веществ, их химического состава и практической эффективности, тогда как взаимосвязь геологического происхождения исходного материала с молекулярными, термическими и электронно-оптическими характеристиками выделенных ГК изучена значительно слабее.

Таким образом, остается недостаточно исследованным вопрос о том, как различия в геологическом возрасте и степени углефикации казахстанского угольного сырья отражаются одновременно на функциональном составе, соотношении алифатических и ароматических структур, термической устойчивости и оптических характеристиках получаемых ГК. Особенно актуальным является установление взаимосвязи между этими параметрами и оптической шириной запрещенной зоны, определяемой методом Тауца. Комплексное рассмотрение указанных характеристик позволяет глубже оценить структурную обусловленность свойств ГК и обосновать возможности целевого использования различных видов угольного сырья Казахстана.

Экспериментальная часть. В исследовании применялись образцы каменноугольных отходов карбонового периода, отобранные на отвалах Кузнецкого бассейна (маркировка KUZ), и образцы бурого угля неогенового периода Кумыскудукского месторождения (маркировка KUM), Казахстан. В качестве химических реагентов для щелочного выщелачивания и последующего осаждения использовались гидроксид натрия и соляная кислота марки «ч.д.а.» (Sigma-Aldrich). Для всех аналитических процедур, приготовления растворов и промывки выделенных фракций применялась деионизированная вода с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см.

Выделение целевых фракций гуминовых кислот (ГК) осуществлялось с применением классической схемы щелочной экстракции и кислотной коагуляции. На первом этапе исходный углесодержащий материал подвергался измельчению на щековой дробилке ШКД-6 до рабочей фракции 0.5–1.0 мм с последующей сушкой при 80 °C в течение 8 ч.

Экстракционный процесс базируется на обратимом переводе нерастворимых гуминовых кислот в растворимые гуматы натрия с последующей регенерацией протонированной формы (1):

$$\text{ГК-H (тв.)} + \text{NaOH (водн.)} \rightarrow \text{ГК-Na (водн.)} + H_2O \text{ (ж.)}$$
$$\text{ГК-Na (водн.)} + \text{HCl (водн.)} \rightarrow \text{ГК-H (тв.)}\downarrow + \text{NaCl (водн.)} \quad (1)$$

Навеску подготовленного сырья массой 10.0–20.0 г смешивали с 100 мл 4 масс. % раствора NaOH. Реакционную смесь выдерживали при 80 °C в течение

2 ч при постоянном перемешивании. Для отделения минерального остатка и неутилизируемой фракции гумина проводили центрифугирование со скоростью 4000 об/мин в течение 15 мин. Осветленный щелочной экстракт подкисляли 5 об. % раствором HCl до pH 2.0–3.0, после чего выдерживали 60 мин для завершения фазового разделения. Выпавший коагулят ГК фильтровали, промывали деионизированной водой до полного удаления ионов chlorine (контроль по $AgNO_3$) и высушивали при 80°C до неизменной массы.

Массовые доли углерода, водорода, азота и серы определялись на элементном анализаторе UNICUBE (Elementar, Германия). Взвешивание микронавесок выполнялось на ультрамикровесах Mettler Toledo XPR6U. Содержание кислорода рассчитывалось по разности массовых долей.

Колебательные спектры макромолекул записывали на ИК-Фурье спектрометре FSM 1202 в диапазоне волновых чисел 4000–400 $см^{-1}$. Образцы прессовали в таблетки с бромидом калия из расчета 2 мг препарата на 200 мг KBr.

Термический деструкционный профиль исследовали методом синхронной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии на установке LABSYS Evo (SETARAM, Франция). Анализ проводился в воздушной среде при скорости нагрева 10°C/мин до максимальной температуры 800 °C.

Спектры поглощения растворов ГК в 5 масс. % NaOH (при рабочей концентрации 0.1 мг/мл) снимали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Расчет ширины запрещенной зоны (Eg) проводился путем построения графических зависимостей Тауца и линейной экстраполяции края поглощения (2):

$$(\alpha \cdot h\nu)^n = A \cdot (h\nu - Eg) \qquad (2)$$

где α - коэффициент поглощения, hν - энергия фотона, A - размерный коэффициент, n - индекс прямого разрешенного перехода (n = 2).

Исследование микроморфологии и архитектоники поверхности проводилось на сканирующем электронном микроскопе с автоэмиссионным источником MIRA3 FE-SEM (TESCAN).

Оценка содержания кислотных групп проводилась методом потенциалометрического титрования. Водные суспензии ГК с гидромодулем 1:10 титровали 0.1 М раствором NaOH при постоянном перемешивании.

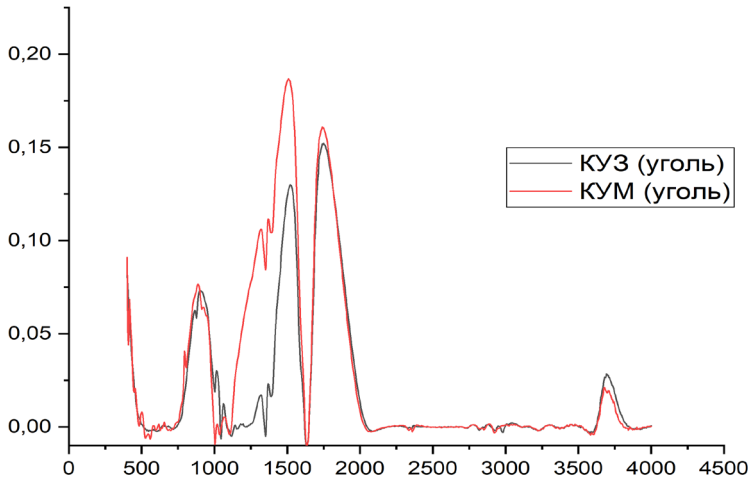
Результаты и их обсуждение. Оценка молекулярных и оптических характеристик гуминовых кислот, выделенных из отвалов вскрышных и углистых пород Казахстана, проводилась на основе сопоставления данных элементного микроанализа, ИК-Фурье спектрометрии и электронных спектров поглощения растворов. Сравнительный анализ физико-химических параметров образцов различного геологического происхождения позволил выявить закономерности в формировании их гидрофильно-гидрофобного баланса и степени поликонденсации ароматического ядра.

Результаты элементного анализа исходных углеродсодержащих материалов, их зольных остатков и извлеченных фракций гуминовых кислот представлены в таблице 1.

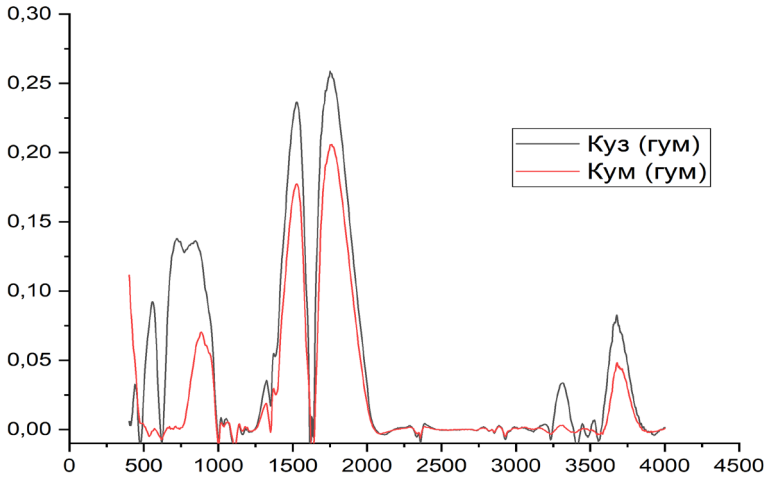
Таблица 1 — Элементный состав исходных образцов, зольных остатков и выделенных гуминовых кислот (мас.%)

Образец	Углерод (C)	Водород (H)	Азот (N)	Сера (S)	Кислород (O)
Кузнецкий уголь (KUZ-2024)	56.020	5.085	0.000	0.155	25.070
Зола Кузнецкая (Ash KUZ-2024)	12.330	0.160	0.430	0.000	11.560
Кумыскудукский уголь (KUM-2024)	50.855	5.294	0.455	0.138	25.070
Зола Кумыскудукская (Ash KUM-2024)	11.140	0.136	0.360	0.000	11.560
ГК Кузнецкого отвала	49.605	3.071	0.930	0.391	45.263
ГК Кумыскудукская	46.690	3.079	0.630	0.172	48.260

Из рисунка (рис.1.) видно, что в диапазоне 3800-3550 $см^{-1}$ присутствует полоса поглощения, связанные с колебаниями O–H групп. Эти полосы характерны для гидроксильных групп (как в свободной воде, так и в водородных связях), которые присутствуют в структуре гуминовых кислот. При 2100-1600 $см^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, принадлежащие к карбоксильным кислотам, альдегидам, кетонам и сложным эфирам. Диапазон 1600-1250$см^{-1}$ отвечает за колебания ароматических C=C связей, что характерно для гуминовых кислот, которые имеют в своей структуре ароматические кольца. Также здесь могут проявляться деформационные колебания C–O связей в карбоксильных и фенольных группах, что указывает на наличие сложных кислородсодержащих функциональных групп в гуминовых кислотах. При 1000-600$см^{-1}$ можно наблюдать полосы поглощения, связанные с деформационными колебаниями C–H в ароматических кольцах, а также колебания C–O–C связей в сложных эфирах и эфирных группах. Низкочастотный диапазон 600-500-$см^{-1}$связан с колебаниями вне плоскости C–H в ароматических системах, а также колебаниями, связанными с деформациями C–C связей в углеродных цепях.



а



б

Рисунок 1 — ИК спектры образцов углей (а) гуминовых кислот (б)

В углях такие полосы могут возникать из-за наличия кислородсодержащих функциональных групп, которые участвуют в процессах окисления. Полоса в области 1600-1300 $см^{-1}$ отвечает за деформационные колебания C–H и C=C связей в ароматических кольцах. Угли содержат большое количество ароматических структур, и этот диапазон может указывать на степень ароматичности углеродного скелета угля. Чем интенсивнее полосы в этом диапазоне, тем выше содержание ароматических углеродов. Диапазон 1000-750$см^{-1}$ может указывать на наличие замещенных бензольных колец (ароматических углеводородов) и колебания C–H в плоскости кольца. Также здесь могут проявляться колебания углеродно-кислородных связей в таких структурах, как эфиры или спирты, если они присутствуют в угле.

Изучено влияние УФ-излучения на образцы углей Кумыскудукского и Кузнецского с целью оценки их устойчивости к фотодеградации и изменениям физических свойств (рис. 2).

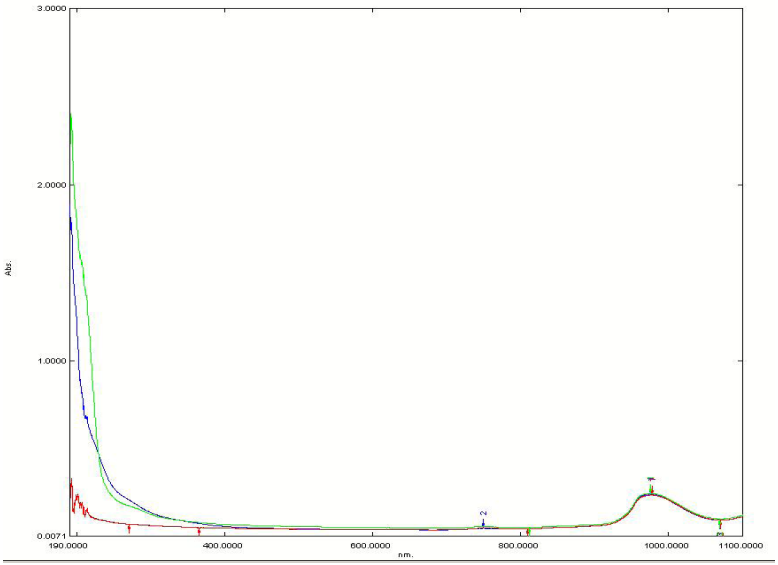
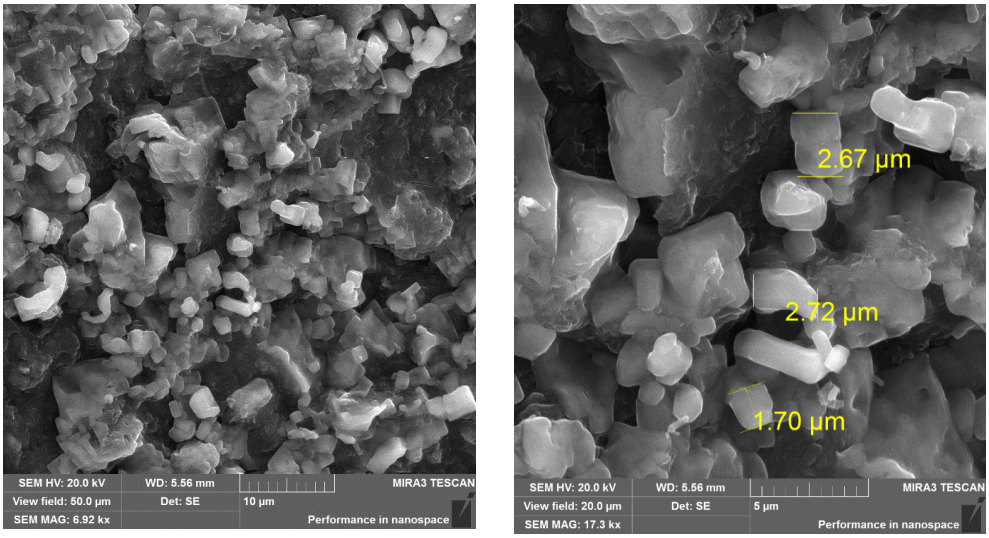


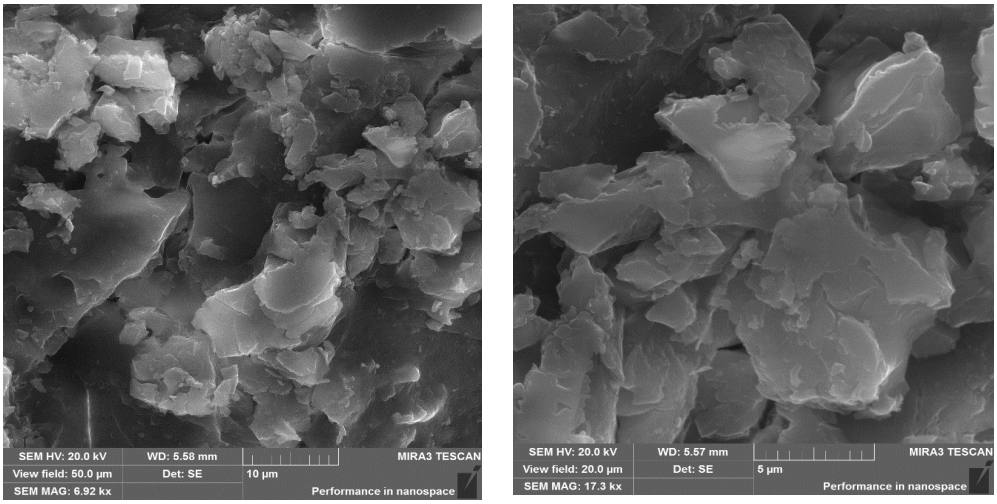
Рисунок 2 – УФ спектры образцов углей

Спектры двух углей, снятые в УФ- и видимой областях показывают, что абсорбционные кривые их схожи между собой. В ультрафиолете (более 250 нм) углеродсодержащие вещества углей обладают селективным поглощением, различаясь лишь конфигурацией кривых. Это позволяет применить спектроабсорбционный метод для количественного определения отдельных групп углеродсодержащих веществ в углях и установить, что основной состав их обусловлены наличием следующих групп углеродсодержащих веществ в процентном отношении (приближенная оценка): продукты щелочного распада инвертных углеводородов -70%, меланоиды -25- 30%, металлы- 0-5%.

На рисунке 3 (а) видна текстура поверхности образца с гранулированными и пористыми структурами, представленными в форме частиц разного размера и формы, которые варьируются от вытянутых до угловатых. На изображении демонстрированы размеры отдельных частиц, которые варьируются от 1,70 до 2,72 микрометра. Эти измерения указывают на крупные по сравнению с наноразмерами частицы, которые характерны для гуминовых кислот. Частицы выглядят как сложные агрегаты с различными поверхностными структурами и пористостью, что может говорить о способности гуминовой кислоты к адсорбции и связыванию различных химических соединений.



а

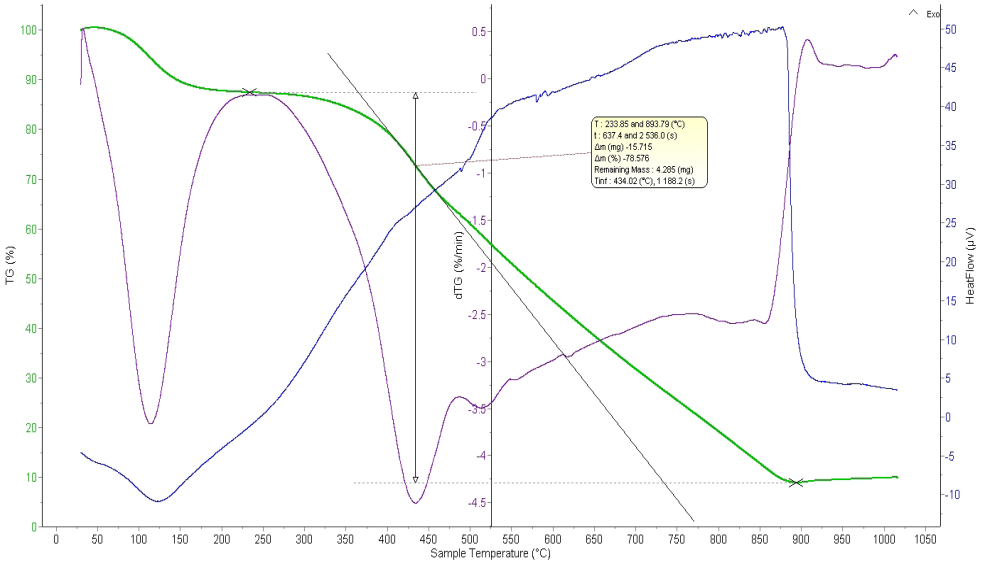


б

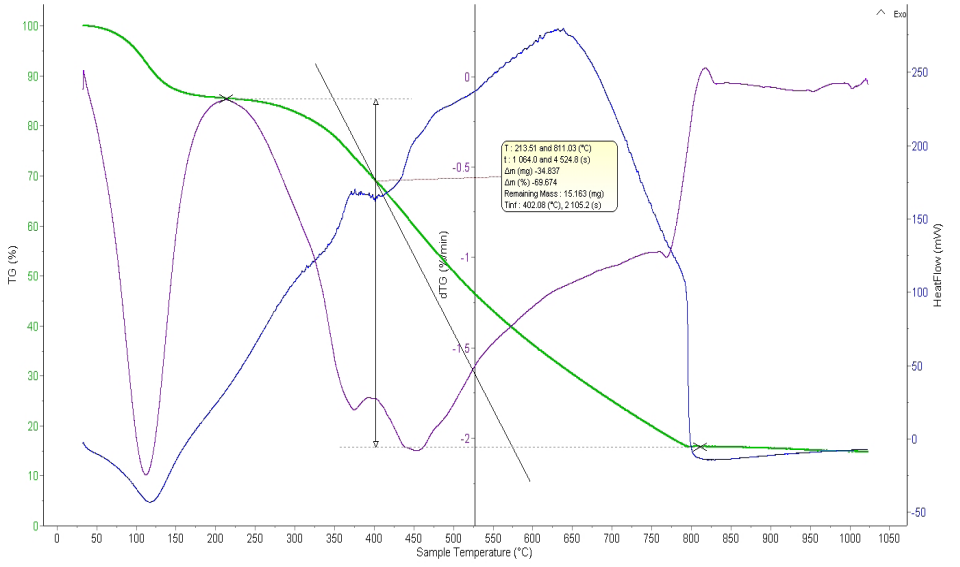
Рисунок 3 - СЭМ снимки морфологии поверхности гуминовых кислот, выделенных из углей Кумыскудукского (а) и Кузнецкого (б) месторождений

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) позволили выявить трехстадийный характер термической деструкции препаратов ГК (рис.3): на первоначальном этапе 30–175 °С происходит эндотермический процесс удаления физически адсорбированной и гидратационной воды. В интервале средних температур 200–500 °С протекает экзотермическая термодеструкция алифатического периферийного каркаса, сопровождающаяся интенсивным декарбоксилированием и отщеплением

кислородсодержащих функциональных групп. На финальной стадии выше 550 °C наблюдается глубокий термический распад конденсированного ароматического ядра.



а



б

Рисунок 4 — Термогравиметрические кривые исходных углей (а) и выделенных гуминовых кислот (б) Кузнецкого и Кумускудукского месторождений

Оптические свойства, оцененные по спектрам поглощения в УФ- и видимой областях, демонстрируют различия в значениях ширины запрещенной зоны. Для ГК Кумыскудукского происхождения расчетное значение Eg составляет 2.1–2.4 эВ, в то время как для Кузнецких ГК фиксируются более высокие значения (Eg = 2.4–2.6 эВ). Понижение значения Eg у Кумыскудукского образца объясняется эффектами пространственного сопряжения между a aromatic ядрами и периферийными кислородсодержащими заместителями, что обусловливает повышенную химическую и реакционную способность данного препарата.

Для объективной оценки физико-химического потенциала полученных гуминовых кислот проведен их сравнительный анализ с известными мировыми аналогами (таблица 2).

Таблица 2 — Сравнительные физико-химические параметры ГК Кумыскудукского месторождения и стандартных образцов

Параметр	ГК Кумыскудук (данное иссл.)	ГК Леонардита (коммерч.)	ГК Торфа (эталон)	ГК Низкосортного угля (КНР)
Содержание углерода (C), %	46.7	58.0 – 62.0	52.0 – 55.0	55.0 – 60.0
Содержание кислорода (O), %	48.3	30.0 – 35.0	38.0 – 42.0	32.0 – 36.0
Атомное отношение H/C	0.79	0.70 – 0.90	1.20 – 1.50	0.80 – 1.10
Атомное отношение O/C	0.77	0.40 – 0.50	0.60 – 0.70	0.40 – 0.50
ИК-полоса C=O (~1720 $см^{-1}$)	Высокая интенсивность	Умеренная	Слабая-Умеренная	Умеренная
Отношение E4/E6	3.0 – 4.0	5.0 – 6.0	7.0 – 9.0	5.0
Порог термической стойкости	> 400 °C	300 – 500 °C	200 – 450 °C	250 – 500 °C

Обсуждение. Сравнительный анализ показал, что переход от исходного угля к выделенным гуминовым кислотам сопровождается глубокой перестройкой органо-минеральной матрицы.

ГК Кузнецкого отвала характеризуются высоким содержанием углерода (49,61 мас.%) при сравнительно низком уровне кислорода (45,26 мас.%). Это обусловлено более высокой степенью геологического метаморфизма Кузнецкого каменного угля KUZ-2024 (C = 56,02 мас.%). В процессе щелочной экстракции и последующего кислотного осаждения в осадок выпадает фракция с развитым полициклическим ароматическим ядром, резистентная к жесткой деструкции. ГК Кумыскудукского месторождения демонстрируют снижение доли углерода до 46,69 мас.% и рекордное обогащение кислородом (48,26 мас.%). Исходный Кумыскудукский уголь (KUM-2024, C = 50,86 мас.%) представляет собой более молодой, гипергенно измененный (окисленный) субстрат. Высокая доля кислорода в ГК Кумыскудукского отвала прямо свидетельствует о преобладании алифатической периферии, пространственно насыщенной кислородсодержащими

функциональными группами — карбоксильными (-COOH), фенольными и спиртовыми гидроксилами (-OH), а также карбонильными и эфирными фрагментами (-C=O, -C-O-C-).

Пересчет массовых долей элементов в атомарные отношения позволяет судить о степени ненасыщенности и гидрофильно-гидрофобном балансе молекул:

Атомарное отношение H/C для обоих образцов ГК резко снижается по сравнению с исходными углями и находится на близком уровне (~0,74–0,79). Это указывает на относительно высокую степень ароматичности скелета обеих ГК, однако в ГК Кузнецкого отвала консолидация ароматических колец выше за счет меньшей доли алифатических заместителей.

Атомарное отношение O/C выступает главным маркером окисленности и потенциальной реакционной способности. Для ГК Кумыскудукского месторождения отношение O/C ≈ 0,77, тогда как для ГК Кузнецкого отвала O/C ≈ 0,68. Столь высокий показатель O/C для Кумыскудукской ГК указывает на ее выраженный гидрофильный характер, высокую емкость катионного обмена (ЕКО) и способность формировать устойчивые хелатные комплексы с металлами за счет координационно-активных кислородных центров.

В структуре ГК Кузнецкого отвала фиксируется более высокое содержание азота (0,93 мас.%) по сравнению с Кумыскудукской ГК (0,63 мас.%). Отсутствие азота в исходном угле KUZ-2024 (0,00 мас.%) при его обнаружении в зольном остатке (0,43 мас.%) и концентрации в ГК указывает на то, что в процессе выветривания и формирования отвалов происходило связывание гетероциклического азота органической матрицей, либо азот присутствовал в составе органоминеральных комплексов, перешедших в растворимую фракцию при щелочной обработке.

Содержание серы в обоих образцах ГК минимально (0,17–0,39 мас.%), что является положительным фактором при использовании данных гуминовых веществ в качестве экологически безопасных почвенных мелиорантов и органоминеральных удобрений, так как исключает риски фитотоксичного закисления среды.

Анализ зольных остатков (Ash KUZ-2024 и Ash KUM-2024) показывает существенное падение содержания органического углерода (до 11,14–12,33 мас.%) и водорода (0,14–0,16 мас.%). Сохранение фиксированного уровня кислорода (11,56 мас.%) в золе связано с присутствием устойчивых силикатных, алюмосиликатных и оксидных минеральных фаз (SiO2, Al2O3, Fe2O3). Полный переход серы в растворимые фракции или ее вымывание при щелочном выщелачивании приводит к ее нулевому значению в зольных остатках.

ГК Кузнецкого отвала благодаря повышенному углеродному каркасу (C = 49,61 мас.%) и плотной ароматической структуре обладают высокой устойчивостью к микробиологической деструкции. Они наиболее эффективны в качестве долгоживущих гумусообразователей для физической мелиорации и структурообразования легких почв.

ГК Кумыскудукского месторождения за счет максимальной насыщенности кислородом (O = 48,26 мас.%) и высокой концентрации функциональных групп

представляют собой мощный биологически активный стимулятор роста растений и эффективный сорбент для связывания тяжелых металлов и подвижных токсикантов.

Лепестковидные структуры (б 3 рис.) состоят из тонких и вытянутых пластинчатых элементов, которые накладываются друг на друга, формируя слоистую и рыхлую текстуру. Эта морфологическая особенность обеспечивает большую удельную поверхность, что способствует высоким сорбционным и реакционным свойствам гуминовых кислот. Данные образования могут быть результатом специфической молекулярной организации гуминовых веществ, обусловленной их высоким содержанием ароматических и карбоксильных групп. Неоднородность структуры также проявляется в наличии микропор и пор разного размера, разбросанных по поверхности гуминовых кислот. Такие поры, как правило, способствуют адсорбции различных ионов и молекул, что делает гуминовые кислоты эффективными природными сорбентами.

Сравнительный анализ данных физико-химического анализа (Таблица 2) доказывает, что выделенные гуминовые кислоты (ГК) Кумыскудукского месторождения обладают специфическим строением, не имеющим прямых структурных аналогов среди распространенных коммерческих и стандартных гуминовых препаратов. Главная структурно-химическая особенность исследуемого образца заключается в аномально высоком значении атомарного отношения O/C, составляющем 0.77. Этот показатель кардинально превосходит параметры не только высокометаморфизованного коммерческого леонардита (0.40–0.50), но и окисленных низкосортных углей КНР (0.40–0.50), приближаясь к верхним значениям, характерным для молодых почвенных и торфяных гумусовых фракций (0.60–0.70).

Такая глубина насыщенности органического каркаса кислородом выступает прямым следствием интенсивной гипергенной деструкции и пластового выветривания угленосного субстрата Кумыскудукского разреза. Это обусловливает формирование развитой алифатической периферии с предельно высокой пространственной плотностью кислородсодержащих функциональных центров. Высокая интенсивность полосы валентных колебаний C=O в области ~1720 $см^{-1}$ в ИК-спектрах подтверждает преобладание свободных и ассоциированных карбоксильных (-COOH), а также фенольных и спиртовых гидроксильных (-OH) групп, формирующих высокий потенциал катионного обмена и комплексообразования.

В то же время, феноменологическая уникальность кумыскудукских ГК заключается в том, что высокая кислородная функционализация периферии у них сочетается с высокой степенью поликонденсации ядерной части. Индекс светорассеяния E4/E6, находящийся в узком интервале 3.0–4.0, принципиально отличает исследуемый образец от торфяных ГК, у которых этот показатель достигает 7.0–9.0 за счет преобладания низкомолекулярных алифатических фрагментов. В оптической спектрометрии значение E4/E6 менее 4.0 служит однозначным маркером высокой молекулярной массы и высокой доли конденсированных ароматических колец.

Данный вывод полностью согласуется с данными термического анализа: высокий порог термической устойчивости, превышающий 400 °C, доказывает наличие пространственно жесткого графитоподобного сопряженного ядра, не поддающегося легкому термическому пиролизу. В отличие от торфяных и гуминовых кислот почв, деструктурирующихся при 200–300 °C, углеродный скелет кумыскудукской ГК сохраняет термическую и микробиологическую стабильность.

Таким образом, ГК Кумыскудукского месторождения проявляют специфические свойства бифункционального амфифильного макролиганда. В них одновременно сочетаются жесткий, микробиологически резистентный углеродный каркас зрелых каменноугольных систем и реакционноспособная, гидрофильная периферия, присущая молодым торфяным гуминовым веществам. Это определяет высокую научную и технологическую ценность данного сырья для получения пролонгированных органоминеральных мелиорантов, детоксикантов тяжелых металлов и стимуляторов роста с выраженным комплексообразующим действием.

Заключение. Проведенное исследование позволило выявить определяющую роль генетического возраста и уровня метаморфизма исходного углеродсодержащего сырья в формировании тонкой макромолекулярной структуры, функционального профиля и физико-химических свойств экстрагируемых гуминовых кислот.

Гуминовые кислоты, выделенные из неогенового бурого угля Кумыскудукского месторождения, отличаются выраженной степенью окисленности (содержание кислорода 48.26 мас.%), зауженным значением оптической ширины запрещенной зоны (Eg=2.1-2.4 эВ) и высокой плотностью реакционноспособных карбоксильных и фенольных гидроксильных групп. Данный комплекс структурно-функциональных параметров предопределяет повышенную химическую и биологическую активность препарата, что обосновывает целесообразность его использования в качестве базового сырья для производства эффективных стимуляторов роста растений, комплексонатов и органоминеральных биоудобрений.

Гуминовые кислоты из каменноугольных отходов карбонового периода Кузнецкого бассейна характеризуются преобладанием высококонденсированного ароматического ядра (содержание углерода 49.61 мас.%), плотной слоистой морфологией и повышенной термической стойкостью (порог устойчивости превышает 400°C). Указанные характеристики делают данную фракцию перспективной основой для создания долговечных почвенных мелиорантов пролонгированного действия, а также эффективных сорбционных материалов для иммобилизации тяжелых металлов и рекультивации техногенно загрязненных земель.

References

Ampong K., Thilakaranthna M.S., Gorim L.Y. (2022) Soil amendments for sustainable agriculture: A review of the application of humic substances derived from low-rank coals. *Agronomy*. — Vol. 12, No. 3. — Art. 701. DOI: https://doi.org/10.3390/agronomy12030701 (In English).

Baikenov M.I., S. Tyanakh, Ma Feng-Yun, Gulmaliev A.M., Makasheva A.M., Khamitova T.O. & Malyshev V.P. Viscosity model for the middle fraction of Atasu-Alashankou oil sludge. Mendeleev

Communications, 2024. — Vol. 34(3). — P. 446 -449. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.04.043 (In English).

Calemma V., Rausa R., Margarit R., Girardi E. (1994). Structural characterization of humic acids isolated from oxidized coals. *Fuel*. — Vol. 73, No. 5. — P. 700–707. DOI: https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90013-0 (In English).

Francioso O., Montecchio D., Gioacchini P., Ciavatta C. (2005) Thermal and spectroscopic characterization of humic acids extracted from organic amendments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — Vol. 82, No. 2. — P. 359–365. DOI: https://doi.org/10.1007/s10973-005-0903-8 (In English).

Ghosal S.S., Chakraborty S., Bhattacharya S. (2018) Optical energy bandgap determination of soil and coal humic acids using Tauc relation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — Vol. 198. — P. 145–152. DOI: https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.003 (In English).

Ikeya K., Akagi J., Yonebayashi K. (2004) Structural characterization of humic acids isolated from coals of different ranks. *Organic Geochemistry*. — Vol. 35, No. 5. — P. 583–594. DOI: https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.01.009 (In English).

Khamitova T.O., Tyanakh S., Nauanova A.P., & Aikynbayeva G.M. (2026) Green Synthesis of Metal Nanoparticles using Native Plants of Kazakhstan: Antibacterial Activity and Agricultural Applications. Engineered Science, 41, 2313. DOI: https://doi.org/10.30919/es2313 (In English).

Krevelen D.W. (1993). *Coal: Typology - Physics - Chemistry - Constitution*. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier. — 979 p. DOI: https://doi.org/10.1016/C2009-0-08709-1 (In English).

Kundu S., Joseph J.V., Sarkar P., Paul A.K. (2019) Extraction and characterization of humic acid from low-grade Indian coals. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. — Vol. 39, No. 2. — P. 85–97. DOI: https://doi.org/10.1080/19392699.2017.1311317 (In English).

MacCarthy P. (2001) The principles of humic substances. *Soil Science*. — Vol. 166, No. 11. — P. 738–751. DOI: https://doi.org/10.1097/00010694-200111000-00003 (In English).

Nauanova A.P., Tyanakh S., Khamitova T.O., Parmanbek N., Ma F., Karimova A. (2025) Extraction and Characterization of Humic Acid Based on Brown Coal from Kuznetsk Deposit. *Engineered Science*, 37, 1811. DOI: https://doi.org/10.30919/es1811 (In English).

Orlov D.S. (1990) *Guminovye kisloty pochv i obshchaya teoriya gumifikatsii* [Humic Acids of Soils and General Theory of Humification]. Moscow: Moscow State University Press. — 325 p. (In Russ.).

Perminova I.V., Hatfield K., Hertkorn N. (2019) Coal-derived humic substances: Structural diversity and environmental applications. *Fuel Processing Technology*. Vol. 185. — P. 90–103. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.11.013 (In English).

Piccolo A. (2002) The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science*. — Vol. 167, No. 3. — P. 195–214. DOI: https://doi.org/10.1097/00010694-200203000-00002 (In English).

Senesi N., D'Orazio V., Ricca G. (2003). Comparative characterization of humic acids from organic amendments and soils by FTIR and fluorescence spectroscopy. *Geoderma*. — Vol. 115, No. 3-4. — P. 211–228. DOI: https://doi.org/10.1016/S0016-7061(03)00084-4 (In English).

Stevenson F.J. (1994) *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons. — 512 p. (In English).

Tan K.H. (2014) *Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Devices*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press. — 508 p. DOI: https://doi.org/10.1201/b17042 (In English).

Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. (1966) Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi (b)*. — Vol. 15, No. 2. — P. 627–637. DOI: https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224 (In English).

Tyanakh S., Baikenov M.I., Gulmaliev A.M., Ma F.-Y., Musina G., Khamitova T.O., Bolatbay A.N. (2022) Kinetics of Thermolysis of a Low-Temperature Tar in the Presence of a Catalyzer Agent with Deposited Metals. *Bulletin of the Karaganda University – Chemistry*. — Vol. 108, No. 4. —P. 89–98. DOI: https://doi.org/10.31489/2022Ch4/4-22-19 (In English).

Zherebtsov S.I., Malyshenko N.V., Ismagilov Z.R. (2021). Composition and structural features of humic acids from oxidized brown and hard coals. *Solid Fuel Chemistry*. — Vol. 55, No. 4. — P. 210–218. DOI: https://doi.org/10.3103/S036152192104008X (In English).

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY
ISSN 2224–5286
Volume 3.
Number 468 (2026), 389–406

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.407

IRSTI 31.15.28:31.21.21
UDC 547.1.661.123:542.941.7:547.36

© Talgatov E., Zamanbekova A.*, Abilmagzhanov A., Auyezkhanova A., Akhmetova S., 2026.
«D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry» JSC,
Almaty, Kazakhstan.
E-mail: zamanbekova@bk.ru

POLYMER-MODIFIED SUPPORTED CATALYSTS FOR THE OXIDATION OF CYCLOHEXANE WITH HYDROGEN PEROXIDE

Talgatov Eldar — PhD, associate professor, Head of the laboratory of Organic catalysis. «D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: e.talgatov@ifce.kz, https://orcid.org/0000-0001-8153-4765;
Zamanbekova Aigul — Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher of the Laboratory of Organic Catalysis, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: zamanbekova@bk.ru, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-4129-0190;
Abilmagzhanov Arlan — Candidate of Chemical Sciences, Head of the Laboratory of Applied Research. General Director of the «D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: a.abilmagzhanov@ifce.kz, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-2931-9640
Auyezkhanova Assemgul — Candidate of Chemical Sciences, Chief Researcher of the Laboratory of Organic Catalysis, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: a.assemgul@list.ru, ORCID ID: http://orcid.org/0000-0002-8999-2864;
Akhmetova Sandugash — PhD, Researcher of the Laboratory of Organic Catalysis, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: sn.akhmetova@mail.ru, ORCID ID: http://orcid.org/0000-0003-1048-2640.

Abstract: Supported polymer-modified Co-, Cr-, and Cu-containing catalysts were investigated for the selective oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide to cyclohexanol and cyclohexanone, which constitute KA oil. This study aimed to determine the effects of the active metal, oxide support, and polymer modifier on cyclohexane conversion and product selectivity. MgO, Al_2O_3, SiO_2, and TiO_2 were used as supports, while chitosan, polyacrylic acid (PAA), and poly(4-vinylpyridine) (P4VP) were employed as polymer modifiers. The catalysts were prepared by sequential adsorption of the polymer and metal ions onto the oxide support. Chitosan immobilization was studied by viscometry and FTIR spectroscopy, whereas the content and distribution of active metals were determined using energy-dispersive X-ray spectroscopy, scanning electron microscopy, and elemental mapping. Catalytic tests were conducted in acetonitrile at

atmospheric pressure and 50 °C. Chitosan was almost quantitatively immobilized on the investigated oxides, with adsorption degrees of 96.9–98.9%. MgO was the most effective support for all Co-, Cr-, and Cu-containing systems. Cyclohexane conversions over Co-Chit/MgO, Cr-Chit/MgO, and Cu-Chit/MgO were 2.3, 6.2, and 16.3%, respectively, demonstrating the superior activity of the copper-containing catalyst. The highest conversion of 16.3% was achieved over Cu-Chit/MgO, with selectivities of 76.7% toward cyclohexanol and 23.3% toward cyclohexanone. The copper content in this sample was 5.3 wt.%, and elemental mapping indicated its relatively uniform surface distribution. The formation of cyclohexyl hydroperoxide as an intermediate was confirmed by an increased cyclohexanol yield after treatment with triphenylphosphine. At comparable copper contents, conversion strongly depended on the polymer modifier and decreased in the order chitosan (16.3%) > PAA (14.7%) ≫ P4VP (0.5%). Thus, catalytic properties depend on both the amount and local environment of the active metal. Based on its structural and catalytic characteristics, Cu-Chit/MgO was identified as the most promising catalyst for the mild oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide.

Keywords: cyclohexane, oxidation, hydrogen peroxide, supported catalysts, chitosan, polymer modification, magnesium oxide, copper

Financing. *This research was funded by the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. BR24992995).*

For citations: Talgatov E., Zamanbekova A., Abilmagzhanov A., Auyezkhanova A., Akhmetova S. Polymer-modified supported catalysts for the oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide. Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026. — No.3. – P. 389–406. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1491.407.

© Талғатов Э.Т., Заманбекова А.Т.*, Абильмагжанов А.З., Ауезханова А.С., Ахметова С.Н., 2026.

«Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан.
E-mail: zamanbekova@bk.ru

ЦИКЛОГЕКСАНДЫ СУТЕК ПЕРОКСИДІМЕН ТОТЫҚТЫРУҒА АРНАЛҒАН ПОЛИМЕРМЕН МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН ТАСЫМАЛДАҒЫШҚА БЕКІТІЛГЕН КАТАЛИЗАТОРЛАР

Талғатов Эльдар — PhD, қауымдастырылған профессор, Органикалық катализ зертханасының меңгерушісі, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: e.talgatov@ifce.kz, https://orcid.org/0000-0001-8153-4765;
Заманбекова Айгүл — химия ғылымдарының кандидаты, Органикалық катализ зертханасының жетекші ғылыми қызметкері, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,

E-mail: zamanbekova@bk.ru, https://orcid.org/0000-0003-4129-0190;
Абильмагжанов Арлан — химия ғылымдарының кандидаты, Қолданбалы зерттеулер зертханасының меңгерушісі, бас директор, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: a.abilmagzhanov@ifce.kz, https://orcid.org/0000-0003-2931-9640;
Әуезханова Әсемгүл — химия ғылымдарының кандидаты, Органикалық катализ зертханасының бас ғылыми қызметкері, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: a.assemgul@list.ru, https://orcid.org/0000-0002-8999-2864;
Ахметова Сандуғаш — PhD, Органикалық катализ зертханасының ғылыми қызметкері, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: sn.akhmetova@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-1048-2640.

Аннотация: Жұмыста циклогександы сутек пероксидімен селективті тотықтыру арқылы КА-ойл құрамына кіретін циклогексанол мен циклогексанонды алуға арналған тасымалдағышқа бекітілген, полимермен модификацияланған Co-, Cr- және Cu-құрамды катализаторлар зерттелді. Зерттеудің мақсаты белсенді металдың, оксидті тасымалдағыштың және полимерлік модификатордың табиғаты циклогексан конверсиясына және мақсатты өнімдердің түзілу селективтілігіне қалай әсер ететінін анықтау болды. Тасымалдағыштар ретінде MgO, Al_2O_3, SiO_2 және TiO_2, ал полимерлік модификаторлар ретінде хитозан, полиакрил қышқылы (ПАҚ) және поли(4-винилпиридин) (П4ВП) пайдаланылды. Катализаторлар полимер мен металл иондарын оксидті тасымалдағыш бетіне кезекпен адсорбциялау әдісімен алынды. Хитозанның бекітілуі вискозиметрия және ИҚ-спектроскопия әдістерімен зерттелді, ал белсенді металдардың мөлшері мен таралу сипаты энергодисперсиялық рентгендік талдау, сканерлеуші электрондық микроскопия және элементтік карталау арқылы анықталды. Каталитикалық сынақтар ацетонитрил ортасында атмосфералық қысымда және 50 °C температурада жүргізілді. Хитозанның зерттелген оксидтерге адсорбциялану дәрежесі 96,9–98,9% болды. Барлық Co-, Cr- және Cu-құрамды жүйелер үшін MgO ең тиімді тасымалдағыш ретінде анықталды. Co-Хит/MgO, Cr-Хит/MgO және Cu-Хит/MgO катализаторларындағы циклогексан конверсиясы тиісінше 2,3; 6,2 және 16,3% болды. Ең жоғары конверсия Cu-Хит/MgO жүйесінде байқалып, 16,3%-ды құрады; бұл ретте циклогексанол бойынша селективтілік 76,7%, ал циклогексанон бойынша 23,3% болды. Осы үлгідегі мыс мөлшері 5,3 масс.% құрады, ал элементтік карталау оның беткі қабатта салыстырмалы түрде біркелкі таралғанын көрсетті. Циклогексилгидропероксидтің аралық өнім ретінде түзілуі реакциялық қоспаны трифенилфосфинмен өңдегеннен кейін циклогексанол шығымының артуымен расталды. Мыс мөлшері ұқсас болған кезде катализатор белсенділігі полимерлік модификатор табиғатына едәуір тәуелді болып, конверсия хитозан (16,3%) > ПАҚ (14,7%) ≫ П4ВП (0,5%) қатарында төмендеді. Алынған нәтижелер каталитикалық қасиеттер белсенді металдың мөлшерімен ғана емес, оның жергілікті ортасы және тотықтырғыш пен субстрат үшін қолжетімділігімен де анықталатынын көрсетті. Құрылымдық және каталитикалық сипаттамалар жиынтығы бойынша Cu-Хит/

MgO жүйесі зерттелген үлгілер ішінде циклогександы сутек пероксидімен жұмсақ жағдайда тотықтыруға ең перспективалы катализатор ретінде анықталды.

Түйін сөздер: циклогексан, тотығу, сутек пероксиді, тасымалдағышқа бекітілген катализаторлар, хитозан, полимерлік модификация, магний оксиді, мыс

© Талғатов Э.Т., Заманбекова А.Т.*, Абильмагжанов А.З., Ауезханова А.С., Ахметова С.Н., 2026.
АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»,
Алматы, Казахстан.
E-mail: zamanbekova@bk.ru

ПОЛИМЕР-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Талғатов Эльдар — PhD, ассоциированный профессор, заведующий лабораторией органического катализа, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: e.talgatov@ifce.kz, https://orcid.org/0000-0001-8153-4765;
Заманбекова Айгуль — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории органического катализа, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: zamanbekova@bk.ru, https://orcid.org/0000-0003-4129-0190;
Абильмагжанов Арлан — кандидат химических наук, заведующий лабораторией прикладных исследований, генеральный директор АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: a.abilmagzhanov@ifce.kz, https://orcid.org/0000-0003-2931-9640;
Ауезханова Асемгуль — кандидат химических наук, главный научный сотрудник лаборатории органического катализа, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: a.assemgul@list.ru, https://orcid.org/0000-0002-8999-2864;
Ахметова Сандугаш — PhD, научный сотрудник лаборатории органического катализа, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: sn.akhmetova@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-1048-2640.

Аннотация: В работе исследованы нанесённые полимер-модифицированные Co-, Cr- и Cu-содержащие катализаторы селективного окисления циклогексана пероксидом водорода с образованием циклогексанола и циклогексанона, составляющих КА-ойл. Цель исследования заключалась в установлении влияния природы активного металла, оксидного носителя и полимерного модификатора на конверсию циклогексана и селективность образования целевых продуктов. В качестве носителей использовали MgO, Al_2O_3, SiO_2 и TiO_2, а в качестве полимерных модификаторов - хитозан, полиакриловую кислоту (ПАК) и поли(4-винилпиридин) (П4ВП). Катализаторы получали адсорбционным методом путём последовательного нанесения полимера и ионов металла на поверхность оксидного носителя. Закрепление хитозана изучали методами вискозиметрии и ИК-спектроскопии, а содержание и распределение активных металлов определяли методами энергодисперсионного рентгеновского анализа, сканирующей

электронной микроскопии и элементного картирования. Каталитические испытания проводили в среде ацетонитрила при атмосферном давлении и температуре 50 °C. Степень адсорбции хитозана на исследованных оксидах составляла 96,9–98,9%. Для всех Co-, Cr- и Cu-содержащих систем наиболее эффективным носителем оказался MgO. Конверсия циклогексана на Co-Хит/MgO, Cr-Хит/MgO и Cu-Хит/MgO составила соответственно 2,3; 6,2 и 16,3%. Максимальная конверсия 16,3% достигнута на Cu-Хит/MgO при селективности 76,7% по циклогексанолу и 23,3% по циклогексанону. Содержание меди в этом образце составило 5,3 масс.%, а элементное картирование показало её относительно равномерное распределение по поверхности. Образование циклогексилгидропероксида как промежуточного продукта подтверждалось увеличением выхода циклогексанола после обработки реакционной смеси трифенилфосфином. При сопоставимом содержании меди активность катализаторов существенно зависела от природы полимерного модификатора: конверсия снижалась в ряду хитозан (16,3%) > ПАК (14,7%) ≫ П4ВП (0,5%). Полученные результаты показывают, что каталитические свойства определяются не только количеством активного металла, но также его локальным окружением и доступностью для взаимодействия с окислителем и субстратом. По совокупности структурных и каталитических характеристик система Cu-Хит/MgO является наиболее перспективной среди исследованных для мягкого окисления циклогексана пероксидом водорода.

Ключевые слова: циклогексан, окисление, пероксид водорода, нанесенные катализаторы, хитозан, полимерная модификация, оксид магния, медь

Введение. Селективное окисление циклогексана представляет значительный научный и практический интерес, поскольку его основными продуктами являются циклогексанол и циклогексанон, смесь которых известна как КА-ойл. Она служит промежуточным продуктом в производстве адипиновой кислоты и капролактама — мономеров, используемых для получения полиамидов (Dhakshinamoorthy et al., 2022; Vomeri et al., 2024).

В промышленности окисление циклогексана преимущественно проводят молекулярным кислородом при повышенных температуре и давлении в присутствии соединений кобальта или марганца. Из-за более высокой реакционной способности первичных продуктов окисления по сравнению с исходным углеводородом конверсию циклогексана обычно ограничивают низкими значениями. Это позволяет уменьшить образование продуктов глубокого окисления, однако приводит к необходимости рециркуляции значительных объемов непрореагировавшего сырья (Vomeri et al., 2024; Rana et al., 2017). Сложность селективного превращения циклогексана обусловлена высокой прочностью и низкой полярностью связей C–H, а также близкой реакционной способностью вторичных связей углерод–водород в его молекуле. В связи с этим разработка каталитических систем, способных активировать циклогексан в мягких условиях и обеспечивать преимущественное образование циклогексанола и циклогексанона, остается актуальной задачей.

В качестве альтернативы молекулярному кислороду может применяться пероксид водорода, преимуществами которого являются высокое содержание активного кислорода и образование воды в качестве основного побочного продукта. Вместе с тем эффективность H_2O_2 существенно зависит от природы активного центра. В отсутствие подходящего катализатора пероксид водорода может непродуктивно разлагаться, не участвуя в окислении углеводорода (Du et al., 2009; Gawlig et al., 2020). Перспективными катализаторами активации пероксида водорода являются соединения переходных металлов, способных изменять степень окисления, в частности Co, Cr и Cu. В гетерогенных системах состояние таких металлов определяется не только их химической природой, но и способом нанесения, взаимодействием с поверхностью носителя, дисперсностью и доступностью активных центров.

Применение нанесенных катализаторов упрощает отделение твердой фазы от реакционной смеси и позволяет направленно регулировать свойства активного компонента. При этом кислотно-основные свойства и структурные характеристики оксидных носителей могут по-разному влиять на закрепление металла, активацию H_2O_2 и распределение продуктов окисления (Rana et al., 2017; Tumabayev et al., 2020). Дополнительные возможности управления свойствами нанесенных катализаторов открывает модифицирование поверхности оксидных носителей функциональными полимерами. Макромолекулы, содержащие донорные группы, способны закрепляться на поверхности носителя и одновременно координировать ионы металлов, формируя гетерогенизированные металл-полимерные центры. Их каталитические свойства зависят от природы функциональных групп, прочности связывания металла, конформации полимерной цепи и доступности координационной сферы для взаимодействия с реагентами. Благодаря этому полимерный слой может влиять на количество закрепленного металла, его распределение и локальное химическое окружение.

Особый интерес в качестве модификатора представляет хитозан — возобновляемый аминополисахарид, содержащий аминные и гидроксильные группы, которые обеспечивают возможность химического модифицирования макромолекулы и связывания ионов металлов (Cohen et al., 2022). Благодаря сочетанию координационных свойств и способности формировать устойчивую полимерную матрицу хитозан может одновременно выполнять функции носителя и макролиганда.

Перспективность данного подхода подтверждается применением Cu-хитозановых материалов в качестве эффективных и регенерируемых гетерогенных катализаторов окисления C–H-связей (Kanarat et al., 2022). Сочетание хитозана с неорганическим носителем позволяет формировать гибридные органо-неорганические материалы, в которых оксидная матрица обеспечивает механическую и структурную устойчивость, а полимер способствует закреплению ионов металла и формированию их локального координационного окружения.

Целью настоящей работы являлось установление влияния способа приготовления, природы переходного металла, оксидного носителя и полимерного

модификатора на каталитические свойства Co-, Cr- и Cu-содержащих систем в реакции окисления циклогексана пероксидом водорода.

Для достижения поставленной цели исследованы процессы закрепления хитозана на MgO, Al_2O_3, SiO_2 и TiO_2, взаимодействие полимера с поверхностью носителей, содержание и распределение активных металлов, а также конверсия циклогексана и селективность образования циклогексанола и циклогексанона. Особое внимание уделено сравнению способов приготовления катализаторов с применением щелочного осаждения и без него, определению наиболее эффективной комбинации металла и носителя, а также оценке влияния природы полимерного модификатора на свойства Cu-содержащих катализаторов.

Литературный обзор. Селективное окисление циклогексана до циклогексанола и циклогексанона относится к наиболее сложным процессам функционализации насыщенных углеводородов. Основная трудность заключается в сочетании высокой прочности C–H-связей исходного циклогексана и повышенной реакционной способности образующихся кислородсодержащих продуктов. Циклогексанол и циклогексанон легче подвергаются дальнейшему окислению, чем исходный углеводород, поэтому увеличение конверсии обычно сопровождается снижением селективности по отношению к КА-ойлу и накоплением продуктов глубокого окисления. В промышленном процессе эту проблему решают ограничением конверсии циклогексана приблизительно до 5 % при селективности по КА-ойлу выше 90 %, после чего непрореагировавший субстрат возвращают в технологический цикл. Современное состояние гетерогенного катализа окисления циклогексана и основные ограничения промышленного процесса подробно рассмотрены в работе Dhakshinamoorthy и соавторов (Dhakshinamoorthy et al., 2022).

В качестве окислителей циклогексана исследуются молекулярный кислород, пероксид водорода и органические гидропероксиды. Молекулярный кислород экономически доступен, однако его применение обычно требует повышенных температуры и давления, а протекание радикально-цепного процесса осложняет управление селективностью. Органические гидропероксиды достаточно эффективны, но их использование связано с образованием соответствующих спиртов и увеличением количества побочных продуктов. Пероксид водорода привлекателен высоким содержанием активного кислорода и образованием воды в качестве продукта восстановления. Он позволяет проводить окисление при атмосферном давлении и сравнительно невысокой температуре, однако в присутствии соединений переходных металлов может разлагаться с выделением кислорода. Следовательно, эффективность системы определяется соотношением скоростей продуктивной активации $H2O2$ и его непродуктивного разложения.

Наиболее распространенное представление о механизме пероксидного окисления циклогексана включает образование кислородцентрированных радикалов при взаимодействии $H2O2$ с активным центром металла. Эти частицы отрывают атом водорода от циклогексана с образованием циклогексильного радикала, который затем превращается в циклогексилгидропероксид.

Последующее разложение гидропероксида приводит к образованию циклогексанола и циклогексанона. Для TiO_2-нанесенных V–W-оксидных катализаторов экспериментально показано, что основными активными частицами при использовании H_2O_2 являются гидроксильные радикалы, образующиеся в результате гомолитического расщепления пероксида водорода. Активность таких систем определяется дисперсностью металлов и электронным взаимодействием между компонентами катализатора (Xu et al., 2024).

Циклогексилгидропероксид является не только промежуточным соединением, но и важным участником формирования конечного соотношения циклогексанола и циклогексанона. Его наличие в реакционной смеси часто устанавливают обработкой трифенилфосфином, который восстанавливает гидропероксид до соответствующего спирта. Увеличение содержания циклогексанола после такой обработки свидетельствует о накоплении циклогексилгидропероксида. Значение этого интермедиата для формирования кислородсодержащих продуктов и возможность направленного регулирования его превращений продемонстрированы при исследовании титан-силикатных катализаторов (Hereijgers et al., 2011). Таким образом, сопоставление катализаторов только по непосредственно определяемым количествам циклогексанола и циклогексанона без учета гидропероксида может приводить к неполной оценке состояния реакционной смеси.

Способность соединений переходных металлов активировать пероксид водорода связана с их участием в окислительно-восстановительных превращениях. Кобальт может переходить между состояниями Co^{2+} и Co^{3+}, медь - между Cu^{2+} и Cu^{+}, тогда как соединения хрома способны образовывать оксо- и пероксокомплексы различного состава. Природа металла влияет как на скорость разложения H_2O_2 и образования активных кислородных частиц, так и на превращение циклогексилгидропероксида. Современные Co-содержащие мезопористые алюмофосфаты проявляют активность в окислении циклогексана пероксидом водорода при атмосферном давлении, при этом эффективность использования H_2O_2 зависит от состава и строения кобальтовых центров (Kumar et al., 2024). Для хромсодержащих мезопористых материалов ранее было показано, что включение Cr в структуру MCM-41 обеспечивает гетерогенное окисление циклогексана H_2O_2, однако внекаркасные соединения хрома могут вымываться во время первого каталитического цикла. После их удаления активность стабилизируется, что подчеркивает эффект закрепленных и слабосвязанных форм металла (Sakthivel et al., 2002).

Особое место занимают Cu-содержащие катализаторы. Переход Cu^{2+}/Cu^{+} способствует одноэлектронной активации пероксида водорода, но свойства медных центров существенно зависят от их координационного окружения. При окислении циклогексана H_2O_2 в присутствии пирофосфата меди было установлено, что важным фактором является гидрофобность поверхности катализатора, она влияет на контакт неполярного субстрата с активными центрами в водно-органической реакционной среде (Du et al., 2009). Медные μ4-оксокластеры также способны активировать H_2O_2 при мягких условиях с первоначальным образованием

циклогексанола и циклогексанона, хотя при избытке окислителя процесс продолжается до дикарбоновых кислот. Это показывает, что концентрация H_2O_2, скорость его введения и продолжительность реакции должны строго контролироваться для предотвращения глубокого окисления КА-ойла (Gawlig et al., 2020).

Переход от гомогенных соединений металлов к нанесенным системам позволяет упростить отделение катализатора и регулировать его свойства посредством взаимодействия с носителем. Оксидный носитель нельзя рассматривать исключительно как инертную подложку. Его кислотно-основные свойства, концентрация поверхностных гидроксильных групп, удельная поверхность и характер взаимодействия с металлом определяют степень закрепления активного компонента, его дисперсность и доступность для реагентов. Современные исследования Cu- и Fe-модифицированных оксидов церия и циркония показали, что дефектность носителя, окислительно-восстановительные свойства и поверхностная экспозиция металла непосредственно влияют на активность и селективность образования КА-ойла. В этой серии Cu-содержащие материалы превосходили Fe-содержащие аналоги по производительности и обеспечивали селективность выше 90% (Vomeri et al., 2024).

Для нанесенных медных катализаторов особенно важна дисперсность Cu-содержащей фазы. Даже при одинаковом общем содержании меди различия в размере и структуре ее поверхностных частиц могут приводить к существенному изменению каталитических свойств. На примере низкопроцентных CuO_x/SiO_2-систем показано, что изолированные динуклеарные медь-кислородные центры значительно активнее крупных доменов оксида меди. Формирование таких центров определяется поверхностными дефектами кремнезема и условиями приготовления катализатора (Nauert et al., 2018). Хотя данная работа относится к окислительному дегидрированию циклогексана, установленная зависимость между локальной структурой Cu-центров и активностью имеет общее значение для нанесенных медных систем.

Условия приготовления катализатора могут изменять не только количество нанесенного металла, но и его химическое состояние. Пропитка или адсорбционное нанесение обычно способствуют взаимодействию ионов металла с функциональными группами поверхности, тогда как осаждение при добавлении щелочи может приводить к образованию отдельных частиц гидроксида или оксида металла. При этом уменьшается доля металла, непосредственно связанного с носителем или полимерным лигандом, и возрастает вероятность агрегации. Значение способа подготовки и последующей обработки хорошо иллюстрируется исследованиями Cu/Al_2O_3, где окислительно-восстановительная обработка крупных частиц меди вызывает их реконструкцию и редиспергирование, сопровождаемое увеличением числа доступных активных центров и повышением каталитической активности (Li et al., 2024). Следовательно, сопоставление методов приготовления необходимо для выбора условий, обеспечивающих максимальную доступность нанесенного металла.

Модифицирование оксидных носителей функциональными полимерами является одним из способов более тонкого регулирования локального окружения активных центров. В таких материалах оксид формирует устойчивую неорганическую основу, а полимерный слой содержит донорные группы, участвующие в сорбции и координации ионов металлов. Полимер может препятствовать агрегации металлических частиц, изменять гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности и создавать вокруг металла микросреду, отличающуюся от поверхности исходного оксида. Вместе с тем слишком прочная координация способна уменьшать доступность металла для H_2O_2 и субстрата. Поэтому влияние полимера не всегда приводит к увеличению количества закрепленного металла, тут важны природа донорных групп, плотность их расположения, конформация макромолекул и прочность комплекса металл-полимер.

Хитозан представляет особый интерес благодаря наличию первичных аминогрупп и гидроксильных групп, способных участвовать во взаимодействии с поверхностью оксидов и координации ионов переходных металлов. Современный обзор производных хитозана показывает, что реакционная способность аминогрупп при атоме C2 и гидроксильных групп при атомах C3 и C6 обеспечивает широкие возможности химического модифицирования и хелатирования металлов (Cohen et al., 2022). При адсорбции хитозана на оксидах могут реализовываться электростатические взаимодействия, водородные связи и координация поверхностных центров. Соотношение этих взаимодействий зависит от кислотно-основных свойств носителя и pH среды. В случае основного MgO контакт с кислым раствором хитозана может сопровождаться депротонированием аммонийных групп, снижением растворимости полимера и его закреплением на поверхности. На Al_2O_3, SiO_2 и TiO_2 степень сорбции в большей мере определяется зарядом поверхности, содержанием гидроксильных групп и условиями нейтрализации.

Каталитическое применение металло-хитозановых систем показана на примере Cu-содержащих гранул хитозана, использованных в реакциях окисления C–H-связей (Kanarat et al., 2022). Было показано, что хитозан выполняет двойную функцию, закрепляет активные формы меди и одновременно участвует в создании основного микроокружения каталитического центра. Полученные материалы отделялись от реакционной смеси и сохраняли активность при повторном использовании. Кроме того, применение карбоксилированных нанокристаллов хитозана в качестве носителя металлических наночастиц продемонстрировало, что совместное присутствие аминных и карбоксильных групп способствует закреплению и стабилизации дисперсной металлической фазы (Jin et al., 2020).

Работы, непосредственно посвященные окислению циклогексана на полимер-модифицированных оксидах, немногочисленны. Ранее были синтезированы Cu- и Co-содержащие катализаторы на оксидных и монтмориллонитовых носителях, модифицированных пектином. В окислении циклогексана H_2O_2 при мягких условиях наиболее эффективными оказались медные системы, а каталитические свойства существенно зависели от природы неорганического

носителя. Максимальная конверсия циклогексана на Cu-содержащем пектин-модифицированном монтмориллоните составила 11,2 % (Tumabayev et al., 2020). Эти результаты подтверждают перспективность сочетания природного полимера, оксидного или алюмосиликатного носителя и ионов переходного металла, но одновременно указывают на необходимость систематического сравнения носителей при одинаковом полимерном модификаторе.

Наряду с хитозаном для формирования металлополимерных центров могут использоваться полиакриловая кислота и поли(4-винилпиридин). Карбоксильные группы полиакриловой кислоты связывают Cu^{2+} посредством ионных и координационных взаимодействий, причем полимерное окружение способно стабилизировать промежуточные формы Cu^{+}. Стабилизация пары Cu^{2+}/Cu^{+} в пленках полиакриловой кислоты была экспериментально подтверждена при исследовании электрохимического восстановления меди и взаимодействия такой системы с пероксидом водорода (Stojanov et al., 2022). При получении Cu/ZnO/$ZnAl_2O_4$-гибридных материалов полиакриловая кислота улучшала дисперсность медных частиц и взаимодействие металл–носитель, что также подтверждает её способность регулировать структуру нанесённой Cu-фазы (Omar et al., 2023).

Поли(4-винилпиридин) содержит пиридиновые атомы азота, обладающие выраженной электронодонорной и координирующей способностью. Такие группы эффективно стабилизируют металлические частицы и могут изменять их электронную плотность. Для кластеров золота, стабилизированных поли(2-винилпиридином) и поли(4-винилпиридином), установлено, что координация пиридиновых групп повышает электронную плотность металлической фазы и устойчивость катализатора в реакциях окисления (Matsuo et al., 2020). Однако применительно к Cu-содержащим системам сильная координация пиридинового азота может иметь двойственный эффект. С одной стороны, она препятствует агрегации и вымыванию меди, а с другой - способна блокировать координационные позиции и затруднять взаимодействие Cu-центра с H_2O_2. Поэтому высокая сорбционная емкость полимера по отношению к металлу не обязательно соответствует высокой каталитической активности.

Таким образом, литературные данные показывают, что активность нанесенных катализаторов окисления циклогексана определяется совокупностью взаимосвязанных факторов – природой переходного металла, механизмом активации H_2O_2, кислотно-основными свойствами носителя, степенью дисперсности активного компонента, способом приготовления и координационным действием полимера. При этом в литературе недостаточно представлены систематические исследования, в которых при одинаковых условиях сопоставлялись бы Co-, Cr- и Cu-содержащие катализаторы, нанесенные на MgO, Al_2O_3, SiO_2 и TiO_2 и модифицированные одним полимером. Практически не исследовано и совместное влияние природы оксидного носителя и макролиганда на закрепление металла и его активность в окислении циклогексана пероксидом водорода. Сравнение хитозана, полиакриловой кислоты и поли(4-винилпиридина) при близком содержании меди позволяет отделить влияние количества активного компонента от влияния его

полимерного окружения и установить факторы, определяющие эффективность гибридных органо-неорганических катализаторов.

Материалы и методы. Реактивы и материалы: Хлорид кобальта(II) гексагидрат ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$, Mr 237,93 г/моль), нитрат хрома(III) нонагидрат ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 99%), хлорид меди(II) дигидрат ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 99%), MgO (магний (II) оксид, ХЧ), Al_2O_3 (алюминий (III) оксид, ХЧ), SiO_2 (кремний (IV) оксид, ХЧ) и TiO_2 (титан (IV) оксид, частицы ~25 нм, ХЧ), хитозан (Хит, степень деацетилирования ≥75%, MW = 250 000, Sigma-Aldrich, США), поли-4-винилпиридин (П4ВП, MW = 60000, Sigma-Aldrich, США), полиакриловая кислота (ПАК, Mr 450 000 г/моль, Sigma-Aldrich,Сент-Луис, штат Миссури, США).

Приготовление рабочих растворов. Катализаторы были приготовлены путем последовательной адсорбции полимера (хитозан (Хит), поли(4-винилпиридин) (П4ВП), полиакриловая кислота (ПАК)), а затем ионов металла (Cu, Cr и Co) из водных растворов на твердые носители (MgO, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2) В случае медных катализаторов 5 мл раствора П4ВП и ПАК (0,052 г в 5 мл воды) или Хит (0,138 г в 5 мл воды) добавляли по каплям к суспензии носителя (1 г носителя в 10 мл воды) при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Для хромовых и кобальтовых катализаторов вводили 0,240 г полимера в 5 мл воды и 0,212 г полимера в 5 мл воды, соответственно. Полученную смесь перемешивали в течение 2 ч. Затем прикапыванием вводили водные растворы хлоридов меди и кобальта, нитрата хрома и после их внесения смесь перемешивали в течение 3 ч. Концентрация растворов полимера и соли меди (хром и кобальт) (для меди 0,16 М, для хрома 0,2 М и для кобальта 0,18 М) была взята из расчета для приготовления катализаторов с содержанием металла 5% и мольным соотношением [Me:полимер] = 1:1. Полученный катализатор оставляли в маточном растворе на 24 часа. Затем трехкратно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Процесс окисления проводили на лабораторной установке, в стеклянном термостатированном реакторе, соединенного с бюреткой. Были выбраны следующие параметры опыта: ацетонитрил (5 мл), катализатор (0,3 г.), субстрат (1,8 моль/л), окислитель ($[H_2O_2] = 0{,}31 \cdot 10^2$ моль/л), температура реакции 50°С, давление атмосферное, время опыта – 360 мин. Качественный и количественный анализ продуктов реакции окисления проводили на хроматографе Хромос ГХ-1000 (Россия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме с использованием капиллярной колонки ВР21 (FFAP) с полярной фазой (ПЭГ, модифицированный нитротерефталатом) длиной 50 м и внутренним диаметром 0,32 мм. Температура колонки составляла 90°С, температура инжектора - 200°С, газом-носителем служил гелий, объем вводимой пробы - 0,2 мкл.

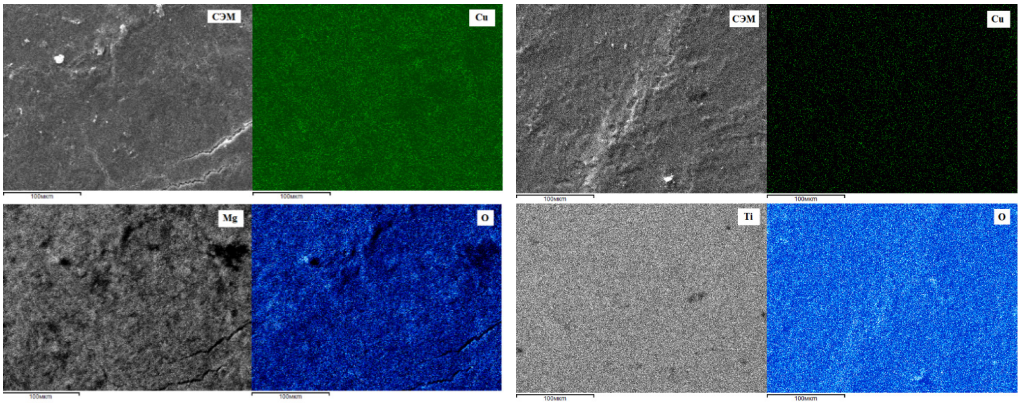
3. Результаты и обсуждение. Полимер-модифицированные медные, хромовые и кобальтовые катализаторы, нанесенные на неорганические носители (MgO, Al_2O_3, SiO_2 и TiO_2) были приготовлены адсорбционным методом путем последовательного нанесения полимера и ионов металла. Исходное количество активной фазы составляло 5%. По данным EDX элементного анализа фактическое

содержание металла зависело от природы носителя (таблица 1). Для Cu-Хит/MgO содержание Cu составляло 5,3 мас. %, т.е. было близко к расчетному уровню 5 мас. %. На Cu-Хит/Al_2O_3, Cu-Хит/SiO_2 и Cu-Хит/TiO_2 определено только 1,2-1,4 мас. % Cu.

Таблица 1 – Содержание металла по результатам EDX элементного анализа

Образец	Содержание металла, мас. %
Cu-Хит/MgO	5,3
Co-Хит/MgO	4,2
Cr-Хит/MgO	2,5
Cu-Хит/Al_2O_3	1,3
Cu-Хит/SiO_2	1,4
Cu-Хит/TiO_2	1,2

На картах распределения элементов сигнал Cu наблюдался по всей анализируемой области Cu-Хит/MgO и Cu-Хит/TiO_2 (рисунок 1). В пределах разрешения метода это указывает на отсутствие крупных локальных скоплений меди в выбранных областях и на ее сравнительно равномерное поверхностное распределение.



(а) (б)

Рисунок 1 – Микрофотографии СЭМ и изображения элементного картирования Cu, элемента носителя и O

Для обоснования формирования полимер-модифицированных носителей до нанесения металла была исследована сорбция полимеров из растворов на поверхности носителей. По данным вискозиметрического определения остаточной концентрации хитозан закреплялся практически количественно на MgO, Al_2O_3, TiO_2 и SiO_2, степень адсорбции составляла 98,9%, 98,9%, 98,6% и 96,9%, соответственно (рисунок 2). В случае MgO закрепление хитозана может быть связано с депротонированием аминогрупп полисахарида при контакте кислого раствора с основным оксидом, выпадением полимера из раствора и его

фиксацией на поверхности. Для остальных носителей после введения хитозана значение pH доводили до 7,5, что также обеспечивало практически полное закрепление полимера на поверхности.

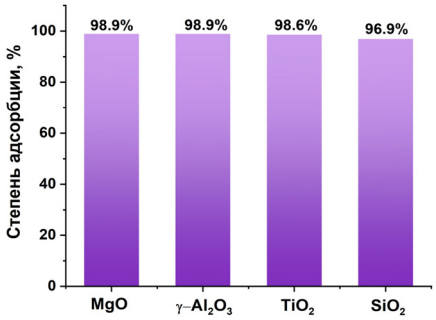


Рисунок 2 – Степень адсорбции хитозана на различных носителях по данным вискозиметрического метода

Результаты ИК-спектроскопии подтверждают не только присутствие хитозана, но и его взаимодействие с поверхностью оксидов. В спектре исходного хитозана полосы при 1660 и 1559 $см^{-1}$ относятся к колебаниям C═O-групп амида I и N─H-групп амида II соответственно. В композитах Хит/MgO, Хит/Al_2O_3, Хит/TiO_2 и Хит/SiO_2 полоса C═O смещалась в область 1635-1644 $см^{-1}$, а полоса N─H – до 1511-1514 $см^{-1}$. Одновременно изменялось положение полос, связанных с –CH/–OH-группами и пиранозным кольцом полисахарида (рисунок 3). Совокупность этих изменений свидетельствует о взаимодействии функциональных групп хитозана с поверхностью носителей.

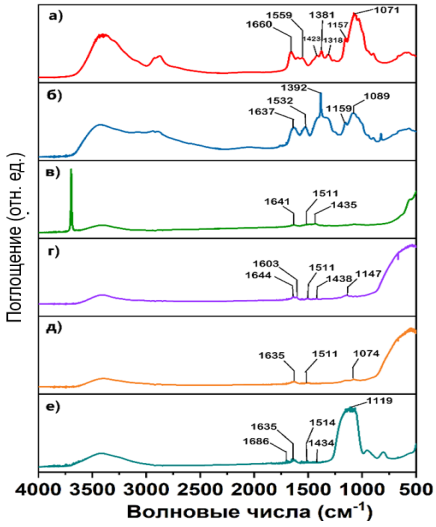


Рисунок 3 – ИК спектры хитозана (а), подкисленного хитозана (б), Хит/MgO (в), Хит/Al_2O_3 (г), Хит/TiO_2 (д), Хит/SiO_2 (е)

Таким образом, результаты физико-химических методов анализа свидетельствуют о формировании нанесенных хитозан-модифицированных медных, хромовых и кобальтовых катализаторов для процесса окисления циклогексана (ЦГ) пероксидом водорода.

ЦГ окисляется до циклогексанола (ЦОЛ) и циклогексанона (ЦОН) через образование циклогексилгидропероксида (ЦГГП) в качестве промежуточного продукта (Shul'pin et al., 2009, Roy Barman et al., 2020, Auyezkhanova et al., 2025) (рисунок 4). Для подтверждения данного механизма продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии (ГХ) до и после добавления трифенилфосфина (PPh_3), который способен взаимодействовать с ЦГГП с образованием ЦОЛ (Shul'pin et al., 2009, Roy Barman et al., 2020, Auyezkhanova et al., 2025). Для всех исследованных каталитических систем добавление PPh_3 приводило к увеличению выхода спирта в продуктах реакции, что подтверждает присутствие ЦГГП в качестве промежуточного продукта реакции. Следует отметить, что среди продуктов реакции были обнаружены только ЦОЛ и ЦОН, что свидетельствует о высокой селективности всех катализаторов в отношении образования КА-масла. Результаты каталитических испытаний приведены в таблице 2.

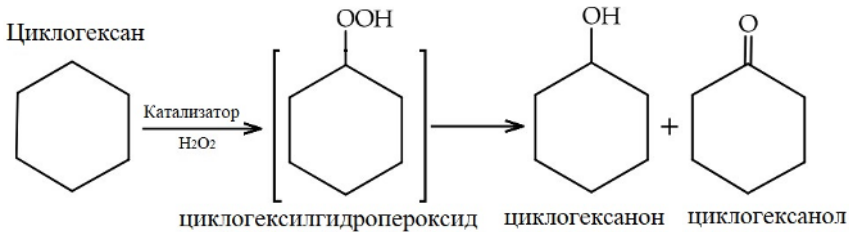


Рисунок 4 – Схема окисления циклогексана пероксидом водорода

Во всех трех типах катализаторов (Co-, Cr- и Cu-) максимальная конверсия достигалась при использовании MgO. Для Co-, Cr- и Cu-содержащих систем она составляла 2,3%, 6,2% и 16,3%, соответственно. Наиболее выраженное влияние природы носителя наблюдалось для медных катализаторов: при переходе от Al_2O_3, TiO_2 и SiO_2 к MgO конверсия увеличивалась до 16,3 %, что соответствовало повышению в 5,6; 4,1 и 3,6 раза соответственно. По активности металлы, нанесённые на MgO, располагались в следующем порядке: Cu ≫ Cr > Co.

Таблица 2 – Влияние природы металла и носителя на каталитические свойства разработанных катализаторов

Катализатор	S(ЦОН), %	S(ЦОЛ), %	Конверсия, %
Co-Хит/ MgO	31,5	68,5	2,3
Co-Хит/Al_2O_3	39,7	60,3	1,9
Co-Хит/SiO_2	38,5	61,5	2,0
Co-Хит/TiO_2	34,9	65,1	1,4
Cr-Хит/MgO	32,3	67,7	6,2

Cr-Хит/Al_2O_3	30,8	69,2	3,9
Cr-Хит/SiO_2	30,2	69,8	4,3
Cr-Хит/TiO_2	33,3	66,7	3,6
Cu-Хит/MgO	23,3	76,7	16,3
Cu-Хит/Al_2O_3	29,8	70,2	2,9
Cu-Хит/SiO_2	12,5	87,5	4,5
Cu-Хит/TiO_2	2,5	97,5	4,0
Примечание - Условия эксперимента: $m_{кат}$ - 0,03 г; $V_{ЦГ}$ - 0,3 мл; H_2O_2 = 0,9 мл; растворитель ацетонитрил (5 мл); t - 4 ч; T – 50 °C; P - 1 атм.			

Оптимальным катализатором является Cu-Хит/MgO, на котором при конверсии 16,3% селективность к ЦОЛ составляла 76,7%, а к ЦОН – 23,3%. Более высокая каталитическая активность MgO-содержащих систем может быть обусловлена повышенной основностью их поверхности, характером закрепления макролиганда и доступностью металла для активации H_2O_2. Природа носителя влияла не только на конверсию, но и на распределение продуктов. Для Cu-Хит/TiO_2 селективность по ЦОЛ достигала 97,5%, однако конверсия оставалась сравнительно низкой (4,0%).

Для установления роли полимерного модификатора в формировании выхода КА-масла были получены серии катализаторов на основе MgO, выбранного в качестве наиболее эффективного носителя. В качестве активного компонента использовали Cu, поскольку именно медь обеспечивала более высокую конверсию по сравнению с системами на основе Cr и Co. Модифицирование поверхности проводили с применением хитозана (Хит), поли-4-винилпиридина (П4ВП) и полиакриловой кислоты (ПАК) (таблица 3). При приготовлении образцов количество вводимой соли меди определяли с учетом достижения номинальной концентрации Cu, равной 5 мас.% в составе полимер-модифицированного MgO.

Таблица 3 – Влияние природы полимера на свойства Cu-содержащих катализаторов на MgO

Катализатор	Cu, мас. %	S(ЦОН), %	S(ЦОЛ), %	Конверсия, %
Cu-Хит/MgO	5,3	23,3	76,7	16,3
Cu-ПАК/MgO	5,6	19,7	80,3	14,7
Cu-П4ВП/MgO	5,3	20,0	80,0	0,5
Примечание - Условия эксперимента: $m_{кат}$ - 0,03 г; $V_{ЦГ}$ - 0,3 мл; H_2O_2 = 0,9 мл; растворитель ацетонитрил (5 мл); t - 4 ч; T – 50 °C; P - 1 атм.				

Наиболее высокую конверсию продемонстрировал Cu-Хит/MgO (16,3%), незначительно превосходивший Cu-ПАК/MgO (14,7%). В присутствии Cu-П4ВП/MgO конверсия составляла лишь 0,5%, несмотря на практически одинаковое содержание Cu. Это различие свидетельствует, что каталитические свойства определяются не только количеством загруженного металла, но и его локальным окружением, прочностью координации и доступностью для взаимодействия с H_2O_2 и с субстратом. Сильное связывание Cu пиридиновыми группами П4ВП, формирование менее доступных центров может подавлять активацию окислителя.

Таким образом, хитозан обеспечивал наилучшее сочетание высокой конверсии и преимущественного образования циклогексанола. ПАК-содержащий катализатор показал близкий результат и может рассматриваться как альтернативный модификатор, тогда как П4ВП в выбранных условиях был неэффективен.

Заключение. Таким образом, были получены нанесённые полимер-модифицированные медные, хромовые и кобальтовые катализаторы для окисления циклогексана до КА-масла при атмосферном давлении и температуре 40 °C. Хитозан был установлен как наиболее перспективный модификатор нанесённых катализаторов. Согласно данным вискозиметрии, степень закрепления хитозана на поверхности MgO, Al_2O_3, TiO_2 и SiO_2 составляет 96,9-98,9%. Смещение полос поглощения C═O и N–H в ИК-спектрах свидетельствует о взаимодействии функциональных групп хитозана с поверхностью оксидных носителей. Данные СЭМ и элементного картирования подтверждают равномерное распределение активной фазы по поверхности полимер-модифицированных носителей.

Сравнение каталитических систем на основе различных оксидных носителей показало, что для всех трех исследованных металлов наиболее эффективным носителем является MgO. Более высокая активность MgO-содержащих систем может быть обусловлена повышенной основностью поверхности MgO, способствующей активации реагирующих компонентов и протеканию целевых превращений.

Наибольшая конверсия циклогексана (16,3%) достигнута в присутствии катализатора Cu-Хит/MgO при селективности 76,7 % по циклогексанолу и 23,3 % по циклогексанону. Для оценки влияния природы полимерного модификатора были сопоставлены каталитические свойства систем с близким содержанием меди. Установлено, что конверсия циклогексана существенно зависит от природы полимера и уменьшается в ряду: хитозан (16,3 %) > ПАК (14,7 %) ≫ П4ВП (0,5 %).

Таким образом, совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что сочетание медной активной фазы, хитозана и основного носителя MgO обеспечивает наиболее высокую эффективность катализатора. Наиболее перспективной каталитической системой для окисления циклогексана до КА-ойла является Cu-Хит/MgO.

References

Auyezkhanova A., Zharmagambetova A., Talgatov E., Jumekeyeva A., Akhmetova S., Myltykbayeva Zh., Kalkan I., Koca A., Naizabayev A., Zamanbekova A. (2025) Chitosan-Modified SBA-15 as a Support for Transition Metal Catalysts in Cyclohexane Oxidation and Photocatalytic Hydrogen Evolution. Catalysts, 15(7):650. https://doi.org/10.3390/catal15070650 (in Eng.).

Cohen E., Poverenov E. (2022) Hydrophilic Chitosan Derivatives: Synthesis and Applications. Chemistry – A European Journal., 28(67):1-13. https://doi.org/10.1002/chem.202202156 (in Eng.).

Dhakshinamoorthy A., López-Francés A., Navalon S., Garcia H. (2022) Porous Metal Organic Frameworks as Multifunctional Catalysts for Cyclohexane Oxidation. ChemCatChem., 14 (22):1-14. https://doi.org/10.1002/cctc.202201036 (in Eng.).

Du Y., Xiong Y., Li J., Yang X. (2009) Selective oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide in the presence of copper pyrophosphate. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical., 298(1-2):12-16. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.09.020 (in Eng.).

Gawlig Ch., Schindler S., Becker S. (2020) One-Pot Conversion of Cyclohexane to Adipic Acid Using a μ_4-Oxido-Copper Cluster as Catalyst Together with Hydrogen Peroxide. European Journal of Inorganic Chemistry., 2020(3):248-252. https://doi.org/10.1002/ejic.201901052 (in Eng.).

Hereijgers B.P.C., Parton R.F., Weckhuysen B.M. (2011) Cyclohexene Epoxidation with Cyclohexyl Hydroperoxide: A Catalytic Route to Largely Increase Oxygenate Yield from Cyclohexane Oxidation. ACS Catal., 1(10):1183–1192. https://doi.org/10.1021/cs200354c (in Eng.).

Jin T., Kurdyla D., Hrapovic S., Leung A.C.W., Régnier S., Liu Y., Moores A., Lam E. (2020) Carboxylated Chitosan Nanocrystals: A Synthetic Route and Application as Superior Support for Gold-Catalyzed Reactions. Biomacromolecules., 21(6):2236–2245. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00201 (in Eng.).

Kanarat J., Bunchuay Th., Chutimasakul Th., Limprasart W., Unlum J., Tantirungrotechai. J. (2022) Copper-Chitosan Beads as Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalysts for C−H Oxidation and C−X Amination. ChemistrySelect., 7(43):1-8. https://doi.org/10.1002/slct.202202517 (in Eng.).

Kumar M.A., Nagarjun N., Manyar H., Selvam P. (2024) Ionic liquid templated synthesis of cobalt-substituted mesoporous aluminophosphates: A novel heterogeneous catalyst for selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanol. ChemCatChem, 16(8):1-9. https://doi.org/10.1002/cctc.202301729 (in Eng.).

Li D., Wang Zh., Jin Sh., Zhu M. (2024) Oxidation–Reduction Treatment Initiated *In Situ* Redispersion of the Supported Cu/Al_2O_3 Catalyst. Chem Bio Eng., 1(6):541–547. https://doi.org/10.1021/cbe.3c00072 (in Eng.).

Matsuo A., Hasegawa Sh., Takano Sh., Tsukuda T. (2020) Electron-Rich Gold Clusters Stabilized by Poly(vinylpyridines) as Robust and Active Oxidation Catalysts. Langmuir., 36(27):7844–7849. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00812 (in Eng.).

Nauert S.L., Rosen A.S., Kim H., Snurr R.Q, Stair P.C., Notestein J.M. (2018) Evidence for Copper Dimers in Low-Loaded CuOx/SiO_2 Catalysts for Cyclohexane Oxidative Dehydrogenation. ACS Catal., 8(10):9775–9789. https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02532 (in Eng.).

Omar L., Onfroy Th., Daniele S., Perret N. (2023) Copper Zinc Aluminate Synthesized by Sol-Gel Method with Polyacrylic Acid as Catalysts for Glycerol Hydrogenolysis. ChemCatChem., 15(4):1-12. https://doi.org/10.1002/cctc.202201297 (in Eng.).

Rana S., Jonnalagadda S.B. (2017) CuO/Graphene Oxide Nanocomposite as Highly Active and Durable Catalyst for Selective Oxidation of Cyclohexane. ChemistrySelect., 2(7):2277-2281. https://doi.org/10.1002/slct.201601637 (in Eng.).

Roy Barman, T., Sutradhar, M., Alegria, E., Guedes da Silva, M.d.F., Pombeiro, A.J.L. (2020) Fe(III) Complexes in Cyclohexane Oxidation: Comparison of Catalytic Activities under Different Energy Stimuli. *Catalysts*, *10(10)*, 1175. https://doi.org/10.3390/catal10101175 (in Eng.).

Sakthivel A., Selvam P. (2002) Mesoporous (Cr)MCM-41: A Mild and Efficient Heterogeneous Catalyst for Selective Oxidation of Cyclohexane. Journal of Catalysis., 211(1):134-143. https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3711 (in Eng.).

Shul'pin, G.B., Kozlov, Y.N., Shul'pina, L.S., Kudinov, A.R., Mandelli, D. (2009) Extremely Efficient Alkane Oxidation by a New Catalytic Reagent H_2O_2/$Os_3(CO)_{12}$/Pyridine. Inorg. Chem., 48(22): 10480–10482. https://doi.org/10.1021/ic901576r(in Eng.).

Stojanov L., Rafailovska A., Jovanovski V., Mirceski V. (2022) Electrochemistry of Copper in Polyacrylic Acid: The Electrode Mechanism and Analytical Application for Gaseous Hydrogen Peroxide Detection. J. Phys. Chem. *C.,* 126 (43):18313–18322. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05259 (in Eng.).

Tumabayev N., Jumekeyeva A., Zharmagambetova A., Dussenalin B., Auyezkhanova A., Talgatov E. (2020) Oxidation of cyclohexane on copper and cobalt catalysts supported on pectin-modified oxides and tagansky montmorillonite. N E W S of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan., 3(441):200-203. https://doi.org/10.32014/2020.2518-170X.74 (in Eng.).

Vomeri A., Stucchi M., Villa A., Hungría A.B., Calvino J., Prati L. (2024) Cu and Fe modified Cerium and Zirconium Oxides for the Oxidation of Cyclohexane to KA Oil. ChemCatChem., 16(20): 1-10. https://doi.org/10.1002/cctc.202400709 (in Eng.).

Xu C., Long Q., Zhong Sh., Wang W., Guo J., Yang J., Wang X., Dai L. (2024) Insights into the Synergistic Catalytic Effect of TiO_2 Supported V-W Oxides for Selective C−H Bond Oxidation of Cyclohexane to KA Oil. Chemistry – A European Journa., 30(70):l-13. https://doi.org/10.1002/chem.202402780 (in Eng.).

Publication Ethics and Publication Malpractice
in the journals of the «Central Asian Academic Research Center» LLP (Almaty)

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.

Requirements for articles design for publication in the journal are available on the websites:
www:nauka-nanrk.kz
http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv
ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)

Managing Editor: A.Shormakova
Editors: D.S. Alenov, T. Apendiev
Computer layout: G.D. Zhadyranova

Signed for print: September 23, 2026
Format: 70×90 1/16. 24.0 printed sheets. Order No. 3

«Central Asian Academic Research Center» LLP
Almaty, Shevchenko Street, 28