ISSN 2518-1483 (Online),
ISSN 2224-5227 (Print)

ACADEMIC JOURNAL OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES

№3
2026

ISSN 2518-1483 (Online),
ISSN 2224-5227 (Print)

2026 • 3

CENTRAL ASIAN ACADEMIC
RESEARCH CENTER

ACADEMIC JOURNAL OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES

PUBLISHED SINCE JANUARY 1944

ALMATY, NAS RK

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:

KALIMOLDAYEV Maksat Nuradilovich, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Academician of NAS RK (Almaty, Kazakhstan), https://www.scopus.com/authid/detail uri?authorId=56153126500, https://www.webofscience.com/wos/author/record/2428551

ADEKENOV Sergazy Mynzhasarovich, 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

RAMAZANOV Tlekkabul Sabitovich, (Deputy Editor-in-Chief), Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Academician of NAS RK (Almaty, Kazakhstan), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701328029, https://www.webofscience.com/wos/author/record/13503476

ABIEV Rufat, Doctor of Technical Sciences (Biochemistry), Professor, Head of the Department of Optimization of Chemical and Biotechnological Equipment, St. Petersburg State Technological Institute (St. Petersburg, Russia), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602431781, https://www.webofscience.com/wos/author/record/1405661

OLIVIERO Rossi Cesare, PhD (Chemistry), Professor at the University of Calabria (Calabria, Italy), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57221375979, https://www.webofscience.com/wos/author/record/399768

TIGINYANU Ion Mihailovich, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Academician, President of the Academy of Sciences of Moldova, Technical University of Moldova (Chisinau, Moldova), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7006315935, https://www.webofscience.com/wos/author/record/524462

SANG SU Kwak, PhD (Biochemistry, Agricultural Chemistry), Professor, Chief Scientist, Research Center for Plant Systems Engineering, Korea Research Institute of Bioscience and Biotechnology (KRIBB), (Daecheon, Korea), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=59286321700, https://www.webofscience.com/wos/author/record/30028581

BERSIMBAYEV Rakhmetkazhi Iskenderovich, Doctor of Biological Sciences, Professor, Academician of NAS RK, L.N. Gumilyov Eurasian National University (Astana, Kazakhstan), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004012398, https://www.webofscience.com/wos/author/record/19854255

CALANDRA Pietro, PhD (Physics), Professor, Institute for the Study of Nanostructured Materials (Rome, Italy), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004303066, https://www.webofscience.com/wos/author/record/616360

BOSHKAEV Kuantai Avgazyevich, PhD, Associate Professor, Department of Theoretical and Nuclear Physics, Al-Farabi Kazakh National University (Almaty, Kazakhstan), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=54883880400, https://www.webofscience.com/wos/author/record/2080231

BURKITBAEV Mukhambetkali, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician of NAS RK, (Almaty, Kazakhstan) https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=8513885600, https://www.webofscience.com/wos/author/record/29017135

QUEVEDO Hernando, Professor, National Autonomous University of Mexico (UNAM), Institute of Nuclear Sciences (Mexico City, Mexico), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=55989741100, https://www.webofscience.com/wos/author/record/30353742

ZHUSUPOV Marat Abzhanovich, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department of Theoretical and Nuclear Physics, Al-Farabi Kazakh National University (Almaty, Kazakhstan), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602166928, https://www.webofscience.com/wos/author/record/566

KOVALEV Alexander Mikhailovich, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Academician of NAS of Ukraine, Institute of Applied Mathematics and Mechanics (Donetsk,Ukraine), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7202799321, https://www.webofscience.com/wos/author/record/65533963

TAKIBAEV Nurgali Zhabagaevich, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Academician of NAS RK, Al-Farabi Kazakh National University (Almaty, Kazakhstan), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=24077239000, https://www.webofscience.com/wos/author/record/1671760

KHARIN Stanislav Nikolaevich, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Academician of NAS RK, Kazakh-British Technical University (Almaty, Kazakhstan), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701353063, https://www.webofscience.com/wos/author/record/2023295

ABISHEV Medeu Erzhanovich, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Corresponding Member of NAS RK, (Almaty, Kazakhstan), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=26530759900, https://www.webofscience.com/wos/author/record/1556025

ABILMAGZHANOV Arlan Zainutallaevich, PhD in Chemistry, First Deputy Director General of JSC "Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V. Sokolsky", (Almaty, Kazakhstan), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57197468109, https://www.webofscience.com/wos/author/record/2024265

ACADEMIC JOURNAL OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES.
ISSN 2518-1483 (Online), ISSN 2224-5227 (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 **№ KZ93VPY00121157** issued **05.06.2025**
Thematic scope: *physics and chemistry.*
Periodicity: 4 times a year.
http://reports-science.kz/index.php/en/archive

© «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=6602177960%; https://www.webofscience.com/wos/author/record/2017489

Редакция ұжымы:

ҚАЛИМОЛДАЕВ Мақсат Нұрәділұлы, физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі (Алматы, Қазақстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=56153126500, https://www.webofscience.com/wos/author/record/2428551

ӘДЕКЕНОВ Сергазы Мынжасарұлы, 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

РАМАЗАНОВ Тілекқабыл Сәбитұлы, физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, (Алматы, Қазақстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701328029, https://www.webofscience.com/wos/author/record/13503476

ӘБИЕВ Руфат, техника ғылымдарының докторы (биохимия), профессор, Санкт-Петербург мемлекеттік технологиялық институты «Химиялық және биотехнологиялық аппаратураны оңтайландыру» кафедрасының меңгерушісі, (Санкт-Петербург, Ресей), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602431781, https://www.webofscience.com/wos/author/record/1405661

ОЛИВЬЕРО Росси Сезаре, PhD (химия), Калабрия университетінің профессоры (Калабрия, Италия), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57221375979, https://www.webofscience.com/wos/author/record/399768

ТИГИНЯНУ Ион Михайлович, физика-математика ғылымдарының докторы, академик, Молдова Ғылым Академиясының президенті, Молдова техникалық университеті (Кишинев, Молдова), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7006315935, https://www.webofscience.com/wos/author/record/524462

САНГ-СУ Квак, PhD (биохимия, агрохимия), профессор, Корей Биоғылым және биотехнология ғылыми-зерттеу институты (KRIBB), өсімдіктердің инженерлік жүйелері ғылыми-зерттеу орталығының бас ғылыми қызметкері, (Дэчон, Корея), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=59286321700, https://www.webofscience.com/wos/author/record/30028581

БЕРСІМБАЕВ Рахметқажы Ескендіруұлы, биология ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті. (Астана, Қазақстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004012398, https://www.webofscience.com/wos/author/record/19854255

КАЛАНДРА Пьетро, PhD (физика), нанокұрылымды материалдарды зерттеу институтының профессоры (Рим, Италия), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004303066, https://www.webofscience.com/wos/author/record/616360

БОШКАЕВ Қуантай Авғазыұлы, Ph.D. Теориялық және ядролық физика кафедрасының доценті, әл-Фарабиатындағы Қазақ ұлттық университеті (Алматы, Қазақстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=54883880400, https://www.webofscience.com/wos/author/record/2080231

БҰРКІТБАЕВ 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/29017135

QUEVEDO Hernando, профессор, Мексика ұлттық автономиялық университеті (UNAM), Ядролық ғылымдар институты (Мехико, Мексика), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=55989741100, https://www.webofscience.com/wos/author/record/30353742

ЖҮСІПОВ Марат Абжанұлы, физика-математика ғылымдарының докторы, теориялық және ядролық физика кафедрасының профессоры, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті (Алматы, Қазақстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602166928, https://www.webofscience.com/wos/author/record/566

КОВАЛЕВ Александр Михайлович, физика-математика ғылымдарының докторы, Украина ҰҒА академигі, Қолданбалы математика және механика институты (Донецк, Украина), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7202799321, https://www.webofscience.com/wos/author/record/65533963

ТАКИБАЕВ Нұрғали Жабағаұлы, физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті (Алматы, Қазақстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=24077239000, https://www.webofscience.com/wos/author/record/1671760

ХАРИН Станислав Николаевич, физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, (Алматы, Қазақстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701353063, https://www.webofscience.com/wos/author/record/2023295

ӘБІШЕВ Медеу Ержанұлы, физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, (Алматы, Қазақстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=26530759900, https://www.webofscience.com/wos/author/record/1556025

ӘБІЛМАҒЖАНОВ Арлан Зайнуталлайұлы, химия ғылымдарының кандидаты, Д.В. Сокольский атындағы "Отын, катализ және электрохимия институты" АҚ Бас директорының бірінші орынбасары, (Алматы, Қазақстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57197468109, https://www.webofscience.com/wos/author/record/2024265

ACADEMIC JOURNAL OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2518-1483 (Online), ISSN 2224-5227 (Print)
Меншіктеуші: «Орталық Азия академиялық ғылыми орталығы» ЖШС (Алматы қ.).
Ақпарат агенттігінің мерзімді баспасөз басылымын, ақпарат агенттігін және желілік басылымды қайта есепке қою туралы ҚР Мәдениет және Ақпарат министрлігі «Ақпарат комитеті» Республикалық мемлекеттік мекемесі **05.06.2025 ж.** берген **№ KZ93VPY00121157** Куәлік.
Тақырыптық бағыты: *физика, химия.*
Мерзімділігі: жылына 4 рет.
http://reports-science.kz/index.php/en/archive

© «Орталық Азия академиялық ғылыми орталығы» ЖШС, 2026

ACADEMIC JOURNALOF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES

2026 • 3

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:

КАЛИМОЛДАЕВ Максат Нурадилович, доктор физико-математических наук, профессор, академик НАН РК (Алматы, Казахстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=56153126500, https://www.webofscience.com/wos/author/record/2428551

АДЕКЕНОВ Сергазы Мынжасарович, 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

РАМАЗАНОВ Тлеккабул Сабитович, (заместитель главного редактора), доктор физико-математических наук, профессор, академик НАН РК (Алматы, Казахстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701328029, https://www.webofscience.com/wos/author/record/13503476

АБИЕВ Руфат, доктор технических наук (биохимия), профессор, заведующий кафедрой «Оптимизация химической и биотехнологической аппаратуры», Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Санкт-Петербург, Россия), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602431781, https://www.webofscience.com/wos/author/record/1405661

ОЛИВЬЕРО Росси Чезаре, доктор философии (PhD, химия), профессор Университета Калабрии (Калабрия, Италия), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57221375979, https://www.webofscience.com/wos/author/record/399768

ТИГИНЯНУ Ион Михайлович, доктор физико-математических наук, академик, президент Академии наук Молдовы, Технический университет Молдовы (Кишинев, Молдова), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7006315935, https://www.webofscience.com/wos/author/record/524462

САНГ-СУ Квак, доктор философии (PhD, биохимия, агрохимия), профессор, главный научный сотрудник, Научно-исследовательский центр инженерных систем растений, Корейский научно-исследовательский институт бионауки и биотехнологии (KRIBB), (Дэчон, Корея), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=59286321700, https://www.webofscience.com/wos/author/record/30028581

БЕРСИМБАЕВ Рахметкажи Искендирович, доктор биологических наук, профессор, академик НАН РК, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева (Астана, Казахстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004012398, https://www.webofscience.com/wos/author/record/19854255

КАЛАНДРА Пьетро, доктор философии (PhD, физика), профессор Института по изучению наноструктурированных материалов (Рим, Италия), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004303066, https://www.webofscience.com/wos/author/record/616360

БОШКАЕВ Куантай Авгазыевич, PhD, преподаватель, доцент кафедры теоретической и ядерной физики, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби (Алматы, Казахстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=54883880400, https://www.webofscience.com/wos/author/record/2080231

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/ 29017135

QUEVEDO Hernando, профессор, Национальный автономный университет Мексики (UNAM), Институт ядерных наук (Мехико, Мексика), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=55989741100, https://www.webofscience.com/wos/author/record/30353742

ЖУСУПОВ Марат Абжанович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической и ядерной физики, Казахский национальный университет им. аль-Фараби (Алматы, Казахстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602166928, https://www.webofscience.com/wos/author/record/566

КОВАЛЕВ Александр Михайлович, доктор физико-математических наук, академик НАН Украины, Институт прикладной математики и механики (Донецк, Украина), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7202799321, https://www.webofscience.com/wos/author/record/65533963

ТАКИБАЕВ Нургали Жабагаевич, доктор физико-математических наук, профессор, академик НАН РК, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби (Алматы, Казахстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=24077239000, https://www.webofscience.com/wos/author/record/1671760

ХАРИН Станислав Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, академик НАН РК (Алматы, Казахстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701353063, https://www.webofscience.com/wos/author/record/2023295

АБИШЕВ Медеу Ержанович, доктор физико-математических наук, профессор, академик НАН РК, (Алматы, Казахстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=26530759900, https://www.webofscience.com/wos/author/record/1556025

АБИЛЬМАГЖАНОВ Арлан Зайнуталлаевич, кандидат химических наук, первый заместитель генерального директора АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», (Алматы, Казахстан), https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57197468109, https://www.webofscience.com/wos/author/record/2024265

ACADEMIC JOURNAL OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2518-1483 (Online), ISSN 2224-5227 (Print)
Собственник: ТОО «Центрально-азиатский академический научный центр» (г. Алматы).
Свидетельство **№ KZ93VPY00121157** о повторной регистрации периодического печатного издания информационного агентства, информационного агентства и сетевого издания, выданное Республиканским государственным учреждением «Комитет информации» Министерства культуры и информации Республики Казахстан **05.06.2025**
Тематическая направленность: *физика, химия.*
Периодичность: 4 раза в год.
http://reports-science.kz/index.php/en/archive

© ТОО «Центрально-азиатский академический научный центр», 2026

CONTENTS

PHYSICS

Aliuly A., Kaltayev A.
Aliuly A., Kaltayev A. Assessment of the Applicability of Similarity Laws for Centrifugal Pump Scaling Based on Hydrodynamic Modeling.....14

Baratov A.G., Sailaubek A., Serik A.S.
Synthesis and Investigation of a Narrow-Bandgap $SrTaO_2N$-Based Photocatalyst.....33

Nurbayev B., Dmitriyeva E., Kemelbekova A.
Modern Methods of Selective Lithium Leaching from Spent Lithium-Ion Batteries.....45

Seitov A., Amanzholov T.
Comparative Analysis of One–Dimensional Physical–Hydrodynamic Models of Centrifugal Flow in an Impeller for Mineralized Media.....60

Syzdykova A.M., Serikbayev N.S., Kutum B.B.
Local Kodama-Type Transformations and Integrability Limits of the Extended Fifth-Order Korteweg–de Vries Equation.....83

Ualikhanova U.A., Ussipkyzy T., Altayeva G.S., Razina O.V.
Calculation of the Screened f(T) Gravity Model.....101

Zhadyranova A.A., Tsyba P.Yu., Ismail U.K., Yerzhan B.
Divergence-Free Deceleration Parameter, Kinematic Constraints from DESI DR2 and Cosmic Chronometers.....123

Zhenishan K., Bekov S.S., Syzdykova A.M.
The Influence of Gaussian Process Parameters on Reconstructing the Hubble Constant.....146

CHEMISTRY

Amangeldi B., Zhanikulov N., Taimasov B., Aitureev M., Dauletiyarov M.
Research of the Firing Processes and Whiteness of White Cement Clinkers.....155

Baisalova G.Zh., Bauyrzhanova G.B., Niyaz G.A., Taltenov A.A., Ainabayev A.A.
Study of the Chemical Composition of Ethanol Extracts of Lady's Mantle by Gas Chromatography–Mass Spectrometry.....169

Bishimbaev V.K., Kapsalyamov B.A.
Hydrogeochemical Indicators of Sulfuric-Acid Uranium Leaching Impact on Groundwater in Shieli and Zhanakorgan Districts.....183

Darmenbayeva A.S., Aubakirova R.A. Nurgaliyeva D.A., Abylkassova G.E., Abilmazhinova G.A.
Structural and Morphological Features of Polymer–Metal Functional Materials.....205

Dyusebaeva M.A., Berganayeva A.E., Ibragimova N.A., Utaraliev D.M., Berganayeva G.E.
Green synthesis of silver nanoparticles using the n-butanol fraction of Galega officinalis L.....223

Dyussembekova S.B., Utarova D.A., Kuspanov Zh.B., Daulbayev Ch.B., Abdikarimova U.A.
Investigation of the Effect of $SrTiO_3$ Heat Treatment on the Photocatalytic Efficiency of the \
Decomposition of an Amphoteric Antibiotic....239

Issayeva U.B., Akhmetova G.S., Praliyev K.D., Malmakova A.E., Seilkhanov T.M.
1-Benzyl-4-(p-Fluorobenzoyloxyimino)Piperidine Hydrochloride as a Candidate for
an Anti-Infective Agent....252

Kamunur K., Yskak M., Mussapyrova L.
Effect of Chemical Modification of Sodium Lignosulfonate on Flotation Properties in the
Barite – Calcite System....264

Kononov A., Kamunur K., Mussapyrova L., Assylkhanova D., Batkal A.
Obtaining and Studying the Inorganic Flocculant Al–Fe–Mn Based on Modified Bentonite....276

Kurmangaliyeva A.1, Akhmetova F.2, Kareshova Zh.1, Iskakov R.
PDMA-Modified Tagan Bentonite for Hydrogen Production in Catalytic Conversion
of Hydrocarbons....292

Kurtebayeva A.A., Silvia Álvarez-Torrellas., Noor Haida Mohd Kaus., Gomes H.T., Kalmakhanova M.S.
Corn-Cob-Derived Fe-Modified Activated Carbons for Paracetamol and Sulfamethoxazole
Removal by Adsorption and Oxidative Treatment....307

Nadirov R.K., Nurtazina N.D., Ryskaliyeva R.G.
Response Surface Modelling and Optimisation of Ilmenite Flotation Using a Modified
Lignosulphonate Reagent....334

Nefedov A.N., Taiekenova A.T., Imashev B.K., Nurislamov R.M., Leontyeva X.
Quantum Computing in the Modeling of Corrosion Processes....350

Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Syzdykov A.K., Kabiyeva S.K., Zhaslan R.K.
Synthesis and Structural Study of 3,5-Dimethylisoxazole Sulfone Derivatives with Secondary
Amines....365

Orazbekova R.S., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S., Kaumenova G.B., Zhumabek M.
Influence of Reaction Mixture Composition in Steam Reforming of Bioethanol on a High-Entropy
Oxide Catalyst....382

Ryskaliyeva R.G., L.K. Beisembayeva, Osserov T.B.
Hydrocyclone Classification of Balkhash Processing Plant Tailings....398

Sass A.S., Torlopov I.I., Rakhmetova K.S., Kenzin E.N., Zhurinov M.
Formation and Maturation of Phosphate Coatings on Steel from an Alcohol-Based
Phosphating Solution....418

Sdikova G.Zh., Dalabayeva N.S., Balkembay A.S.,. Sarova N.B., Zhaltyrbayeva N.K.
Effect of Electrolyte Formulation on the Characteristics of Zinc-Based
Electroplated Coatings....435

Seitkaliyeva N., Kussainova G., Zhursumbayeva M., Mohamad Ibrahim M.N., Abdiyev K.
Study of the Flocculation Properties of Itaconic Acid-Based Copolymers....448

Sergazina S.M., Nurmukhanbetova N.N., Ostretsova I.B., Kamze A.R., Kassenova N.B.
Comprehensive Assessment of Natural Drinking Water Quality and Statistical Analysis of Physicochemical Parameters.....460

Talgatkyzy A., Nazhipkyzy M., Otenov A., Seitkazinova A., Issanbekova A.
Wood Waste-Derived Organosolv Lignin-Based Carbon Nanofibers For Energy Storage Applications.....475

Toktabayeva A.K., Makhayeva D.N., Rakhmetullayeva R.K., Rvaidarova G.O., Issenova G.D.
Synthesis, Structure, and Physicochemical Properties of Sulfur-Containing Composites Based on Aniline, p-Phenylenediamine, Phenol, and Formaldehyde.....498

Yeshmanova G.B., Smagulov D.U.
Effect of Silicon-Based Particles on the Formation and Composition of PEO Coatings.....517

Zhortarova A.A., Kubicek V., Ibrayev M.K., Panshina S.Y., Seidakhmetova R.B.
N-Phosphorylation of Aminothiazoles and Amino-Thiadiazoles with P(III)- and P(V)-Reagents: Synthesis, Structure, and Biological Activity.....538

Zhussupova A., Tyumentseva O., Antonyuk V.
Comparative Study of the Kinetics and Energy Characteristics of Planetary Milling of Copper Smelting Dump Slag and Granulated Lead-Smelting Slag.....552

МАЗМҰНЫ

ФИЗИКА

Әлиұлы А., Калтаев А.
Гидродинамикалық модельдеу негізінде ортадан тепкіш сорғыларды масштабтауда ұқсастық заңдарының қолданылуын бағалау.....14

Баратов А.Ғ., Сайлаубек А., Серік А.С.
$SrTaO_2N$ негізіндегі тар тыйым салынған аймақты фотокатализаторды алу және зерттеу.....33

Нұрбаев Б., Дмитриева Е., Кемелбекова А.
Пайдаланылған литий-ионды аккумуляторлардан литийді селективті шаймалаудың заманауи әдістері.....45

Сейтов А.Н., Аманжолов Т.Е.
Минералданған орталарға арналған жұмыс дөңгелегіндегі ортадан тепкіш ағыстың бірөлшемді физикалық–гидродинамикалық модельдерін салыстырмалы талдау.....60

Сыздыкова А.М., Серикбаев Н.С., Кутум Б.Б.
Кенетейлген бесінші ретті Кортевег-де Фриз тендеуінің локалды кодам типті түрлендіруі мен интегралдану шектері.....83

Уалиханова У.А., Үсіпқызы Т., Алтаева Г.С., Разина О.В.
Экрандалған f(T)– гравитация моделінің есебі.....101

Жадыранова А.А., Цыба П.Ю., Исмаил Ү.Қ., Ержан Б.
Дивергенциясыз бәсеңдеу параметрі, DESI DR2 және космикалық хронометрлер деректері бойынша кинематикалық шектеулер.....123

Женісқан Қ., Беков С.С., Сыздыкова А.М.
Хаббл тұрақтысын реконструкциялауға Гаусстық процестер параметрлерінің әсері.....146

ХИМИЯ

Амангелді Б., Жаникулов Н., Таймасов Б., Айтуреев М., Даулетияров М.
Ақ цемент клинкерлерінің күйдіру процестерін және ақтығын зерттеу.....155

Байсалова Г.Ж., Бауыржанова Г.Б., Нияз Г.А., Талтенов А.А., Айнабаев А.А.
Газ хроматография-масс-спектрометрия әдісімен кәдімгі теңгежапырақ өсімдігінің этанолды сығындыларының химиялық құрамын зерттеу.....169

Бишимбаев В.К., Капсалямов Б.А.
Шиелі және Жаңақорған аудандарындағы уранды күкірт қышқылымен шаймалаудың жер асты суларына әсерінің гидрогеохимиялық көрсеткіштері.....183

Дарменбаева А.С., Аубакирова Р.А., Нургалиева Д.А., Абылкасова Г.Е., Абильмажинова Г.А.
Полимер-металл функционалдық материалдардың құрылымдық-морфологиялық ерекшеліктері.....205

Дюсебаева М.А., Берганаева А.Е., Ибрагимова Н.А., Утаралиев Д.М., Берганаева Г.Е.
Galega Officinalis L. өсімдігінің N-бутанолдық фракциясы арқылы күміс нанобөлшектерін жасыл синтездеу.....223

Дюсембекова С.Б., Утарова Д.А., Құспанов Ж.Б., Даулбаев Ч.Б., Әбдікәрімова Ұ.Ә.
Термиялық өңделген SrTiO3 фотокатализаторларының екідайлы антибиотикті тиімді ыдыратуын зерттеу.....239

Исаева Ұ.Б., Ахметова Г.С., Пірәлиев Қ.Ж., Малмакова А.Е., Сейлханов Т.М.
Жұқпалы ауруларға қарсы кандидат ретінде 1-бензил-4-(П-фторбензоилоксиимино) пиперидин гидрохлориді.....252

Қамұнұр Қ., Ысқақ М., Мусапирова Л.
Барит–кальцит жүйесіндегі натрий лигносульфонатының флотациялық қасиеттеріне химиялық модификацияның әсері.....264

Кононов А., Қамұнұр Қ., Мусапирова Л., Асылханова Д., Батқал А.
Модификацияланған бентонит негізіндегі Al–Fe–Mn бейорганикалық флокулянтын алу және зерттеу.....276

Курмангалиева А.1, Ахметова Ф., Карешова Ж., Искаков Р.
Көмірсутектердің каталитикалық конверсиясы арқылы сутек алуға арналған ПДМА-модификацияланған таған бентониті.....292

Куртебаева А.А., Álvarez-Torrellas S., Noor Haida Mohd Kaus., Gomes H.T., Калмаханова М.С.
Жүгері собықтарынан алынған темірмен модификацияланған белсендірілген көмірлермен парацетамол мен сульфаметоксазолды адсорбциялық-тотығу жолымен жою.....307

Надиров Р.К., Нуртазина Н.Д., Рыскалиева Р.Г.
Модификацияланған лигносульфонатты реагентті қолдану арқылы ильменит флотациясының жауап бетін модельдеу және оңтайландыру.....334

Нефедов А.Н., Тайекенова А.Т., Имашев Б.К., Нурисламов Р.М., Леонтьева К.А.
Коррозиялық процестерді модельдеудегі кванттық есептеулер.....350

Нүркенов О.А., Фазылов С.Д., Сыздыков А.К., Қабиева С.Қ., Жаслан Р.К.
Екіншілік аминдермен 3,5-диметилизоксазолдың сульфотуындыларын синтездеу және құрылымдық зерттеу.....365

Оразбекова Р.С., Тунгатарова С.А., Байжұманова Т.С., Кауменова Г.Б., Жумабек М.
Жоғары энтропиялық оксид катализаторы қатысында биоэтанолдың бу риформингісіне реакциялық қоспа құрамының әсері.....382

Рыскалиева Р.Г., Бейсембаева Л.К., Осеров Т.Б.
Балқаш байыту фабрикасының байыту қалдықтарын гидроциклондық классификациялау.....398

Сасс А.С., Торлопов И.И., Рахметова К.С., Кензин Э.Н., Жұрынов М.
Спирт негізіндегі фосфаттау ерітіндісінен болат бетінде фосфатты жабындардың қалыптасуы және жетілуі.....418

Сдикова Г.Ж., Далабаева Н.С., Балкембай А.С., Сарова Н.Б., Жалтырбаева Н.К.
Мырыш негізіндегі гальваникалық қаптамалардың қасиеттеріне электролит құрамының әсері.....435

Сейтқалиева Н., Кусаинова Г., Жүрсімбаева М., Мохамад Ибрагим М.Н., Әбдиев Қ.
Итакон қышылы негізіндегі сополимерлердің флокуляциялық қасиеттерін зерттеу.....448

Сергазина С.М., Нұрмұханбетова Н.Н., Острецова И.Б., Камзе А.Р., Касенова Н.Б.
Табиғи ауыз су сапасын кешенді бағалау және физика-химиялық көрсеткіштерге
статистикалық талдау.....460

Талгатқызы Ә., Нажипқызы М., Өтенов Ә., Сейтқазинова Ә., Исанбекова А.
Ағаш қалдықтарынан алынған органосольв лигнин негізіндегі көміртекті талшықтарды
энергия сақтау жүйелерінде қолдану.....475

Тоқтабаева Ә.Қ., Махаева Д.Н., Рахметуллаева Р.Қ., Рвайдарова Г.О., Исенова Г.Д.
Анилин, п-фенилендиамин, фенол және формальдегид негізіндегі күкірткұрамды
композиттердің синтезі, құрылымы және физика-химиялық қасиеттері.....498

Ешманова Г.Б., Смагулов Д.У.
Кремний негізіндегі бөлшектердің ПЭО жабындарының қалыптасуы мен құрамына әсері.....517

Жортарова А.А., Kubicek V., Ибраев М.Қ., Паньшина С.Ю., Сейдахметова Р.Б.
P(III) және P(V) реагенттерімен аминотиазолдар мен амино-тиадиазолдарды
N-фосфорлирлеу: синтезі, құрылымы және биологиялық белсенділігі.....538

Жусупова А., Тюменцева О., Антонюк В.
Үйінді мыс балқыту шлагы мен қорғасын балқытудың түйіршіктелген шлагын планетарлық
ұнтақтау кинетикасы мен энергетикасын салыстырмалы зерттеу.....552

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Әлиұлы А., Калтаев А.
Оценка применимости законов подобия при масштабировании центробежных насосов на основе гидродинамического моделирования.....14

Баратов А.Г., Сайлаубек А., Серік А.С.
Получение и исследование узкозонного фотокатализатора на основе $SrTaO_2N$.....33

Нұрбаев Б., Дмитриева Е., Кемелбекова А.
Современные методы селективного выщеличевания лития из отработанных литий-ионных аккумуляторов.....45

Сейтов А.Н., Аманжолов Т.Е.
Сравнительный анализ одномерных физико–гидродинамических моделей центробежного течения в рабочем колесе для минерализованных сред.....60

Сыздыкова А.М., Серикбаев Н.С., Кутум Б.Б.
Локальные преобразование типа кодамы и пределы интегрируемости расширенного уравнения Кортевега-де Фриза пятого порядка.....83

Уалиханова У.А., Усипкызы Т., Алтаева Г.С., Разина О.В.
Расчёт экранированной модели f(T)– гравитации.....101

Жадыранова А.А., Цыба П.Ю., Исмаил Ү.Қ., Ержан Б.
Дивергентно-свободный параметр замедления, кинематические ограничения по данным DESI DR2 и космических хронометров.....123

Женискан К., Беков С.С., Сыздыкова А.М.
Влияние параметров Гауссового процесса на реконструкцию постоянной Хаббла.....146

ХИМИЯ

Амангелди Б., Жаникулов Н., Таймасов Б., Айтуреев М., Даулетияров М.
Исследование процессов обжига и белизны клинкеров белых цементов.....155

Байсалова Г.Ж., Бауыржанова Г.Б., Нияз Г.А., Талтенов А.А., Айнабаев А.А.
Изучение химического состава этанольных экстрактов манжетки обыкновенной методом газ хроматографии-масс-спектрометрии.....169

Бишимбаев В.К., Капсалямов Б.А.
Гидрогеохимические индикаторы воздействия сернокислотного выщелачивания урана на подземные воды районов Шиели и Жанакоргана.....183

Дарменбаева А.С., Аубакирова Р.А., Нургалиева Д.А., Абылкасова Г.Е., Абильмажинова Г.А.
Структурно-морфологические особенности полимер-металлических функциональных материалов.....205

Дюсебаева М.А., Берганаева А.Е., Ибрагимова Н.А., Утаралиев Д.М., Берганаева Г.Е.
Зеленый синтез серебряных наночастиц с использованием N-бутанольной фракции
Galega Officinalis L.....223

Дюсембекова С.Б., Утарова Д.А., Куспанов Ж.Б., Даулбаев Ч.Б., Абдикаримова У.А.
Исследование влияния термической обработки SrTiO3 на фотокаталитической
эффективности разложения амфотерного антибиотика.....239

Исаева У.Б., Ахметова Г.С., Пралиев К.Д., Малмакова А.Е., Сейлханов Т.М.
Гидрохлорид 1-бензил-4-(п-фторбензоилоксиимино) пиперидина в качестве кандидата
в противоинфекционное средство.....252

Қамұнұр Қ., Ысқақ М., Мусапирова Л.
Влияние химической модификации лигносульфоната натрия на его флотационные
свойства в системе барит–кальцит.....264

Кононов А., Қамұнұр Қ., Мусапирова Л., Асылханова Д., Батқал А.
Получение и исследование неорганического флокулянта Al–Fe–Mn на основе
модифицированного бентонита.....276

Курмангалиева А., Ахметова Ф., Карешова Ж., Искаков Р.
ПДМА-модифицированный таганский бентонит для получения водорода при
каталитической конверсии углеводородов.....292

Куртебаева А.А., Álvarez-Torrellas S., Noor Haida Mohd Kaus., Gomes H.T., Калмаханова М.С.
Модифицированные железом активированные угли из кукурузных початков
для адсорбционно-окислительного удаления парацетамола и сульфаметоксазола.....307

Надиров Р.К., Нуртазина Н.Д., Рыскалиева Р.Г.
Моделирование поверхности отклика и оптимизация флотации ильменита
с использованием модифицированного лигносульфонатного реагента.....334

Нефедов А.Н., Тайекенова А.Т., Имашев Б.К., Нурисламов Р.М., Леонтьева К.А.
Квантовые вычисления в моделировании коррозионных процессов.....350

Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Сыздыков А.К., Кабиева С.К., Жаслан Р.К.
Синтез и структурное исследование сульфопроизводных 3,5-диметилизоксазола
совторичными аминами.....365

Оразбекова Р.С., Тунгатарова С.А., Байжұманова Т.С., Кауменова Г.Б., Жумабек М.
Влияние состава реакционной смеси в паровом риформинге биоэтанола на
высокоэнтропийном оксидном катализаторе.....382

Рыскалиева Р.Г., Бейсембаева Л.К., Осеров Т.Б.
Гидроциклонная классификация хвостов обогащения Балхашской
обогатительной фабрики.....398

Сасс А.С., Торлопов И.И., Рахметова К.С., Кензин Э.Н., Журинов М.
Формирование и созревание фосфатных покрытий на стали из фосфатирующего
раствора на основе спирта.....418

Сдикова Г.Ж., Далабаева Н.С., Балкембай А.С., Сарова Н.Б., Жалтырбаева Н.К.
Влияние состава электролита на свойства гальванических покрытий на основе цинка.....435

Сейткалиева Н., Кусаинова Г., Журсумбаева М., Мохамад Ибрагим М.Н., Абдиев К.
Исследование флокулирующих свойств сополимеров на основе итаконовой кислоты.....448

Сергазина С.М., Нурмуханбетова Н.Н., Острецова Н.Б., Камзе А.Р., Касенова Н.Б.
Комплексная оценка качества природной питьевой воды и статистический
анализ физико-химических показателей.....460

Талгаткызы А., Нажипкызы М., Отенов А., Сейтказинова А., Исанбекова А.
Углеродные волокна на основе органосольв лигнина, полученного из древесных отходов,
для применения в системах хранения энергии.....475

Токтабаева А.К., Махаева Д.Н., Рахметуллаева Р.К., Рвайдарова Г.О., Исенова Г.Д.
Синтез, структура и физико-химические свойства серосодержащих композитов на основе
анилина, п-фенилендиамина, фенола и формальдегида.....498

Ешманова Г.Б., Смагулов Д.У.
Влияние частиц на основе кремния на формирование и состав ПЭО покрытий.....517

Жортарова А.А., Kubicek V., Ибраев М.К., Паньшина С.Ю., Сейдахметова Р.Б.
N-фосфорилирование аминотиазолов и амино-тиадиазолов с помощью реагентов P(III) и
P(V): синтез, структура и биологическая активность.....538

Жусупова А., Тюменцева О., Антонюк В.
Сравнительное исследование кинетики и энергетики планетарного измельчения
отвального медеплавильного шлака и гранулированного шлака свинцовой плавки.....553

PHYSICAL

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 14–32

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.460

UDC: 621.65.07
IRSTI: 31.17.51

©Aliuly A.*, Kaltayev A., 2026.
Satbayev University, Almaty, Kazakhstan.
*E-mail: aliuly.abdurashid@gmail.com

ASSESSMENT OF THE APPLICABILITY OF SIMILARITY LAWS FOR CENTRIFUGAL PUMP SCALING BASED ON HYDRODYNAMIC MODELING

Aliuly Abdurashid — PhD student, Senior Lecturer, Institute of Automation and Information Technologies, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: aliuly.abdurashid@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-6845-6571;
Kaltayev Aidarkhan — Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Academician of NAS RK, Academician of NEA RK, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: aidarkhan.kaltayev@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2180-2785.

Abstract. Centrifugal pumps are widely used in industrial systems; however, applying classical similarity laws to pumps of different sizes may result in discrepancies between analytical and numerical hydraulic characteristics. This study aims to assess the applicability of similarity laws by comparing analytical calculations with three-dimensional CFD simulations for different geometric scales and impeller rotational speeds. The investigation was based on a reference centrifugal pump geometry developed from a hydraulic design calculation. Four computational variants with different geometric scales and rotational speeds were generated using similarity theory. The internal flow was simulated in ANSYS CFX 2023 R2 using a finite-volume approach, a steady-state RANS formulation, and the SST k–ω turbulence model. For each variant, pump head, power, hydraulic efficiency, pressure and velocity distributions, and flow-structure features were evaluated. For the full-scale models, the deviation of CFD-predicted head from the analytical value was 6.6–6.8%, whereas for the reduced-scale models it increased to 11.9–12.5%. The deviation in power ranged from 11.8% to 14.6%. CFD predicted hydraulic efficiencies of 86.7–86.8% for the full-scale models and 81.7–81.9% for the reduced-scale models, while the theoretical efficiency was assumed to be 80%. The results demonstrate that geometric scaling has a stronger effect on pump characteristics than changes in rotational speed. The findings confirm that similarity laws can be used for preliminary pump design, while CFD verification is recommended for the development of reduced-scale pump models. The

CC BY NC

proposed approach can be used to improve the reliability of centrifugal pump design for different sizes.

Keywords: centrifugal pump design, impeller, similarity theory, CFD modeling, hydraulic characteristics, hydraulic efficiency, pump head

Funding: *This work was supported by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. BR28713691).*

For citations: *Aliuly A., Kaltayev A. Assessment of the Applicability of Similarity Laws for Centrifugal Pump Scaling Based on Hydrodynamic Modeling. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 14–32. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.460*

©Әлиұлы А.*, Калтаев А., 2026.
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті,
Алматы, Қазақстан.
*E-mail: aliuly.abdurashid@gmail.com

ГИДРОДИНАМИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ НЕГІЗІНДЕ ОРТАДАН ТЕПКІШ СОРҒЫЛАРДЫ МАСШТАБТАУДА ҰҚСАСТЫҚ ЗАҢДАРЫНЫҢ ҚОЛДАНЫЛУЫН БАҒАЛАУ

Әлиұлы Абдурашид — PhD докторант, аға оқытушы, Автоматтандыру және ақпараттық технологиялар институты, Satbayev University, Алматы, Қазақстан,
E-mail: aliuly.abdurashid@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-6845-6571;
Калтаев Айдархан — Физика-математика ғылымдарының докторы, Профессор, ҚР ҰҒА және ҚР ҰИА академигі, Satbayev University, Алматы, Қазақстан,
E-mail: aidarkhan.kaltayev@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2180-2785.

Аннотация. Ортадан тепкіш сорғылар өнеркәсіптің әртүрлі салаларында кеңінен қолданылады, алайда әртүрлі типөлшемдегі сорғыларды жобалау кезінде классикалық ұқсастық заңдарын қолдану аналитикалық және сандық алынған гидравликалық сипаттамалар арасында айырмашылықтың пайда болуына әкелуі мүмкін. Жұмыстың мақсаты – жұмыс дөңгелегінің геометриялық масштабы мен айналу жиілігі өзгерген кезде аналитикалық есептеулерді үш өлшемді CFD-модельдеу нәтижелерімен салыстыру арқылы ұқсастық заңдарының қолданылу мүмкіндігін бағалау. Зерттеу гидравликалық есептеу нәтижелері бойынша қалыптастырылған ортадан тепкіш сорғының базалық геометриялық моделі негізінде жүргізілді. Оның негізінде ұқсастық теориясын пайдаланып, геометриялық масштабы және айналу жиілігі әртүрлі төрт есептік нұсқа әзірленді. Ішкі ағынды сандық модельдеу ANSYS CFX 2023 R2 бағдарламасында ақырғы көлемдер әдісімен, стационарлық RANS моделі және SST k–ω турбуленттік моделі негізінде орындалды. Әрбір нұсқа үшін арын, қуат, гидравликалық пайдалы әсер коэффициенті, қысым мен жылдамдықтың таралуы және ағын құрылымының

ерекшеліктері анықталды. Толық масштабты модельдер үшін CFD арқылы алынған арынның аналитикалық мәннен ауытқуы 6,6–6,8 %, ал кішірейтілген модельдер үшін 11,9–12,5 % болды. Қуат бойынша айырмашылық 11,8–14,6 % аралығында өзгерді. CFD бойынша ПӘК толық масштабты модельдерде 86,7–86,8 %, ал кішірейтілген модельдерде 81,7–81,9 % болды, теориялық мән 80 % деп қабылданды. Геометриялық масштабтаудың сорғы сипаттамаларына айналу жиілігін өзгертуге қарағанда едәуір күшті әсер ететіні анықталды. Нәтижелер ұқсастық заңдарын алдын ала жобалауда қолдануға болатынын, ал кішірейтілген модельдерді әзірлеу кезінде CFD-тексеру жүргізу қажеттігін көрсетті. Ұсынылған тәсіл әртүрлі типөлшемдегі ортадан тепкіш сорғыларды жобалау сенімділігін арттыру үшін қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: ортадан тепкіш сорғыны жобалау, жұмыс дөңгелегі, ұқсастық теориясы, гидродинамикалық модельдеу, гидравликалық сипаттамалар, гидравликалық ПӘК, екпін

©Әлиұлы А.*, Калтаев А., 2026.
Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан.
*E-mail: aliuly.abdurashid@gmail.com

ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ ЗАКОНОВ ПОДОБИЯ ПРИ МАСШТАБИРОВАНИИ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ НАСОСОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Әлиұлы Абдурашид — PhD докторант, старший преподаватель, Институт автоматики и информационных технологий, Satbayev University, Алматы, Казахстан,
E-mail: aliuly.abdurashid@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-6845-6571;
Калтаев Айдархан — доктор физико-математических наук, профессор, Академик НАН РК и НИА РК, Satbayev University, Алматы, Казахстан,
E-mail: aidarkhan.kaltayev@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2180-2785.

Аннотация. Центробежные насосы широко применяются в различных отраслях промышленности, однако применение классических законов подобия при проектировании насосов различного типоразмера может сопровождаться расхождением аналитических и численно полученных гидравлических характеристик. Целью работы является оценка применимости законов подобия путем сопоставления аналитических расчетов с результатами трехмерного CFD-моделирования при изменении геометрического масштаба и частоты вращения рабочего колеса. Исследование выполнено на основе базовой геометрической модели центробежного насоса, сформированной по результатам гидравлического расчета. С применением теории подобия были подготовлены четыре расчетные модели, которые отличались друг от друга геометрическим масштабом и частотой вращения. Расчет внутренних течений проводился в программном комплексе ANSYS CFX 2023 R2 методом конечных объемов (в

стационарной постановке RANS с использованием модели турбулентности SST k–ω). Для каждой конфигурации оценивались напор, потребляемая мощность и гидравлический КПД. Дополнительно анализировались поля давления и скорости, а также локальные особенности структуры потока. Сравнение результатов численного моделирования с аналитическими расчетами выявило следующие закономерности. У полноразмерных моделей расхождение по напору составило всего 6,6–6,8 %, тогда как при уменьшении габаритов погрешность возросла до 11,9–12,5 %. Отклонения в значениях мощности находились в диапазоне 11,8–14,6 %. Расчетный гидравлический КПД для крупных моделей достиг 86,7–86,8 %, а для уменьшенных –81,7–81,9 % (при теоретически заложенном значении 80 %). Анализ данных показал, что масштабирование геометрии сказывается на характеристиках насоса заметно сильнее, чем варьирование рабочих оборотов. Таким образом, законы подобия вполне применимы для этапа эскизного проектирования, однако разработка уменьшенных версий насосов требует обязательной поверочной оценки методами вычислительной гидродинамики (CFD).Предложенный подход может быть использован для повышения достоверности проектирования центробежных насосов различных типоразмеров.

Ключевые слова: проектирование центробежного насоса, рабочее колесо, теория подобия, гидродинамическое моделирование, гидравлические характеристики, гидравлический КПД, напор

Введение. Насосное оборудование играет ключевую роль в технологических циклах нефтегазового сектора, химической индустрии, энергетики и жилищно-коммунального хозяйства. Уровень энергопотребления таких установок напрямую зависит от гидродинамического совершенства проточной области и, в первую очередь, от геометрии рабочего колеса. В связи с этим разработка более точных подходов к проектированию и прогнозированию рабочих параметров центробежных машин сохраняет свою высокую практическую значимость.

Одним из методов сокращения объема расчетных и экспериментальных исследований является применение теории гидродинамического подобия. Законы подобия позволяют определять основные характеристики геометрически подобных насосов при изменении их размеров и частоты вращения. Однако при масштабировании изменяются условия течения и гидравлические потери, вследствие чего фактические характеристики могут отличаться от значений, полученных по классическим масштабным зависимостям.

Современные методы вычислительной гидродинамики позволяют оценивать влияние масштабирования на внутреннее течение и гидравлические характеристики насосов. Методы вычислительной гидродинамики (CFD) позволяют напрямую связать интегральные показатели – напор, мощность и КПД – с локальными полями скоростей и давлений в проточной части. Благодаря этому можно точно установить причины, по которым теоретические характеристики насоса расходятся с фактическими.

Цель настоящей работы – определить границы применимости законов

подобия при проектировании центробежных насосов. Для этого классические аналитические расчеты сопоставляются с результатами трехмерного CFD-моделирования, выполненного для вариантов с разным геометрическим масштабом и частотой вращения вала.

Литературный обзор. Современные исследования центробежных насосов сфокусированы на трех основных направлениях: улучшении методик гидравлического расчета, поиске оптимальной формы рабочего колеса и прогнозировании рабочих параметров с помощью CFD-кодов. Пристальное внимание авторы уделяют тому, как именно геометрия лопастной системы влияет на напор, энергопотребление и КПД. Как показывают недавние публикации (Chen et al., 2021; Li et al., 2022; Wang et al., 2022), интеграция численного моделирования с алгоритмами параметрической оптимизации позволяет анализировать широкий спектр конструктивных решений виртуально, избавляя от необходимости создавать десятки дорогостоящих опытных образцов.

CFD-моделирование широко используется для анализа внутренних течений в центробежных насосах и оптимизации их проточной части. С помощью численных методов исследуется влияние формы лопаток, параметров входной и выходной кромок, а также других геометрических характеристик рабочего колеса на гидравлические характеристики насоса. Результаты таких исследований показывают возможность использования CFD не только для оценки интегральных параметров, но и для анализа распределений давления, скорости и особенностей структуры потока (Li et al., 2023; Cao et al., 2023; Zhang et al., 2023).

Другим важным направлением является применение методов автоматизированной оптимизации совместно с CFD. Использование методов планирования эксперимента, поверхностей отклика и алгоритмов оптимизации позволяет определять рациональные сочетания геометрических параметров рабочего колеса и повышать гидравлическую эффективность насосов (Wang et al., 2022; Wang et al., 2023). Вместе с тем такие подходы в основном направлены на оптимизацию конкретной конструкции и не рассматривают подробно вопрос сохранения гидродинамических характеристик при изменении геометрического масштаба. Современные CFD-исследования также применяются для совершенствования конструкции рабочего колеса и оценки влияния выбранной модели турбулентности на характеристики центробежных насосов (Hassan et al., 2024; Hundshagen et al., 2020).

При проектировании линеек насосного оборудования и пересчете рабочих параметров инженеры традиционно опираются на теорию гидродинамического подобия. Для геометрически подобных машин базовые формулы связывают напор, подачу и мощность с диаметром рабочего колеса и частотой его вращения. На практике, однако, точность этих законов напрямую зависит от соблюдения условий динамического подобия. Эксперименты с геометрически подобными насосами (Kearney et al., 2009) доказывают: при уменьшении габаритов оборудования его эффективность часто падает, а реальные характеристики отклоняются от теоретических масштабных кривых – в первую очередь из-за

CC BY NC

изменения числа Рейнольдса. Как отмечают Nguyen et al. (2023), варьирование размеров влечет за собой искажение гидродинамики течения и перераспределение радиальных сил, что необходимо учитывать при переносе данных с одной модели на другую.

Проблема масштабных эффектов закономерно привела к попыткам скорректировать классические законы подобия (affinity laws). Исследователи выяснили, что колебания вязкости и числа Рейнольдса критически влияют на работу насоса, из-за чего стандартные формулы часто дают погрешность. Чтобы нивелировать этот недостаток, ряд авторов (Morrison et al., 2018; Patil et al., 2019; Agarwal et al., 2020) предложили модифицированные уравнения, в которые дополнительно введены безразмерные критерии течения.

Отдельный пласт работ посвящен прямой верификации законов подобия методами вычислительной гидродинамики. Так, Rosa et al. (2024) сопоставили данные CFD-расчета центробежного насоса с аналитическими результатами при варьировании оборотов. Их работа наглядно демонстрирует, что численные методы отлично подходят для оценки того, насколько классические зависимости соответствуют реальной физике процесса.

Анализ литературы показывает: CFD-моделирование стало надежным инструментом для исследования центробежных насосов, а применять классические законы подобия напрямую мешают масштабные эффекты. Тем не менее, в большинстве работ эта проблема рассматривается фрагментарно – изучается либо смена режимов работы, либо влияние какого-то одного фактора (например, только числа Рейнольдса). Вопрос сопоставления аналитических масштабных зависимостей с результатами трехмерного CFD-моделирования при одновременном изменении геометрического масштаба и частоты вращения требует дальнейшего изучения.

В предыдущих работах авторов были разработаны методика гидравлического проектирования рабочего колеса центробежного насоса (Momysh et al., 2024; Aliuly et al., 2024a), подход к его масштабированию на основе теории подобия (Bodau et al., 2023), а также методика численного гидродинамического моделирования центробежного насоса (Aliuly et al., 2024a; Aliuly et al., 2024b). В частности, было показано, что расчетная геометрия рабочего колеса может использоваться для формирования уменьшенной модели насоса с сохранением основных условий геометрического и кинематического подобия.

На основании рассмотренных исследований в настоящей работе проводится дальнейшее развитие данного подхода путем количественного сопоставления законов подобия с результатами CFD-моделирования. При этом базовая геометрическая модель, методика гидравлического проектирования и подход к масштабированию основаны на ранее опубликованных работах авторов. Основное внимание в настоящем исследовании уделено сравнению аналитически рассчитанных и CFD-полученных характеристик для четырех расчетных конфигураций, различающихся геометрическим масштабом и частотой вращения рабочего колеса. Это позволяет оценить соответствие масштабных зависимостей результатам численного моделирования для рассмотренных конфигураций.

Материалы и методы. Методика исследования основана на последовательном применении гидравлического расчета, теории подобия и методов вычислительной гидродинамики для оценки влияния масштабирования геометрических параметров и частоты вращения на гидравлические характеристики центробежных насосов. В качестве исходной модели использован центробежный консольный насос, геометрические параметры которого определены на основе ранее разработанной авторами методики гидравлического расчета. На основании законов геометрического, кинематического и динамического подобия сформированы расчетные модели насосов, отличающиеся линейным масштабом и частотой вращения рабочего колеса.

Методологической основой работы стало трехмерное численное моделирование гидродинамических процессов, выполненное в программной среде ANSYS CFX 2023 R2. Для каждой исследованной конфигурации были рассчитаны интегральные параметры, а также детальные поля давлений и скоростей в проточной части. Прямое сопоставление аналитических выкладок с данными CFD-анализа дало возможность четко определить границы применимости законов подобия для насосов различных типоразмеров.

Далее последовательно рассмотрены методика проектирования базовой геометрической модели насоса, формирование расчетных вариантов на основе законов подобия, а также особенности построения численной модели течения и параметры CFD-моделирования.

Проектирование базовой геометрической модели центробежного насоса на основе гидравлического расчета. В качестве базовой модели для последующего исследования использован центробежный консольный насос с расчетными параметрами: подача Q = 300 м³/ч, напор H = 32 м, частота вращения рабочего колеса n = 1500 об/мин, мощность N = 32.7 кВт, кавитационный запас NPSH = 3 м и КПД = 80%. На текущем этапе работы определялись ключевые геометрические размеры проточной части насоса. Полученные параметры легли в основу трехмерной твердотельной модели, что позволило в дальнейшем корректно применить законы гидродинамического подобия.

Геометрические параметры рабочего колеса определялись с использованием разработанной авторами методики гидравлического расчета, основанной на одномерной теории лопастных гидромашин и эмпирических зависимостях для определения основных размеров рабочего колеса. Подробное описание расчетной методики, последовательности определения геометрических параметров и ее верификация представлены в работах авторов (Momysh et al., 2024; Aliuly et al., 2024a).

В результате гидравлического расчета были определены основные геометрические параметры рабочего колеса [таблица 1], включая наружный и входной диаметры, ширину лопаток на входе и выходе, углы установки лопаток, толщину передней и задней кромок, а также размеры ступицы и вала. Полученные параметры использовались при построении трехмерной модели рабочего колеса и остальных элементов проточной части насоса.

CC BY NC

Таблица 1. Геометрические параметры базовой модели насоса.

Параметры	Значения
Диаметр вала D_{sh}, [мм]	46.8
Диаметр ступицы D_h, [мм]	61.8
Диаметр входа D_0, [мм]	187.9
Диаметр входа лопасти (середина) D_1, [мм]	131.5
Диаметр колеса D_2, [мм]	296.1
Диаметр входа лопасти (кожух) D_{1shr}, [мм]	187.9
Диаметр входа лопасти (ступица) D_{1h}, [мм]	75.2
Ширина входа лопасти b_1, [мм]	75.4
Ширина выхода лопасти b_2, [мм]	42
Угол входа лопасти (середина) β_{1b}, [°]	19.92
Угол выхода лопасти β_{2b}, [°]	34.53
Угол входа лопасти (кожух) β_{1bshr}, [°]	15.07
Угол входа лопасти (ступица) β_{1bh}, [°]	30.01
Толщина передней кромки лопасти δ_1, [мм]	3.9
Толщина задней кромки лопасти δ_2, [мм]	6.2
Радиус входа в улитку r_3, [мм]	171.41
Ширина входа улитки b_3, [мм]	57
Диаметр выходного патрубка d_d, [мм]	150
Расстояние от центра до выхода патрубка L, [мм]	404
Примечание: Составлено авторами на основе результатов расчетов.	

Полученная базовая геометрическая модель была принята в качестве прототипа для формирования масштабированных моделей центробежного насоса на основе законов гидродинамического подобия, рассмотренных в следующем разделе.

Формирование масштабированных моделей центробежного насоса. Для исследования влияния изменения геометрических размеров и частоты вращения на гидравлические характеристики центробежного насоса использована теория гидродинамического подобия. Применение законов подобия позволяет определить параметры проектируемого насоса на основе характеристик базовой модели без выполнения полного гидравлического расчета для каждого нового варианта конструкции.

Разработка расчетных моделей в данном исследовании базировалась на строгом соблюдении трех видов подобия: геометрического, кинематического и динамического. Геометрическое подобие реализовано за счет пропорционального масштабирования линейных размеров проточной части без изменения базовой формы рабочих элементов. Кинематическое подобие выдерживалось путем сохранения соотношений скоростей в потоке, а динамическое – через соблюдение законов пересчета ключевых гидравлических параметров.

Детальный анализ этих условий, а также расчет безразмерных чисел (критериев Рейнольдса, Эйлера, Струхаля и Фруда), подробно разобран в работе (Bodau et

al., 2023). Как известно, при жестком выполнении требований геометрического и кинематического подобия главные параметры центробежных насосов строго подчиняются классическим масштабным зависимостям.

В настоящем исследовании использованы классические законы подобия, связывающие подачу, напор и мощность проектируемого насоса с соответствующими параметрами базовой модели:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = K_l^3 \frac{n_2}{n_1}, \quad (1)$$

$$\frac{H_2}{H_1} = K_l^2 \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2, \quad (2)$$

$$\frac{N_2}{N_1} = K_l^5 \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^3. \quad (3)$$

где Q_1 и Q_2 – подачи базовой и проектируемой моделей, соответственно, м³/ч; H_1 и H_2 – соответствующие значения напора, м; N_1 и N_2 – потребляемая мощность, кВт; n_1 и n_2 – частоты вращения рабочего колеса, об/мин; $K_l = D_2/D_1$ – линейный коэффициент геометрического масштабирования, определяемый отношением характерных размеров рабочего колеса проектируемой и базовой моделей.

При этом в соответствии с классическими законами подобия коэффициент полезного действия при сохранении условий подобия принимается неизменным. Поэтому для всех четырех расчетных вариантов при аналитическом проектировании было принято η = 80%. В дальнейшем полученные значения напора, мощности и КПД сопоставлялись с результатами CFD-моделирования для оценки точности масштабных зависимостей.

Опираясь на приведенные зависимости, для численного анализа были отобраны четыре конфигурации центробежного насоса (таблица 2 и 3). За базовую модель (вариант 1) принята конструкция, спроектированная по результатам исходного гидравлического расчета. Остальные три версии получены путем модификации базовых параметров. Так, во втором варианте геометрия проточной части уменьшена вдвое при неизменных оборотах вала, тогда как в третьем – сохранены исходные габариты, но частота вращения увеличена в два раза. Четвертая конфигурация носит комбинированный характер: в ней двукратное масштабное уменьшение размеров сочетается с повышением частоты вращения до 3000 об/мин.

Таблица 2. Основные данные проектированных насосов.

Показатели насоса	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4
Подача Q, [м³/ч]	300	37.5	600	75
Напор H, [м]	32	8	128	32
Частота вращения n, [об/мин]	1 500	1 500	3 000	3 000
Мощность N, [кВт]	32.7	1.02	261.6	8.18
КПД η, [%]	80	80	80	80
NPSH, [м]	3	-	12	12
Примечание: Составлено авторами на основе результатов расчетов.				

Таблица 3. Геометрические параметры проектированных насосов.

Параметры	Варианты 1 и 3	Варианты 2 и 4
Диаметр вала D_{sh}, [мм]	46.8	23.4
Диаметр ступицы D_h, [мм]	61.8	30.9
Диаметр входа D_0, [мм]	187.9	93.95
Диаметр входа лопасти (середина) D_1, [мм]	131.5	65.75
Диаметр колеса D_2, [мм]	296.1	148.05
Диаметр входа лопасти (кожух) D_{1shr}, [мм]	187.9	93.95
Диаметр входа лопасти (ступица) D_{1h}, [мм]	75.2	37.6
Ширина входа лопасти b_1, [мм]	75.4	37.6
Ширина выхода лопасти b_2, [мм]	42	21
Угол входа лопасти (середина) β_{1b}, [°]	19.92	19.92
Угол выхода лопасти β_{2b}, [°]	34.53	34.53
Угол входа лопасти (кожух) β_{1bshr}, [°]	15.07	15.07
Угол входа лопасти (ступица) β_{1bh}, [°]	30.01	30.01
Толщина передней кромки лопасти δ_1, [мм]	3.9	1.95
Толщина задней кромки лопасти δ_1, [мм]	6.2	3.1
Примечание: Составлено авторами на основе результатов расчетов.		

Для каждого расчетного варианта была построена отдельная трехмерная модель проточной части насоса, на основе которой выполнено численное моделирование внутренних течений. Полученные результаты использовались для оценки применимости законов подобия и сравнения аналитически рассчитанных и CFD-полученных гидравлических характеристик. В рамках настоящего исследования рассмотрены четыре расчетные конфигурации, различающиеся геометрическим масштабом и частотой вращения; для каждой конфигурации анализировалась одна расчетная рабочая точка.

Численное моделирование течения в центробежном насосе. Для оценки гидравлических характеристик исследуемых моделей насосов выполнено трехмерное численное моделирование течения жидкости с использованием программного комплекса ANSYS CFX 2023 R2. Расчеты проводились в стационарной постановке на основе осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье–Стокса (RANS) (Menter, 1994). Численная модель включала все основные элементы проточной части насоса (рисунок 1): входной патрубок, рабочее колесо, спиральный отвод и выходной патрубок.

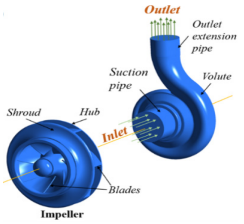


Рисунок 1. Вычислительная область центробежного насоса.

Каждый элемент проточной части выделялся в самостоятельный расчетный домен. В единую модель они объединялись уже в препроцессоре ANSYS CFX 2023 R2 с помощью стандартных интерфейсов между вращающимся ротором и неподвижными статорными зонами.

Расчетная сетка формировалась в модуле ANSYS Meshing 2023 R2 (рисунок 2). Для дискретизации проточной области использовалась неструктурированная тетраэдральная сетка с локальным сгущением на поверхностях лопаток рабочего колеса. Общая размерность сетки составила порядка 4 млн элементов для полноразмерного насоса и 1,9 млн – для его масштабированной версии. Формальный анализ сеточной независимости и количественная оценка дискретизационной неопределенности в настоящей работе не выполнялись.

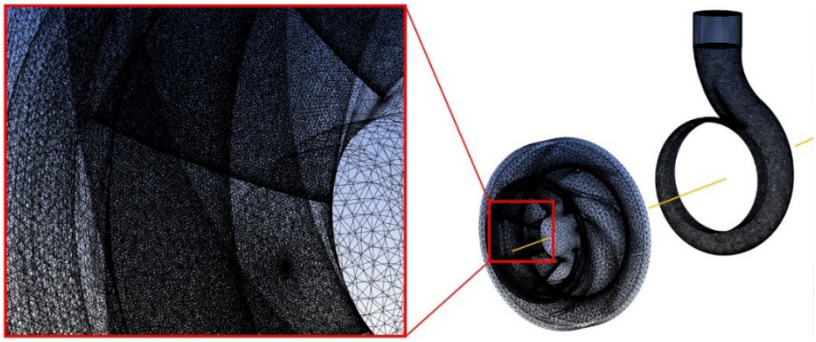


Рисунок 2. Вычислительная сетка расчетной области.

Для моделирования турбулентного режима была выбрана двухпараметрическая модель SST $k-\omega$. Ее ключевое достоинство заключается в комбинировании подходов: вдали от стен расчет ведется по модели $k-\epsilon$, а в пристеночной зоне – по $k-\omega$. Именно поэтому данный инструмент стал стандартом при расчете лопастных гидромашин, где критически важно точно разрешить пограничный слой и вовремя зафиксировать возможные зоны отрыва потока.

На входе расчетной области задавалось полное давление, соответствующее условиям (NPSH) каждого расчетного варианта. На выходе задавался массовый расход (Q), рассчитанный на основе законов подобия. Рабочее колесо вращалось с частотой 1500 или 3000 об/мин в зависимости от рассматриваемого случая. Интерфейс между вращающейся и неподвижными областями реализован по схеме Frozen Rotor. Схема Frozen Rotor выбрана для выполнения стационарного сравнительного анализа гидравлических характеристик исследуемых расчетных конфигураций. Кавитационное моделирование в настоящем исследовании не проводилось.

Настройки решателя:

- стационарный расчет;
- High Resolution;
- критерий RMS 10^{-4};

− вода при 25°C;
− ускорение свободного падения.

Следует отметить, что применяемая CFD-методика ранее была проверена авторами путем сопоставления результатов численного моделирования с экспериментальными данными производителя для центробежного насоса (Aliuly et al., 2024a). Полученные в указанной работе результаты показали приемлемое соответствие расчетных и экспериментальных гидравлических характеристик. В настоящем исследовании данная CFD-методика применяется для сравнительного анализа четырех расчетных конфигураций, полученных путем изменения геометрического масштаба и частоты вращения. При этом непосредственная экспериментальная проверка масштабированных вариантов, рассмотренных в настоящей работе, не проводилась.

Раскрытие использования инструментов искусственного интеллекта. При подготовке рукописи использовались инструменты искусственного интеллекта Elicit и ChatGPT (GPT-5.6 Luna, OpenAI). Elicit использовался для поиска, систематизации и предварительного обзора научных публикаций по тематике исследования. ChatGPT использовался в качестве вспомогательного инструмента для языкового редактирования текста, структурирования рукописи и подготовки аннотаций на русском, казахском и английском языках. Все научные положения, исходные данные, результаты численного моделирования, их интерпретация, библиографические сведения и окончательный текст рукописи были проверены авторами. Авторы несут полную ответственность за содержание и достоверность представленной работы.

Результаты. Для оценки применимости законов подобия были сопоставлены гидравлические характеристики, рассчитанные аналитически на основе масштабных зависимостей, с результатами CFD-моделирования (таблица 4). В соответствии с законами подобия предполагалось, что гидравлический КПД остается неизменным и составляет 80 % для всех исследуемых моделей. Однако результаты CFD-моделирования показали, что расчетный гидравлический КПД изменяется в зависимости от рассматриваемой конфигурации.

Таблица 4. Сравнение расчетных и CFD-полученных гидравлических характеристик исследуемых моделей насосов.

Вариант	$H_{теор}$, м	H_{CFD}, м	ΔH, %	$N_{теор}$, кВт	N_{CFD}, кВт	ΔN, %	$КПД_{CFD}$, %
1	32	29.8	6.8	32.7	28.1	14.1	86.7
2	8	7.0	12.5	1.02	0.9	11.8	81.7
3	128	119.6	6.6	261.6	225.2	13.9	86.8
4	32	28.2	11.9	8.2	7.0	14.6	81.9
Примечание: Составлено авторами на основе результатов расчетов.							

Сопоставление данных показало в целом хорошую сходимость между аналитическими формулами и результатами 3D-моделирования. Наибольшее соответствие аналитических расчетов результатам CFD-моделирования зафиксировано для полноразмерных конфигураций (варианты 1 и 3), где

погрешность по напору не превышает 6,6–6,8 %. Однако при переходе к уменьшенным геометриям (варианты 2 и 4) расхождение заметно увеличивается – до 11,9–12,5 %. Полученные результаты показывают, что при уменьшении масштаба в рассмотренных конфигурациях расхождение между аналитическими расчетами и результатами CFD-моделирования увеличивается.

Интересные результаты получены при анализе гидравлического КПД. Численное моделирование дало более оптимистичные оценки по сравнению с базовыми 80 %, заложенными в аналитическом расчете. У полноразмерных машин расчетный КПД достиг 86,7–86,8 %, однако при уменьшении геометрии он упал до 81,7–81,9 %. Показательно, что двукратный рост оборотов (с 1500 до 3000 об/мин) на эффективность практически не повлиял, тогда как одно лишь масштабирование размеров «срезало» КПД почти на 5 %.

Что касается потребляемой мощности, то отклонение теории от данных 3D-моделирования стабильно держалось в коридоре 11,8–14,6 % для всех четырех случаев. Такой ровный уровень расхождения говорит о том, что масштабные формулы адекватно предсказывают тренд изменения мощности, но «не видят» дополнительных внутренних потерь, которые неизбежно возникают из-за перестроения структуры потока.

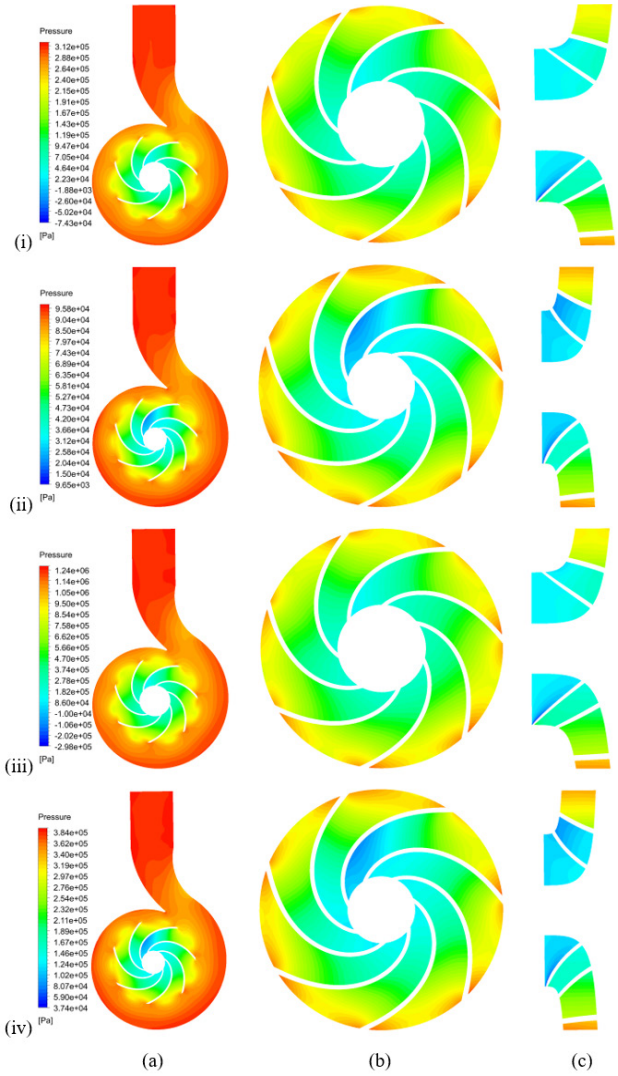
Подводя итоги, можно утверждать: законы гидродинамического подобия остаются надежным инструментом для эскизного проектирования и быстрой прикидки характеристик. Однако нужно учитывать важную оговорку: чем сильнее мы уменьшаем насос, тем сильнее теория расходится с реальностью (CFD-анализом). Это прямо указывает на ограничения классических формул. Поэтому при разработке компактных моделей использование CFD-моделирования становится не просто желательным, а необходимым шагом для верификации и уточнения проектных данных.

Анализ структуры потока в проточной части насоса. Для качественной оценки особенностей структуры течения в проточной части насоса были рассмотрены поля давлений, распределения скоростей и векторы скорости. Сопоставление полученных результатов позволяет оценить влияние изменения геометрического масштаба и частоты вращения рабочего колеса на характер течения в исследуемых расчетных конфигурациях.

Поля статического давления в проточной части для всех рассмотренных конфигураций показаны на рисунке 3. Закономерно, что зоны минимального давления стабильно локализуются у входных кромок лопастей – именно там поток испытывает максимальное локальное ускорение. Далее, по мере продвижения жидкости по межлопаточным каналам, давление плавно нарастает за счет силовой работы колеса. Своего максимума оно достигает уже в спиральном отводе, который работает как диффузор, переводя скоростной напор (кинетическую энергию) в статическое давление.

Важно отметить специфику масштабирования: при уменьшении габаритов насоса локальные градиенты давления становятся более резкими, а общая картина поля давлений в проточной части заметно теряет свою равномерность.

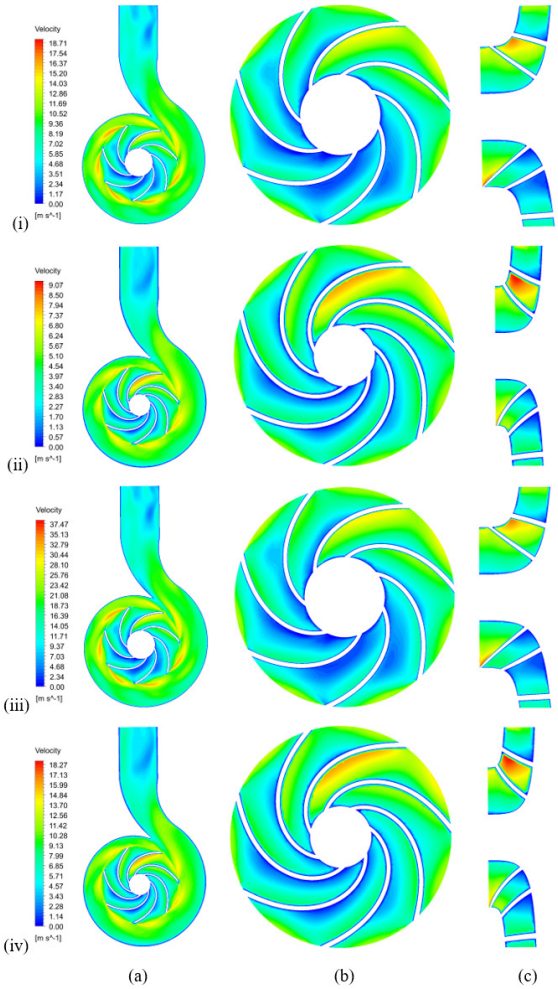
CC BY NC



(i) вариант 1; (ii) вариант 2; (iii) вариант 3; (iv) вариант 4.
Рисунок 3. Распределение контура давления в радиальном сечении насоса (a) и рабочего колеса (b, c).

Поля скоростей для всех исследуемых конфигураций представлены на рисунке 4. Ожидаемо, зоны максимальных скоростей локализованы внутри межлопаточных каналов рабочего колеса – именно здесь механическая энергия вращения передается жидкости, разгоняя поток. Покидая колесо и попадая в спиральный отвод, жидкость тормозится за счет диффузорного эффекта (плавного расширения проходного сечения). Сопоставление расчетных вариантов выявило важную гидродинамическую особенность. Варьирование оборотов вала практически не влияет на общую топологию течения – характер

распределения скоростей сохраняется. Однако при уменьшении геометрического масштаба структура потока заметно искажается: кинематическое поле теряет свою равномерность, и в проточной части возникают локальные зоны резкого ускорения.

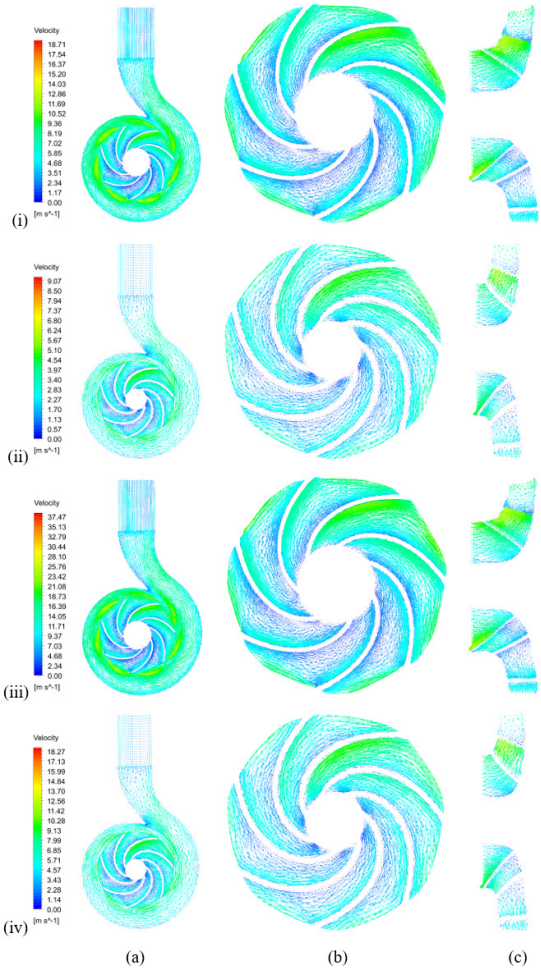


(i) вариант 1; (ii) вариант 2; (iii) вариант 3; (iv) вариант 4.
Рисунок 4. Распределение контура скорости в радиальном сечении насоса (a) и рабочего колеса (b, c).

Визуализация линий тока (рисунок 5) дает наглядное представление о кинематике течения внутри насоса. Во всех расчетных вариантах на представленных полях не наблюдаются явно выраженные области нарушения структуры потока. Однако при масштабировании геометрии в меньшую сторону картина меняется: на выходе из рабочего колеса и в спиральном отводе заметно интенсифицируются вторичные течения, а сам поток становится менее

CC BY NC

однородным. По всей видимости, именно эти локальные гидродинамические эффекты провоцируют падение гидравлического КПД и объясняют растущую погрешность между классической аналитикой и CFD-расчетом.



(i) вариант 1; (ii) вариант 2; (iii) вариант 3; (iv) вариант 4.
Рисунок 5. Распределение векторов скорости в радиальном сечении насоса (a) и рабочего колеса (b, c).

Сопоставление полей давления, скоростей и векторов скорости показывает, что в рассмотренных расчетных конфигурациях изменение геометрического масштаба оказывает более выраженное влияние на структуру течения, чем изменение частоты вращения рабочего колеса. Выявленные особенности могут быть связаны с различиями в интегральных гидравлических характеристиках насоса и расхождениями между аналитическими оценками, полученными по законам подобия, и результатами CFD-моделирования.

Следует отметить, что представленный анализ структуры течения носит преимущественно качественный характер; количественная оценка неравномерности скорости, локальных потерь, зон рециркуляции и генерации энтропии в настоящем исследовании не проводилась.

Обсуждение. Анализ интегральных характеристик и структуры потока показывает, что в рассмотренных расчетных конфигурациях изменение геометрического масштаба сопровождается увеличением расхождения между аналитическими и CFD-результатами. Даже при соблюдении геометрического и кинематического подобия уменьшение размеров сопровождается изменением структуры течения и гидравлических характеристик.

Следует отметить, что количественная оценка неопределенности численного моделирования и отдельный анализ чувствительности результатов к параметрам расчетной постановки в настоящем исследовании не проводились. Поэтому выявленные расхождения следует рассматривать как результат совокупного влияния геометрического масштабирования и особенностей принятой численной модели.

Таким образом, классические законы подобия сохраняют свою актуальность для этапа эскизного проектирования, обеспечивая приемлемую точность предварительных оценок. Тем не менее, для разработки уменьшенных моделей одной аналитики недостаточно: риск существенной погрешности требует обязательной верификации характеристик методами CFD. Интеграция аналитических расчетов с численным моделированием – наиболее эффективная стратегия, позволяющая не только повысить точность проекта, но и глубоко понять физику течения в проточной части при масштабировании насоса.

Следует отметить, что полученные результаты характеризуют только рассмотренный диапазон расчетных условий. В настоящей работе исследованы два геометрических масштаба (1 и 0,5), две частоты вращения (1500 и 3000 об/мин) и по одной расчетной рабочей точке для каждого варианта. Поэтому полученные значения расхождений не следует рассматривать как универсальную границу применимости законов подобия. Для установления количественной зависимости точности масштабных зависимостей от геометрического масштаба, режима работы и числа Рейнольдса необходимы дополнительные расчетные варианты и исследование рабочих характеристик насоса в диапазоне подач.

Заключение. В работе выполнена оценка применимости законов подобия при проектировании центробежных насосов на основе комплексного подхода, объединяющего гидравлический расчет, масштабирование геометрических параметров и трехмерное CFD-моделирование. На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. На основе ранее разработанной методики гидравлического расчета сформирована базовая геометрическая модель центробежного насоса, которая использована в качестве прототипа для построения масштабированных моделей с различными геометрическими размерами и частотами вращения рабочего колеса.

CC BY NC

2. Сравнение аналитических расчетов, выполненных по законам подобия, с результатами CFD-моделирования показало их удовлетворительную согласованность. Для моделей исходного масштаба относительное отклонение расчетного напора составило 6,6–6,8 %, тогда как для уменьшенных моделей оно увеличилось до 11,9–12,5 %.

3. В рассмотренных расчетных конфигурациях изменение геометрического масштаба сопровождалось более заметным изменением гидравлических характеристик насоса, чем изменение частоты вращения рабочего колеса. При этом влияние числа Рейнольдса не исследовалось изолированно, поэтому его вклад в выявленные расхождения не может быть количественно определен на основании проведенных расчетов. При уменьшении линейных размеров наблюдается снижение гидравлического КПД примерно на 5 процентных пунктов, тогда как увеличение частоты вращения практически не влияет на его величину.

4. Анализ распределений давления, скорости и структуры течения показал, что уменьшение геометрического масштаба сопровождается увеличением неравномерности течения и локальных гидравлических потерь, что является одной из причин увеличения расхождения между аналитическими расчетами и результатами CFD-моделирования.

5. Полученные результаты относятся к четырем рассмотренным расчетным конфигурациям и не позволяют установить универсальные границы применимости законов подобия. Для определения количественной зависимости расхождений от геометрического масштаба и режима работы требуется расширение диапазона исследуемых масштабов и рабочих режимов.

References

Agarwal R., Patil A., Morrison G. (2020). Efficiency prediction of centrifugal pump using the modified affinity laws. Journal of Energy Resources Technology. – Vol. 142 (3). – P. 032102. https://doi.org/10.1115/1.4044940 (in Eng.).

Aliuly A., Amanzholov T., Seitov A., Momysh N., Jaichibekov N., Kaltayev A. (2024a). Hydraulic design and CFD-based parametric study for optimizing centrifugal pump impeller performance. Applied Sciences. – Vol. 14 (22). – P. 10161. https://doi.org/10.3390/app142210161 (in Eng.).

Aliuly A., Seitov A., Kaltayev A. (2024b). Hydrodynamic modelling and analysis of single-stage single-suction centrifugal pump. Advances in Asian Mechanism and Machine Science. Mechanisms and Machine Science. – Springer. – Vol. 167. – P. 381-389. https://doi.org/10.1007/978-3-031-67569-0_43 (in Eng.).

Bodau B.B., Bazarlinov Zh., Belyaev E.K., Toleukhanov A.A., Kaltayev A. (2023). Uqsastyq adisin paydalanyp tsentrden tepkish sorghy satysynyn zhumys dongelegin zhobalau [Design of the impeller of a centrifugal pump stage using the similarity method]. International Satbayev Conference. – Vol. 3. – P. 132-147. https://doi.org/10.51301/ISC.2023.v3.23 (in Kaz.).

Cao W., Wang H., Yang X., Leng X. (2023). Optimization of guide vane centrifugal pumps based on response surface methodology and study of internal flow characteristics. Journal of Marine Science and Engineering. – Vol. 11 (10). – P. 1917. https://doi.org/10.3390/jmse11101917 (in Eng.).

Chen J., Shi W., Zhang D. (2021). Influence of blade inlet angle on the performance of a single blade centrifugal pump. Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics. – Vol. 15 (1). – P. 462-475. https://doi.org/10.1080/19942060.2020.1868341 (in Eng.).

Hassan A.F.S.A., Hashish A., Saleh S. (2024). Simulation based design tool for radial impellers of

centrifugal pumps. Scientific Reports. – Vol. 14. – P. 13014. https://doi.org/10.1038/s41598-024-62808-3 (in Eng.).

Hundshagen M., Casimir N., Pesch A., Falsafi S., Skoda R. (2020). Assessment of scale-adaptive turbulence models for volute-type centrifugal pumps at part load operation. International Journal of Heat and Fluid Flow. – Vol. 85. – P. 108621. https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2020.108621 (in Eng.).

Kearney D., Grimes R., Punch J. (2009). An experimental investigation of the flow fields within geometrically similar miniature-scale centrifugal pumps. Journal of Fluids Engineering. – Vol. 131 (10). – P. 101101. https://doi.org/10.1115/1.3176985 (in Eng.).

Li H., Chen Y., Yang Y., Wang S., Bai L., Zhou L. (2023). CFD simulation of centrifugal pump with different impeller blade trailing edges. Journal of Marine Science and Engineering. – Vol. 11 (2). – P. 402. https://doi.org/10.3390/jmse11020402 (in Eng.).

Li H., Han Y., Shi W., Tiganik T., Zhou L. (2022). Automatic optimization of centrifugal pump based on adaptive single-objective algorithm and computational fluid dynamics. Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics. – Vol. 16 (1). – P. 2222-2242. https://doi.org/10.1080/19942060.2022.2143901 (in Eng.).

Menter F.R. (1994). Two-Equation Eddy-Viscosity Turbulence Models for Engineering Applications. AIAA Journal. – Vol. 32 (8). – P. 1598-1605. https://doi.org/10.2514/3.12149 (in Eng.).

Momysh N., Amanzholov T., Jaichibekov N., Aliuly A., Seitov A., Bazarlinov Zh., Kaltayev A. (2024). Hydraulic calculation and structural design of the single-stage centrifugal pump impeller. Advances in Asian Mechanism and Machine Science. Mechanisms and Machine Science. – Springer. – Vol. 167. – P. 361-370. https://doi.org/10.1007/978-3-031-67569-0_41 (in Eng.).

Morrison G., Yin W., Agarwal R., Patil A. (2018). Development of modified affinity law for centrifugal pump to predict the effect of viscosity. Journal of Energy Resources Technology. – Vol. 140 (9). – P. 092005. https://doi.org/10.1115/1.4039874 (in Eng.).

Nguyen D.-A., Roh M.-S., Kim S., Kim J.-H. (2023). Hydrodynamic and radial force characteristics with design of a single-channel pump for wastewater treatment based on the similarity law. Process Safety and Environmental Protection. – Vol. 170. – P. 590-601. https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.12.090 (in Eng.).

Patil A., Yin W., Agarwal R., Delgado A., Morrison G. (2019). Extending classical friction loss modeling to predict the viscous performance of pumping devices. Journal of Fluids Engineering. – Vol. 141 (10). – P. 101202. https://doi.org/10.1115/1.4043162 (in Eng.).

Rosa H.M.P., Brito R.F., Tibiriça Á.M.B., Campos J.C.C., Chohfi F.M. (2024). Comparison between CFD simulation and affinity laws and analysis of the degree of reaction. Acta Scientiarum. Technology. – Vol. 46 (1). – P. e64413. https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v46i1.64413 (in Eng.).

Wang C., Yao Y., Yang Y., Chen X., Wang H., Ge J., Cao W., Zhang Q. (2023). Automatic optimization of centrifugal pump for energy conservation and efficiency enhancement based on response surface methodology and computational fluid dynamics. Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics. – Vol. 17 (1). – P. 2227686. https://doi.org/10.1080/19942060.2023.2227686 (in Eng.).

Wang C.N., Yang F.C., Nguyen V.T.T., Vo N.T.M. (2022). CFD analysis and optimum design for a centrifugal pump using an effectively artificial intelligent algorithm. Micromachines. – Vol. 13 (8). – P. 1208. https://doi.org/10.3390/mi13081208 (in Eng.).

Zhang L., Wang X., Wu P., Huang B., Wu D. (2023). Optimization of a centrifugal pump to improve hydraulic efficiency and reduce hydro-induced vibration. Energy. – Vol. 268. – P. 126677. https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.126677 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 33–44

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.461

UDC: 544.526.5
IRSTI: 29.19.31

©Baratov A.G.[1,2*], Sailaubek A.[2], Serik A.S.[2], 2026.
[1]Satbayev University, Almaty, Kazakhstan;
[2]Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan.
[*]E-mail: baratovaibol01@gmail.com

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF A NARROW-BANDGAP $SrTaO_2N$-BASED PHOTOCATALYST

Baratov Aibol — PhD student, Satbayev University; Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan, E-mail: baratovaibol01@gmail.com, https://orcid.org/0009-0000-7240-5259;
Sailaubek Aididar — Master, Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan, E-mail: aididarsaiaubekkyzy@gmail.com, https://orcid.org/0009-0002-6461-5787;
Serik Aigerim — PhD student, Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan, E-mail: aigerim.serik3508@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-5136-7388.

Abstract. $SrTaO_2N$ is a promising narrow-bandgap oxynitride for the photocatalytic purification of water from organic pollutants due to its ability to absorb light in the visible region of the spectrum. However, its structural, morphological, and optical properties strongly depend on the synthesis conditions, particularly the ammonolysis temperature. In this study, the effect of NH_3 ammonolysis temperature in the range of 850–1000 °C on the formation of $SrTaO_2N$ and its photocatalytic properties was systematically investigated. The phase composition, surface morphology, and optical characteristics of the obtained samples were analyzed, and their relationship with the photocatalytic degradation of tetracycline was evaluated. X-ray diffraction analysis revealed the presence of a secondary Ta_3N_5 phase together with the main $SrTaO_2N$ phase in the samples prepared at relatively low temperatures. Increasing the ammonolysis temperature to 950–1000 °C promoted the elimination of the Ta_3N_5 phase and improved the crystallinity of $SrTaO_2N$. Morphological analysis demonstrated changes in particle size, shape, and degree of aggregation with increasing treatment temperature. Optical characterization revealed a gradual red shift of the absorption edge from 617 nm for STON850 to 644 nm for STON1000, while the bandgap energy remained nearly unchanged within a narrow range of 1.99-2.03 eV. The photocatalytic activity was evaluated through the degradation of tetracycline with an initial concentration of 5 mg/L under simulated solar irradiation. Among the investigated samples, STON1000 exhibited the highest photocatalytic activity, achieving approximately 72% tetracycline

degradation after 300 min of irradiation. Kinetic analysis using a pseudo-first-order model showed that STON1000 also exhibited the highest apparent rate constant of 0.00438 min^{-1} with an R^2 value of 0.96853. These results demonstrate that the ammonolysis temperature is an important parameter affecting the phase composition, crystallinity, morphology, optical characteristics, and photocatalytic performance of $SrTaO_2N$.

Keywords: $SrTaO_2N$; oxynitride; photocatalysis; tetracycline; ammonolysis

Funding: *This research was conducted as part of the targeted funding program for the project IRN BR28712717, titled Comprehensive studies on the production and application of composite photocatalysts in hydrogen production to stimulate the development of alternative energy.*

For citations: *Baratov A.G., Sailaubek A., Serik A.S. Synthesis and Investigation of a Narrow-Bandgap $SrTaO_2N$-Based Photocatalyst. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 33–44. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.461*

©Баратов А.Ғ.[1,2*], Сайлаубек А.[2], Серік А.С.[2], 2026.
[1]Satbayev University, Алматы, Қазақстан;
[2]Ядролық Физика институты, Алматы, Қазақстан.
[*]E-mail: baratovaibol01@gmail.com

SRTAO₂N НЕГІЗІНДЕГІ ТАР ТЫЙЫМ САЛЫНҒАН АЙМАҚТЫ ФОТОКАТАЛИЗАТОРДЫ АЛУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Баратов Айбол — PhD докторант, Satbayev University; Ядролық Физика институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: baratovaibol01@gmail.com, https://orcid.org/0009-0000-7240-5259;
Сайлаубек Айдидар — Магистр, Ядролық Физика институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: aididarsaiaubekkyzy@gmail.com, https://orcid.org/0009-0002-6461-5787;
Serik Aigerim — PhD докторант, Ядролық Физика институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: aigerim.serik3508@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-5136-7388.

Аннотация. $SrTaO_2N$ көрінетін жарық аймағында сәулені жұту қабілетіне байланысты суды органикалық ластағыштардан фотокаталитикалық тазарту үшін перспективалы тар тыйым салынған аймақты оксинитрид болып табылады. Алайда оның құрылымдық, морфологиялық және оптикалық қасиеттері синтез жағдайларына, әсіресе аммонолиз температурасына айтарлықтай тәуелді. Осы жұмыста NH_3 ортасында 850–1000 °C температура аралығында жүргізілген аммонолиздің $SrTaO_2N$ түзілуіне және оның фотокаталитикалық қасиеттеріне әсері жүйелі түрде зерттелді. Алынған үлгілердің фазалық құрамы, беткі морфологиясы және оптикалық қасиеттері зерттеліп, олардың тетрациклиннің фотокаталитикалық ыдырауымен байланысы бағаланды. Рентгендік дифракция нәтижелері салыстырмалы түрде төмен температураларда алынған үлгілерде

$SrTaO_2N$ негізгі фазасымен қатар Ta_3N_5 қосалқы фазасының болатынын көрсетті. Аммонолиз температурасын 950–1000 °C-қа дейін жоғарылату Ta_3N_5 фазасының жойылуына және $SrTaO_2N$ кристалдылығының жоғарылауына ықпал етті. Морфологиялық зерттеулер температураның жоғарылауымен бөлшектердің өлшемі, пішіні және агрегация дәрежесі өзгеретінін көрсетті. Оптикалық зерттеулер нәтижесінде жұтылу шетінің STON850 үлгісі үшін 617 нм-ден STON1000 үлгісі үшін 644 нм-ге дейін ұзын толқынды аймаққа ығысқаны анықталды, ал тыйым салынған аймақ ені айтарлықтай өзгермей, 1,99–2,03 эВ аралығында болды. Фотокаталитикалық белсенділік бастапқы концентрациясы 5 мг/л тетрациклин ерітіндісінің имитацияланған күн сәулесі әсерінен ыдырауы бойынша бағаланды. Зерттелген үлгілер арасында STON1000 ең жоғары фотокаталитикалық белсенділік көрсетіп, 300 минут сәулелендіруден кейін тетрациклиннің шамамен 72%-ының ыдырауын қамтамасыз етті. Псевдобірінші ретті модель бойынша жүргізілген кинетикалық талдау STON1000 үлгісі үшін реакция жылдамдығының ең жоғары көрінерлік константасын - 0,00438 мин$^{-1}$, ал R^2 мәнін 0,96853 көрсетті. Алынған нәтижелер аммонолиз температурасының $SrTaO_2N$ фазалық құрамына, кристалдылығына, морфологиясына, оптикалық сипаттамаларына және фотокаталитикалық белсенділігіне елеулі әсер ететінін көрсетеді.

Түйін сөздер: $SrTaO_2N$; оксинитрид; фотокатализ; тетрациклин; аммонолиз

©Баратов А.Г.[1,2*], Сайлаубек А.[2], Серік А.С.[2], 2026.
[1]Satbayev University, Алматы, Казахстан;
[2]Институт Ядерной физики, Алматы, Казахстан.
[*]E-mail: baratovaibol01@gmail.com

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ УЗКОЗОННОГО ФОТОКАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ $SRTAO_2N$

Баратов Айбол — PhD докторант, Satbayev University; Институт Ядерной физики, Алматы, Казахстан,
E-mail: baratovaibol01@gmail.com, https://orcid.org/0009-0000-7240-5259;
Сайлаубек Айдидар — магистр, Институт Ядерной физики, Алматы, Казахстан,
E-mail: aididarsaiaubekkyzy@gmail.com, https://orcid.org/0009-0002-6461-5787;
Serik Aigerim — PhD докторант, Институт Ядерной физики, Алматы, Казахстан,
E-mail: aigerim.serik3508@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-5136-7388.

Аннотация. $SrTaO_2N$ представляет собой перспективный узкозонный оксинитрид для фотокаталитической очистки воды от органических загрязнителей благодаря способности поглощать излучение в видимой области спектра. Однако его структурные, морфологические и оптические свойства в значительной степени зависят от условий синтеза, в частности от температуры аммонолиза. В настоящей работе систематически исследовано влияние NH_3-аммонолиза в диапазоне температур 850–1000 °C на формирование $SrTaO_2N$ и его фотокаталитические свойства. Проведен анализ фазового состава,

морфологии поверхности и оптических характеристик полученных образцов, а также оценена их взаимосвязь с фотокаталитической деградацией тетрациклина. Результаты рентгеновской дифракции показали присутствие побочной фазы Ta_3N_5 наряду с основной фазой $SrTaO_2N$ в образцах, полученных при относительно низких температурах. Повышение температуры аммонолиза до 950–1000 °C способствует устранению фазы Ta_3N_5 и повышению кристалличности $SrTaO_2N$. Морфологический анализ показал изменение размера, формы и степени агрегации частиц с увеличением температуры обработки. Оптические исследования выявили последовательное смещение края поглощения в длинноволновую область — от 617 нм для STON850 до 644 нм для STON1000, при этом ширина запрещённой зоны изменялась незначительно и находилась в диапазоне 1,99–2,03 эВ. Фотокаталитическую активность оценивали по деградации тетрациклина с начальной концентрацией 5 мг/л под действием имитированного солнечного излучения. Среди исследованных образцов наиболее высокую фотокаталитическую активность продемонстрировал STON1000, обеспечивший около 72% деградации тетрациклина после 300 мин облучения. Кинетический анализ с использованием модели псевдопервого порядка показал, что STON1000 также характеризуется максимальной кажущейся константой скорости реакции 0,00438 мин$^{-1}$ при R^2=0,96853. Полученные результаты показывают, что температура аммонолиза оказывает существенное влияние на фазовый состав, кристалличность, морфологию, оптические характеристики и фотокаталитическую активность $SrTaO_2N$.

Ключевые слова: $SrTaO_2N$; оксинитрид; фотокатализ; тетрациклин; аммонолиз

Кіріспе. Су экожүйелерінің антибиотиктермен ластануы олардың кеңінен қолданылуына және дәстүрлі тазарту әдістерімен толық жойылмауына байланысты маңызды экологиялық мәселе болып табылады (Abbasnia et al., 2022; Danner et al., 2019; Yang et al., 2024). Тетрациклин (ТС) кең таралған антибиотиктердің бірі болып табылады және жоғары химиялық тұрақтылығымен сипатталады, бұл оның су ортасында ұзақ уақыт сақталуына ықпал етеді (Ghosh et al., 2023; Hamdan et al., 2026). Антибиотиктерді су ортасынан жою үшін адсорбция, мембраналық сүзу, озондау, биологиялық және электрохимиялық тазарту, сондай-ақ жетілдірілген тотығу процестері қолданылады (Gong et al., 2026; Mahmud et al., 2024; Quan et al., 2024; X. Zhang et al., 2025). Алайда бұл әдістердің кейбірі жоғары энергия шығынын, едәуір пайдалану шығындарын талап етуі немесе екіншілік өнімдердің түзілуіне әкелуі мүмкін. Сондықтан тұрақты органикалық ластаушы заттарды тиімді ыдыратудың энергия тиімді әдістерін әзірлеу өзекті міндет болып қала береді.

Гетерогенді фотокатализ жарық әсерінен фотогенерацияланған электрондар мен кемтіктерді түзумүмкіндігіне байланысты тұрақты органикалық ластаушы заттарды ыдыратудың перспективалы тәсілі ретінде қарастырылады (Lee et al., 2023; L. Zhang et al., 2025). Алайда TiO_2 және $SrTiO_3$ сияқты тыйым салынған аймағы кең фотокатализаторлар негізінен күн сәулесі спектрінің ультракүлгін

бөлігін пайдаланады, бұл күн сәулесіне негізделген фотокатализдің тиімділігін шектейді (Serik et al., 2024; Серік, 2023). Сондықтан көрінетін жарық аймағында жұтылу қабілеті жоғары тар тыйым салынған аймақты жартылай өткізгіштерді әзірлеу күн сәулесіне негізделген фотокатализді дамытудың негізгі бағыттарының бірі болып табылады.

$SrTaO_2N$ тыйым салынған аймағының салыстырмалы түрде тар болуына ($Eg \approx 2{,}1$ эВ) және фотокаталитикалық тотығу-тотықсыздану реакцияларына қолайлы энергетикалық аймақтарының орналасуына байланысты перспективалы перовскиттәрізді оксинитридтердің бірі болып табылады (Chen et al., 2023; Zhu et al., 2026). Алайда оның функционалдық қасиеттері материалдың нитридтелу дәрежесін, фазалық құрамын және кристалдылығын анықтайтын аммонолиз жағдайларымен тығыз байланысты. Сондықтан аммонолиз температурасы мен $SrTaO_2N$-ның құрылымдық және фотокаталитикалық сипаттамалары арасындағы байланысты анықтау ерекше қызығушылық тудырады.

Бұл жұмыста NH_3 ортасында 850–1000 °C аралығында жүргізілген аммонолиз температурасының $SrTaO_2N$ фазалық құрамына, морфологиясына және оптикалық қасиеттеріне әсері жүйелі түрде зерттелді. Алынған үлгілердің фотокаталитикалық белсенділігі тетрациклиннің ыдырауы бойынша бағаланды, бұл оксинитридті фазаның температураға тәуелді түзілуі мен оның фотокаталитикалық тиімділігі арасындағы байланысты анықтауға мүмкіндік берді.

Материалдар мен әдістер. Стронций хлориді ($SrCl_2$, Laborpharma), натрий гидроксиді (NaOH, Carlo Erba), тантал (V) оксиді (Ta_2O_5, 99,95%, Macklin), изопропил спирті (99,5%, Macklin), тетрациклин (98%, Sigma-Aldrich).

Эксперимент. $SrTaO_2N$ нанокристалдары тұзды флюс әдісімен синтезделіп және кейіннен әртүрлі температураларда аммонолиздеу арқылы алынды. Барлық үлгілер үшін бастапқы компоненттердің Sr:Ta = 1:1 тұрақты молярлық қатынасы сақталды. Есептелген мөлшердегі $SrCl_2$ және NaOH 1 мл изопропанолмен (IPA) араластырылып, агат келіде 10 минут бойы мұқият ұнтақталды, содан кейін 15 минут бойы ультрадыбыстық өңдеуден өткізілді. Одан кейін Ta_2O_5 және қосымша 1 мл IPA қосылып, ұнтақтау және ультрадыбыстық өңдеу кезеңдері қайталанды. Алынған қоспа еріткіш толық жойылғанға дейін вакуумдық кептіргіш шкафта кептірілді. Кептірілген прекурсор корунд тигельге салынып, NH_3 үздіксіз ағынында 250 мл·мин$^{-1}$ жылдамдықпен 850, 900, 950 және 1000 °C температураларда 5 сағат бойы аммонолизденді. Термиялық өңдеуден кейін өнімдер қалдық еритін компоненттерді жою үшін ыстық деиондалған сумен жуылып, кептірілді. Алынған үлгілер аммонолиз температурасына сәйкес STON850, STON900, STON950 және STON1000 деп белгіленді.

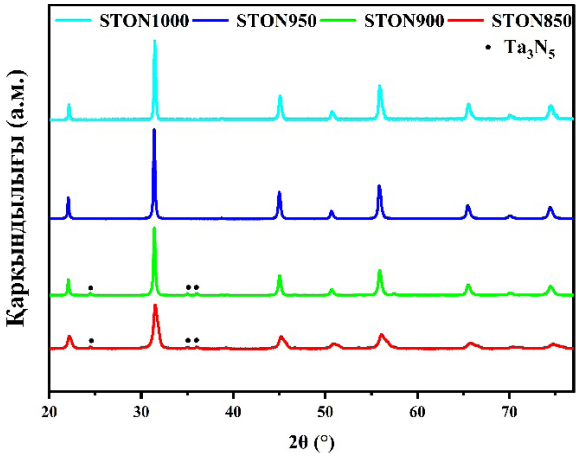
Сипаттамасы. $SrTaO_2N$ морфологиясы JSM-6490LA сканерлеуші электрондық микроскопының (JEOL, Токио, Жапония) көмегімен зерттелді. Рентгендік фазалық талдау (XRD) MiniFlex ұнтақты рентгендік дифрактометрінде (Rigaku Corporation, Жапония) жүргізілді. Ультракүлгін және көрінетін аймақтағы (UV–Vis) оптикалық жұтылу спектрлері Cary 4000 UV–Vis спектрофотометрінің (Agilent Technologies, АҚШ) көмегімен тіркелді.

Фотокаталитикалық сынақ. Синтезделген үлгілердің фотокаталитикалық белсенділігі бастапқы концентрациясы 5 мг/л тетрациклиннің ыдырау дәрежесі бойынша бағаланды. Сәулелену көзі ретінде имитацияланған күн сәулесін қамтамасыз ететін қуаты 300 Вт ксенон шамы қолданылды. Эксперимент жүргізу үшін 5 мг фотокатализатор 50 мл антибиотик ерітіндісіне қосылды. Сәулелендіру алдында адсорбциялық-десорбциялық тепе-теңдікке қол жеткізу үшін суспензия қараңғыда 30 минут бойы үздіксіз араластырылды. Содан кейін суспензия үздіксіз араластыру жағдайында ксенон шамымен сәулелендірілді. Әр сағат сайын көлемі 1 мл аликвоталар алынып, сүзгіден өткізілді және УК–көрінетін спектроскопия әдісімен талданды. Тетрациклин концентрациясы оның максималды жұтылу толқын ұзындығындағы (ТС үшін 357 нм) оптикалық тығыздықтың өзгеруі бойынша анықталды. Фотодеградация дәрежесі келесі теңдеу бойынша есептелді:

$$(\eta\%) = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100$$

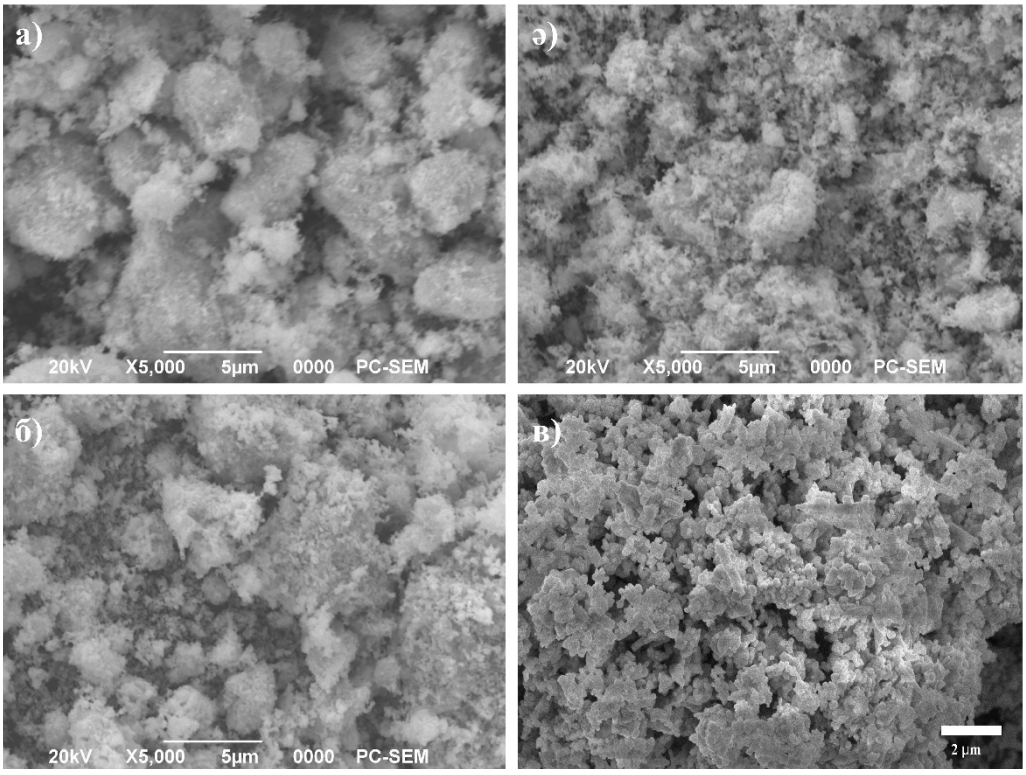
мұндағы C_0 және C_t — сәйкесінше сәулелендіруге дейінгі және t уақыт мезетіндегі тетрациклин концентрациялары. Әрбір тәжірибе екі тәуелсіз қайталауда жүргізілді (n = 2), ал нәтижелер орташа мән ± стандартты ауытқу түрінде ұсынылды.

Нәтижелер мен талқылаулар. Синтезделген үлгілердің фазалық құрамы мен кристалдық құрылымы рентгендік дифракция (XRD) әдісімен зерттелді (1-сурет). Дифрактограммалар фазалық құрамның аммонолиз температурасына айқын тәуелді екенін көрсетеді. STON850 және STON900 үлгілерінде $SrTaO_2N$-ге тән рефлекстермен қатар Ta_3N_5 фазасына сәйкес келетін қосымша дифракциялық шыңдар байқалады, бұл салыстырмалы түрде төмен температураларда мақсатты оксинитридті фазаның толық қалыптаспағанын көрсетеді. Температураны 950 °C-қа дейін жоғарылатқанда Ta_3N_5 фазасына тән рефлекстер байқалмайды, $SrTaO_2N$ фазасының қалыптасуының жақсарғанын көрсетеді. STON1000 үлгісінің негізгі дифракциялық максимумдары $SrTaO_2N$ эталондық құрылымымен (ICDD PDF#79-1311) жақсы сәйкес келеді, бұл негізінен мақсатты оксинитридті фазаның қалыптасқанын растайды (Zeng et al., 2018). Сонымен қатар, температураның жоғарылауымен $SrTaO_2N$ негізгі рефлекстерінің қарқындылығы біртіндеп артып, олардың ені азаяды. Бұл материалдың кристалдылық дәрежесінің жоғарылағанын және құрылымдық реттелуінің жақсарғанын көрсетеді. Осылайша, аммонолиз температурасын 950–1000 °C-қа дейін жоғарылату Ta_3N_5 қосымша фазасының азаюымен қатар жүреді және кристалдылығы жоғары $SrTaO_2N$ түзілуіне ықпал етеді. Зерттелген үлгілер арасында STON1000 мақсатты $SrTaO_2N$ фазасына ең жақсы сәйкестікті көрсетті.



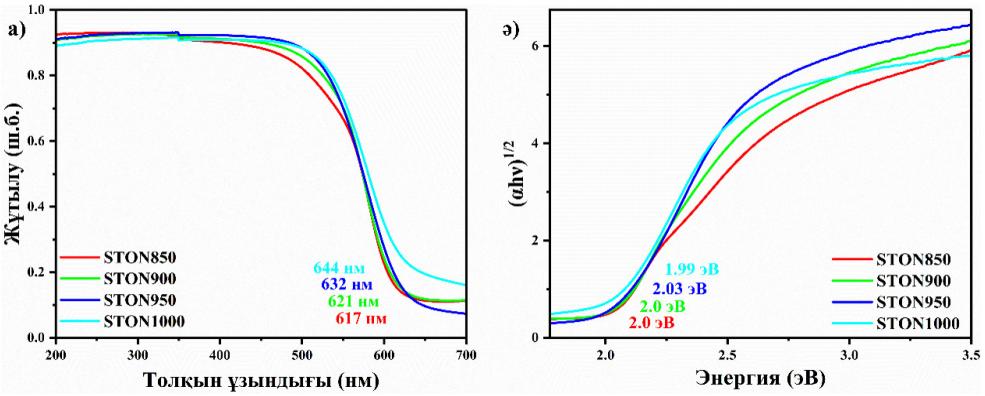
Сурет 1. Үлгілердің рентгендік дифракциялық талдауы.

Синтезделген $SrTaO_2N$ үлгілерінің морфологиясы сканерлеуші электрондық микроскопия әдісімен зерттелді (2-сурет). Аммонолиз температурасының жоғарылауымен бөлшектердің морфологиясы мен агрегация дәрежесінде айқын өзгерістер байқалады. STON850 үлгісіне негізінен өлшемі шамамен 2-5 мкм болатын дұрыс емес пішінді ірі және тығыз агломераттар тән. 900 °C температурада борпылдақ құрылымға ауысып, ұсақ бөлшектерден тұратын кеуекті морфология байқалады. Температураны одан әрі 950 °C-қа дейін жоғарылату материалдың біршама тығыздалуымен және агрегацияның күшеюімен қатар жүреді, бұл жоғары температура әсерінен жүретін пісу процестерімен байланысты болуы мүмкін. 1000 °C температурада өлшемі шамамен 100–400 нм болатын пішіні айқынырақ және салыстырмалы түрде біркелкі бөлшектер байқалады, олардың арасында түйіршік аралық байланыстар қалыптасқан. Осылайша, аммонолиз температурасы $SrTaO_2N$ морфологиясының қалыптасуына айтарлықтай әсер етіп, бөлшектердің пішініне, өлшеміне және агрегация сипатына әсер етеді. Байқалған морфологиялық өзгерістер XRD нәтижелерінде анықталған фазалық және құрылымдық өзгерістермен сәйкес келеді және аммонолиз температурасының $SrTaO_2N$ құрылымының қалыптасуында маңызды рөл атқаратынын көрсетеді.



Сурет 2. Үлгілерің электронды микроскопиялық кескіндері: (а)STON850, (ә)STON900, (б) STON950, (в)STON1000.

Оптикалық қасиеттері. Синтезделген үлгілердің оптикалық қасиеттері УК–көрінетін аймақтағы диффузиялық шағылу спектроскопиясы әдісімен зерттелді (3а-сурет). Аммонолиз температурасының жоғарылауымен оптикалық жұтылу шеті біртіндеп ұзын толқынды аймаққа ығысады: STON850 үлгісі үшін 617 нм-ден STON1000 үлгісі үшін 644 нм-ге дейін. Бұл өзгеріс аммонолиз температурасына байланысты $SrTaO_2N$ оптикалық қасиеттерінің өзгеретінін көрсетеді және оксинитридті фазаның қалыптасу ерекшеліктерімен байланысты болуы мүмкін. Оптикалық тыйым салынған аймақ енін бағалау үшін $(\alpha hv)^{1/2}$ координаталарында Тауц графиктері тұрғызылды (3ә-сурет). Алынған Eg мәндері 1,99–2,03 эВ аралығында болды: STON850, STON900, STON950 және STON1000 үлгілері үшін сәйкесінше 2,00; 2,00; 2,03 және 1,99 эВ. Осылайша, аммонолиз температурасының жоғарылауы оптикалық тыйым салынған аймақ енінің мәнін айтарлықтай өзгертпейді, алайда жұтылу шетінің көрінетін жарық аймағына біртіндеп ығысуымен қатар жүреді. Алынған нәтижелер аммонолиз температурасының жұтылу шетінің орналасуына тыйым салынған аймақ еніне қарағанда айқынырақ әсер ететінін көрсетеді.



Сурет 3. Үлгілерінің оптикалық қасиеттері: (а) УК-көрінетін аймақтағы жұтылу спектрлері және (б) Тауц графиктері.

$SrTaO_2N$ үлгілерінің фотокаталитикалық белсенділігі катализатордың тұрақты мөлшерінде (5 мг) және ерітіндінің тұрақты көлемінде (50 мл) имитацияланған күн сәулесі әсерінен тетрациклиннің (ТС, 5 мг/л) ыдырауы бойынша бағаланды. Сәулелендіру алдында адсорбциялық-десорбциялық тепе-теңдік орнату үшін суспензиялар қараңғыда 30 минут ұсталды. Алынған C_t/C_0 кинетикалық тәуелділіктері 4а-суретте көрсетілген. Қараңғыда ұстау кезеңінде үлгілердің ТС-ге қатысты адсорбциялық қасиеттерінде айырмашылық байқалды. ТС-дің ең жоғары адсорбциясы STON850 үлгісінде байқалды, мұнда C_t/C_0 мәні шамамен 0,47-ге дейін төмендеді, ал STON900, STON950 және STON1000 үлгілері үшін бұл мәндер сәйкесінше шамамен 0,85; 0,77 және 0,79 құрады. Бос тәжірибеде ТС концентрациясы іс жүзінде өзгермеді (C_t/C_0 = 0,98). Бұл нәтижелер тетрациклиннің жалпы жойылуына фотокаталитикалық ыдыраумен қатар оның катализатор бетіне адсорбциялануы да үлес қосатынын көрсетеді.

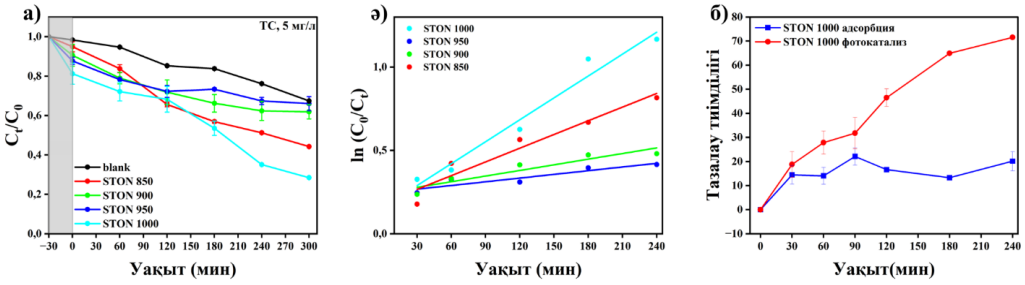
Кейінгі сәулелендіру барысында $SrTaO_2N$ үлгілерінің қатысында ТС концентрациясының одан әрі төмендеуі байқалды. Зерттелген үлгілер арасында ең жоғары нәтиже STON1000 үлгісінде алынды: сәулелендіруден кейін тетрациклиннің жойылу дәрежесі шамамен 72% құрады. STON850, STON900 және STON950 үлгілері үшін бұл көрсеткіш сәйкесінше 55,8; 38,1 және 34% болды. Осылайша, фотокаталитикалық белсенділік келесі ретпен төмендеді: STON1000 > STON850 > STON900 > STON950. STON850 үлгісі қараңғы жағдайда ТС-дің ең жоғары адсорбциясын көрсеткенімен, сәулелендіру кезінде ең жоғары нәтиже STON1000 үлгісінде байқалды. Бұл адсорбциялық қасиеттер мен фотокаталитикалық белсенділіктің өзара тікелей тәуелді емес екенін және тетрациклиннің ыдырау процесін бағалау кезінде олардың үлесін жеке қарастыру қажеттігін көрсетеді.

Кинетикалық талдау псевдобірінші ретті модель негізінде жүргізілді:

$$\ln(C_0/C_t)=kt,$$

мұндағы C_0 және C_t - сәйкесінше бастапқы уақыттағы және *t* уақыт мезетіндегі ТС концентрациялары, ал *k* - реакция жылдамдығының көрінерлік константасы. Сызықтандырылған тәуелділіктер 4ә-суретте көрсетілген. Зерттелген үлгілер үшін $\ln(C_0/C_t)$ мәнінің уақытқа тәуелділігі псевдобірінші ретті модельмен жақсы сәйкестік көрсетті, R^2 мәндері 0,85805–0,96853 аралығында болды. Ең жоғары көрінерлік жылдамдық константасы STON1000 үлгісі үшін анықталып, 0,00438 $мин^{-1}$ құрады (R^2 = 0,96853). STON850 үлгісі үшін k = 0,00274 $мин^{-1}$ (R^2 = 0,93007), ал STON900 және STON950 үлгілері үшін сәйкесінше 0,00113 $мин^{-1}$ (R^2 = 0,88125) және 0,00070 $мин^{-1}$ (R^2 = 0,85805) мәндері алынды. Осылайша, реакция жылдамдығының көрінерлік константалары келесі ретпен төмендеді: STON1000 > STON850 > STON900 > STON950. Бұл нәтиже тетрациклиннің жойылу дәрежелерімен де сәйкес келеді және STON1000 үлгісінің зерттелген сериядағы ең жоғары фотокаталитикалық белсенділігін көрсетеді.

Осылайша, алынған нәтижелер аммонолиз температурасының $SrTaO_2N$ фотокаталитикалық қасиеттеріне елеулі әсер ететінін көрсетеді. Зерттелген үлгілер арасында 1000 °C температурада алынған STON1000 тетрациклиннің ең жоғары жойылу дәрежесімен (72%) және ең жоғары көрінерлік жылдамдық константасымен (0,00438 $мин^{-1}$) сипатталды. Белсенділіктің өзгеруін тек оптикалық тыйым салынған аймақ енінің өзгеруімен түсіндіру жеткіліксіз, өйткені барлық үлгілердің E_g мәндері салыстырмалы түрде тар диапазонда (1,99–2,03 эВ) орналасқан. XRD, SEM және UV–Vis DRS нәтижелерін ескере отырып, байқалған фотокаталитикалық қасиеттердің өзгеруі фазалық құрам, морфологиялық ерекшеліктер және оптикалық жұтылу сипаттамаларының өзгеруімен байланысты болуы мүмкін. Алынған нәтижелер аммонолиз температурасының $SrTaO_2N$ құрылымдық және фотокаталитикалық қасиеттерін өзгертетін маңызды синтез параметрі екенін көрсетеді.



Сурет 4. Үлгілердің фотокаталитикалық белсенділігі: (а) тетрациклиннің ыдырау кинетикасы және (ә) псевдобірінші ретті кинетикалық модель, (б) STON1000 үлгісі үшін тетрациклиннің адсорбциясы мен фотокаталитикалық ыдырау тиімділігін салыстыру.

Кесте 1. $SrTaO_2N$ үлгілерінің тетрациклинді фотокаталитикалық ыдырату тиімділігі және кинетикалық параметрлері.

Үлгі	Жылдамдық константасы (k) ($мин^{-1}$)	R^2	Антибиотик ыдырауы
850	0,00274	0,93007	55,8
900	0,00113	0,88125	38,1
950	0,0007	0,85805	34
1000	0,00438	0,96853	72

Қорытынды. Бұл жұмыста NH_3 ортасындағы аммонолиз температурасының (850–1000 °C) $SrTaO_2N$ түзілуіне және оның фотокаталитикалық қасиеттеріне әсері жүйелі түрде зерттелді. Температураның жоғарылауы Ta_3N_5 қосалқы фазасына тән рефлекстердің азаюымен және $SrTaO_2N$ фазасының жақсырақ қалыптасуымен қатар жүрді. STON1000 үлгісінің негізгі дифракциялық рефлекстері $SrTaO_2N$ эталондық құрылымымен жақсы сәйкестік көрсетті. Сонымен қатар, материалдың морфологиясы да өзгерді: 850 °C температурадағы өлшемі шамамен 2–5 мкм болатын ірі және тығыз агломераттардан 1000 °C температурада өлшемі шамамен 100–400 нм болатын пішіні айқынырақ және салыстырмалы түрде біркелкі бөлшектерге дейін морфологиялық өзгерістер байқалды. Аммонолиз температурасы $SrTaO_2N$ оптикалық сипаттамаларына да әсер етті. Аммонолиз температурасының жоғарылауымен жұтылу шеті 617 нм-ден 644 нм-ге дейін ұзын толқынды аймаққа ығысқанымен, E_g мәні 1,99–2,03 эВ аралығында айтарлықтай өзгерген жоқ. Тетрациклиннің фотокаталитикалық деградациясы кезінде зерттелген үлгілер арасында тетрациклиннің ең жоғары жойылу дәрежесі STON1000 үлгісінде байқалып, шамамен 72% құрады. Сонымен қатар, STON1000 үшін ең жоғары көрінерлік жылдамдық константасы k = 0,00438 $мин^{-1}$ анықталды (R^2 = 0,96853). Жалпы алғанда, алынған нәтижелер аммонолиз температурасының $SrTaO_2N$ фазалық құрамына, морфологиясына және оптикалық қасиеттеріне әсер ететінін көрсетті. Зерттелген температуралар арасында 1000 °C-та алынған STON1000 үлгісі тетрациклиннің ең жоғары жойылу дәрежесімен және ең жоғары көрінерлік жылдамдық константасымен сипатталды. Бұл нәтижелер $SrTaO_2N$ құрылымдық, оптикалық және фотокаталитикалық қасиеттерінің қалыптасуында аммонолиз температурасының маңызды синтез параметрі екенін көрсетеді.

References

Abbasnia A., Zarei A., Yeganeh M., Sobhi H. R., Gholami M., Esrafili A. (2022). Removal of tetracycline antibiotics by adsorption and photocatalytic-degradation processes in aqueous solutions using metal organic frameworks (MOFs): A systematic review. Inorganic Chemistry Communications. – Vol. 145. – P. 109959. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109959 (in Eng.).

Chen K., Xiao J., Vequizo J. J. M., Hisatomi T., Ma Y., Nakabayashi M., Takata T., Yamakata A., Shibata N., Domen K. (2023). Overall Water Splitting by a $SrTaO_2N$-Based Photocatalyst Decorated with an Ir-Promoted Ru-Based Cocatalyst. Journal of the American Chemical Society. – Vol. 145 (7). – P. 3839-3843. https://doi.org/10.1021/jacs.2c11025 (in Eng.).

Danner M.-C., Robertson A., Behrends V., Reiss J. (2019). Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects. Science of The Total Environment. – Vol. 664. – P. 793-804. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.406 (in Eng.).

Ghosh S., Chakraborty K., Pal T., Ghosh S. (2023). Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics by RGO-CdTe composite with enhanced apparent quantum efficiency. Scientific Reports. – Vol. 13 (1). – P. 19028. https://doi.org/10.1038/s41598-023-46120-0 (in Eng.).

Gong W., Xue M., Yang L., Yin J., Lu J., Zhang H. (2026). Combining riverbank filtration with membrane filtration for drinking water purification: Antibiotic resistance genes control and biofilm response. Journal of Cleaner Production. – Vol. 555. – P. 148152. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2026.148152 (in Eng.).

Hamdan Y., Zyoud A. H., Al-Shakhshir S., Zyoud S., Amireh A., Zyoud S. H., Kim T. W. (2026). The ZnO/Bentonite composite for sustainable tetracycline removal from water: Adsorption and photocatalysis for effective wastewater treatment. Next Materials. – Vol. 11. – P. 101655. https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2026.101655 (in Eng.).

Lee D.-E., Kim M.-K., Danish M., Jo W.-K. (2023). State-of-the-art review on photocatalysis for efficient wastewater treatment: Attractive approach in photocatalyst design and parameters affecting the photocatalytic degradation. Catalysis Communications. – Vol. 183. – P. 106764. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106764 (in Eng.).

Mahmud F., Banhi T. S., Roy H., Dihan M. R., Islam Md. S., Cai Y., Asiri A. M., Rahman M. M., Hasan Md. M., Shenashen M. A., Islam A., Sheikh Md. C., Awual Md. R. (2024). Antibiotic-contaminated wastewater treatment and remediation by electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs). Groundwater for Sustainable Development. – Vol. 25. – P. 101181. https://doi.org/10.1016/j.gsd.2024.101181 (in Eng.).

Quan H., Jia Y., Zhang H., Ji F., Shi Y., Deng Q., Hao T., Khanal S. K., Sun L., Lu H. (2024). Insights into the role of electrochemical stimulation on sulfur-driven biodegradation of antibiotics in wastewater treatment. Water Research. – Vol. 266. – P. 122385. https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122385 (in Eng.).

Serik A., Kuspanov Z., Bissenova M., Idrissov N., Yeleuov M., Umirzakov A., Daulbayev C. (2024). Effective photocatalytic degradation of sulfamethoxazole using PAN/$SrTiO_3$ nanofibers. Journal of Water Process Engineering. – Vol. 66. – P. 106052. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106052 (in Eng.).

Serik A., Kuspanov Zh., Idrisov N., Bissenova M., Daulbayev Ch. (2023). Sravnitel'nyy analiz kharakteristik odnomernykh volokon s raznoobraznymi sostavami i strukturoy. [Comparative Analysis of the Characteristics of One-Dimensional Fibers with Diverse Compositions and Structures]. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. – Vol. 348 (4). – P. 114-126. https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.247 (in Russ.).

Yang W., Li J., Yao Z., Li M. (2024). A review on the alternatives to antibiotics and the treatment of antibiotic pollution: Current development and future prospects. Science of The Total Environment. – Vol. 926. – P. 171757. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171757 (in Eng.).

Zeng W., Bian Y., Cao S., Ma Y., Liu Y., Zhu A., Tan P., Pan J. (2018). Phase Transformation Synthesis of Strontium Tantalum Oxynitride-Based Heterojunction for Improved Visible Light-Driven Hydrogen Evolution. ACS Applied Materials & Interfaces. – Vol. 10 (25). – P. 21328-21334. https://doi.org/10.1021/acsami.8b04837 (in Eng.).

Zhang L., Wang Y., Shen Y., Xu H., Mu C., Wang Y., He Z., Zhang Z., Xue J. (2025). High-efficiency tetracycline degradation via adsorption-photocatalysis synergy over recyclable Bi-BDC/Bi_3NbO_7/cellulose aerogel composites. International Journal of Biological Macromolecules. – Vol. 328. – P. 147600. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.147600 (in Eng.).

Zhang X., Xue X., Hu J. (2025). Combined ozonation-biological activated carbon process for antibiotic resistance control in treated effluent from wastewater treatment plant. Water Research. – Vol. 268. – P. 122610. https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122610 (in Eng.).

Zhu Y., Li N., Li D., Zou H., Dong B., Qi Y., Gong L. (2026). Aluminum-doped mesoporous single-crystalline $SrTaO_2N$ for boosted photocatalytic hydrogen production. Journal of Catalysis. – Vol. 459. – P. 116929. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2026.116929 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 45–59

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.462

UDC: 621.355.2; 628.4
IRSTI: 31.15.23; 31.29.00

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

MODERN METHODS OF SELECTIVE LITHIUM LEACHING FROM SPENT LITHIUM-ION BATTERIES

Nurbayev Bedelbek — PhD student, Engineer, Institute of Physics and Technology, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: bedel.armia.99@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-3059-6349;
Dmitriyeva Elena — Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Leading Researcher, Institute of Physics and Technology, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: dmitriyeva2017@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1280-2559;
Kemelbekova Ainagul — PhD, Senior Researcher, Institute of Physics and Technology, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: a.kemelbekova@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0003-4813-8490.

Abstract. The rapid growth of lithium-ion battery (LIB) production and the expansion of the electric vehicle market are leading to an increasing volume of spent batteries containing valuable metals, including lithium, cobalt, nickel, and manganese. Their uncontrolled accumulation poses a threat to the environment and human health. The strategic importance of lithium, its limited natural reserves, and growing demand highlight the urgent need for recycling spent LIBs.

This work presents a systematic review of modern methods for the selective recovery of lithium from spent LIBs, primarily containing $LiFePO_4$ and NCM cathode materials. Pretreatment stages, including discharging, dismantling, crushing, and thermal activation, are considered, along with selective leaching methods using mineral and organic acids, oxidizing agents, and deep eutectic solvents (DES). Compared with pyrometallurgical processes, hydrometallurgical methods can reduce lithium losses and improve selectivity. The lithium-first recovery strategy simplifies subsequent metal separation and improves the purity of intermediate products.

The analysis showed that acid and oxidative leaching can achieve lithium recovery rates exceeding 95–99% while minimizing the dissolution of accompanying metals. Citric, malic, and ascorbic acids are promising environmentally friendly reagents due to their reducing properties and biodegradability. However, high reagent consumption,

wastewater generation, and the need for subsequent solution purification to recover lithium as Li_2CO_3 or LiOH limit industrial application.

Further development of recycling technologies should focus on reducing environmental impacts, simplifying component separation schemes, increasing the degree of material-flow closure, reducing chemical reagent consumption, and implementing circular-economy principles to develop efficient, resource-saving, and environmentally sustainable processes for recycling spent batteries.

Keywords: lithium-ion batteries, lithium, selective leaching, hydrometallurgy, oxidative leaching, deep eutectic solvents, battery recycling

Funding: *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: *Nurbayev B., Dmitriyeva E., Kemelbekova A. Modern Methods of Selective Lithium Leaching from Spent Lithium-Ion Batteries. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 45–59. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.462*

©Нұрбаев Б., Дмитриева Е., Кемелбекова А.*, 2026.
Физика-техникалық институты, Satbayev University, Алматы, Қазақстан.
*E-mail: a.kemelbekova@satbayev.university

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ЛИТИЙ-ИОНДЫ АККУМУЛЯТОРЛАРДАН ЛИТИЙДІ СЕЛЕКТИВТІ ШАЙМАЛАУДЫҢ ЗАМАНАУИ ӘДІСТЕРІ

Нұрбаев Беделбек — PhD докторант, инженер, Физика-техникалық институты, Satbayev University, Алматы, Қазақстан,
E-mail: bedel.armia.99@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-3059-6349;
Дмитриева Елена — физика-математика ғылымдарының кандидаты, профессор, жетекші ғылыми қызметкер, Физика-техникалық институты, Satbayev University, Алматы, Қазақстан,
E-mail: dmitriyeva2017@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1280-2559;
Кемелбекова Айнагуль — 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. Литий-ионды аккумуляторлар (ЛИА) өндірісінің қарқынды өсуі және электр көлігі нарығының кеңеюі құрамында литий, кобальт, никель және марганец сияқты құнды металдар бар пайдаланылған батареялар көлемінің артуына әкелуде. Олардың бақылаусыз жиналуы қоршаған орта мен адам денсаулығына қауіп төндіреді. Литийдің стратегиялық маңыздылығы, табиғи қорларының шектеулілігі және оған сұраныстың артуы пайдаланылған ЛИА-ны қайта өңдеудің өзектілігін айқындайды.

Жұмыста негізінен $LiFePO_4$ және NCM катодты материалдары бар

пайдаланылған ЛИА-дан литийді селективті алудың заманауи әдістеріне жүйелі шолу жасалды. Разрядтау, бөлшектеу, ұсақтау және термиялық белсендіруді қамтитын алдын ала өңдеу сатылары, сондай-ақ минералды және органикалық қышқылдарды, тотықтырғыш реагенттерді және терең эвтектикалық еріткіштерді (DES) қолдану арқылы селективті шаймалау әдістері қарастырылды. Пирометаллургиялық процестермен салыстырғанда гидрометаллургиялық әдістер литий шығынын азайтуға және селективтілікті арттыруға мүмкіндік береді. Литийді бірінші кезекте бөліп алу (lithium-first) тәсілі металдарды кейінгі бөлу үдерісін жеңілдетіп, аралық өнімдердің тазалығын арттырады.

Талдау нәтижелері қышқылдық және тотықтырғыш шаймалау кезінде ілеспе металдардың еруін барынша азайта отырып, литийді 95–99%-дан жоғары дәрежеде бөліп алуға болатынын көрсетті. Лимон, алма және аскорбин қышқылдары тотықсыздандырғыш қасиеттері мен биологиялық ыдырағыштығына байланысты перспективалы экологиялық реагенттер болып табылады. Алайда реагенттердің жоғары шығыны, ағынды сулардың түзілуі және Li_2CO_3 немесе LiOH алу үшін ерітінділерді кейінгі тазарту қажеттілігі бұл әдістердің өнеркәсіптік қолданылуын шектейді.

Технологияларды одан әрі дамыту экологиялық жүктемені төмендетуге, компоненттерді бөлу схемаларын жеңілдетуге, материалдық ағындардың тұйықталу дәрежесін арттыруға, химиялық реагенттерді тұтынуды азайтуға және пайдаланылған аккумуляторларды қайта өңдеудің тиімді, ресурс үнемдейтін әрі экологиялық қауіпсіз процестерін қалыптастыру үшін айналмалы экономика қағидаттарын енгізуге бағытталуы тиіс.

Түйін сөздер: литий-ионды аккумуляторлар, литий, селективті шаймалау, гидрометаллургия, тотығу шаймалау, терең эвтектикалық еріткіштер, батареяларды қайта өңдеу

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

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫЩЕЛИЧЕВАНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Нұрбаев Беделбек — PhD докторант, инженер, Физико-технический институт, Satbayev University, Алматы, Казахстан,
E-mail: bedel.armia.99@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-3059-6349;
Дмитриева Елена — кандидат физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Физико-технический институт, Satbayev University, Алматы, Казахстан,
E-mail: dmitriyeva2017@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1280-2559;
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. Интенсивный рост производства литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) и расширение рынка электротранспорта приводят к увеличению объёма отработанных батарей, содержащих ценные металлы, включая литий, кобальт, никель и марганец. Их бесконтрольное накопление представляет угрозу для окружающей среды и здоровья человека. Стратегическая значимость лития, ограниченность природных запасов и растущий спрос определяют актуальность переработки отработанных ЛИА.

В работе представлен систематический обзор современных методов селективного извлечения лития из отработанных ЛИА, преимущественно содержащих катодные материалы $LiFePO_4$ и NCM. Рассмотрены стадии предварительной обработки, включая разрядку, разборку, измельчение и термическую активацию, а также методы селективного выщелачивания с использованием минеральных и органических кислот, окислительных реагентов и глубоких эвтектических растворителей (DES). По сравнению с пирометаллургическими процессами гидрометаллургические методы позволяют снизить потери лития и повысить селективность. Подход первоочередного извлечения лития (lithium-first) упрощает последующее разделение металлов и повышает чистоту промежуточных продуктов.

Анализ показал, что кислотное и окислительное выщелачивание обеспечивает извлечение лития свыше 95–99% при минимальном растворении сопутствующих металлов. Лимонная, яблочная и аскорбиновая кислоты благодаря восстановительным свойствам и биоразлагаемости являются перспективными экологичными реагентами. Однако высокий расход реагентов, образование сточных вод и необходимость последующей очистки растворов для получения Li_2CO_3 или LiOH ограничивают промышленное применение.

Дальнейшее развитие технологий должно быть направлено на снижение экологической нагрузки, упрощение схем разделения компонентов, повышение степени замкнутости материальных потоков, сокращение потребления химических реагентов и внедрение принципов циркулярной экономики для создания эффективных, ресурсосберегающих и экологически безопасных процессов переработки отработанных аккумуляторов.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, литий, селективное выщелачивание, гидрометаллургия, окислительное выщелачивание, глубокие эвтектические растворители, переработка аккумуляторов

Введение. Глобальный переход к электрификации, в основном обусловленный быстрым распространением аккумуляторов для электромобилей, породил беспрецедентный спрос на литий (Li), превратив его в критически важный стратегический ресурс. Хотя глобальные эксплуатируемые запасы лития оцениваются в 15–30 миллионов тонн, в сочетание ограниченных производственных мощностей и неравномерного пространственного распределения этих ресурсов создает значительное узкое место (Zhai et al., 2025). между доступностью сырья и промышленным спросом, способствуя геополитической уязвимости. На рисунке 1 представлено распределение запасов литий содержащих минералов.

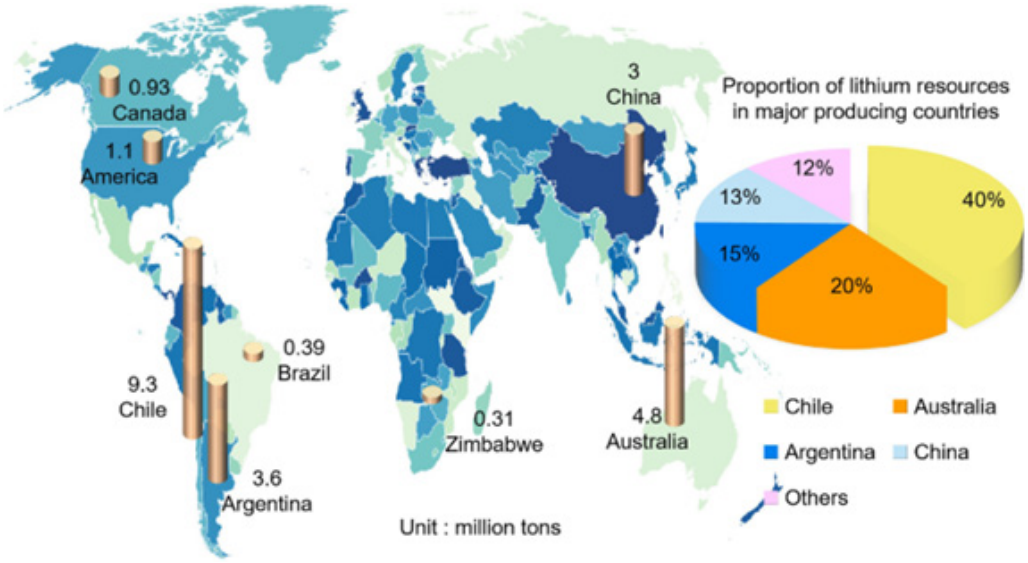
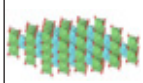
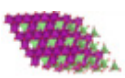
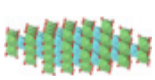
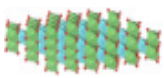
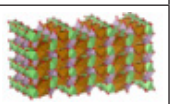


Рисунок 1. Глобальное распределение ресурсов лития (Zhai et al., 2025).

Как видно из рисунка 1 основные запасы лития находятся на территории Чили - 40%, Австралии - 20%, Аргентине – 15% и Китая – 13%.

Однако, отработанные литий-ионные аккумуляторы содержат множество стратегических ресурсов и, следовательно, рассматриваются как критически важные источники сырья. Основным источником лития являются катодные элементы. В таблице 1 приведены наиболее распространенные материалы, использующиеся в качестве катодных элементов.

Таблица 1. Наиболее распространенные материалы, использующиеся в качестве катодных элементов.

Тип катодного материала	LCO	LMO	NCM	NCA	LFP
Химическая формула	$LiCoO_2$	$LiMn_2O_4$	$LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$	$LiNi_xCo_yAl_{1-x-y}O_2$	$LiFePO_4$
Структура					
Кристаллическая структура	α-$NaFeO_2$	кристалл шпинели	α-$NaFeO_2$	α-$NaFeO_2$	оливин
Используется	портативные электронные устройства	Электро-инструменты и электро-велосипеды	портативные электронные устройства и электро-транспорт	Батареи Panasonic для электро-транспорта Tesla	электро-велосипеды, большой электро-транспорт, электро-инструменты

Например, типичный отработанный катод NCM содержит приблизительно 6,15% Li, 18,65 % Co и 18,32% Ni по весу (Gao et al., 2017). Для извлечения ценных металлов используют пирометаллургический и гидрометаллургический метод. Однако, пирометаллургический метод страдает от высокого энергопотребления, вредных выбросов газов и, что наиболее важно, от необратимой потери лития в шлаковые и пылевые фазы из-за его низкой температуры плавления. Гидрометаллургические процессы обычно используют подход «полного растворения», при котором все катодные металлы полностью выщелачиваются в раствор, образуя сложный многометаллический выщелачивающий раствор, известный как «металлический суп». Последующее отделение лития от этой смеси чрезвычайно сложно и дорого, часто не достигая полного разделения.

В связи с этим, данный обзор посвящен методам селективного извлечения лития из отработанных литий-ионных аккумуляторов.

Материалы и методы. Материалами исследования послужили опубликованные научные работы, посвященные переработке отработанных литий-ионных аккумуляторов и селективному извлечению лития из катодных материалов $LiFePO_4$ (LFP) и NCM. Для сравнительного анализа использованы данные о кислотном, окислительном выщелачивании и выщелачивании с применением глубоких эвтектических растворителей (DES), включая сведения об эффективности извлечения Li, сопутствующем растворении Fe, P, Ni, Co и Mn, составе выщелачивающих систем, температуре, соотношении твердой и жидкой фаз, продолжительности процесса и способах последующего получения Li_2CO_3 или LiOH. Особое внимание уделено исследованиям lithium-first подхода, при котором литий преимущественно переводится в раствор, а переходные металлы сохраняются в твердой фазе.

Работа выполнена в формате систематического аналитического обзора. Проведен сравнительный анализ опубликованных данных по механизмам и условиям селективного выщелачивания лития. Сопоставлялись степень извлечения лития, селективность по отношению к сопутствующим металлам, расход и тип реагентов, температурно-временные параметры, экологические ограничения и перспективы масштабирования. Отдельно рассмотрены термодинамические закономерности системы Li-Fe-P-H_2O на основе E-pH диаграмм, а также роль окислительно-восстановительных условий в стабилизации Fe в твердой фазе.

Результаты и обсуждение. *Кислотное выщелачивание.* Принцип селективного извлечения лития с помощью кислотного выщелачивания основан на различном поведении ионов металлов при растворении в различных выщелачивающих агентах. В ходе процесса ионы металлов с низкой растворимостью осаждаются в виде нерастворимых соединений, что позволяет отделить литий от переходных металлов (ПМ), таких как никель, кобальт и марганец.

Серная кислота (H_2SO_4) является одним из наиболее широко используемых выщелачивающих агентов и доказала свою особую эффективность для извлечения металлов из материалов LFP. В присутствии H_2SO_4 Li и Fe высвобождаются из решетки LFP с образованием растворимых сульфатных соединений (Реакция (1)).

Одновременно Fe^{2+} может подвергаться окислению растворенным кислородом или перекисью водорода с образованием Fe^{3+}, который затем реагирует с фосфатными ионами с образованием нерастворимого $FePO_4$ (Реакции (2)–(4) (Du et al., 2024).

$$2LiFePO_{4(s)} + 3H_2SO_{4(aq)} \rightarrow Li_2SO_{4(aq)} + 2FeSO_{4(aq)} + 2H_3PO_{4(aq)} \quad (1)$$

$$2Fe^{2+}_{aq} + O_{2(aq)} + H^{+}_{aq} \rightarrow 4Fe^{3+}_{(aq)} + 2H_{2(g)} \quad (2)$$

$$2Fe^{2+}_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2Fe^{3+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \quad (3)$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + PO^{3-}_{4(aq)} \rightarrow FePO_{4(s)} \quad (4)$$

Температура оказывает сложное влияние на химические процессы. Повышенные температуры (80 °C) ускоряют как кислотное растворение, так и окислительно-восстановительную кинетику, улучшая общую экстракцию лития. Однако в условиях сильного окисления более высокая температура незначительно снижает селективность из-за увеличения подвижности железа до осаждения $FePO_4$. Это наблюдение помогает разрешить противоречия в литературе, где сообщалось о влиянии температуры на выщелачивание железа, варьирующемся от положительного до незначительного или даже обратного (Cong et al., 2025, Liu et al., 2025). Эксперименты по извлечению при показали среднюю степень извлечения 94% лития, 4% железа и 3% фосфора, что подтверждает превосходную селективность и воспроизводимость.

Соляная кислота (HCl) — это сильная, недорогая минеральная кислота, широко используемая в гидрометаллургической переработке благодаря высокой растворимости солей металлов и совместимости с распространенными окислителями. Она может эффективно растворять компоненты $LiFePO_4$ (LFP), образуя растворимые хлориды при соответствующих окислительно-восстановительных условиях (Yang et al., 2025). В отсутствие внешнего окислителя железо преимущественно остается в двухвалентном состоянии (Fe^{2+}), с ограниченным окислением до Fe^{3+}, возникающим из растворенного кислорода или следовых количеств окисляющих веществ в черной массе (Li et al., 2024). Поскольку хлорид является сильным комплексообразующим лигандом, Fe может образовывать множество координационных соединений (например, $FeCl^{+}$, $FeCl_2$, $FeCl_4^{-}$) в зависимости от концентрации кислоты, потенциала окисления и температуры. При низких концентрациях хлорида преобладают комплексы Fe^{3+}, тогда как в сильно восстановительных условиях более стабильными являются соединения Fe^{2+}. В присутствии перекиси водорода Fe^{2+} легко окисляется до Fe^{3+}, который затем реагирует с фосфатом, образуя $FePO_4$, что позволяет осуществлять селективное выщелачивание лития. Сообщалось, что в присутствии окислителя Fe останется в виде $FePO_4$, а Li образует LiCl. Упрощенная общая реакция для селективного извлечения лития в системах $HCl–H_2O_2$ выглядит следующим образом:

$$2LiFePO_{4(s)} + 2HCl_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2LiCl_{(aq)} + 2FePO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)} \quad (5)$$

Азотная кислота (HNO_3) является сильным донором протонов с присущей ей окислительной способностью, что делает ее потенциальной однокомпонентной системой для извлечения лития из LFP без необходимости использования внешнего окислителя. Ее окислительная сила обусловлена окислительно-восстановительной парой NO_3^-/NO_2, которая может окислять Fe^{2+} до Fe^{3+}, тем самым способствуя образованию $FePO_4$ и облегчая высвобождение лития.

Упрощенная реакция селективного извлечения лития азотной кислотой может быть представлена следующим образом:

$$LiFePO_{4(s)} + HNO_{3(aq)} \rightarrow Li^+_{(aq)} + FePO_{4(s)} + H_2O_{(l)} + NO^-_{(aq)} \quad (6)$$

Однако, окислительно-восстановительная способность азотной кислоты сильно зависит как от температуры, так и от концентрации кислоты, при этом равновесие NO_3^-/NO_2 обеспечивает лишь слабую окислительную способность при комнатной температуре, демонстрируя ограниченное превращение $LiFePO_4$ в $FePO_4$, что ограничивает эффективность выщелачивания лития.

Добавление перекиси водорода (H_2O_2) в систему увеличило извлечение лития с ~30% (без окислителя) до 99%, демонстрируя сильный синергетический эффект между азотной кислотой и перекисью водорода. Что указывает на эффективное ускорение превращения $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Этот этап окисления имеет решающее значение, поскольку стабилизация Fe^{2+} в растворе ингибирует разложение $LiFePO_4$ и ограничивает выщелачивание лития; после окисления Fe^{3+} образует нерастворимый $FePO_4$, высвобождая Li^+ в раствор.

Фосфорная кислота (H_3PO_4) использовалась в качестве селективного выщелачивающего агента (Yang et al., 2022). для извлечения лития из смешанных катодных материалов NCM. Сообщалось, что остатки после выщелачивания состоят в основном из нерастворимых фосфатов никеля, кобальта, марганца и $FePO_4$.

Воздействие селективного выщелачивания лития из литий-железо-фосфатных батарей на окружающую среду было дополнительно оценено с использованием неорганических кислот низкой концентрации (H_3PO_4 и H_2SO_4) (Gerold et al., 2023). Результаты их исследований показали, что этот процесс приводит к образованию кислых сточных вод и значительному сорастворению железа, что осложняет последующие процессы очистки. Кроме того, высокий углеродный след, связанный с производством неорганических кислот, снижает общую экологическую устойчивость этого подхода.

Органические кислоты. Благодаря своей экологической совместимости, низкой токсичности и биоразлагаемости, органические кислоты привлекают все больше внимания как устойчивые альтернативы минеральным кислотам при переработке литий-ионных батарей. Эти кислоты могут одновременно

CC BY NC

выступать в качестве доноров протонов и комплексообразующих агентов, снижая потребность в дополнительных окислителях или восстановителях во время выщелачивания (Meshram et al., 2020).

Щавелевая кислота ($H_2C_2O_4$) слабая дипротонная кислота ($pK\alpha_1$ ≈1,25, $pK\alpha_2$ ≈4,27), имеет относительно высокую первую константу диссоциации по сравнению с другими органическими кислотами, что обеспечивает умеренную протонную активность в водном растворе. Его сопряженное основание, оксалат-анион ($C_2O_4^{2-}$), образует прочные координационные комплексы с катионами металлов, такими как Li^+, Fe^{2+} и Fe^{3+}, что напрямую влияет как на эффективность растворения, так и на селективность.

Упрощенная реакция выщелачивания LFP в щавелевой кислоте может быть выражена следующим образом:

$$2LiFePO_{4(S)} + 3H_2C_2O_{4(aq)} \rightarrow Li_2C_2O_{4(aq)} + 2FeC_2O_{4(s)} + 2H_3PO_{4(aq)} \quad (7)$$

Щавелевая кислота обеспечивает высокую эффективность извлечения лития (84–100%) (Henderson et al., 2025) подтверждая ее сильную комплексообразующую способность с Li^+. Однако селективность оставалась низкой, поскольку Fe и P одновременно растворялись в значительных количествах (Fe: 25–50%; P: 27–55%). Такое поведение согласуется с образованием нерастворимого оксалата железа(II) (FeC_2O_4) и, в окислительных условиях, растворимых комплексов оксалата железа(II), таких как $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, которые дестабилизируют $FePO_4$ и способствуют со-экстракции Fe. Следовательно, несмотря на высокую эффективность извлечения лития, система не может обеспечить селективное выщелачивание.

Уксусная кислота (CH_3COOH) с pKα 4,76 образует только слабые комплексы Fe–ацетата. Эта характеристика ограничивает растворимость Fe и способствует осаждению $FePO_4$, повышая селективность Li. Упрощенное представление механизма выщелачивания уксусной кислотой приведено в реакции:

$$2LiFePO_{4(s)} + CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2Li^+_{(aq)} + \;:$$
$$+ 2FePO_{4(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \quad (8)$$

Эффективность выщелачивания органическими кислотами сильно зависит от их способности отдавать протоны и прочности комплексообразования с переходными металлами (Jiang et al., 2023). Карбоновые кислоты, такие как муравьиная и уксусная кислоты, в сочетании с окислителями (например, O_2 или H_2O_2) могут обеспечивать селективное выщелачивание лития посредством окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} in situ с последующим образованием $FePO_4$ (Li et al., 2023.). Лимонный сок и яблочная кислота ($C_4H_6O_5$) – литий в виде карбоната лития (Li_2CO_3), а $FePO_4$ оставался в твердом остатке (Kumar et al., 2020)

Окислительное выщелачивание. Селективное извлечение лития

посредством окислительного выщелачивания исследовалось многочисленными учеными с использованием принципов, выведенных из диаграммы E-pH (окислительно-восстановительный потенциал-pH) системы металл-H_2O. Регулируя окислительный потенциал, этот метод позволяет осуществлять преимущественное растворение лития, сохраняя при этом другие металлы в твердой фазе. Термодинамическая основа селективного извлечения лития путем окислительного выщелачивания была систематически установлена с помощью анализа диаграммы E-pH в диапазоне температур 298,15–473,15 K, представленной на рисунке 2 (Jing et al., 2019).

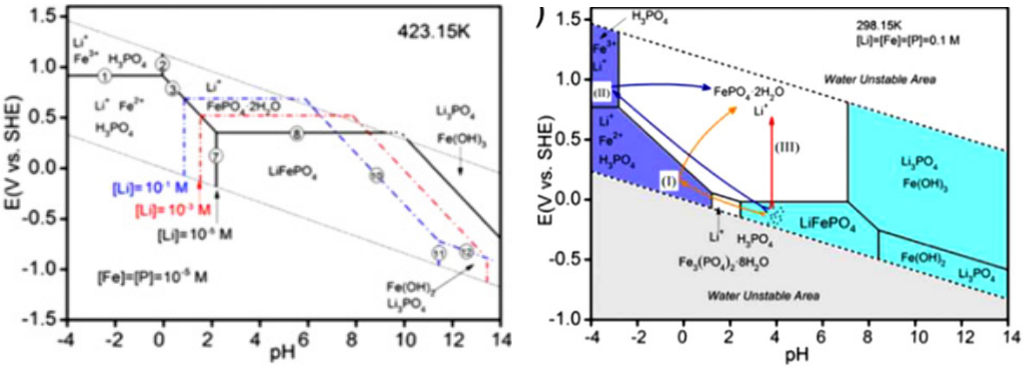


Рисунок 2. (а) Диаграмма E-pH для системы Li–Fe–P–H_2O при 423 K с различными концентрациями растворимого лития: 10^1, 10^3 и 10^5 M, (б) Диаграмма E-pH для системы Li–Fe–P–H_2O при 298,15 K и пути гидрометаллургического извлечения отработанного LFP.

Рисунок 2 (а) показывает, что увеличение концентрации растворимого Li^+ значительно расширило область преобладающей стабильности $LiFePO_4$ в нейтральном диапазоне pH при 423 K. Диаграмма E-pH (рис. 2(б)) определяет специфическую область (маршрут III), где окислительные условия при нейтральном pH избирательно растворяют Li^+ из $LiFePO_4$, одновременно стабилизируя Fe в виде нерастворимого $FePO_4$ $2H_2O$ в остатке. Экспериментальные результаты выщелачивания подтвердили эффективность H_2O_2 в качестве окислителя в мягких условиях (298 K, pH 7,0) для избирательного растворения Li^+. На рис. 3 представлены результаты выщелачивания металлов из отработанного LFP с использованием различных окислителей.

CC BY NC

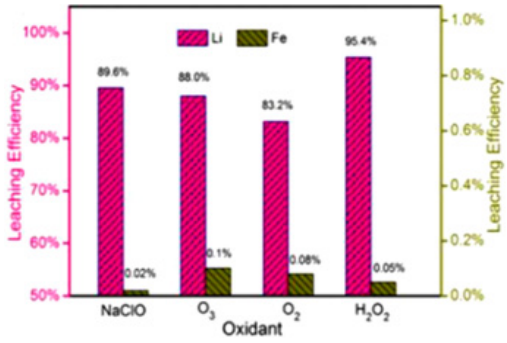


Рисунок 3. Выщелачивание металлов из отработанного LFP с использованием различных окислителей.

Экстракция показала, что было извлечено 95,4% лития с минимальным сопутствующим растворением железа (0,05%). Стоит отметить, что NaClO, O_3 и O_2 так же показывают высокую селективность по литию. Вместе с тем, в работе (Liu et al., 2023) отмечается, что окислительное извлечение с использованием NaClO значительно снижает углеродный след на 2,88 кг CO_{2e} на кг переработанных отработанных литий-железо-фосфатных батарей, одновременно обеспечивая экономию ископаемого топлива на 4,32 МДж за счет извлечения алюминиевой фольги, медной фольги и Li_2CO_3. По сравнению с традиционными методами, метод окислительного выщелачивания исключает использование сильных кислот, обеспечивая при этом селективное извлечение лития (в форме LiCl) с эффективностью извлечения до 99,8 %.

Персульфат натрия ($Na_2S_2O_8$) использовался в качестве окислителя для селективного извлечения лития из отработанных литий-железо фосфатных батарей. В оптимизированных условиях, а именно при 1,05 кратном превышении теоретического количества $Na_2S_2O_8$, соотношении твердой и жидкой фаз 300 г/л, температуре 25 °C и времени реакции 20 мин, эффективность выщелачивания лития превысила 99 %, в то время как эффективность выщелачивания железа составила всего 0,048 %. На рисунке 4 показано механистическое понимание процессов выщелачивания на основе персульфата натрия.

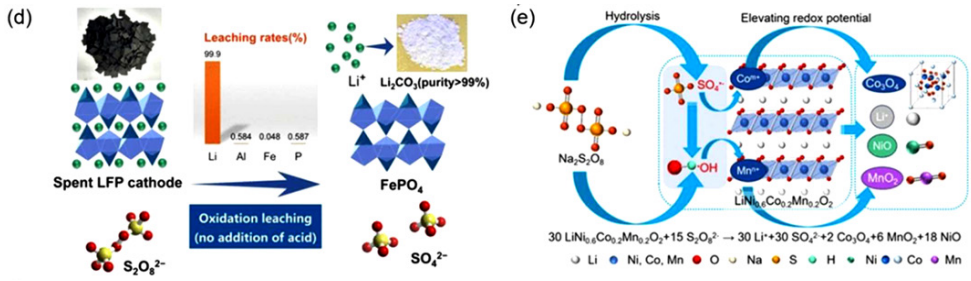


Рисунок 4. Механизм селективного выщелачивания лития из (а) отработанного LFP (Zhang, et al., 2023) (б) отработанного NCM622 (Zheng et al., 2024).

В системе $LiFePO_4$ персульфат окислял $LiFePO_4$ до $FePO_4$ в мягких условиях, не разрушая твердый каркас, что обеспечивало быстрое и эффективное высвобождение Li^+. В системе NCM персульфат разлагался с образованием окислительных радикалов SO_4^{2-} и OH^-, что повысило Редокс-потенциал среды выщелачивания. Эти радикалы, наряду с H^+ и Na^+, способствовали окислению переходных металлов (Co, Mn) и вызывали структурный коллапс материала NCM, тем самым облегчая селективное извлечение Li^+. Ионы лития осаждали в виде Li_2CO_3. Полученный Li_2CO_3 затем объединяли с остатком селективного выщелачивания для синтеза электродных материалов методом высокотемпературного твердофазного синтеза, обеспечивая замкнутый цикл и полное восстановление отработанных материалов NCM.

Выщелачивание глубокими эвтектическими растворителями (Deep eutectic solvent DES). С момента первого синтеза эвтектических смесей (DES) командой Abbott в 2003 году (Abbott et al., 2003) эти новые экологически чистые растворители привлекли широкое внимание благодаря своим уникальным преимуществам. DES представляют собой эвтектические смеси, образующиеся за счет водородных связей между акцепторами водородных связей (HBA) и донорами водородных связей (HBD). Классификация DES по составу представлена в таблице 2.

Таблица 2. Классификация DES по составу.

	Акцептор водородной связи	Донор водородной связи
Тип 1 (I)	Органическая катионная соль	Металлическая соль
Тип 2 (II)	Органическая катионная соль	Гидрат соли металла
Тип 3 (III)	Органическая катионная соль	Органический HBD
Тип 4 (IV)	Металлическая соль	Органический HBD

Эта классификация является расширением традиционной схемы, в которой «органический катион» ограничивался четвертичным аммонием, а «соль металла» — хлоридами.

Тип 1 (I): К эвтектикам первого типа относится широкий спектр хлорометаллических ионных растворителей, которые активно изучались в 1980-х годах, например, хлоралюминаты имидазолия на основе смесей $AlCl_3$ + хлорид 1-этил-3-метилимидазолия. Таже могут быть использованы хлориды следующих металлов: цинк, олово, железо, алюминий или галлий.

Тип 2 (II): Эвтектики второго типа аналогичны эвтектикам первого типа, за исключением того, что в них используется гидратированная форма галогенида металла. При использовании хлоридов в качестве металла могут выступать Cr, Co, Cu, Ni или Fe.

Тип 3 (III): Эвтектики типа 3 состоят из акцепторов водородной связи, таких как четвертичные аммониевые соли (например, хлорид холина), и доноров водородной связи (например, мочевина, этиленгликоль). Многие из них являются глубокими эвтектическими растворителями, не содержащими металлов. Эвтектики типа 3 успешно применяются в таких процессах обработки металлов, как электроосаждение, электрополировка и извлечение металлов.

CC BY NC

Тип 4 (IV): В эвтектиках типа 4 в качестве HBA используется соль металла, а в качестве HBD — органическое соединение. Изначально считалось, что это гибрид между типом 1 и типом 3, но затем выяснилось, что у него есть и собственные свойства: например, мочевина может образовывать DES типа 4 с хлоридами цинка, олова и железа (III), но не с хлоридом алюминия. Эвтектики типа 4 представляют интерес для электроосаждения, поскольку они образуют катионные комплексы металлов, благодаря чему в двойном слое вблизи поверхности электрода концентрация ионов металлов высока.

Вывод. В вышеупомянутых технологиях селективного выщелачивания и повторного извлечения лития как кислотное, так и окислительное выщелачивание обеспечивают высокоэффективное и селективное извлечение лития, в то время как Fe, P, Ni, Co, Mn и другие элементы остаются практически полностью в твердой фазе. Это позволяет выщелачивать литий и отделять его от других элементов за один этап. В отличие от традиционных процессов переработки, которые включают полное растворение всех металлов с последующим последовательным разделением, эти подходы не только повышают эффективность извлечения лития и чистоту продукта, но и способствуют синергетическому извлечению других металлических элементов. В результате общая процедура переработки значительно упрощается. Хотя эффективность выщелачивания, сообщаемая во многих исследованиях, впечатляюще высока, критический анализ выявляет существенный «парадокс эффективности выщелачивания»: условия, обеспечивающие наибольшее извлечение металла, часто коррелируют с наиболее сложной, дорогостоящей и экологически обременительной последующей обработкой. Это создает разрыв между показателями успеха в лабораторных условиях и возможностью применения в промышленных масштабах.

Основной компромисс заключается в выборе выщелачивающего агента. Сильные минеральные кислоты, включая H_2SO_4, очень эффективны и относительно недороги, но они коррозионны, опасны в обращении и образуют большие объемы кислых сточных вод, требующих обширной нейтрализации и очистки, что значительно увеличивает эксплуатационные расходы и нагрузку на окружающую среду. В свою очередь, органические кислоты, такие как лимонная и щавелевая кислоты, часто представляются как более «экологичные» альтернативы. Однако они могут быть значительно дороже, а их сильные хелатирующие свойства, способствуя первоначальному растворению, создают в выщелачиваемой жидкости высокостабильные металлоорганические комплексы. Между тем, разрушение этих стабильных комплексов для селективного осаждения или извлечения отдельных переходных металлов является сложной химической задачей, часто требующей многократных этапов регулирования pH и дополнительных реагентов. Эта сложность не только увеличивает затраты, но и может привести к соосаждению и потере лития, снижая общую эффективность процесса. Исследования по оценке жизненного цикла (LCA) подтверждают, что этапы выщелачивания и последующего извлечения материала являются основными экологическими проблемными зонами в

цепочке гидрометаллургической переработки, внося значительный вклад в общий углеродный след, потребление воды и потенциальную токсичность. Воздействие на окружающую среду в значительной степени зависит от процесса производства самих химических реагентов. Поэтому процесс, демонстрирующий 99% эффективность выщелачивания при использовании большого количества энергоемкой органической кислоты, может иметь худший общий экологический профиль, чем процесс с несколько меньшей эффективностью, использующий более безопасный или пригодный для вторичной переработки реагент. Кроме того, в лабораторных отчетах часто недооценивается практическая проблема, связанная с образованием осадка в процессе самого выщелачивания. При растворении переходных металлов и их взаимодействии с такими реагентами, как оксалат, они могут образовывать нерастворимые соли, которые прилипают к поверхности непрореагировавших частиц катода. Это явление блокирует активные центры и диффузионные каналы, препятствуя полному контакту между выщелачивающим раствором и материалом катода, что может преждевременно остановить реакцию и снизить общую эффективность извлечения лития. Это подчеркивает необходимость выйти за рамки простых показателей эффективности и принять целостный подход к оценке на системном уровне, учитывающий стоимость реагентов, токсичность, сложность последующих этапов обработки и воздействие на окружающую среду на протяжении всего жизненного цикла, чтобы определить действительно передовые и устойчивые стратегии выщелачивания. С точки зрения масштабируемости в промышленности, кислотное выщелачивание сталкивается с проблемами расширения мощностей очистки сточных вод и систем регенерации реагентов, в то время как окислительное выщелачивание требует стабильной поставки окислителей в больших масштабах для поддержания селективности. Выщелачивание с использованием DES, несмотря на свои экологические преимущества, затруднено высокой вязкостью в реакторах большого объема и контролем потерь растворителя во время непрерывной работы, что требует оптимизации инженерных решений для промышленного внедрения.

References

Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. Chemical Communications. – Vol. 1. – P. 70–71. https://doi.org/10.1039/B210714G (in Eng.).

Cong J., Luo S.H., Sun Q., Liu X., Wang Y.K., Yan S.X., Li P.W. (2025). Study on deep synergistic leaching mechanism of spent lithium iron phosphate under the H2SO4-H2O2 system and precise chemical precipitation recovery strategy of lithium carbonate. Separation and Purification Technology. – Vol. 363. – P. 132326. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.132326 (in Eng.).

Du J., Qing J., Fang K., Zhang G., Cao Z., Li Q., Wu S. (2024). The priority leaching of lithium from spent LiFePO4 cathode without the oxidization. Resources, Conservation and Recycling. – Vol. 202. – P. 107374. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107374 (in Eng.).

Gao W., Zhang X., Zheng X., Lin X., Cao H., Zhang Y., Sun Z.H.I. (2017). Lithium carbonate recovery from cathode scrap of spent lithium-ion battery: a closed-loop process. Environmental Science & Technology. – Vol. 51(3). – P. 1662-1669. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03320 (in Eng.).

Gerold E., Lerchbammer R., Strnad C., Antrekowitsch H. (2023). Towards a sustainable approach using mineral or carboxylic acid to recover lithium from lithium iron phosphate batteries. Hydrometallurgy. – Vol. 222. – P. 106187. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106187 (in Eng.).

Henderson M.S., Beh C.C., Oraby E., Eksteen J. (2025). Organic acid leaching of black mass with an LFP and NMC mixed chemistry. Recycling. – Vol. 10(4). – P. 145. https://doi.org/10.3390/recycling10040145 (in Eng.).

Jiang Z., Zhu P., Yang Y., Jin W., Zou G., Hou H., Ji X. (2023). Sustainable recovery of lithium from spent LiFePO4 via proton circulation. Chemical Engineering Journal. – Vol. 466. – P. 143186. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143186 (in Eng.).

Jing Q., Zhang J., Liu Y., Yang C., Ma B., Chen Y., Wang C. (2019). E-pH diagrams for the Li-Fe-P-H2O system from 298 to 473 K: thermodynamic analysis and application to the wet chemical processes of the LiFePO4 cathode material. The Journal of Physical Chemistry C. – Vol. 123(23). – P. 14207-14215. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02074 (in Eng.).

Kumar J., Shen X., Li B., Liu H., Zhao J. (2020). Selective recovery of Li and FePO4 from spent LiFePO4 cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO4. Waste Management. – Vol. 113. – P. 32-40. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.046 (in Eng.).

Li B., Luo X., Tian S., Wu Y., Yuan H., Zhai M., Zuo T. (2025). A circular economy approach for the global lithium-ion battery supply chain. Nature. – Vol. 646. – P. 1114-1121. https://doi.org/10.1038/s41586-025-09617-4 (in Eng.).

Li X., Benstead M., Peeters N., Binnemans K. (2024). Recycling of metals from LiFePO4 battery cathode material by using ionic liquid based-aqueous biphasic systems. RSC Advances. – Vol. 14(13). – P. 9262-9272. https://doi.org/10.1039/D4RA00655K (in Eng.).

Liu K., Wang M., Zhang Q., Xu Z., Labianca C., Komárek M., Tsang D.C. (2023). A perspective on the recovery mechanisms of spent lithium iron phosphate cathode materials in different oxidation environments. Journal of Hazardous Materials. – Vol. 445. – P. 130502. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130502 (in Eng.).

Liu R., Liu Y., Li J., Chen Y., Zhu Y., Zhang K., Zhang L. (2025). A closed-loop process for rapid and selective lithium extraction and resynthesis from spent LiFePO4 batteries. Molecules. – Vol. 30(12). – P. 2587. https://doi.org/10.3390/molecules30122587 (in Eng.).

Meshram P., Mishra A., Sahu R. (2020). Environmental impact of spent lithium ion batteries and green recycling perspectives by organic acids–A review. Chemosphere. – Vol. 242. – P. 125291. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125291 (in Eng.).

Yang H., Zheng N., Dong L., Song Y., Li W., Zhou X., Zhou Z. (2025). Recovery and preparation of battery-grade iron phosphate from leaching slag of spent lithium iron phosphate battery cathode materials. Separation and Purification Technology. – Vol. 379. – P. 135023. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.135023 (in Eng.).

Yang L., Feng Y., Wang C., Fang D., Yi G., Gao Z., Luo S. (2022). Closed-loop regeneration of battery-grade FePO4 from lithium extraction slag of spent Li-ion batteries via phosphoric acid mixture selective leaching. Chemical Engineering Journal. – Vol. 431. – P. 133232. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133232 (in Eng.).

Zhang J., Hu J., Liu Y., Jing Q., Yang C., Chen Y., Wang C. (2019). Sustainable and facile method for the selective recovery of lithium from cathode scrap of spent LiFePO4 batteries. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – Vol. 7(6). – P. 5626-5631. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00404 (in Eng.).

Zheng Y., Yang Z., Li Z., Hu G., Liang S., Yu W., Yang J. (2024). Environmentally friendly recovery of Li2CO3 from spent lithium-ion batteries by oxidation and selective leaching process. ACS ES&T Engineering. – Vol. 4(8). – P. 1927-1936. https://doi.org/10.1021/acsestengg.4c00134 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 60–82

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.463

UDC: 532.51
IRSTI: 29.05.03

©Seitov A.[1,2*], Amanzholov T.[1,2], 2026.
[1]Satbayev University, Almaty, Kazakhstan;
[2]Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.
[*]E-mail: seitov.abzal9@gmail.com

COMPARATIVE ANALYSIS OF ONE–DIMENSIONAL PHYSICAL–HYDRODYNAMIC MODELS OF CENTRIFUGAL FLOW IN IMPELLER FOR MINERALIZED MEDIA

Seitov Abzal — PhD student, Senior Lecturer, Al–Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: seitov.abzal9@gmail.com, https://orcid.org/0000–0002–7317–3047;
Amanzholov Tangnur — PhD student, Senior Lecturer, Al–Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: tannur.amanzholov@gmail.com, https://orcid.org/0000–0001–7386–9717.

Abstract. One–dimensional methods used at the initial stage of centrifugal pump impeller design make the calculation considerably simpler, but different methods can give noticeably different results. This is particularly important for pumps handling seawater, since the dimensions of the impeller flow passage under such operating conditions may differ from recommendations developed for clean water. In this study, calculations obtained using the Gülich–Pfleiderer, Ivanovsky, Spiridonov, and Karassik methods, as well as the Cordier diagram, were compared. The actual geometric parameters of the CHP 150–315/1500 cantilever centrifugal pump designed for seawater transportation were used as the reference data. The comparison was based mainly on the impeller outer diameter, the outlet width of the blade passage, and the blade outlet angle. The calculations showed that none of the considered methods reproduced all parameters of the actual impeller with the same accuracy. The largest differences were found for the blade passage width, for which the calculated values were approximately 30–45% lower than the reference value. The Gülich–Pfleiderer and Karassik methods provided the closest results for the impeller outer diameter. The Ivanovsky and Spiridonov methods gave a better agreement in determining the blade outlet angles. The obtained results indicate that a single one–dimensional method is not sufficient for determining the complete initial geometry of an impeller for seawater pumping. A more suitable approach is to combine the results of several design methods when selecting the main geometric parameters. The resulting preliminary geometry can then be checked and

adjusted using CFD modeling, taking into account the actual operating conditions of the pump and the properties of the transported liquid.

Keywords: centrifugal pump design, impeller, similarity theory, CFD modeling, hydraulic characteristics, hydraulic efficiency, pump head

Funding: *This work was supported by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. BR28713691).*

For citations: *Seitov A., Amanzholov T. Comparative Analysis of One–Dimensional Physical–Hydrodynamic Models of Centrifugal Flow in an Impeller for Mineralized Media. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 60–82. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.463*

©Сейтов А.Н.[1,2*], Аманжолов Т.Е.[1,2], 2026.
[1]Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан;
[2]Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.
[*]E-mail: seitov.abzal9@gmail.com

МИНЕРАЛДАНҒАН ОРТАЛАРҒА АРНАЛҒАН ЖҰМЫС ДӨҢГЕЛЕГІНДЕГІ ОРТАДАН ТЕПКІШ АҒЫСТЫҢ БІРӨЛШЕМДІ ФИЗИКАЛЫҚ–ГИДРОДИНАМИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕРІН САЛЫСТЫРМАЛЫ ТАЛДАУ

Сейтов Абзал — PhD докторант, аға оқытушы, әл–Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: seitov.abzal9@gmail.com, https://orcid.org/0000–0002–7317–3047;
Аманжолов Таңнұр — PhD докторант, аға оқытушы, әл–Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: tannur.amanzholov@gmail.com, https://orcid.org/0000–0001–7386–9717.

Аннотация. Ортадан тепкіш сораптың жұмыс дөңгелегін бастапқы жобалау кезінде қолданылатын бірөлшемді әдістемелер есептеу процесін жеңілдетуге және негізгі геометриялық параметрлерді қысқа уақытта анықтауға мүмкіндік береді. Дегенмен әртүрлі әдістемелерде қолданылатын эмпирикалық коэффициенттер мен жобалау ұсыныстарының айырмашылығы алынатын нәтижелердің өзара сәйкестігіне әсер етеді. Бұл мәселе теңіз суын тасымалдауға арналған сораптарды жобалау кезінде ерекше маңызды, себебі мұндай жұмыс ортасының қасиеттері таза суға арналған дәстүрлі есептік тәуелділіктерден өзгеше және жұмыс дөңгелегінің протокалық бөлігінің өлшемдерін таңдауға әсер етеді. Осы жұмыстың мақсаты – ортадан тепкіш сораптың жұмыс дөңгелегін есептеуде қолданылатын классикалық бірөлшемді әдістемелердің нәтижелерін салыстыру және олардың нақты сорап геометриясына сәйкестігін бағалау. Зерттеу барысында Gülich–Pfleiderer, Ивановский, Спиридонов, Karassik әдістемелері және Cordier диаграммасы

бойынша есептеулер орындалды. Алынған нәтижелер теңіз суын тасымалдауға арналған CHP 150–315/1500 консольді сорабының нақты геометриялық және кинематикалық параметрлерімен салыстырылды. Салыстыру кезінде жұмыс дөңгелегінің сыртқы диаметрі, шығу бөлігіндегі қалақаралық арнаның ені және қалақтардың орнату бұрышы сияқты негізгі параметрлер қарастырылды. Есептеулер бірде–бір әдістеменің жұмыс дөңгелегінің барлық параметрлерін бірдей дәлдікпен анықтай алмайтынын көрсетті. Ең үлкен айырмашылық қалақаралық арнаның ені бойынша байқалды: есептік мәндер нақты мәндерден шамамен 30–45 % төмен болды. Сыртқы диаметрді анықтауда Gülich–Pfleiderer және Karassik әдістемелері, ал қалақтардың орнату бұрыштарын есептеуде Ивановский мен Спиридонов әдістемелері нақты геометрияға жақынырақ нәтиже көрсетті. Алынған нәтижелер жұмыс дөңгелегінің бастапқы геометриясын қалыптастыру кезінде бірнеше әдістеменің артықшылықтарын бірге пайдаланудың тиімділігін көрсетеді. Қалыптастырылған бастапқы геометрияны кейін CFD–модельдеу арқылы тексеріп, сораптың нақты жұмыс жағдайларына сәйкес түзетуге болады.

Түйін сөздер: ортадан тепкіш сорап, жұмыс дөңгелегі, бірөлшемді теория, гидравликалық есептеу, жобалау әдістері, теңіз суын тасымалдау, CFD

©Сейтов А.Н.[1,2*], Аманжолов Т.Е.[1,2], 2026.
[1]Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан;
[2]Казахский национальный университет имени аль–Фараби, Алматы, Казахстан.
[*]E-mail: seitov.abzal9@gmail.com

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОДНОМЕРНЫХ ФИЗИКО–ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ЦЕНТРОБЕЖНОГО ТЕЧЕНИЯ В РАБОЧЕМ КОЛЕСЕ ДЛЯ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СРЕД

Сейтов Абзал — PhD докторант, старший преподаватель, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: seitov.abzal9@gmail.com, https://orcid.org/0000–0002–7317–3047;
Аманжолов Таңнұр — PhD докторант, старший преподаватель, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: tannur.amanzholov@gmail.com, https://orcid.org/0000–0001–7386–9717.

Аннотация. Одномерные методики, применяемые на начальном этапе проектирования рабочего колеса центробежного насоса, позволяют существенно упростить расчет, однако результаты, получаемые по различным методам, могут заметно отличаться. Особенно это проявляется при проектировании насосов для перекачивания морской воды, поскольку размеры проточной части рабочего колеса в таких условиях могут отличаться от рекомендаций, разработанных для чистой воды. В работе проведено сопоставление расчетов по методикам Gülich–Pfleiderer, Ивановского, Спиридонова, Karassik и диаграмме Cordier. В качестве исходных данных для сравнения использованы реальные геометрические параметры консольного центробежного насоса CHP 150–315/1500, предназначенного для

перекачивания морской воды. Основными параметрами сравнения выбраны наружный диаметр рабочего колеса, ширина межлопаточного канала на выходе и угол установки лопаток. Проведенные расчеты показали, что ни одна из рассмотренных методик не воспроизводит с одинаковой точностью все параметры реального рабочего колеса. Наиболее значительные расхождения получены для ширины межлопаточного канала: расчетные значения оказались примерно на 30–45 % меньше фактического значения. По наружному диаметру наиболее близкие к реальному насосу результаты получены по методикам Gülich–Pfleiderer и Karassik. При определении углов установки лопаток лучшее соответствие показали методики Ивановского и Спиридонова. Полученные результаты показывают, что при начальном проектировании рабочего колеса целесообразно использовать не одну расчетную методику, а сочетать результаты нескольких подходов. Сформированная таким образом базовая геометрия, может быть, в дальнейшем проверена и скорректирована с использованием CFD–моделирования с учетом конкретных условий работы насоса и свойств перекачиваемой жидкости.

Ключевые слова: центробежный насос, рабочее колесо, одномерная теория, гидравлический расчет, методы проектирования, перекачивание морской воды, CFD

Введение. Центробежные насосы обладают простой и надежной конструкцией, легко адаптируются к разнообразным условиям эксплуатации и являются наиболее широко используемым оборудованием в таких сферах, как водоснабжение, автомобилестроение, аэрокосмическая отрасль, нефтедобыча и энергетика. Выполняя функцию транспортировки различных типов жидкостей за счет преобразования механической энергии двигателя в кинетическую энергию потока, они потребляют около 10% от всей производимой в мире электроэнергии. Современные требования к энергосбережению делают разработку высокоэффективных насосов (в частности, типа CHP) критически важной задачей.

Ключевым и наиболее ответственным элементом центробежного насоса выступает рабочее колесо. Повышение его гидравлической эффективности напрямую ведет к снижению общего энергопотребления агрегата. Однако создание новой высокоэффективной модели традиционно представляет собой трудоемкий процесс, включающий сложный цикл первоначального проектирования, вычислительного моделирования, физического тестирования и длительных итеративных модификаций.

В связи с этим, целью данного исследования является комплексное сравнение методик проектирования рабочего колеса центробежного насоса типа CHP. Путем сопоставления традиционных аналитических подходов с современными методами гидродинамического профилирования и алгоритмической оптимизации планируется выявить наиболее эффективный и наименее ресурсоемкий алгоритм разработки. Решение этой задачи позволит существенно повысить качество проектирования, сократить время внедрения новых моделей и обеспечить высокий уровень их энергоэффективности.

Литературный обзор. Исторически базовым фундаментом для расчета проточной части любых лопастных гидромашин является основное уравнение, связывающее теоретический напор с изменением момента количества движения жидкости. В современной инженерной практике одномерная теория потока, базирующаяся на уравнениях Эйлера, остается наиболее удобным, простым и широко применяемым инструментом при проектировании рабочих колес центробежных насосов на производстве. В рамках данной теории поток в меридиональной плоскости принимается симметричным и осредненным, что позволяет определять главные кинематические параметры (Momysh et al., 2024). При оптимизации рабочего колеса по одномерной теории наиболее значимыми геометрическими параметрами выступают угол выхода лопасти (обычно варьирующийся в диапазоне от 15° до 40°) и угол охвата лопасти (от 90° до 130°).

Классическое уравнение Эйлера выведено для идеализированного колеса с бесконечным числом бесконечно тонких лопастей. В реальных насосах с конечным числом лопаток возникает явление «отставания» или скольжения потока (slip), из–за которого фактический напор оказывается ниже теоретического. Для компенсации этого эффекта в традиционное проектирование вводятся коэффициенты скольжения. Наибольшее распространение получили теоретические и полуэмпирические поправки Стодолы (Stodola, 1927), точное аналитическое решение Буземана (Busemann, 1928) для логарифмических спиралей, а также универсальная эмпирическая формула Визнера (Wiesner, 1967), которая до сих пор активно применяется в алгоритмах первичного проектирования.

Развитие насосостроения привело к созданию нескольких фундаментальных школ проектирования, опирающихся на статистические данные и теорию подобия:

− Методика Степанова: Первоначальное проектирование моделей насосов традиционно опирается на классическую полуэмпирическую теорию Степанова (Stepanoff, 1957). Этот метод использует теорию подобия и эмпирические коэффициенты (диаграммы коэффициентов расхода и напора в зависимости от коэффициента быстроходности N_s), полученные на основе испытаний исторических моделей.

− Методика Пфлейдерера: параллельно сформировался аналитический подход европейской школы (Pfleiderer, 1961). Метод Пфлейдерера уделяет особое внимание расчету оптимальных площадей проходных сечений, плавному построению меридионального профиля и включает собственный метод учета поправки на конечное число лопастей.

− Методика Лобанова и Росса: для насосов нефтяной, химической и судовой промышленности часто применяется метод Лобанова (Lobanoff and Ross, 1992).

− Комплексная методика Гюлиха: одним из наиболее полных современных обобщений традиционных методов является подход Гюлиха (Gülich, 2014).

Важным этапом развития стала трехмерная теория (Wu, 1952), также известная как теория поверхностей относительного потока S1 (от лопасти к лопасти) и S2 (от ступицы к покрывному диску). В этом методе сложный трехмерный поток математически конвертируется в два взаимосвязанных двумерных потока. На базе

теории By сформировалась квазитрехмерная (Q3D) методика проектирования, ставшая отраслевым стандартом до повсеместного внедрения CFD (Brennen, 1994). Тем не менее, аналитическое применение данного метода сопряжено с большими сложностями, так как изначально оно требует идеальных условий: невязкого, несжимаемого и установившегося потока.

После расчета основных кинематических параметров по теориям 1D или 3D (Aliuly et al., 2024), традиционное проектирование требует геометрического построения самой лопасти. Классическими подходами здесь выступают метод конформного отображения (метод построения по точкам) и метод дуг окружностей (Lazarkiewicz and Troskolanski, 1965). Профиль лопасти вычерчивается на плоскости с использованием декартовой системы координат, а затем переносится на пространственную поверхность вращения.

Материалы и методы. Рабочее колесо центробежного насоса служит для преобразования механической энергии вала в прирост полной удельной энергии потока жидкости. На макроуровне движение рассматривается как установившееся течение несжимаемой жидкости с плотностью ρ при постоянной массовой подаче (Lomakin, 1966).

Между сечениями на входе и выходе рабочего колеса запишем уравнение Бернулли с учётом потерь в проточной части колеса и направляющего аппарата:

$$\frac{p_1}{\rho g} + \alpha_1 \frac{v_1^2}{2g} + z_1 + h_{\text{дв}} = \frac{p_2}{\rho g} + \alpha_2 \frac{v_2^2}{2g} + z_2 + h_{\text{пот}}$$

где p – статическое давление; v – средняя по сечению скорость; z – геодезический уровень; α – коэффициенты кинетической энергии (Pfleiderer, 1961); $h_{\text{дв}}$ – удельная энергия, сообщаемая рабочим колесом; $h_{\text{пот}}$ – суммарные потери напора в рабочем колесе и последующих элементах тракта.

Напор, развиваемый насосом, определяется разностью полной удельной энергии на выходе и входе:

$$H = \left(\frac{p_2}{\rho g} + \frac{v_2^2}{2g} + z_2\right) - \left(\frac{p_1}{\rho g} + \frac{v_1^2}{2g} + z_1\right)$$

Напор, создаваемый турбомашиной, определяется изменением окружной составляющей скорости потока в соответствии с уравнением Эйлера (Stepanov, 1960):

$$gH_{\text{th}} = u_2 v_{u2} - u_1 v_{u1}$$

где $u = \omega r$ – окружная скорость рабочего колеса; v_u – окружная составляющая абсолютной скорости на входе и выходе.

Для радиальных насосов с практически радиальным входом принято $v_{u1} \approx 0$, тогда (Stepanov, 1960):

$$gH_{th} \approx u_2 v_{u2}$$

Реальный напор меньше теоретического из–за гидравлических потерь и скольжения потока по лопаткам (Gülich, 2014). Это учитывается коэффициентом напора ψ и коэффициентом скольжения μ:

$$H = \psi H_{th} = \psi \frac{u_2 v_{u2}}{g}$$

Здесь $\psi < 1$ характеризует совокупное влияние потерь и отклонения реального течения от идеализированной картины (невязкость, вторичные течения, неравномерность поля скоростей и др.) (Knapp et al., 1970).

Для унификации расчётов и обеспечения геометрического и кинематического подобия центробежных насосов используются безразмерные коэффициенты.

Окружная (переносная) скорость u – это линейная скорость точки рабочего колеса при его вращении. Она направлена по касательной к окружности вращения и определяется формулой $u = \omega \cdot r = \pi Dn/60$, где ω – угловая скорость (рад/с), r – радиус (м), D – диаметр (м), n – частота вращения (об/мин).

Векторное соотношение скоростей выражается основным уравнением кинематики рабочего колеса: $v = u + w$

Графическое представление этих трёх векторов образует треугольник скоростей (рисунок 1). На входе в рабочее колесо строится входной треугольник, на выходе – выходной. Анализ этих треугольников позволяет определить углы установки лопаток и оптимизировать геометрию проточной части.

Окружная скорость на выходном диаметре рабочего колеса:

$$u_2 = \frac{\pi D_2 n}{60}$$

где D_2 – внешний диаметр рабочего колеса; n – частота вращения, об/мин.



Рисунок 1. Треугольники скоростей на входе и выходе рабочего колеса.

CC BY NC

Коэффициент напора определяется как:

$$\psi = \frac{gH}{u_2^2}$$

Коэффициент подачи можно задать через меридиональную составляющую скорости на выходе c_{m2} или через расход Q:

$$\varphi = \frac{c_{m2}}{u_2}$$

Связь между φ и φ_Q определяется коэффициентом стеснения потока ϕ_2 (учёт толщины лопаток и неравномерности распределения скоростей):

$$Q = 2\pi r_2 b_2 \phi_2 c_{m2}$$

где $r_2 = D_2/2$

Одним из ключевых интегральных критериев является коэффициент быстроходности, который в метрической системе (GOST 6134–2007, 2008) для насосов обычно определяют как (Brennen, 1994):

$$n_s = \frac{n\sqrt{Q}}{H^{3/4}}$$

В практике часто пользуются упрощёнными формулами с поправочными коэффициентами для единиц измерения, однако в рамках настоящей работы достаточно определения. Диапазон $n_s \approx 20–80$ соответствует радиальным насосам одноступенчатого исполнения (GOST 6134–2007, 2008).

Коэффициент быстроходности определяет оптимальные пропорции рабочего колеса и форму лопаток. Малые значения n_s соответствуют тихоходным насосам с узкими лопатками, создающим большой напор при относительно малой подаче (рисунок 2). Такие насосы имеют радиальное направление выхода потока из рабочего колеса. Большие значения n_s характерны для быстроходных насосов с широкими лопатками, обеспечивающих большую подачу при малом напоре (Ivanovskiy et al., 2002; Spiridonov, 2006). У таких насосов поток имеет диагональное или осевое направление.

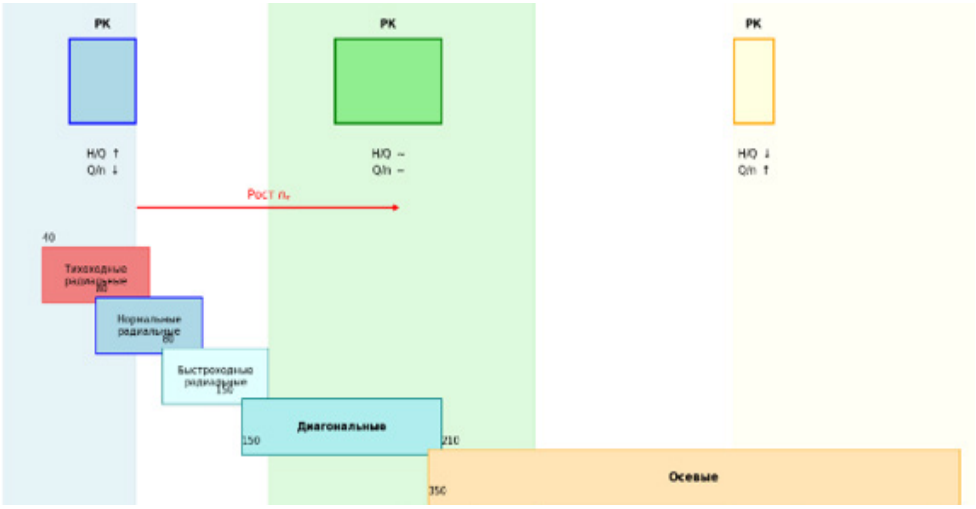


Рисунок 2. Классификация насосов по коэффициенту быстроходности.

Проектирование рабочего колеса сводится к определению геометрических размеров D_2, b_2, D_1, b_1 и углов установки лопаток β_1, β_2 при заданных Q, H, n и свойствах рабочей среды (ρ, ν).

Из уравнения коэффициентом напора с учётом окружной скорости получаем выражение для выходного диаметра колеса через заданный напор и коэффициент напора:

$$H = \psi \frac{u_2^2}{g} \Rightarrow D_2 = \frac{60}{\pi n} \sqrt{\frac{gH}{\psi}}$$

При заданном расходе и выбранном коэффициенте подачи φ меридиональная скорость на выходе:

$$c_{m2} = \varphi u_2$$

Тогда из уравнения неразрывности определяется ширина рабочего колеса по выходу:

$$b_2 = \frac{Q}{2\pi r_2 \phi_2 c_{m2}} = \frac{Q}{\pi D_2 \phi_2 c_{m2}}$$

Здесь ϕ_2 обычно находится в диапазоне $0{,}9–1{,}0$ и учитывает уменьшение эффективной площади течения за счёт толщины лопаток и конструктивных элементов.

CC BY NC

Для определения угла установки лопаток на выходе используют треугольник скоростей. Окружная составляющая абсолютной скорости на выходе из уравнения Эйлера:

$$v_{u2} = \frac{gH}{u_2}$$

Связь между скоростями в выходном сечении:

$$tan\beta_2 = \frac{c_{m2}}{u_2 - v_{u2}}$$

Аналогичным образом по выбранной входной меридиональной скорости c_{m1}, диаметру D_1 и требуемым кавитационным условиям определяется ширина входного сечения b_1 и угол β_1. В типовом радиальном насосе для предотвращения кавитации и уменьшения потерь во входном патрубке выбирают сравнительно малые углы β_1 и обеспечивают плавное подводящее течение к рабочему колесу.

Кавитация представляет собой явление образования и последующего схлопывания паровых пузырьков в потоке жидкости при локальном понижении давления до давления насыщенных паров (Brennen, 1994). В центробежных насосах кавитация возникает преимущественно на входных кромках лопаток рабочего колеса, где наблюдаются максимальные местные скорости и, соответственно, минимальные давления.

Процесс развития кавитации можно разделить на несколько стадий (Knapp et al., 1970):

- Начальная кавитация – появление отдельных кавитационных пузырьков
- Развитая кавитация – формирование кавитационных каверн
- Суперкавитация – полное обтекание лопаток паровыми кавернами
- Срывная кавитация – нарушение сплошности потока и резкое падение напора

Работа насоса ограничивается не только условием обеспечения требуемых Q и H, но и отсутствием кавитации на входе в рабочее колесо. Для оценки кавитационного запаса используют величину допустимого кавитационного запаса напора (NPSH):

$$\mathrm{NPSH}_{\mathrm{avail}} = \frac{p_a}{\rho g} + z_{\mathrm{рез}} - z_{\mathrm{вс}} - \frac{p_v}{\rho g} - \sum h_{\mathrm{пот,\ вс}}$$

где p_a – атмосферное давление; p_v – давление насыщенных паров жидкости при рабочей температуре; $z_{\mathrm{рез}}$ – уровень свободной поверхности в резервуаре; $z_{\mathrm{вс}}$ – отметка входного сечения насоса; $\sum h_{\mathrm{пот,\ вс}}$ – потери напора во всасывающем тракта.

Условие безкавитационной работы:

$$\mathrm{NPSH}_{\mathrm{avail}} \geq \mathrm{NPSH}_{\mathrm{req}}$$

где NPSH_{req} определяется экспериментально или по справочным данным для конкретного типа насоса и режима.

Для сопоставления различных ступеней и режимов используют кавитационный коэффициент быстроходности:

$$n_{ss} = \frac{n\sqrt{Q}}{\mathrm{NPSH}^{3/4}}$$

Чем выше n_{ss}, тем жёстче требования к кавитационной стойкости и конструкции входной части рабочего колеса (увеличенный D_1, плавные подводящие каналы, специальные антикавитационные профили и т.п.).

В задачах перекачивания морской воды и других жидкостей с пониженным давлением насыщенных паров кавитационный запас, как правило, несколько выше, чем при работе на горячей пресной воде. Однако при этом возрастает риск эрозионного разрушения лопаток из–за высокой минерализации и агрессивности среды, что дополнительно обосновывает необходимость корректировки ширины проточной части и выбора более «мягких» углов β_1, β_2.

Перечисленные выше соотношения составляют основу практически всех одномерных методик проектирования рабочих колёс (Gülich–Pfleiderer, Ивановский, Спиридонов, Karassik, Cordier). Различия между ними связаны преимущественно с: рекомендованными диапазонами ψ и φ для заданного n_{ss}; выбором отношений D_1/D_2, D_2/b_2, формы лопаточных каналов и коэффициентов стеснения $\Phi_{1,2}$ учётом кавитационных ограничений через n_{ss}, $NPSH$ и требования к геометрии входа.

Для заданного режима работы насоса $Q = 300\ \text{м}^3/\text{ч}$, $H = 32$ м, $n = 1500\ \text{об/мин}$ свойств морской воды (повышенная плотность и вязкость по сравнению с пресной водой) выбор комбинации ψ, φ, D_2, b_2, β_2 должен обеспечивать (рисунок 3): попадание в типовой диапазон быстроходности для радиальных ступеней (n_{ss} в допустимом интервале); минимальные отклонения геометрических параметров от реальных размеров промышленного насоса–аналога (CHP 150–315/1500); достаточный кавитационный запас на всасывании при допустимой высоте установки насоса.

CC BY NC

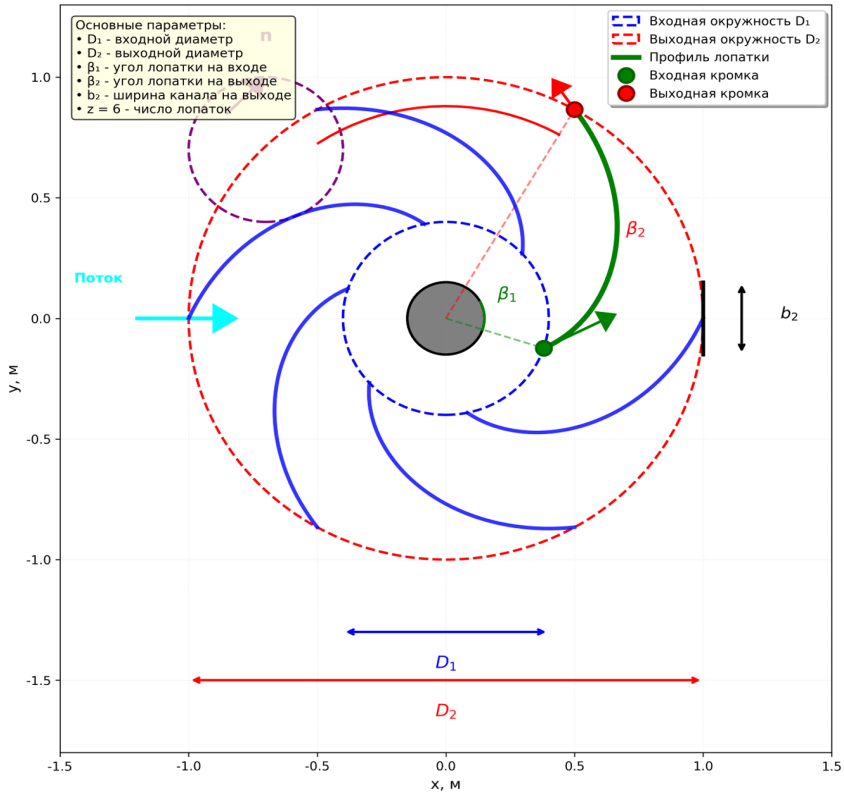


Рисунок 3. Профиль лопатки рабочего колеса центробежного насоса (С указанием основных геометрических параметров (D_1, D_2, β_1, β_2, b_2)).

Во всех методиках опорой служат одни и те же базовые соотношения: уравнение Эйлера для лопастных машин, треугольники скоростей на входе и выходе, уравнение расхода через кольцевое сечение рабочего колеса. Различия состоят в выборе безразмерных коэффициентов напора ψ и расхода φ, в эмпирических рекомендациях по соотношениям D_1/D_2, D_2/b_2 а также в степени учёта кавитационных ограничений.

Классическая международная одномерная методика (Gülich–Pfleiderer). В первом варианте используется классический одномерный подход, распространённый в работах Gülich, Pfleiderer и др. Для радиального насоса с $n_s \approx 30 \div 40$ принимается коэффициент напора на уровне $\psi \approx 0{,}5$ и отношение меридиональной скорости к окружной скорости на выходе $c_{m2}/u_2 \approx 0{,}14$.

Такой выбор соответствует обобщённым данным по хорошо отработанным радиальным насосам с высоким КПД.

Подставляя численные значения ($n = 1500$ мин$^{-1}$, $H = 32$ м, $g = 9{,}81$ м/с^2, $\psi = 0{,}5$) в результате получаем $D_2 \approx 0{,}319$ м, что соответствует $D_2 \approx 319$ мм. Окружная скорость на этом диаметре равна $u_2 \approx 25{,}1$ м/с. Меридиональная скорость на выходе принимается из соотношения:

$c_{m2} = 0{,}14\ u_2 \approx 3{,}51$ м/с. Ширина рабочего колеса на выходе b_2 определяется по уравнению расхода через кольцевое сечение.

При $Q \approx 0{,}0833$ м^3/с, $D_2 \approx 0{,}319$ м, $c_{m2} \approx 3{,}51$ м/с получаем $b_2 \approx 0{,}0237$м ≈ 24мм. Таким образом, наружный диаметр и ширина канала формируют несколько «тонкое» рабочее колесо, характерное для высокоэффективных радиальных насосов.

Угол установки лопаток на выходе β_2 определяется из уравнения Эйлера с учётом коэффициента скольжения σ. Теоретический напор с учётом скольжения записывается в виде:

$$H = \sigma \frac{u_2 v_{u2}}{g}$$

где $v_{u2} = u_2 - c_{m2}\ \mathrm{ctg}\ \beta_2$ – окружная составляющая абсолютной скорости на выходе. Тогда

$$H = \sigma \frac{u_2 (u_2 - c_{m2}\, ctg\beta_2)}{g},\ ctg\,\beta_2 = \frac{u_2 - \frac{gH}{\sigma u_2}}{c_{m2}}$$

При $\sigma \approx 0{,}85, u_2 \approx 25{,}1$ м/с, $c_{m2} \approx 3{,}51$ м/с, $H = 32$ м получаем $\mathrm{ctg}\,\beta_2 \approx 2{,}95, \beta_2 \approx 18{,}8°$. Небольшой угол β_2 указывает на сильно загнутые назад лопатки, что типично для насосов, ориентированных на высокий КПД и устойчивую характеристику.

Входные размеры рабочего колеса выбираются исходя из диапазонов, рекомендованных для радиальных насосов с $n_s \approx 30 - 40$. Принимается отношение $D_1/D_2 \approx 0{,}65$, что даёт $D_1 \approx 0{,}207$ м (≈ 207 мм). Входная меридиональная скорость принимается равной 3,0 м/с, что позволяет выдержать баланс между компактностью насоса и его стойкостью к кавитации. Размер ширины на входе рассчитывается из уравнения расхода и составляет около 43 мм (0,0426 м). Окружная скорость, соответствующая входному диаметру, равняется 16,3 м/с. При условии беззавихрённого подвода $(v_{u1} = 0)$ угол установки лопаток на входе определяется как $tg\beta_1 \approx 0{,}184,\ \beta_1 \approx 10{,}4°$.

Гидравлическая мощность для морской воды определяется по формуле (Pfleiderer, 1961):

$$P_г = \rho g Q H$$

При $\rho \approx 1025$кг/м^3, $g = 9{,}81$м/с^2, $Q \approx 0{,}0833$ м^3/с и $H = 32$ м получаем $P_г \approx 26{,}8$ кВт. При ожидаемом КПД насоса $\eta \approx 0{,}80$ потребляемая мощность на валу оценивается как $P \approx P_г/\eta \approx 33{,}5$кВт.

Тихоходная методика (Ивановский). Во втором варианте расчёт ориентирован на советские методики проектирования тихоходных радиальных насосов.

CC BY NC

При $n_s \approx 32$ насос относят к тихоходным ($n_s < 80$) и для таких агрегатов рекомендуют несколько повышенный коэффициент напора ψ и жёстко регламентированное отношение D_2/b_2. В настоящем расчёте принимается ψ = 0,7 и отношение $D_2/b_2 \approx 8$. Такой выбор обеспечивает более массивное рабочее колесо с меньшей удельной нагрузкой на канал, что положительно сказывается на надёжности и устойчивости работы в тяжёлых условиях.

Наружный диаметр рассчитывается по общей формуле, но при ψ = 0,7 откуда $D_2 \approx 0{,}270$м$(\approx 270$мм$), u_2 \approx 21{,}2$м/с. Ширина канала на выходе определяется из соотношения $D_2/b_2 \approx 8$, откуда $b_2 \approx D_2/8 \approx 0{,}0337$ м ≈ 34 мм. Меридиональная скорость на выходе находим из уравнения расхода $c_{m2} = 2{,}92$ м/с.

Отношение $c_{m2}/u_2 \approx 0{,}14$ близко к принятому в методике 1, но достигнуто через выбор D_2/b_2 а не напрямую, что отражает эмпирический характер традиционных рекомендаций. Угол установки лопаток на выходе β_2 определяется по той же схеме через уравнение Эйлера с $\sigma \approx 0{,}85$. Подстановка численных значений даёт $ctg\,\beta_2 = 1{,}28,\ \beta_2 \approx 38^\circ$. В результате лопатки имеют значительно меньший загиб назад по сравнению с методом 1, а направление абсолютной скорости на выходе приближается к радиальному. Входной диаметр берётся несколько меньшим $D_1/D_2 \approx 0{,}55 \Rightarrow D_1 \approx 0{,}148$ м $(\approx 148$ мм$)$.

Меридиональная скорость на входе принимается более низкой, $c_{m1} \approx 2{,}5$ м/с, что облегчает выполнение условий по кавитации. Ширина входа определяется как $b_1 \approx 0{,}0715$ м $(\approx 72$ мм$)$, $u_1 = 11{,}6$ м/с, $\beta_1 \approx 12{,}1^\circ$. Ожидаемый КПД несколько ниже $\eta \approx 0{,}78$, поэтому потребная мощность оценивается как $P \approx P_г/\eta \approx 34{,}4$ кВт.

Методика с повышенным коэффициентом расхода (Спиридонов). Третий подход ориентирован на методику Спиридонова, где ключевым параметром является коэффициент расхода $\varphi = 0.6$, или отношение $c_{m2}/u_2 = 0.8$. Тем самым формируется более полноводный поток в межлопаточном канале. Это, как правило, улучшает условия работы спирального отвода, но может приводить к увеличению гидравлических потерь в колесе.

При $\psi = 0{,}6$ наружный диаметр $D_2 \approx 0{,}291$ м $(\approx 291$ мм$)$, $u_2 \approx 22{,}9$ м/с. Меридиональная скорость на выходе составляет $c_{m2} = 0{,}18\ u_2 \approx 4{,}12$ м/с. Ширина канала на выходе через $b_2 \approx 0{,}0221$ м ≈ 22 мм. Расчёт угла β_2 по уравнению Эйлера с $\sigma \approx 0{,}85$ даёт $\beta_2 \approx 31{,}5^\circ$. Этот угол занимает промежуточное положение между сильно загнутыми лопатками метода 1 и почти радиальными лопатками метода 2, что делает такой вариант геометрии компромиссным с точки зрения энергетики и устойчивости работы. Для входа принимаем $D_1/D_2 \approx 0{,}60 \Rightarrow D_1 \approx 0{,}175$ м $(\approx 175$ мм$), c_{m1} \approx 3{,}5$ м/с. Тогда $b_1 \approx 0{,}043$ м $(\approx 43$ мм$)$, $u_1 \approx 13{,}7$ м/с, $\beta_1 \approx 14{,}3^\circ$. При ожидаемом КПД $\eta \approx 0{,}79$ мощность на валу порядка $P \approx 33{,}9$ кВт.

Методика Karassik (Pump Handbook) с учётом всасывающей быстроходности

(Karassik I. J. et al., 2008). Методика Karassik дополнительно к выбору геометрии по обычной быстроходности предусматривает оценку всасывающей быстроходности N_{ss} (suction specific speed), позволяющей сопоставить требуемый кавитационный запас NPSH_R с режимом работы насоса. В американской системе единиц всасывающая быстроходность определяется по формуле:

$$N_{ss} = \frac{n\sqrt{Q_{\mathrm{gpm}}}}{\mathrm{NPSH}_R^{0,75}}$$

где n – частота вращения, мин$^{-1}$; Q_{gpm} – подача в gpm; NPSH_R – требуемый кавитационный запас, ft. Для рассматриваемого режима $Q \approx 0{,}0833 \text{м}^3/\text{с}$ соответствует расходу $Q_{\mathrm{gpm}} \approx 1321\ \mathrm{gpm}$. Если принять расчётный требуемый кавитационный запас $\mathrm{NPSH}_R \approx 3$ м $\approx 9{,}84$ ft, то при $n = 1500\ \text{мин}^{-1}$ получаем $N_{ss} \approx 9810$. Это значение выше типичного диапазона 8500–9000, который рассматривается как условно допустимый для насосов общего назначения. При постановке обратной задачи, когда задано ограничение по $N_{ss,\text{доп}} \approx 8500$, минимально допустимый $\mathrm{NPSH}_{R,\min}$ получается порядка 3,6 м. Таким образом, методика Karassik даёт удобный инструмент для согласования геометрии входа и условий по кавитации.

Для выбора геометрии рабочего колеса в рамках данной методики принимается $\psi_K \approx 0{,}55, c_{m2}/u_2 \approx 0{,}16,$ характерные для радиальных насосов с $n_s \approx 30 \div 40$. Тогда $D_2 \approx 0{,}304$ м $(\approx 304$ мм$), u_2 \approx 23{,}9$ м/с, $c_{m2} \approx 3{,}82$ м/с, $b_2 \approx 0{,}0228$ м $(\approx 23$ мм$)$. По уравнению Эйлера с σ ≈ 0,85 угол установки лопаток на выходе составляет $\beta_2 \approx 24{,}4°$. Таким образом, рабочее колесо по методике Karassik имеет несколько увеличенный по сравнению с советскими методиками диаметр при умеренной ширине канала и относительно небольшом загибе лопаток назад, что согласуется с ориентацией на повышенную кавитационную стойкость (через ограничение по N_{ss}).

Методика на основе диаграммы Cordier (N_s – D_s). Диаграмма Cordier описывает область оптимальных сочетаний безразмерной быстроходности N_s и безразмерного диаметра D_s для насосов и компрессоров (Cordier, 1953). В одном из распространённых вариантов для насосов используются следующие определения безразмерных параметров:

$$N_s = \frac{n_{\text{рад}}\sqrt{Q}}{(gH)^{3/4}},\ D_s = D_2\,\frac{(gH)^{1/4}}{\sqrt{Q}}$$

где $n_{\text{рад}} = 2\pi n/60$ – угловая скорость, рад/с; Q – подача, м³/с; H – напор, м; D_2 – наружный диаметр рабочего колеса, м.

Для рассматриваемого режима при $n = 1500\ \text{мин}^{-1}$ и $Q \approx 0{,}0833\ \text{м}^3/\text{с}$

CC BY NC

расчёт даёт $N_s \approx 0{,}61$. Это значение соответствует области радиальных насосов на диаграмме Cordier. Экспериментально показано, что для таких значений N_s оптимальный диапазон безразмерного диаметра D_s лежит в окрестности $D_{s,\text{opt}} \approx 4{,}0$.

Используя оптимальный безразмерный диаметр $D_{s,\text{opt}} \approx 4{,}0$, находим наружный диаметр рабочего колеса по формуле:

$$D_2 = D_{s,\text{opt}} \frac{\sqrt{Q}}{(gH)^{1/4}}.$$

Подстановка численных значений даёт $D_2 \approx 0{,}274$ м (≈ 274 мм). Окружная скорость на этом диаметре составляет $u_2 \approx 21{,}5$ м/с. Для согласования с другими методиками принимается отношение $c_{m2}/u_2 \approx 0{,}16 \Rightarrow c_{m2} \approx 3{,}45$ м/с. Ширина канала на выходе по уравнению расхода равна $b_2 \approx 0{,}028$ м (≈ 28 мм).

Расчёт угла установки лопаток на выходе β_2 по уравнению Эйлера с $\sigma \approx 0{,}85$ даёт $\beta_2 \approx 38°$. Таким образом, методика Cordier задаёт оптимальный по диаграмме диаметр рабочего колеса, после чего остальные параметры (ширина канала и углы лопаток) определяются в рамках стандартного одномерного расчёта.

Результаты и обсуждение. Сопоставление результатов по пяти методикам показывает, что все они опираются на единый набор фундаментальных соотношений, а различия связаны с выбором безразмерных коэффициентов и эмпирических рекомендаций. Для режима $Q = 300\text{м}^3/\text{ч}, H = 32\text{м}, n = 1500\text{мин}^{-1}$ получены следующие характерные значения наружного диаметра D_2, b_2, β_2 безразмерного диаметра D_s (округление до ближайших миллиметра и градуса):

– метод Gülich–Pfleiderer: $D_2 \approx 319$ мм, $b_2 \approx 24$ мм, $\beta_2 \approx 19°$, $D_s \approx 4{,}65$;
– методика Ивановского: $D_2 \approx 270$ мм, $b_2 \approx 34$ мм, $\beta_2 \approx 38°$, $D_s \approx 3{,}93$;
– методика Спиридонова: $D_2 \approx 291$ мм, $b_2 \approx 22$ мм, $\beta_2 \approx 31°$, $D_s \approx 4{,}25$;
– методика Karassik: $D_2 \approx 304$ мм, $b_2 \approx 23$ мм, $\beta_2 \approx 24°$, $D_s \approx 4{,}44$;
– методика Cordier: $D_2 \approx 274$ мм, $b_2 \approx 28$ мм, $\beta_2 \approx 38°$, $D_s \approx 4{,}00$.

Безразмерный диаметр D_s, полученный по методике Cordier ($D_s \approx 4{,}0$), лежит в центре коридора оптимальных значений для радиальных насосов. К этому значению наиболее близки результаты традиционных методик (Ивановский и Спиридонов), что свидетельствует о хорошем согласовании советских эмпирических рекомендаций с международной Cordier–диаграммой.

В качестве эталонного образца для верификации расчётных методик принят насос CHP 150-315/1500 (консольный центробежный насос для перекачивания морской воды), для которого по заводской документации и результатам стендовых испытаний известны как геометрические параметры рабочего колеса, так и характеристики $Q - H - \eta$. Эталонные значения основных геометрических параметров рабочего колеса, используемые для сравнения, составляют: наружный

диаметр D_2= 324 мм, ширина канала на выходе b_2 = 40 мм, угол установки лопаток на выходе β_2 = 34°, ширина входа b_1 = 80 мм, угол установки лопаток на входе β_1 = 20°.

Для сопоставления с расчётными вариантами по методикам Gülich–Pfleiderer, Ивановского, Спиридонова, Karassik и Cordier в таблице 1 приведены полученные значения D_2, b_2 и β_2, а также их относительные отклонения от геометрии насоса CHP 150-315/1500.

Анализ таблицы 1 показывает, что ни одна из рассмотренных классических одномерных методик в чистом виде не воспроизводит фактическую ширину канала b_2 насоса CHP 150-315/1500: все варианты дают меньшее значение (от −15% у тихоходной схемы Ивановского до порядка −45% у варианта Спиридонова). Это согласуется с тем, что реальный насос ориентирован на перекачивание морской воды с повышенной минерализацией и допускает более широкий межлопаточный канал для повышения надёжности и устойчивости работы.

По наружному диаметру D_2 наиболее близким к фактической геометрии является вариант Gülich–Pfleiderer (ΔD_2 ≈ −1,5%) и методика Karassik (ΔD_2 ≈ −6 %). Советские методики Ивановского и Спиридонова, а также вариант по диаграмме Cordier дают заметно меньший диаметр (от −10 до −17%), что связано с более жёсткими рекомендациями по ψ и D_2/b_2 для типовых чистых жидкостей.

Таблица 1. Сопоставления с расчётными вариантами по методикам.

Вариант						
Эталон CHP 150-315/1500	324	+0.0	40	+0.0	34	+0.0
Метод 1 (Gülich–Pfleiderer)	319	–1.5	24	–40.0	19	–44.7
Метод 2 (Ивановский)	270	–16.7	34	–15.0	38	+11.8
Метод 3 (Спиридонов)	291	–10.2	22	–45.0	32	–7.4
Метод 4 (Karassik)	304	–6.2	23	–42.5	24	–28.2
Метод 5 (Cordier Ns–Ds)	274	–15.4	28	–30.0	38	+11.8

По углу установки лопаток на выходе β_2 наиболее близко к реальному насосу находится диапазон 31–38°. Методика Спиридонова (β_2 ≈ 31,5°) и тихоходная схема (β_2 ≈ 38°) демонстрируют наименьшие отклонения по этому параметру (порядка −9% и +12% соответственно), тогда как классический международный вариант Gülich–Pfleiderer (β_2 ≈ 19°) и методика Karassik (β_2 ≈ 24°) дают заметно меньший загиб лопаток назад.

Наглядное представление о характере расхождений даёт рисунок 4, на котором расчётные значения наружного диаметра, ширины канала и угла установки лопаток на выходе сопоставлены с фактической геометрией насоса CHP 150-315/1500.

CC BY NC

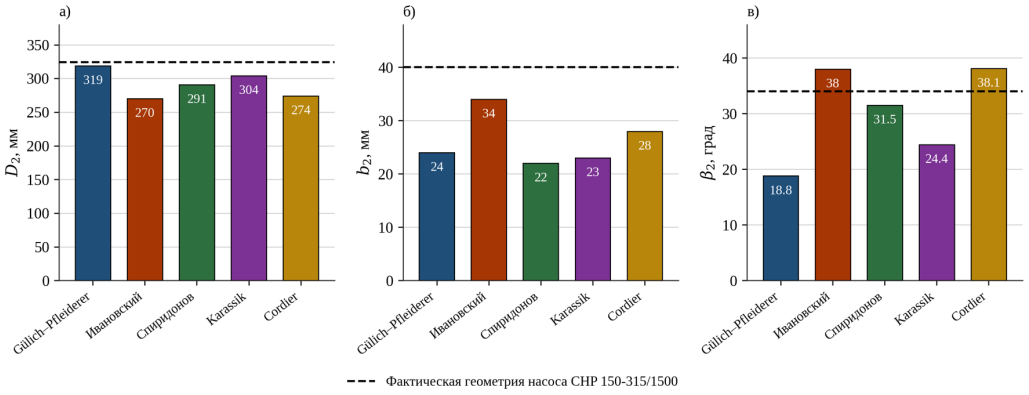


Рисунок 4. Сопоставление расчётных значений основных геометрических параметров рабочего колеса с фактической геометрией насоса CHP 150–315/1500: а) наружный диаметр D_2; б) ширина канала на выходе b_2; в) угол установки лопаток на выходе β_2.

Из рисунка 4 видно, что по наружному диаметру все пять вариантов укладываются в узкую полосу 270–319 мм и лежат ниже линии эталона, то есть расхождение носит систематический характер и в первом приближении устраняется простым масштабированием колеса. Совершенно иначе выглядит картина по ширине канала: ни один из столбцов b_2 не достигает уровня 40 мм, а разрыв составляет от 6 мм (Ивановский) до 18 мм (Спиридонов). По углу β_2 разброс оказывается двусторонним – методики Ивановского и Cordier дают завышенные значения (около 38°), тогда как Gülich–Pfleiderer и Karassik заниженные (19 и 24°), что отражает разное отношение расчётных школ к степени загиба лопаток назад.

Для более детального сопоставления в таблице 2 приведены не только основные геометрические параметры рабочего колеса $(D_2,\ b_2,\ \beta_2)$, но и входные размеры $(D_1,\ b_1,\ \beta_1)$, а также безразмерные коэффициенты напора ψ и расхода φ, рассчитанные для насоса CHP 150–315/1500 и для всех пяти рассмотренных методик.

Анализ таблицы 2 показывает, что по коэффициенту напора ψ насос CHP 150–315/1500 фактически работает в диапазоне $\psi \approx 0{,}48$, что хорошо согласуется с выбором $\psi = 0{,}5$ в методике Gülich–Pfleiderer и $\psi = 0{,}55$ в методике Karassik. Безразмерный коэффициент расхода φ для реального насоса ($\varphi \approx 0{,}08$) заметно ниже, чем в большинстве расчётных вариантов ($\varphi = 0{,}14$–$0{,}18$), что объясняется увеличенной шириной канала b_2 и, как следствие, меньшей меридиональной скоростью на выходе при заданной подаче.

Таблица 2. Сопоставления основных геометрических параметров рабочего колеса.

Вариант										
Эталон CHP 150–315/1500	0.485	0.080	324	40	34.0	132	80	20.0	25.4	2.05
Метод Gulich	0.500	0.140	319	24	18.8	207	43	10.4	25.1	3.51
Метод Ивановский	0.700	0.138	270	34	38.0	148	72	12.1	21.2	2.92
Метод Спиридонов	0.600	0.180	291	22	31.5	175	43	14.3	22.9	4.12
Метод Karassik	0.550	0.160	304	23	24.4	198	45	10.9	23.9	3.82
Метод Cordier	0.676	0.160	274	28	38.1	151	70	11.9	21.5	3.45

По входным размерам $(D_1,\ b_1)$ и углу β_1, насос CHP 150–315/1500 также характеризуется более "полноводным" входом ($b_1 \approx 80$ мм, $\beta_1 \approx 20°$) по сравнению с результатами одномерных расчётов ($b_1 \approx 40–72$ мм, $\beta_1 \approx 10–14°$). Это подтверждает, что при проектировании насосов для морской воды и других коррозионно–активных или загрязнённых сред целесообразно целенаправленно увеличивать ширину входного и выходного сечений по сравнению с рекомендациями для чистых жидкостей, а также использовать повышенные значения углов β_1 и β_2 для обеспечения устойчивого подвода и отвода потока.

Взаимное положение расчётных вариантов и эталонного насоса в плоскости безразмерных коэффициентов напора и расхода показано на рисунке 5.

Из рисунка 5 следует, что смещение расчётных точек относительно эталона происходит преимущественно вверх, то есть в сторону завышенного коэффициента расхода. По коэффициенту напора в типовой диапазон ψ = 0,45–0,60 попадают варианты Gülich–Pfleiderer, Karassik и Спиридонова, тогда как методики Ивановского и Cordier выходят за его верхнюю границу. Ближе всего к эталонной точке расположен вариант Gülich–Pfleiderer, однако и он отстоит от неё почти вдвое по φ: заниженная ширина b_2 при заданной подаче неизбежно приводит к завышенной меридиональной скорости на выходе.

Для количественной оценки расхождений в таблице 3 приведены относительные отклонения основных параметров рабочего колеса по сравнению с насосом CHP 150–315/1500. Отклонения рассчитаны по формуле

$$\Delta X,\ \% = \frac{X_{\text{метод}} - X_{\text{CHP}}}{X_{\text{CHP}}} \cdot 100\%.$$

где: $X_{\text{метод}}$ – значение рассчитанного параметра (по Gülich, Ивановскому, Спиридонову, Karassik, Cordier); X_{CHP} – фактическое значение того же параметра для насоса CHP 150–315/1500; $\Delta X, \%$ – относительное отклонение в процентах.

Из таблицы 3 видно, что по коэффициенту напора ψ наименьшие относительные отклонения имеют варианты Gülich–Pfleiderer и Karassik (порядка +3…+13%), тогда как методика Cordier даёт более высокое ψ (около +39,5%). По коэффициенту

расхода φ все методики дают значения, превышающие фактическое примерно в 1,7–2,3 раза ($\Delta\varphi \approx +70\ldots+130\%$), что напрямую связано с меньшей шириной канала b_2 в расчётных вариантах.

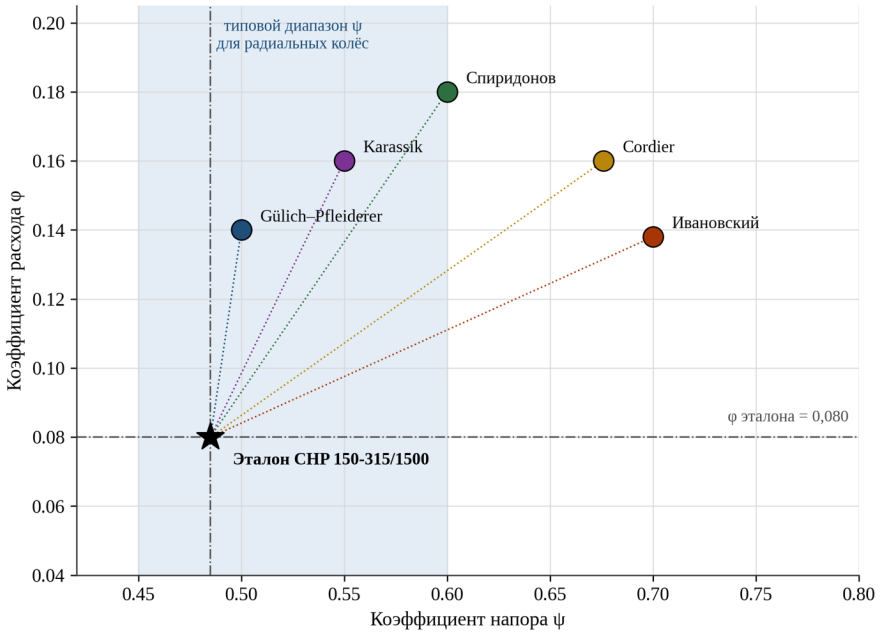


Рисунок 5. Положение расчётных вариантов и насоса CHP 150–315/1500 в плоскости коэффициентов напора ψ и расхода φ.

Таблица 3. Количественная оценка расхождений.

Вариант										
Метод Gulich	+3.1	+74.1	–1.5	–40.7	–44.8	+57.1	–46.7	–47.8	–1.5	+71.4
Метод Ивановский	+44.4	+71.4	–16.8	–15.7	+11.7	+12.3	–10.6	–39.4	–16.8	+42.6
Метод Спиридонов	+23.8	+123	–10.1	–44.7	–7.5	+32.4	–45.8	–28.5	–10.1	+101.2
Метод Karassik	+13.5	+98.9	–6.1	–43.0	–28.3	+49.8	–44.1	–45.3	–6.1	+86.8
Метод Cordier	+39.5	+98.9	–15.3	–29.9	+11.9	+14.3	–12.1	–40.4	–15.3	+68.4

По геометрическим параметрам D_2 и D_1 наименьшие отклонения по диаметру рабочего колеса демонстрирует метод Gülich–Pfleiderer ($\Delta D_2 \approx -1{,}5$ %) и методика Karassik ($\Delta D_2 \approx -6\%$). Советские методики и Cordier–расчёт дают уменьшенные диаметры ($\Delta D_2 \approx -10\ldots-17\%$). Входные диаметры D_1 во всех расчётных вариантах заметно больше фактического D_1 насоса CHP (ΔD_1 порядка +20…+50%), что подчёркивает необходимость последующей калибровки по входной геометрии при проектировании на основе одномерных методик.

По ширине канала b_2 все методики существенно недооценивают фактическое значение (Δb_2 от −30 до −45%), что отражает ориентацию классических рекомендаций на чистые жидкости. Аналогичная картина наблюдается и для

входной ширины b_1. По углам установки лопаток β_1 и β_2 наименьшие отклонения демонстрируют традиционные методики (Ивановский и Спиридонов), тогда как международные подходы Gülich–Pfleiderer и Karassik дают значительно меньшие углы, соответствующие более сильно загнутым назад лопаткам.

Общая картина расхождений по всем десяти параметрам представлена на рисунке 6 в виде цветовой карты, построенной по данным таблицы 3.

Для сопоставления методик между собой отклонения были сгруппированы по типу параметров и усреднены по модулю; результаты приведены на рисунке 7.

Рисунок 7а показывает, что ни одна из методик не является лучшей одновременно во всех группах. Диаметры и ширины каналов точнее всего воспроизводит схема Ивановского (15 и 13% соответственно), углы установки лопаток – методика Спиридонова (18%), а безразмерные коэффициенты – подход Gülich–Pfleiderer (39 %). По интегральной оценке, (рисунок 7б) методики выстраиваются в ряд от 28,2% у схемы Ивановского до 42,7% у методики Спиридонова, причём разница между крайними вариантами не превышает полутора раз, что не позволяет отдать безусловное предпочтение какому–либо одному алгоритму.



Рисунок 6. Карта относительных отклонений расчётных параметров рабочего колеса от фактических значений насоса CHP 150–315/1500.

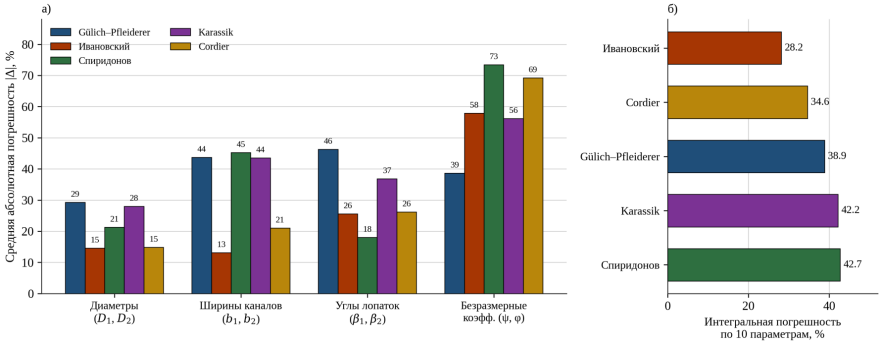


Рисунок 7. Средняя абсолютная погрешность расчётных методик: а) по группам параметров; б) интегральная оценка по всем десяти параметрам.

Заключение. В работе проведено сравнение пяти классических одномерных (1D) методик расчета рабочего колеса центробежного насоса (Gülich–Pfleiderer, методы Ивановского и Спиридонова, подход Karassik и диаграмму Cordier). Расчетные алгоритмы верифицировались путем сравнения с геометрическими и кинематическими параметрами эталонного насоса CHP 150–315/1500 (предназначен для перекачивания морской воды).

Расчеты показали, что ни одна из традиционных методик в чистом виде не дает высокой точности при моделировании рабочего колеса для сложных условий эксплуатации. Сильнее всего (на 30–45%) расходятся расчетные и фактические значения ширины проточной части на входе (b_1) и выходе (b_2). Это связано с тем, что классические формулы ориентированы в основном на чистую воду. Морская вода плотнее, более вязкая и агрессивная, поэтому на практике межлопаточные каналы приходится делать шире, чтобы повысить надежность агрегата и снизить риск кавитационно–эрозионного износа.

Тем не менее, для начальных этапов проектирования можно комбинировать сильные стороны разных алгоритмов. Так, зарубежные подходы (Gülich–Pfleiderer и Karassik) точнее всего (с погрешностью до 6%) определяют наружный диаметр (D_2) и коэффициент напора (ψ). При этом методы Ивановский и Спиридонов и диаграмма Cordier дают гораздо меньшую погрешность при расчете углов установки лопаток (β_1, β_2).

В итоге, классические 1D–методики подходят только для создания базовой геометрии в первом приближении. Чтобы спроектировать эффективный насос типа CHP, лучше применять комбинированный подход: брать лучшие элементы из методик, алгоритмов и корректировать расчет по кавитационному коэффициенту. Полученный эскиз рабочего колеса необходимо дорабатывать методами вычислительной гидродинамики (CFD). Только трехмерное численное моделирование позволяет увидеть реальную картину течения, снизить гидравлические потери и окончательно оптимизировать профиль лопаток под специфику перекачиваемой среды.

References

Aliuly A., Amanzholov T., Seitov A., Momysh N., Jaichibekov N., Kaltayev A. (2024). Hydraulic design and CFD–based parametric study for optimizing centrifugal pump impeller performance. Applied Sciences. – Vol. 14 (22). – P. 10161. https://doi.org/10.3390/app142210161 (in Eng.).

Brennen C.E. (1994). Hydrodynamics of Pumps. – Oxford: Oxford University Press. – 292 p. (in Eng.).

Busemann A. (1928). Das Forderhohenverhaltnis radialer Kreiselpumpen mit logarithmisch–spiraligen Schaufeln [The Head Ratio of Radial Centrifugal Pumps with Logarithmic-Spiral Blades]. Journal of Applied Mathematics and Mechanics – Vol. 8 (5). – P. 372-384. https://doi.org/10.1002/zamm.19280080504 (in Ger.).

Cordier O. (1953). Ahnlichkeitsbedingungen fur Stromungsmaschinen. BWK. [Similarity Conditions for Turbomachines. BWK]. – Vol. 5 (10). – P. 337-340. (in Ger.).

GOST 6134–2007. (2008). Nasosy dinamicheskie. Metody ispytaniy [Dynamic pumps. Test methods]. – M.: Standartinform. – 80 p. (in Russ.).

Gülich J.F. (2014). Centrifugal Pumps. – 3rd ed. – Berlin: Springer. – 1116 p. https://doi.org/10.1007/978–3–642–40114–5 (in Eng.).

Ivanovskiy V.N., Darishchev V.I., Sabirov A.A. (2002). Skvazhinnye nasosnye ustanovki dlya dobychi nefti [Well pumping installations for oil production]. – Moscow: Gubkin Russian State University of Oil and Gas, "Neft' i Gaz" Publishing House. – 824 p. (in Russ.).

Karassik I.J., Messina J.P., Cooper P., Heald C.C. (2008). Pump Handbook. – 4th ed. – New York: McGraw–Hill. – 1824 p. (in Eng.).

Knapp R.T., Daily J.W., Hammitt F.G. (1970). Cavitation. – New York: McGraw–Hill. – 578 p. (in Eng.).

Lazarkiewicz S., Troskolanski A.T. (1965). Impeller Pumps. – Oxford: Pergamon Press. – 648 p. (in Eng.).

Lobanoff V.S., Ross R.R. (1992). Centrifugal Pumps: Design and Application. – 2nd ed. – Houston: Gulf Publishing Company. – 594 p. (in Eng.).

Lomakin A.A. (1966). Tsentrobezhnye i osevye nasosy [Centrifugal and axial pumps]. – 2nd ed. – Moscow: Mashinostroenie. – 364 p. (in Russ.).

Momysh N., Amanzholov T., Jaichibekov N., Aliuly A., Seitov A., Bazarlinov Zh., Kaltayev A. (2024). Hydraulic calculation and structural design of the single–stage centrifugal pump impeller. Advances in Asian Mechanism and Machine Science. – Springer. – P. 361-370. https://doi.org/10.1007/978–3–031–67569–0_41 (in Eng.).

Pfleiderer C. (1961). Die Kreiselpumpen für Flussigkeiten und Gase. – Berlin: Springer. –Verlag. – 636 p. https://doi.org/10.1007/978–3–642–48170–3 (in Ger.).

Spiridonov E. K. (2006). Raschyot i proektirovanie tsentrobezhnykh nasosov [Calculation and design of centrifugal pumps]. – Chelyabinsk: Publishing House of South Ural State University. – 60 p. (in Russ.).

Stepanoff A.J. (1957). Centrifugal and Axial Flow Pumps: Theory, Design and Application. – 2nd ed. – New York: Wiley. – 462 p. (in Eng.).

Stepanov A.I. (1960). Tsentrobezhnye i osevye nasosy. Teoriya, konstruirovanie i primenenie [Centrifugal and axial pumps. Theory, design and application]. – – Moscow: Mashgiz (State Publishing House of Machine-Building Literature). – 464 p. (in Russ.).

Stodola A. (1927). Steam and Gas Turbines. – New York: McGraw–Hill. – 1356 p. (in Eng.).

Wiesner F.J. (1967). A review of slip factors for centrifugal impellers. Journal of Engineering for Power. – Vol. 89 (4). – P. 558-572. https://doi.org/10.1115/1.3616734 (in Eng.).

Wu C.H. (1952). A general theory of three–dimensional flow in subsonic and supersonic turbomachines of axial, radial, and mixed–flow types. Transactions of the ASME. – Vol. 74 (8). – P. 1363-1380. https://doi.org/10.1115/1.4016114 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 83–100

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.464

UDC: 530.182
IRSTI: 29.05.03

©Syzdykova A.M. [1], Serikbayev N.S.[1]*, Kutum B.B.[2], 2026.
[1]L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan;
[2]Karaganda Buketov University, Karaganda, Kazakhstan.
*E-mail: serikbayev_ns@enu.kz

LOCAL KODAMA-TYPE TRANSFORMATIONS AND INTEGRABILITY LIMITS OF THE EXTENDED FIFTH-ORDER KORTEWEG-DE VRIES EQUATION

Syzdykova Arailym — PhD student, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, E-mail: syzdykova_am@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8999-6566 ;
Serikbayev Nurzhan — PhD, Acting Associate Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: serikbayev_ns@enu.kz, https://orcid.org/0000-0002-1259-637X;
Kutum Bayan — Master of Physics, Senior Lecturer, Karaganda Buketov University, Karaganda, Kazakhstan,
E-mail kuttykadam@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6410-4111.

Abstract. The extended fifth-order Korteweg-de Vries (KdV) equation $u_t + 6uu_x + u_{xxx} + \varepsilon(\alpha_1 u^2 u_x + \gamma_1 uu_{xxx} + \gamma_2 u_x u_{xx} + \beta_1 u_{5x}) = 0$ models long internal waves in a two-layer stratified fluid with next-order dispersive and nonlinear corrections. Whether these four correction terms preserve integrability under a purely local change of the dependent variable, without a non-local term, had not been settled as an exact statement.

We apply the local near-identity transformation $u = v + \varepsilon(av^2 + bv_{xx})$ and compute its effect on the four correction coefficients to $O(\varepsilon)$. We evaluate the time derivative of the third KdV conserved density under the same transformation, examine the compatibility of the 2×2 AKNS Lax scheme with the quadratic term $6uu_x$, and carry out a linear dispersion analysis of the corrected equation.

The local transformation removes the coefficients α_1 and γ_2 completely, for any values, but cannot remove γ_1 or β_1 for any choice of the transformation parameters. The equation reduces exactly to KdV if and only if $\gamma_1 = \beta_1 = 0$. The third KdV invariant is conserved along solutions under the same condition. The symmetric AKNS reduction $q = u,\ r = -u$ is structurally incompatible with the $6uu_x$ term, the reduction $q = u, r \equiv -1$ is the correct one. The correction to the group-phase velocity gap from fifth-order dispersion is obtained in closed form, $\Delta V(k,\varepsilon) - \Delta V(k,0) = 4\varepsilon\beta_1 k^4$.

The results give an exact, checkable criterion for which correction terms in the fifth-order internal-wave equation are removable by local means and which reflect genuine higher-order physics, relevant to estimating wave-packet asymmetry in stratified oceanic flows.

Keywords: extended Korteweg-de Vries equation, Kodama transformation, conservation law, Lax hierarchy, Lax pair, group and phase velocity

Funding: *This work was supported by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP23487348).*

For citations: *Syzdykova A.M., Serikbayev N.S., Kutum B.B. Local Kodama-Type Transformations and Integrability Limits of the Extended Fifth-Order Korteweg–de Vries Equation. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 83–100. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.464*

©Сыздыкова А.М.[1], Серикбаев Н.С.[1]*, Кутум Б.Б.[2], 2026.
[1]Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан;
[2]Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан.
*E-mail: serikbayev_ns@enu.kz

КЕНЕТЕЙЛГЕН БЕСІНШІ РЕТТІ КОРТЕВЕГ-ДЕ ФРИЗ ТЕНДЕУІНІҢ ЛОКАЛДЫ КОДАМ ТИПТІ ТҮРЛЕНДІРУІ МЕН ИНТЕГРАЛДАНУ ШЕКТЕРІ

Сыздыкова Арайлым — PhD докторант, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: syzdykova_am@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8999-6566;
Серикбаев Нуржан — PhD, доцент м.а., Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: serikbayev_ns@enu.kz, https://orcid.org/0000-0002-1259-637X;
Кутум Баян — физика ғылымдарының магистрі, аға оқытушы, Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан,
E-mail kuttykadam@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6410-4111.

Аннотация. Бесінші ретті кеңейтілген Кортевег-де Фриз (КдФ) теңдеуі $u_t + 6uu_x + u_{xxx} + \varepsilon(\alpha_1 u^2 u_x + \gamma_1 uu_{xxx} + \gamma_2 u_x u_{xx} + \beta_1 u_{5x}) = 0$ екі қабатты стратификацияланған сұйықтықтағы ұзын ішкі толқындарды келесі ретті дисперсиялық және бейсызықты түзетулермен сипаттайды. Осы төрт түзету мүшесінің тәуелді айнымалыны тек локальді түрлендіру арқылы, локальді емес мүшелерсіз өзгерткеде интегралдануын сақтайтындығы осы уақытқа дейін нақты тұжырым түрінде шешілмеген.

Осы жұмыста $u = v + \varepsilon(av^2 + bv_{xx})$ түріндегі локальді жуықтап бірлік түрлендіруі қарастырылып, оның төрт түзету коэффициентіне әсерін $O(\varepsilon)$ дәлдігімен есептелген. Сонымен қатар, осы түрлендіру аясында КдФ теңдеудің үшінші сақталу тығыздығының уақыт бойынша туындысы табылып, 2×2

өлшемді АКНС Лакс схемасының $6uu_x$ квадраттық мүшесімен үйлесімділігі зерттелген және түзетілген теңдеудің сызықтық дисперсиялық талдауы жасалынған.

Локальді түрлендіру α_1 және γ_2 коэффициенттерін олардың кез келген мәндерінде толығымен жояды. Алайда түрлендіру параметрлерін қалай таңдалса да, γ_1 немесе β_1 коэффициенттерін жойылуы мүмкін емес. Теңдеу дәл КдФ теңдеуіне тек $\gamma_1 = \beta_1 = 0$ болғанда ғана келтіріледі. КдФ теңдеуі үшінші инварианты да дәл осы шарт орындалғанда ғана шешімдер бойымен сақталады. Симметриялы $q = u,\ r = -u$ АКНС редукциясы $6uu_x$ мүшесімен құрылымдық тұрғыдан үйлеспейді, дұрыс редукция $q = u,\ r \equiv -1$ болып табылады. Бесінші ретті дисперсиядан туындайтын топтық және фазалық жылдамдықтар айырымына түзету түйық түрде алынған: $\Delta V(k,\varepsilon) - \Delta V(k,0) = 4\varepsilon\beta_1 k^4$.

Алынған нәтижелер бесінші ретті ішкі толқындар теңдеуіндегі қандай түзету мүшелерінің локальді тәсілдермен жоюға болатынын және қайсылары жоғары ретті нақты физикалық әсерлерді сипаттайтынын анықтауға мүмкіндік беретін дәл әрі тексерілетін критерий береді. Бұл критерий стратификацияланған мұхит ағындардағы толқындық пакеттердің асимметриясын бағалау үшін маңызды.

Түйін сөздер: кеңейтілген Кортевег-де Фриз тендеуі, Кодам түрлендіруі, сақталу заңы, Лакс иерархиялары, Лакс жұбы, топтық жане фазалық жылдамдықтар

©Сыздыкова А.М.[1], Серикбаев Н.С.[1]*, Кутум Б.Б.[2], 2026.
[1]Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,
Астана, Казахстан;
[2]Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан.
*E-mail: serikbayev_ns@enu.kz

ЛОКАЛЬНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ТИПА КОДАМЫ И ПРЕДЕЛЫ ИНТЕГРИРУЕМОСТИ РАСШИРЕННОГО УРАВНЕНИЯ КОРТЕВЕГА-ДЕ ФРИЗА ПЯТОГО ПОРЯДКА

Сыздыкова Арайлым — PhD докторант, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,
E-mail: syzdykova_am@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8999-6566;
Серикбаев Нуржан — PhD, и.о. доцента, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,
E-mail: serikbayev_ns@enu.kz, https://orcid.org/0000-0002-1259-637X;
Кутум Баян — магистр физики, старший преподаватель, Карагандинский университет имени Е. А. Букетова, Караганда, Казахстан,
E-mail kuttykadam@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6410-4111.

Аннотация. Расширенное уравнение Кортевега-де Фриза (КдФ) пятого порядка $u_t + 6uu_x + u_{xxx} + \varepsilon(\alpha_1 u^2 u_x + \gamma_1 uu_{xxx} + \gamma_2 u_x u_{xx} + \beta_1 u_{5x}) = 0$ моделирует длинные внутренние волны в двухслойной стратифицированной жидкости с учетом дисперсионных и нелинейных поправок следующего порядка.

Вопрос о том, сохраняют ли эти четыре поправочных члена интегрируемость при чисто локальной замене зависимой переменной, без введения нелокального члена, до сих пор не получил точного ответа.

Мы применяем локальное преобразование, близкое к тождественному $u = v + \varepsilon(av^2 + bv_{xx})$ и вычисляем его влияние на четыре коэффициента поправок с точностью до $O(\varepsilon)$. Мы вычисляем производную по времени от третьей сохраняющейся плотности КдФ при том же преобразовании, исследуем совместность матричной схемы Лакса АКНС размера 2×2 с квадратичным членом $6uu_x$ и проводим анализ линейной уравнения с поправкой.

Локальное преобразование полностью устраняет коэффициенты α_1 и γ_2 при любых их значениях, но не может исключить γ_1 или β_1 ни при каком выборе параметров преобразования. Уравнение сводится точно к КдФ тогда и только тогда, когда $\gamma_1 = \beta_1 = 0$. При этом же условии вдоль решений сохраняется третий инвариант КдФ. Поправка к разности между групповой и фазовой скоростями, обусловленная дисперсией пятого порядка, получена в замкнутом виде: $\Delta V(k, \varepsilon) - \Delta V(k, 0) = 4\varepsilon\beta_1 k^4$.

Полученные результаты дают точный, легко проверяемый критерий того, какие именно поправочные члены в уравнении внутренних волн пятого порядка могут быть устранены локальными средствами, а какие отражают подлинную физику высших порядков, что важно для оценки асимметрии волновых пакетов в стратифицированных океанических течениях.

Ключевые слова: расширенное уравнение Кортевеги-де Фриза, преобразование Кодама, закон сохранения, иерархия Лакса, пара Лакса, групповая и фазовая скорость

Introduction. Long internal waves in the ocean rarely behave like the textbook KdV soliton once you look closely. Real stratified fluids add dispersive and nonlinear corrections at the next order in wave amplitude, and the equation that captures this, the extended fifth-order KdV equation

$$u_t + 6uu_x + u_{xxx} + \varepsilon(\alpha_1 u^2 u_x + \gamma_1 uu_{xxx} + \gamma_2 u_x u_{xx} + \beta_1 u_{xxxxx}) = 0 \quad (1.1)$$

has been used for decades to model exactly this situation in a two-layer stratified ocean (Holloway et al., 1999; Marchant et al., 1990; Horikis et al., 2022). Strip away the ε terms and you get back the plain KdV equation, $u_t + 6uu_x + u_{xxx} = 0$, which is integrable by the inverse scattering transform. This has been known since Gardner, Greene, Kruskal, and Miura, and was put on a Lax pair footing shortly after (Gardner et al., 1967; Lax, 1968). The natural question, and the one this paper is really about, is easy to state but not so easy to answer: do the four correction terms destroy this integrability, or can it survive in some form?

Kodama already gave a general answer in 1985. If the transformation back to KdV is allowed to include a non-local piece, then (1.1) is asymptotically integrable to $O(\varepsilon)$

regardless of the values of the four coefficients (Kodama, 1985). Marchant and Smyth later checked this numerically. Soliton collisions under (1.1) turn out to be elastic to $O(\varepsilon)$, with any inelastic radiation appearing only at higher order (Marchant, Smyth, 1996). So in the broad sense, the integrability question was settled long ago.

What has not been settled, and what we address here, is a narrower and more concrete version of the question. What happens if the non-local term is not allowed? If the only permitted transformation is a local, purely polynomial change of variable, how much of the equation's structure can actually be simplified away? The answer turns out to be exact and clean. Of the four coefficients α_1, γ_1, γ_2, β_1, exactly two, γ_1 and β_1 , cannot be removed by any local transformation, no matter how the transformation parameters are chosen. The other two, α_1 and γ_2 can always be removed completely. This clean split of the parameter space into a removable part and a stubborn part is the main result of the paper.

There is also a more physical question worth asking. What does fifth-order dispersion actually do to the shape of a localized pulse, the kind of thing associated with a rogue wave? Section 4.5 gives a short, elementary linear estimate of this effect, just enough to quantify the group phase velocity mismatch it produces.

The rest of the paper follows a simple structure. Section 2 reviews the relevant prior literature. Section 3 describes the methods used. Section 4 contains the actual analysis: the local transformation, the third conservation law, the connection to the Lax hierarchy, the AKNS Lax pair structure, and the dispersion analysis. Section 5 discusses what these results do and do not tell us, and Section 6 concludes.

Literature Review. The inverse scattering transform was introduced for the KdV equation by Gardner, Greene, Kruskal, and Miura, and it showed that KdV carries an infinite hierarchy of conserved densities (Gardner et al., 1967). Around the same time Lax gave the equation a Lax pair formulation, $L_t = [A, L]$, with L a Schrödinger operator (Lax, 1968). Run the same Lax construction with higher-order operators A and you get the whole polynomial KdV hierarchy: each member is its own separate, independently integrable equation, all sharing the KdV soliton profile but evolving in time differently. The fifth-order member that comes directly out of this construction (Lax, 1968) is the equation we work with in Section 4. There are two other classical fifth-order integrable equations worth mentioning, the Sawada-Kotera equation and the Kaup-Kuperschmidt equation, but their nonlinear structure and coefficient ratios are different from the Lax equation, so we leave them aside here.

The AKNS scheme (Ablowitz et al., 1974) gives a more general 2×2 matrix Lax pair formalism, and depending on how you reduce the off-diagonal potentials, it produces either the KdV hierarchy or the modified KdV (mKdV) hierarchy. The symmetric mKdV-type reduction, tied to Wadati's exact solution (Wadati, 1972), is not the same as the KdV reduction, and this distinction turns out to matter a lot in Section 4. For a standard treatment of inverse scattering and soliton theory more broadly, Drazin and Johnson's book is a good reference (Drazin & Johnson, 1989).

Kodama put the integrability question for perturbed KdV-type equations on solid footing through near-identity normal-form transformations (Kodama, 1985). His

approach shows that coefficients of a fairly broad class of correction terms can be removed to a given order in the perturbation parameter, as long as the transformation is allowed to be non-local. This is exactly what explains the elastic soliton collisions found numerically for the extended KdV equation (Marchant & Smyth, 1990, 1996), and it underlies a lot of oceanographic work on internal tide transformation and internal solitary waves (Holloway et al., 1999).

The extended KdV framework has kept growing since then. Horikis, Frantzeskakis, and Smyth derived a broader family of extended shallow-water models, including the extended KdV equation itself, directly from the Euler equations by pushing the asymptotic expansion one order beyond the usual weakly nonlinear long-wave approximation (Horikis et al., 2022). Karczewska and Rozmej derived a related family of (2+1)-dimensional extended KdV and Gardner equations from the same ideal-fluid setup (Karczewska & Rozmej, 2023, 2024). Khusnutdinova, Stepanyants, and Tranter looked at solitary-wave solutions of fifth-order KdV equations and showed how the higher-order nonlinear-dispersive terms change the existence, polarity, profile, and stability of embedded and regular solitons (Khusnutdinova et al., 2018). Kumar and Mohan found multiple soliton solutions for a generalized nonlinear fifth-order KdV-type equation using Painleve analysis and the Hirota bilinear method (Kumar & Mohan, 2022). Baqer, Horikis, and Frantzeskakis reviewed the resulting non-convex dispersive hydrodynamics of the extended KdV equation, including its near-identity reduction to Hamiltonian form and the resonant radiation this non-convexity produces ahead of dispersive shock waves, which connects directly to the fifth-order dispersion we treat in Section 4.5 (Baqer et al., 2025). This same non-convexity of the linear dispersion relation was worked out at the fully nonlinear level by Hoefer, Smyth, and Sprenger, who found a modulation-theory solution for the resulting nonclassical traveling dispersive shock waves of the fifth-order KdV equation (Hoefer, Smyth & Sprenger, 2019). The linear estimate in Section 4.5 gives the leading-order picture behind that nonlinear structure. Kwak established global well-posedness and energy estimates for the fifth-order modified KdV equation, a related integral member of the same hierarchy (Kwak, 2024). Most relevant to what we do here, Sidorovas, Tseluiko, Choi, and Khusnutdinova applied a Kodama-Fokas-Liu near-identity transformation to map the extended KdV equation for a two-layer fluid onto an improved Gardner equation, which is a practical application of exactly the class of local transformations we examine structurally in Section 4.1 (Sidorovas et al., 2025). Rozmej and Karczewska separately worked out soliton, periodic, and superposition solutions for the nonlocal (2+1)-dimensional extended KdV equation within the same ideal-fluid framework (Rozmej & Karczewska, 2023).

Wave-packet asymmetry in strongly localized events, the kind tied to oceanic rogue waves, has been studied for the nonlinear Schrodinger equation through exact rational solutions. The linear-dispersion mechanism we look at in Section 4 gives an analogous, KdV-specific estimate. Explicit breather construction for KdV-type equations, which would be a natural next step from the structural results here, has recently been done on a non-zero periodic background by Hoefer, Mucalica, and Pelinovsky (Hoefer, Mucalica & Pelinovsky, 2023).

CC BY NC

What none of this work provides is an exact statement, for the four-coefficient extended equation (1.1), of which corrections survive a local transformation and which do not. Kodama's theorem answers the question for the more permissive class of non-local transformations. Marchant and Smyth's results are numerical rather than exact algebraic statements about individual coefficients. And the recent Kodama-Fokas-Liu mapping by Sidorovas et al. is applied to a specific physical parameter regime rather than derived as a general coefficient-space criterion (Sidorovas et al., 2025). That gap is what Section 4 closes.

Materials and Methods. The analysis relies on plain algebraic computation, backed up at every step by independent symbolic and numerical checks.

Local near-identity transformation. We plug the candidate local transformation $u = v + \varepsilon(av^2 + bv_{xx})$ into (1.1) and expand it out to $O(\varepsilon)$. The coefficients that come out in front of $v^2 v_x$, vv_{xxx}, $v_x v_{xx}$, and v_{xxxxx} are collected term by term from each of the three pieces of the original equation, (u_t, $6uu_x$, u_{xxx}), both by hand and with symbolic computation, just to be sure nothing gets dropped.

Conservation-law test. We calculate the time derivative of the third KdV conserved density separately from the transformation result, using repeated integration by parts on the perturbed equation. For the unperturbed KdV case we also ran a direct numerical check, integrating the equation with a pseudo-spectral, integrating-factor Runge-Kutta solver on a non-soliton initial profile made of two Gaussians. A single soliton profile would not have been a good test here, since it is a degenerate case for any translation-invariant functional.

AKNS reduction analysis. We look at whether the 2×2 AKNS matrix scheme is compatible with the quadratic nonlinearity $6uu_x$ by comparing the symmetry properties of two candidate potential reductions against the symmetry actually present in the target equation.

Linear dispersion analysis. The equation is linearized around $u = 0$, and the resulting dispersion relation, phase velocity, and group velocity are obtained in closed form. The correction to the gap between them coming from fifth-order dispersion is then checked against the independently derived nonlinear soliton speed, using analytical continuation of the wavenumber.

Results. *Local Kodama-type transformation.*

Let $\varphi = av^2 + bv_{xx}$, so that $u = v + \varepsilon\varphi$. Direct differentiation gives

$$u_x = v_x + \varepsilon\varphi_x, \varphi_x = 2avv_x + bv_{xxx}, \tag{4.1}$$

$$u_{xxx} = v_{xxx} + \varepsilon\varphi_{xxx}, \varphi_{xxx} = 6av_x v_{xx} + 2avv_{xxx} + bv_{xxxxx}. \tag{4.2}$$

For the nonlinear term uu_x, keeping only terms up to $O(\varepsilon^2)$, one finds

$$uu_x = vv_x + \varepsilon(3av^2 v_x + bvv_{xxx} + bv_x v_{xx}). \tag{4.3}$$

For the time derivative u_t, the leading-order relation $v_t \approx -(6vv_x + v_{xxx})$, is enough inside terms that are already of order ε. This gives

$$2avv_t \to -12av^2v_x - 2avv_{xxx}, \tag{4.4}$$

$$bv_{xxt} = b\partial_x^2 v_t \to -18bv_xv_{xx} - 6bvv_{xxx} - bv_{xxxxx}. \tag{4.5}$$

Now collect the $O(\varepsilon)$ in $u_t + 6uu_x + u_{xxx} = 0$. The key point is that the coefficients of vv_{xxx} and v_{xxxxx} cancel identically for any choice of a and b. So a local transformation of the form used here can never generate or remove those two terms. By contrast, the coefficients of v^2v_x and v_xv_{xx} do change, so they can be adjusted.

The coefficients of v^2v_x, vv_{xxx}, v_xv_{xx} and v_{xxx} are collected term by term from each of the three pieces of the original equation, u_t, $6uu_x$ and u_{xxx} both by hand and with symbolic computation, just to be sure nothing gets dropped. Table 1 shows the contribution of individual terms of the original equation to the $O(\varepsilon)$ correction coefficients.

Table 1. Contribution of individual terms of the original equation to the $O(\varepsilon)$ correction coefficients.

Source	v^2v_x	vv_{xxx}	v_xv_{xx}	v_{xxxxx}
From u_t	$-12a$	$-2a-6b$	$-18b$	$-b$
From $6uu_x$	$18a$	$6b$	$6b$	0
From u_{xxx}	0	$2a$	$6a$	b
Total	$\mathbf{6a}$	**0**	$\mathbf{6a-12b}$	**0**

The transformed equation becomes

$$v_t + 6vv_x + v_{xxx} + \varepsilon[(\alpha_1 + 6a)v^2v_x + \gamma_1 vv_{xxx} +$$
$$+ (\gamma_2 + 6a - 12b)v_xv_{xx} + \beta_1 v_{xxxxx}] = 0. \tag{4.6}$$

Choosing

$$a = -\frac{\alpha_1}{6}, b = \frac{\gamma_2 - \alpha_1}{12} \tag{4.7}$$

removes the v^2v_x and v_xv_{xx} terms completely, for arbitrary values of α_1 and γ_2. The equation then reduces to

$$v_t + 6vv_x + v_{xxx} + \varepsilon(\gamma_1 vv_{xxx} + \beta_1 v_{xxxxx}) = 0. \tag{4.8}$$

This is the main structural point of the transformation calculation. The parameters α_1.and γ_2 are removable by a local near-identity change of variable, while γ_1 and

CC BY NC

β_1 are not. In particular, the extended equation is locally equivalent to the pure KdV equation if and only if $\gamma_1 = \beta_1 = 0$, regardless of the values of α_1.and γ_2.

The geometry of this non-removable coefficient space is shown in Figure 1.

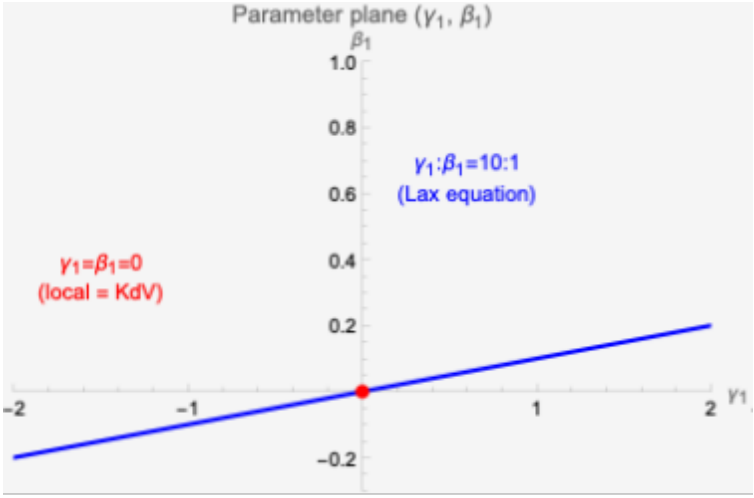


Figure 1. Coefficient plane (γ_1, β_1), the two non-removable parameters of Eq. (1.1).

The figure illustrates the plane of non-removable coefficients after the local transformation (4.6). The origin $\gamma_1 = \beta_1 = 0$ is the unique point of exact local equivalence to KdV. The shallow line $\beta_1 = \gamma_1/10$ (ratio $10:1$) marks where the transformed coefficients coincide with those of the classical fifth-order Lax equation (4.19); this is a coefficient-matching condition, not itself evidence of integrability away from this line.

Third conservation law. The next step is to check whether the same condition also appears from the conservation-law side. For the KdV equationthe third invariant can be written as

$$I_3 = \frac{1}{6}\int_{-\infty}^{\infty}\left(v^3 - \frac{1}{2}v_x^2\right)dx, \tag{4.9}$$

which is proportional to the standard density $2v^3 - v_x^2$ in the KdV hierarchy (Gardner et al., 1967; Lax, 1968; Drazin and Johnson, 1989). Taking the time derivative and integrating by parts, with $v \to 0$ as $|x| \to \infty$ gives

$$\frac{dI_3}{dt} = \int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{v^2}{2} + \frac{1}{6}v_{xx}\right)v_t dx. \tag{4.10}$$

Now substitute $v_t = -(6vv_x + v_{xxx}) + \varepsilon(\gamma_1 vv_{xxx} + \beta_1 v_{xxxxx})$from (4.8). The $O(1)$ part becomes

$$\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{v^2}{2}+\frac{1}{6}v_{xx}\right)[-(6vv_x+v_{xxx})]dx=$$

$$-3\int v^3v_xdx-\frac{1}{2}\int v^2v_{xxx}dx-\int vv_xv_{xx}dx-\frac{1}{6}\int v_{xx}v_{xxx}dx. \quad (4.11)$$

The first and the last terms are exact derivatives, so they vanish. After integrating by parts, the two middle terms cancel exactly:

$$-\frac{1}{2}\int v^2v_{xxx}dx-\int vv_xv_{xx}dx=0. \quad (4.12)$$

This cancellation depends on the coefficient ½ in front of v_x^2 in (4.9). If that coefficient were replaced by 1, the same calculation would leave a nonzero residual term proportional to $\int v_x^3dx$. So the density has to be normalized in the standard KdV way. Leaving only the $O(\varepsilon)$ part, we get

$$\frac{dI_3}{dt}=\varepsilon\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{v^2}{2}+\frac{1}{6}v_{xx}\right)(\gamma_1vv_{xxx}+\beta_1v_{xxxxx})dx. \quad (4.13)$$

Now integrate by parts repeatedly. Using the identities

$$\int v^3v_{xxx}dx=3\int vv_x^3dx, \quad (4.14)$$

$$\int vv_{xx}v_{xxx}dx=-\frac{1}{2}\int v_xv_{xx}^2dx, \quad (4.15)$$

$$\int v^2v_{xxxxx}dx=-5\int v_xv_{xx}^2dx, \quad (4.16)$$

and

$$\int v_{xx}v_{xxxxx}dx=0, \quad (4.17)$$

the derivative of the invariant reduces to

$$\frac{dI_3}{dt}=\varepsilon\left[\frac{3\gamma_1}{2}\int vv_x^3dx-\left(\frac{\gamma_1}{12}+\frac{5\beta_1}{2}\right)\int v_xv_{xx}^2dx\right]. \quad (4.18)$$

The two functions that appear here are independent. They do not have the same derivative structure and they do not have the same degree in v, so one cannot cancel the other for a general localized profile. Because of that, the right-hand side vanishes identically for arbitrary v only if both coefficients are zero. This gives $\gamma_1=\beta_1=0$.

So the conservation-law test gives exactly the same condition as the local transformation in Section 4.1. The equation is locally equivalent to pure KdV only

CC BY NC

when the two non-removable coefficients vanish. The values of α_1 and γ_2 do not affect this criterion.

Proposition 1. Equation (1.1) is locally Kodama-equivalent to KdV, and the third invariant (4.9) is conserved identically, if and only if $\gamma_1 = \beta_1 = 0$, independent of α_1 and γ_2.

Connection to the Lax hierarchy and its limits. The classical fifth-order Lax equation is an independently integrable member of the polynomial KdV hierarchy (Lax, 1968):

$$u_t = 30u^2u_x + 20u_xu_{xx} + 10uu_{xxx} + u_{xxxxx}. \tag{4.19}$$

The ratio of coefficients at uu_{xxx} and u_{xxxxx} in (4.19) is $10:1$. Two other classical fifth-order integrable equations are the Sawada-Kotera equation and the Kaup-Kupershmidt equation; their nonlinear structures and coefficient ratios differ from the Lax equation and are not treated here.

Section 4.1 showed that α_1 and γ_2 are gauge and that the non-removable part of the equation is determined only by the ratio $\gamma_1:\beta_1$. This is a direct consequence of that section: since $a,\ b$ are two free parameters, they can map any pair (α_1,γ_2) to any other prescribed pair without changing $\gamma_1,\ \beta_1$. Fixing $\gamma_1:\beta_1 = 10:1$ therefore automatically makes (1.1), for any $\alpha_1,\ \gamma_2$, locally Kodama-equivalent to the equation with $\alpha_1 = 30\kappa,\ \gamma_1 = 10\kappa,\ \gamma_2 = 20\kappa,\ \beta_1 = \kappa$, that is, to the fifth-order Lax flow in (4.19), integrable for an independent reason: the existence of its own Lax pair, not through the behavior of I_3 (Lax, 1968).

Proposition 2. At the ratio $\gamma_1:\beta_1 = 10:1$, the local transformation carries the non-removable coefficients of (1.1) into coincidence with those of the classical fifth-order Lax equation. This is a statement about coefficient matching under the transformation, not a proof that the deformed equation (1.1) is integrable in general; integrability at this ratio is a separate, already established fact, resting on the Lax pair of (4.19) itself.

Some care is needed in stating this precisely. Section 4.2 showed that at $\gamma_1:\beta_1 = 10:1$ (with $\gamma_1,\ \beta_1 \neq 0$), the third invariant I_3 is *not* conserved: (4.18) is nonzero for a general profile at this ratio as at any other nonzero γ_1,β_1. This is not a contradiction: the Lax equation (4.19), as a separate flow of the hierarchy, carries its own infinite series of conserved densities, in general distinct from the undeformed $I_3[v]$. The general theory of commuting flows states that all members of a hierarchy share the same conserved integrals only when those integrals are consistently deformed together with the transformation (4.6), in the spirit of Kodama's full, Hamiltonian-consistent construction, which includes a non-local term. The naive substitution $v \to u$ into the unchanged functional $I_3[v]$, used in Section 4.2, performs no such deformation and therefore cannot serve as an integrability criterion for equation (4.19) itself; it is informative only as a criterion for local equivalence to *pure* KdV, exactly the claim made in Section 4.2.

Integrability of (1.1) at $\gamma_1:\beta_1 = 10:1$ is therefore established not by computing

dI_3/dt, but by the independent fact that (4.19) has its own Lax pair (Lax, 1968). At ratios $\gamma_1 : \beta_1$ other than $10:1$, the residual equation does not coincide with the fifth-order Lax flow; whether a more general, possibly non-local normal-form transformation can still relate it to an integrable hierarchy is outside the scope of this work.

Structural constraint on the AKNS Lax pair. Constructing a matrix Lax pair for (4.19) within the AKNS scheme(Ablowitz et al., 1974) depends materially on the choice of reduction of the 2×2 system. The symmetric reduction

$$U = \begin{pmatrix} -i\lambda & u \\ -u & i\lambda \end{pmatrix}, \; q(u) = u, \; r(u) = -u, \tag{4.20}$$

is invariant under the simultaneous change $u \to -u$, so the zero-curvature condition with a polynomial matrix V in λ reproduces only equations sharing this symmetry, the mKdV family ($u^2 u_x$ nonlinearity; (Wadati, 1972)), not equations containing $6uu_x$, which does not possess this symmetry. Reduction (4.20) is structurally unsuitable as a Lax pair for (4.19) or (1.1).

The correct AKNS reduction, generating the KdV hierarchy (Drazin & Johnson, 1989), is

$$U = \begin{pmatrix} -i\lambda & u \\ -1 & i\lambda \end{pmatrix}, \; q(u) = u, \; r \equiv -1. \tag{4.21}$$

On the zero background $u = 0$, matrix (4.21) is not diagonal (the lower-left entry equals -1), and the linear system $\Phi_x = U\Phi$ is solved not by elementary exponentials $e^{\pm i\lambda x}$, as for the symmetric reduction, but by a triangular system with a resonant solution, a known property of the Schrödinger spectral problem ($\psi_{xx} = (u - \lambda)\psi$ in first-order form), to which (4.21) reduces. This is why smooth, localized oscillating (breather) solutions for KdV-type equations are typically constructed not on the zero background but on a non-zero periodic (cnoidal) background, as demonstrated directly by Hoefer, Mucalica, and Pelinovsky for pure KdV (Hoefer, Mucalica & Pelinovsky, 2023).

Constructing the fifth-order matrix V for reduction (4.21) and the resulting breather solutions of (4.19) on a non-zero background is a separate task requiring independent symbolic verification; explicit formulas are not given here.

The one result available without the matrix V is the speed of the single-soliton solution of (4.19): since all flows of one polynomial KdV hierarchy share a common τ-function and differ only in their time-evolution law, the profile $u = 2a^2 sech^2[a(x - ct)]$ remains an exact solution of (1.1) at $\gamma_1 : \beta_1 = 10:1$, with speed

$$c(a) = 4a^2 + 16\varepsilon\beta_1 a^4, \tag{4.22}$$

verified by direct substitution. It also follows from the general hierarchy result that the n-th flow of the KdV hierarchy propagates its common soliton at speed $(2a)^{2n}$: the

CC BY NC

$n = 1$ (KdV) term gives $4a^2$ and the $n = 2$ (Lax) term, entering with coefficient $\varepsilon\beta_1$, gives $16a^4$, and, equivalently, from the linear phase velocity of Section 4.5 by analytic continuation $k \to 2ia$ (not $k \to ia$): substituting $k = 2ia$ into (4.25), $k^2 = -4a^2$, $k^4 = 16a^4$, gives $V_p(2ia) = 4a^2 + 16\varepsilon\beta_1 a^4 = c(a)$ (Figures 2-5). The factor of 2 in $k = 2ia$ reflects a known property of sech^2- solitons of KdV: the soliton pole in the spectral plane sits at $k = 2ia$, not at $k = ia$.

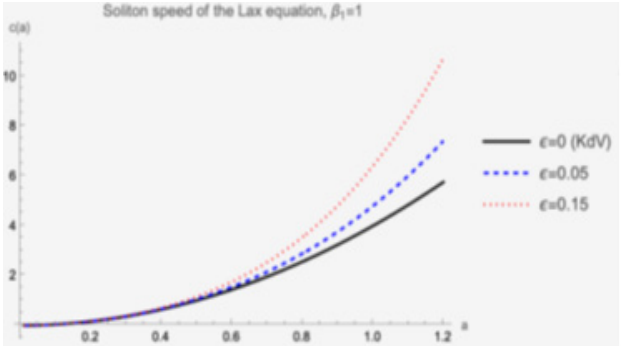


Figure 2. Analytic soliton speed $c(a)$ as a function of the amplitude parameter a.

The figure showsthe analynical soliton speedplotted against the amplitude parameter a fixed $\beta_1 = 1$. The curves represent the closed-form expression rather than a numerical fit, contrasting the unperturbed KdV limit for pure KdV ($\varepsilon = 0$) with the fifth-order Lax equation regimes at $\varepsilon = 0.05$ and $\varepsilon = 0.15$. An increase in the perturbation parameter $\varepsilon\beta_1$ eads to a systematic, non-linear increase in the soliton propagation speed at a given amplitude.

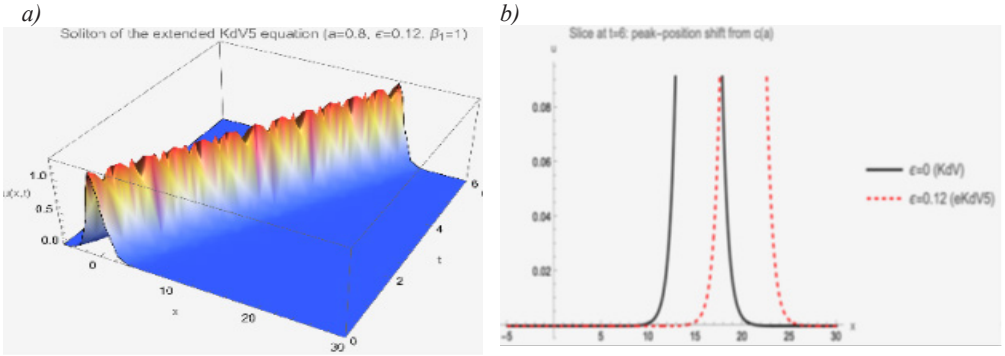


Figure 3. Evolution of the fifth-order Lax-equation soliton: the closed-form speed correction (4.22) accumulates linearly in t as a shift of the peak position. *a)* Space-time evolution of u(x,t) at $a = 0.8$, $\varepsilon = 0.12$, $\beta_1 = 1$; an illustrative parameter choice, not a fitted regime; *b)* Slice at $t = 6$: peak position of the Lax-equation soliton relative to a pure-KdV soliton of the same amplitude a, both started from the same initial peak location.

Linear dispersion analysis. Linearizing (1.1) about $\boldsymbol{u = 0}$ (terms of degree higher than one in $\boldsymbol{u}$ vanish at linear order):

$$u_t + u_{xxx} + \varepsilon\beta_1 u_{xxxxx} = 0. \tag{4.23}$$

For $u = A\exp[i(kx - \omega t)]$, the dispersion relation (Figure 6) is

$$\omega(k) = -k^3 + \varepsilon\beta_1 k^5. \tag{4.24}$$

Phase and group velocities (Figure 7) are

$$V_p(k) = \frac{\omega}{k} = -k^2 + \varepsilon\beta_1 k^4, \tag{4.25}$$

$$V_g(k) = \frac{d\omega}{dk} = -3k^2 + 5\varepsilon\beta_1 k^4. \tag{4.26}$$

The difference

$$\Delta V(k,\varepsilon) = V_g - V_p = -2k^2 + 4\varepsilon\beta_1 k^4 \tag{4.27}$$

is nonzero already at $\varepsilon = 0$: a general property of any cubic-in-k dispersion relation, including pure KdV, unrelated to the fifth order. This non-convex dispersion structure is also what allows resonant radiation ahead of dispersive shock waves in the extended KdV equation (Baqer et al., 2025), and underlies the nonclassical traveling dispersive shock waves obtained at the fully nonlinear level by Hoefer, Smyth, and Sprenger (Hoefer, Smyth & Sprenger, 2019). What is meaningful for the present analysis is not ΔV itself but its change due to fifth-order dispersion (Figure 9):

$$\Delta V(k,\varepsilon) - \Delta V(k,0) = 4\varepsilon\beta_1 k^4. \tag{4.28}$$

This correction grows as k^4: high-frequency (narrow) components of the wave packet acquire a disproportionately larger shift of the group path relative to the phase path. For a localized pulse represented as a superposition of components spread over k, this gives a quantitative, elementary estimate of the growth of envelope–carrier mismatch with increasing ε, without recourse to the still-unfinished nonlinear construction of Section 4.4.

CC BY NC

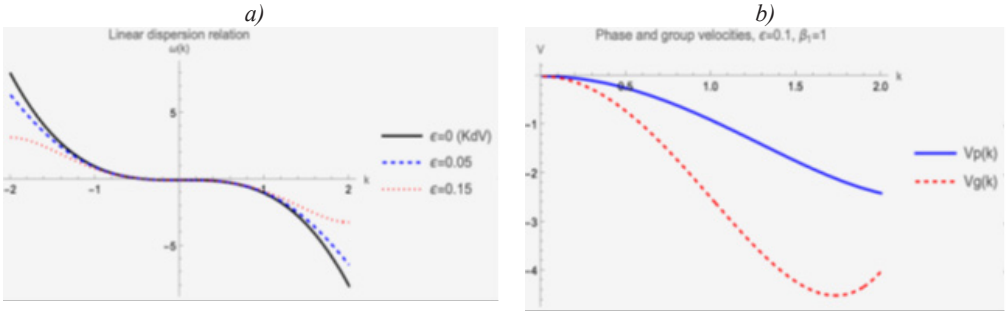


Figure 4. Linear dispersion of equation (1.1).*a)* Linear dispersion relation $\omega(k) = -k^3 + \varepsilon\beta_1 k^5$ (4.24) for pure KdV versus the $O(\varepsilon)$-corrected equation; *b)* Phase velocity $V_p(k)$ and group velocity $V_g(k)$ at $\varepsilon = 0.1$, $\beta_1 = 1$; the gap $\Delta V = V_g - V_p$ is nonzero already at $\varepsilon = 0$ (a generic feature of cubic-in-k dispersion) and is not itself the fifth-order effect.

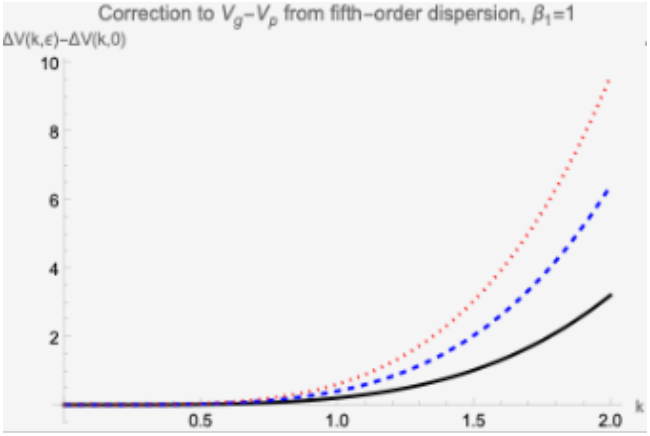


Figure 5. Pure fifth-order correction to the group-phase velocity gap. $\Delta V(k,\varepsilon) - \Delta V(k,0) = 4\varepsilon\beta_1 k^4$ plotted against k for severalvalues of $\varepsilon\beta_1 = 1$. The k^4 growth shows that short-wavelength (high-k) components of a wave packet are disproportionately affected. This is the physical mechanism underlying the envelope–carrier mismatch and wave-packet asymmetry discussed in detail in Section 5.

Discussion. Splitting the four correction coefficients into a removable pair $(\boldsymbol{\alpha_1, \gamma_2})$ and a non-removable pair $(\boldsymbol{\gamma_1, \beta_1})$ shows that, to the order considered, the only physics beyond KdV that survives locally comes through the mixed nonlinear-dispersive term $\boldsymbol{\gamma_1 u u_{xxx}}$ and the pure fifth-order dispersion $\boldsymbol{\beta_1 u_{xxxxx}}$. The cubic-nonlinear term $\boldsymbol{\alpha_1 u^2 u_x}$ and the mixed term $\boldsymbol{\gamma_2 u_x u_{xx}}$ can always be absorbed into a redefinition of the dependent variable, so they carry no independent signature at this order. For modelers working with equations of the form (1.1), this points to which coefficients actually need independent measurement or fitting and which are simply equivalent choices of variable, matching the practical use of local near-identity transformations already applied to the extended KdV equation in (Sidorovas et al., 2025).

Non-conservation of I_3 at the Lax ratio $\gamma_1 : \beta_1 = 10:1$ (Section 4.3) does not undermine the third-invariant test; it simply marks where the test stops applying. A

fixed, undeformed functional such as $I_3[v]$ can only detect equivalence to plain KdV, not to other members of the hierarchy, since testing those would require deforming the functional together with the transformation, as in Kodama's full construction (Kodama, 1985).

The AKNS argument in Section 4.4 clarifies, independently of the fifth-order construction itself, why the symmetric reduction used for mKdV-type equations cannot simply be reused for equations containing $6uu_x$, and why the correct reduction places KdV-type breathers on a non-zero periodic background rather than on the zero background. This matches the explicit construction of KdV breathers on a cnoidal background by Hoefer, Mucalica, and Pelinovsky (Hoefer, Mucalica & Pelinovsky, 2023), and suggests that building a fifth-order breather for (4.19) is simply an unfinished extension of the present structural argument, not a question of choosing the right reduction.

The closed-form correction $\Delta V(k,\varepsilon) - \Delta V(k,0) = 4\varepsilon\beta_1 k^4$ to the group–phase velocity gap gives a way to estimate wave-packet asymmetry without waiting on the still-unfinished nonlinear breather construction. Since the correction scales as k^4, narrow, high-wavenumber components of a localized pulse shift far more than broad ones, consistent with the non-convex-dispersion mechanism shown to drive resonant radiation ahead of dispersive shocks in the same equation (Baqer et al., 2025). Comparing this linear estimate against a fully nonlinear multiple-scale envelope calculation remains future work, and would show how far the estimate holds once nonlinear effects are included.

This k^4 growth suggests that shorter-wavelength components of a localized packet are shifted more strongly, which can enhance envelope asymmetry and contribute to a steeper leading edge in rogue-wave-like events, although in real ocean waves this effect acts together with nonlinear bound-wave and focusing mechanisms.

One limitation is that the analysis solves exactly only the ratio $\gamma_1 : \beta_1 = 10:1$, the case that coincides with the Lax flow; at any other ratio, whether even a non-local Kodama-type transformation restores integrability remains an open question we do not attempt here. Much of the cited literature dates from the 1960s through the 1990s simply because that is when inverse scattering, the AKNS scheme, and the polynomial KdV hierarchy were worked out; more recent papers are cited specifically where they bear on the physical model, its dispersive-shock and breather behavior, or point to unresolved questions.

Conclusion. The local Kodama-type transformation (4.6) removes α_1 and γ_2 from the extended fifth-order KdV equation (1.1) completely, for any values of these coefficients; γ_1 and β_1 cannot be removed by such a transformation, no matter how its parameters are chosen. The third KdV invariant is conserved along solutions of (1.1) exactly when $\gamma_1 = \beta_1 = 0$ is the same criterion that comes out of the transformation itself. At the ratio $\gamma_1 : \beta_1 = 10:1$, the transformation maps the equation's coefficients onto those of the classical fifth-order Lax equation; this is a coincidence in coefficient space, and the integrability it reflects rests on the Lax equation's own Lax pair, not on any property of I_3, which in fact fails to be conserved at this ratio. The symmetric AKNS

CC BY NC

reduction $q = u, r = -u$ cannot serve as a Lax pair for equations containing $6uu_x$; the reduction $q = u, r \equiv -1$ does. Finally, the correction to the group-phase velocity gap from fifth-order dispersion comes out exactly as $\Delta V(k,\varepsilon) - \Delta V(k,0) = 4\varepsilon\beta_1 k^4$.

Several questions remain open: constructing an explicit fifth-order breather on a non-zero periodic background using reduction (4.21); checking whether a non-local Kodama transformation can remove the residual $\gamma_1 vv_{xxx} + \beta_1 v_{xxxxx}$, even approximately, away from the $10:1$ ratio; and confirming the wave-packet asymmetry result at the fully nonlinear level, for instance through a multiple-scale envelope expansion built on (4.24), or by comparing directly with the resonant-radiation regimes recently classified for this equation (Baqer et al., 2025).

References

Ablowitz M.J., Kaup D.J., Newell A.C., Segur H. (1974). The inverse scattering transform-Fourier analysis for nonlinear problems. Studies in Applied Mathematics. – Vol. 53 (4). – P. 249-315. https://doi.org/10.1002/sapm1974534249 (in Eng.).

Baqer S., Horikis T.P., Frantzeskakis D.J. (2025). On shallow water non-convex dispersive hydrodynamics: the extended KdV model. Water Waves. – Vol. 7 (2). – P. 225-262. https://doi.org/10.1007/s42286-025-00114-9 (in Eng.).

Drazin P.G., Johnson R.S. (1989). Solitons: An introduction. Cambridge University Press. (in Eng.).

Gardner C.S., Greene J.M., Kruskal M.D., Miura R.M. (1967). Method for solving the Korteweg-de Vries equation. Physical Review Letters. – Vol. 19 (19). – P. 1095-1097. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.19.1095 (in Eng.).

Hoefer M.A., Mucalica A., Pelinovsky D.E. (2023). KdV breathers on a cnoidal wave background. Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. – Vol. 56 (18). – P. 185701. https://doi.org/10.1088/1751-8121/acc6a8 (in Eng.).

Hoefer M.A., Smyth N.F., Sprenger P. (2019). Modulation theory solution for nonlinearly resonant, fifth-order Korteweg-de Vries, nonclassical, traveling dispersive shock waves. Studies in Applied Mathematics. – Vol. 142 (3). – P. 219-240. https://doi.org/10.1111/sapm.12246 (in Eng.).

Holloway P., Pelinovsky E., Talipova T. (1999). A generalised Korteweg-de Vries model of internal tide transformation in the coastal zone. Journal of Geophysical Research: Oceans. – Vol. 104 (C8). – P. 18333-18350. https://doi.org/10.1029/1999JC900144 (in Eng.).

Horikis T.P., Frantzeskakis D.J., Smyth N.F. (2022). Extended shallow water wave equations. Wave Motion. – Vol. 112. – P. 102934. https://doi.org/10.1016/j.wavemoti.2022.102934 (in Eng.).

Karczewska A., Rozmej P. (2023). (2+1)-dimensional KdV, fifth-order KdV, and Gardner equations derived from the ideal fluid model. Soliton, cnoidal and superposition solutions. Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation. – Vol. 125. – P. 107317. https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2023.107317 (in Eng.).

Karczewska A., Rozmej P. (2024). (2+1)-Dimensional fifth-order KdV equation and (2+1)-dimensional Gardner equation obtained from ideal fluid model revisited - solitary wave solutions. Applied Sciences. – Vol. 14 (16). – P. 7094. https://doi.org/10.3390/app14167094 (in Eng.).

Khusnutdinova K.R., Stepanyants Y.A., Tranter M.R. (2018). Soliton solutions to the fifth-order Korteweg-de Vries equation and their applications to surface and internal water waves. Physics of Fluids. – Vol. 30 (2). – P. 022104. https://doi.org/10.1063/1.5009965 (in Eng.).

Kodama Y. (1985). Normal forms for weakly dispersive wave equations. Physics Letters A. – Vol. 112 (5). – P. 193-196. https://doi.org/10.1016/0375-9601(85)90500-6 (in Eng.).

Kumar S., Mohan B. (2022). A generalized nonlinear fifth-order KdV-type equation with multiple soliton solutions: Painlevé analysis and Hirota bilinear technique. Physica Scripta. – Vol. 97 (12). – P. 125214. https://doi.org/10.1088/1402-4896/aca2fa (in Eng.).

Kwak C., Lee K. (2024). Energy solutions for the fifth-order modified Korteweg-de Vries equation.

Discrete and Continuous Dynamical Systems. – Vol. 44 (11). – P. 3302-3345 https://doi.org/10.3934/dcds.2024060 (in Eng.).

Lax P.D. (1968). Integrals of nonlinear equations of evolution and solitary waves. Communications on Pure and Applied Mathematics. – Vol. 21 (5). – P. 467-490. https://doi.org/10.1002/cpa.3160210503 (in Eng.).

Marchant T.R., Smyth N.F. (1990). The extended Korteweg-de Vries equation and the resonant flow of a fluid over topography. Journal of Fluid Mechanics. – Vol. 221. – P. 263-287. https://doi.org/10.1017/S0022112090003561 (in Eng.).

Marchant T.R., Smyth N.F. (1996). Soliton interaction for the extended Korteweg-de Vries equation. IMA Journal of Applied Mathematics. – Vol. 56 (2). – P. 157-176. https://doi.org/10.1093/imamat/56.2.157 (in Eng.).

Rozmej P., Karczewska A. (2023). Soliton, periodic and superposition solutions to nonlocal (2+1)-dimensional, extended KdV equation derived from the ideal fluid model. Nonlinear Dynamics. – Vol. 111. – P. 18373-18389. https://doi.org/10.1007/s11071-023-08819-7 (in Eng.).

Sidorovas N., Tseluiko D., Choi W., Khusnutdinova K. (2025). Internal solitary and cnoidal waves of moderate amplitude in a two-layer fluid: the extended KdV equation approximation. Physica D: Nonlinear Phenomena. – Vol. 481. – P. 134723. https://doi.org/10.1016/j.physd.2025.134723 (in Eng.).

Wadati M. (1972). The exact solution of the modified Korteweg-de Vries equation. Journal of the Physical Society of Japan. – Vol. 32 (6). – P. 1681. https://doi.org/10.1143/JPSJ.32.1681 (in Eng.).

CC BY NC

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 101–122

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.465

UDC: 524.834
IRSTI: 29.05.45

©Ualikhanova U.A.*, Ussipkyzy T., Altayeva G.S., Razina O.V., 2026.
L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan.
*E-mail: ulbossyn.ualikhanova@gmail.com

CALCULATION OF THE SCREENED $f(T)$ GRAVITY MODEL

Ualikhanova Ulbossyn — PhD, Senior Lecturer, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: ulbossyn.ualikhanova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-2351-0658;
Ussipkyzy Torgyn — Master's student,.L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: torgyn.usypqyzy@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-2076-3060;
Altayeva Gulsinay — Master, Senior Lecturer, Shokan Ualikhanov Kokshetau University, Kokshetau, Kazakhstan,
E-mail: gulsinay.altayeva@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-2611-7413;
Razina Olga — PhD, Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: olvikraz@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4400-4789.

Abstract. This paper investigates a screened model of modified teleparallel gravity described by the function

$$\mathcal{F}(T) = T - 2\Lambda_{\star}\left[1 - \exp\left(-\frac{T_s^2}{T^2}\right)\right]$$

where T is the torsion scalar, T_s defines the characteristic transition scale, and $\Lambda_{\star}$ determines the amplitude of the late-time cosmological acceleration. The main feature of the model is the automatic suppression of the modifying term at large $|T|$. In the high-torsion regime, the correction decreases as T^{-2}, and the theory asymptotically approaches the teleparallel equivalent of General Relativity. At small $|T|$, the modifying term tends to the constant $-2\Lambda_{\star}$, reproducing the effect of a positive cosmological constant.

For a spatially flat FLRW (Friedmann–Lemaître–Robertson–Walker) geometry, the modified Friedmann equation was derived, an expression for the effective energy density of the geometric sector was obtained, and the normalization condition $E(0) = 1$, where $E(z) = H(z)/H_0$, was imposed. Analytical expressions were also obtained for $E'(z)$, the effective equation-of-state parameter $w(z)$, the derivatives of

the function $f(T)$, and the effective gravitational constant G_{eff}. It was shown that the crossing of the phantom divide $w_X = -1$ on the monotonic cosmological branch is determined by the condition $u = 5/4$.

A numerical analysis was performed for $\tau = 0.30,\ 0.70$, and 1.20. The expansion function, the relative deviation of $H(z)$ from the ΛCDM model, the evolution of $w_X(z)$, the ratio G_{eff}/G, and the combination $f\sigma_8(z)$ were investigated. It was found that the model preserves a background dynamics close to that of the ΛCDM model and satisfies the condition $\mathscr{F}_T > 0$ over the interval $0 \le z \le 5$. However, the present-day value $G_{eff}/G \simeq 1.29 - 1.38$ indicates a significant enhancement of the gravitational interaction. Therefore, the minimal version of the model successfully realizes high-torsion screening but is likely to face strong constraints from observations of the growth of large-scale structure.

Keywords: torsion, teleparallel gravity, dark energy, dark matter, accelerated expansion

Funding: *This work was supported by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP26101851).*

For citations: *Ualikhanova U.A., Ussipkyzy T., Altayeva G.S., Razina O.V. Calculation of the Screened f(T) Gravity Model. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 101–122. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.465*

©Уалиханова У.А.*, Үсіпқызы Т., Алтаева Г.С., Разина О.В., 2026.
Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан
*E-mail: ulbossyn.ualikhanova@gmail.com

ЭКРАНДАЛҒАН $f(T)$– ГРАВИТАЦИЯ МОДЕЛІНІҢ ЕСЕБІ

Уалиханова Улбосын — PhD, аға оқытушы, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: ulbossyn.ualikhanova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-2351-0658;
Үсіпқызы Торғын — магистрант, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: torgyn.usypqyzy@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-2076-3060;
Алтаева Гульсинай — магистр, аға оқытушы, Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті, Көкшетау, Қазақстан,
E-mail: gulsinay.altayeva@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-2611-7413;
Разина Ольга — PhD, профессор, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: olvikraz@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4400-4789.

Аннотация. Бұл жұмыста функция арқылы сипатталатын модификацияланған телепараллельді гравитацияның экрандалған моделі зерттеледі.

$$\mathcal{F}(\mathrm{T}) = \mathrm{T} - 2\Lambda_{\star}\left[1 - \exp\left(-\frac{\mathrm{T}_s^2}{\mathrm{T}^2}\right)\right]$$

мұндағы T— бұралу скаляры, T_s өтудің сипаттамалық масштабын анықтайды, ал $\Lambda_{\star}$ кеш ғаламдық (космологиялық) үдеудің амплитудасын сипаттайды. Модельдің негізгі ерекшелігі — $|T|$үлкен мәндерінде модификациялаушы бөліктің автоматты түрде басылуы. Жоғары бұралу режимінде түзету мүшесі T^{-2} заңы бойынша кемиді, нәтижесінде теория асимптоталық түрде жалпы салыстырмалылық теориясының телепараллельді эквивалентіне жақындайды. Ал $|T|$кіші мәндерінде модификациялаушы бөлік тұрақты $-2\Lambda_{\star}$ мәніне ұмтылып, оң космологиялық тұрақтының әсерін қайта жаңғыртады.

Кеңістіктік жазық FLRW (Фридман–Леметр–Робертсон–Уокер) геометриясы үшін модификацияланған Фридман теңдеуі қорытылып шығарылды, геометриялық сектордың тиімді энергия тығыздығының өрнегі алынды және $E(0) = 1$ шарты бойынша нормалау жүргізілді, мұндағы $E(z) = H(z)/H_0$ онымен қатар, $E'(z)$, тиімді күй теңдеуінің параметрі $w(z)$, $f(T)$функциясының туындылары және тиімді гравитациялық тұрақты G_{eff} үшін аналитикалық өрнектер анықталды. Монотонды космологиялық тармақта $w_X = -1$ фантомдық шекарасының қиылысуы $u = 5/4$ шартымен нықталатыны көрсетілді.

Сандық талдау $\tau = 0.30,\ 0.70$ және 1.20 мәндері үшін жүргізілді. Кеңею функциясы, $H(z)$ шамасының ΛCDM моделінен салыстырмалы ауытқуы, $w_X(z)$параметрінің эволюциясы, G_{eff}/G қатынасы және $f\sigma_8(z)$ комбинациясы зерттелді. Зерттеу нәтижелері модельдің фондық динамикасының ΛCDM моделіне жақын екенін және $0 \le z \le 5$ аралығында $\mathcal{F}_T > 0$ шартын қанағаттандыратынын көрсетті. Алайда қазіргі кездегі $G_{eff}/G \simeq 1.29 - 1.38$ мәні гравитациялық өзара әрекеттесудің едәуір күшейетінін көрсетеді. Демек, модельдің минималды нұсқасы жоғары бұралу режиміндегі экрандалуды сәтті жүзеге асырғанымен, ірі ауқымды құрылымдардың өсуін бақылау деректері тарапынан қатаң шектеулерге ұшырауы ықтимал.

Түйін сөздер: бұралу, телепараллель гравитация, күңгірт энергия, күңгірт материя, үдемелі кеңею

©Уалиханова У.А.*, Усипкызы Т., Алтаева Г.С., Разина О.В., 2026.
Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,
Астана, Казахстан.
*E-mail: ulbossyn.ualikhanova@gmail.com

РАСЧЁТ ЭКРАНИРОВАННОЙ МОДЕЛИ $f(T)$– ГРАВИТАЦИИ

Уалиханова Улбосын — PhD, старший преподаватель, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,
E-mail: ulbossyn.ualikhanova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-2351-0658;

Усипкызы Торгын— магистрант, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,
E-mail: torgyn.usypqyzy@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-2076-3060;
Алтаева Гульсинай — магистр, старший преподаватель, Кокшетауский университета имени Ш.Уалиханова, Кокшетау, Казахстан,
E-mail: gulsinay.altayeva@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-2611-7413;
Разина Ольга — PhD, профессор, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,
E-mail: olvikraz@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4400-4789.

Аннотация. В данной работе исследуется экранированная модель модифицированной телепараллельной гравитации, задаваемая функцией

$$\mathcal{F}(\mathrm{T}) = \mathrm{T} - 2\Lambda_{\star}\left[1 - \exp\left(-\frac{\mathrm{T}_s^2}{\mathrm{T}^2}\right)\right]$$

где T — скаляр кручения, T_s определяет характерный масштаб перехода, а $\Lambda_{\star}$ задаёт амплитуду позднего космологического ускорения. Основная особенность модели состоит в автоматическом подавлении модифицирующей части при больших $|T|$. В высокоторсионном режиме поправка убывает как T^{-2}, и теория асимптотически приближается к телепараллельному эквиваленту общей теории относительности. При малых $|T|$модифицирующая часть стремится к постоянной $2\Lambda_{\star}$, воспроизводя эффект положительной космологической постоянной.

Для пространственно плоской FLRW (Фридман–Леметр–Робертсон–Уокер) геометрии выведено модифицированное уравнение Фридмана, получено выражение для эффективной плотности геометрического сектора и выполнена нормировка по условию $E(0) = 1$, где $E(z) = H(z)/H_0$. Также получены аналитические выражения для $E'(z)$, эффективного параметра состояния $w(z)$, производных функции $f(T)$ и эффективной гравитационной постоянной G_{eff}. Показано, что пересечение фантомной границы $w_X = -1$ на монотонной космологической ветви определяется условием $u = 5/4$.

Численный анализ проведён для $\tau = 0.30,\ 0.70$ и 1.20. Исследованы функция расширения, относительное отклонение $H(z)$ от ΛCDM, эволюция $w_X(z)$, отношение $G_{eff}\ /\ G$ и комбинация $f\sigma_8(z)$. Показано, что модель сохраняет близкую к ΛCDM фоновую динамику и удовлетворяет условию $\mathcal{F}_T > 0$ на интервале $0 \le z \le 5$. Однако современное значение $G_{eff}\ /\ G \simeq 1.29 - 1.38$ указывает на существенное усиление гравитационного взаимодействия. Следовательно, минимальная версия модели успешно реализует высокоторсионное экранирование, но, вероятно, испытывает сильные ограничения со стороны наблюдений роста крупномасштабной структуры.

Ключевые слова: кручение, телепараллельная гравитация, темная энергия, темная материя, ускоренное расширение

Кіріспе. Қазіргі космологияда Әлемнің ірі ауқымды эволюциясы стандартты ΛCDM моделі аясында жоғары дәлдікпен сипатталады. Бұл модельде Әлемнің

кейінгі кезеңдегі үдемелі кеңеюі оң таңбалы космологиялық тұрақты Λ арқылы түсіндіріледі, ал галактикалар мен ірі ауқымды құрылымдардың түзілуі негізінен суық күңгірт материямен анықталады (Møller, 1961). Бақылау деректерінің кең ауқымымен сәтті үйлескеніне қарамастан, ΛCDM моделі бірнеше іргелі мәселелерді әлі де ашық қалдырады (Aldrovandi and Pereira, 2012; Maluf, 2013). Күңгірт энергия мен күңгірт материяның физикалық табиғаты әлі күнге дейін анықталған жоқ, ал бақыланатын космологиялық тұрақтының шамасының кванттық өріс теориясына тән сипаттамалық масштабтармен салыстырғанда аса кіші болуы дәл күйге келтіру мәселесіне алып келеді (Cho, 1976; Hayashi, 1977).

Бұдан бөлек, балама космологиялық сценарийлерді зерттеуге әртүрлі космологиялық өлшеулер арасындағы сәйкессіздіктер де түрткі болады. Атап айтқанда, мұндай айырмашылықтар Әлемнің қазіргі кеңею жылдамдығын және ірі ауқымды құрылымдардың өсу амплитудасын бағалау нәтижелерінде байқалады (Li et al., 2011).

Ғаламның үдемелі кеңеюін түсіндірудің ықтимал тәсілдерінің бірі — космологиялық масштабтардағы гравитациялық өзара әрекеттесуді модификациялау болып табылады (Sotiriou et al., 2010). Бұл жағдайда бақыланатын үдемелі кеңею жеке күңгірт энергия компонентінің салдары ретінде емес, жалпы салыстырмалылық теориясындағы гравитациялық динамиканың ауытқуының көрінісі ретінде қарастырылады (Li et al., 2011). Осындай бағыттардың ішінде телепараллель гравитация теориялары ерекше қызығушылық тудырады. Жалпы салыстырмалылық теориясының телепараллель эквивалентінде гравитация кеңістік-уақыттың қисықтығымен емес, тетрадалық өрістен туындайтын бұралу арқылы сипатталады (Sotiriou et al., 2010; Ong et al., 2013). Негізгі геометриялық шама ретінде бұралу скаляры T алынады, ал T-ге сызықты тәуелді Лагранжиан Эйнштейн теңдеулеріне эквивалентті динамикаға алып келеді (Faraoni and Capozziello, 2011).

Телепараллель эквиваленттің табиғи жалпылауы болып бұралу скалярының сызықты функциясы жалпырақ сызықтық емес тәуелділікпен алмастырылатын $f(T)$-гравитация табылады (Chen et al., 2015; Krššák and Saridakis, 2016). Мұндай тәсілдің маңызды артықшылықтарының бірі – өріс теңдеулерінің туындылар бойынша әдетте екінші ретті болып сақталуы, ал қисықтыққа негізделген көптеген модификацияларда жоғары ретті теңдеулердің пайда болуы (Krssak, 2017). Бұл космологиялық шешімдерді аналитикалық және сандық зерттеуді жеңілдетеді. Сонымен қатар, $f(T)$функциясын еркін таңдау физикалық тұрғыдан жарамды теорияны қамтамасыз етпейді (Myrzakulov, 2011). Нақты модель ғалам эволюциясының кеш кезеңдерінде үдемелі кеңеюді қамтамасыз етуі, ерте Ғаламда жалпы салыстырмалылық теориясына жуықтауы, тиімді гравитациялық байланыстың оң мәнін сақтауы және заттық тығыздықтың ауытқуларының бақыланатын өсуіне қайшы келмеуі тиіс (Wu and Yu, 2010).

Алдыңғы зерттеулерде кеш Әлемнің прогрессивті кеңеюін сипаттауға бағытталған экспоненциалды және ΛCDM модельдеріне жақын космологиялық эволюцияны қайталайтын әртүрлі $f(T)$ модельдер қарастырылды. Сондықтан,

бұл жұмыстың ғылыми жаңалығы тек экспоненциалды функционалдық тәуелділікті пайдалануда ғана емес. Негізгі назар қарастырылып отырған минималды модельдегі жоғары спинді режимде модификациялаушы бөлікті автоматты түрде басу механизмін аналитикалық зерттеуге және оның тиімді гравитациялық байланысқа және ірі масштабты құрылымдардың сызықтық өсуіне әсерін фондық космологиямен бірге бір мезгілде талдауға бағытталған.

Осы жұмыста «космологиялық экрандау» терминінақты жоғары бұралу шегімен байланысты қолданылады. Атап айтқанда, T артқан кезде модификациялаушы $F(T)$ бөлігі және оның бұралу скаляры бойынша туындылары нөлге ұмтылып, толық $f(T)$ функциясы асимптоталық түрде жалпы салыстырмалылық теориясының телепараллельді эквивалентіне жақындайды. Демек, ерте Ғаламға тән жоғары энергетикалық немесе жоғары бұралу режимінде модификацияланған гравитация әсері басылып, стандартты гравитациялық динамика қалпына келеді. Төмен бұралу режимінде, керісінше, модификациялаушы бөлік тұрақты шамаға ұмтылып, оң космологиялық тұрақтыға ұқсас әсер тудырады.

Осыған байланысты жұмыстың мақсаты қарастырылатын экрандалған $f(T)$ -модельдің тек фондық кеңею тарихын анықтау емес, оның әртүрлі космологиялық деңгейлердегі мінез-құлқын өзара байланысты түрде бағалау болып табылады. Атап айтқанда, модификацияланған Фридман динамикасы, тиімді күй теңдеуінің параметрі, тиімді гравитациялық тұрақты G_{eff} және материя тығыздығы ауытқуларының сызықтық өсуі бір модель шеңберінде зерттеледі. Зерттеудің маңызды мәселелерінің бірі — жоғары бұралу режиміндегі сәтті экрандау мен Λ CDM-ге сапалық тұрғыдан ұқсас фондық эволюцияның қазіргі дәуірдегі тиімді гравитациялық байланыстың қолайлы мәнін автоматты түрде қамтамасыз ете ме, жоқ па деген сұрақты тексеру.

Мақалада келтірілген есептеулер мен физикалық тұжырымдарды қадағалауды жеңілдету үшін, төмендегі 1-кестеде негізгі шартты белгілер мен олардың сипаттамалары жүйеленіп көрсетілген.

Кесте 1. Негізгі шартты белгілер мен олардың сипаттамалары.

Шартты белгі	Атауы	Сипаттамасы
$\mathcal{F}(T)$	Толық гравитациялық функция	Телепараллельдік гравитацияның толық лагранждық функциясы; $\mathcal{F}(T) = T + f(T)$.
$f(T)$	Модификациялаушы бөлік	Жалпысалыстырмалылықтың телепараллельдік эквивалентіне енгізілетін сызықтық емес түзету.
T	Бұралу скаляры	Телепараллельдік геометриядағы негізгі скалярлық шама. Жазық FLRW кеңістігінде $T = -6H^2$.
T_s	Өтудің сипаттамалық масштабы	Модификацияланған және стандарты гравитациялық режимдер арасындағы өтудің бұралу масштабы.
Λ_*	Кеш дәуірлік үдеудің амплитудасы	Космологиялық тұрақтыға ұқсас әсер туғызатын және Ғаламның кеш үдемелі кеңеюін анықтайтын параметр.
H	Хаббл параметрі	Ғаламның кеңею жылдамдығын сипаттайды.
H_0	Қазіргі Хаббл параметрі	Қызыл ығысу $z = 0$ кезіндегі Хаббл параметрініңмәні.

CC BY NC

Шартты белгі	Атауы	Сипаттамасы
$E(z)$	Өлшемсіз кеңею функциясы	$E(z) = H(z)/H_0$; космологиялық кеңею тарихын өлшемсіз түрде сипаттайды.
z	Қызылығысу	Космологиялық уақытты және бақылау дәуірін сипаттайтын айнымалы.
a	Масштабтық фактор	Ғаламның салыстырмалы өлшемін сипаттайды; әдетте қазіргі дәуірде $a = 1$.
N	e -қатпарлар саны	$N = \ln a$; өсу теңдеуін жазуға қолданылатын уақыттық айнымалы.
τ	Өлшемсіз өтпелі параметр	$\tau = T_s/6H_0^2$ модификацияның космологиялық масштабын сипаттайды.
u	Көмекші өлшемсіз айнымалы	$u = \frac{T_s^2}{T^2} = \tau^2/E^4$; модель өрнектерін ықшамдауға қолданылады.
$S(u)$	Көмекші функция	$S(u) = 1 + (4u - 1)e^{-u}$; Тиімді геометриялық сектордың тығыздығын және Фридман теңдеуін ықшам түрде өрнектейді.
k^2	Гравитациялық байланыс тұрақтысы	$k^2 = 8\pi G$ түрінде анықталатын гравитациялық байланыс коэффициенті.
G	Ньютонның гравитациялық тұрақтысы	Стандартты гравитациялық өзара әрекеттесудің негізгі тұрақтысы.
G_{eff}	Тиімді гравитациялық тұрақты	Материя тығыздығының сызықтық ауытқуларының өсуіне әсер ететін модификацияланған гравитациялық байланыс.
$\mu(z)$	Тиімді гравитация қатынасы	$\mu(z) = G_{\text{eff}}/G \approx 1/F_T$; гравитациялық әрекеттесудің стандартты мәннен ауытқуын сипаттайды.
$\mathcal{F}_T$	$\mathcal{F}(T)$ функциясының бірінші туындысы	$\mathcal{F}_T = d\mathcal{F}/dT$; тиімді гравитациялық байланыстың таңбасы мен шамасын анықтайды. Тиімді гравитациялық байланыстың оң таңбасын қамтамасыз ететін қажетті шарт: $\mathcal{F}_T > 0$.
$\mathcal{F}_{TT}$	$\mathcal{F}(T)$функциясының екінші туындысы	$\mathcal{F}_{TT} = d^2F/dT^2$; модельдің динамикалық қасиеттері мен тұрақтылығын талдауда қолданылады.
f_T	$f(T)$ функциясының бірінші туындысы	$f_T = df/dT$; модификациялаушы бөліктің бұралу скаляры бойынша өзгерісін сипаттайды.
f_{TT}	$f(T)$ функциясының екінші туындысы	$f_{TT} = d^2f/dT^2$; модификацияның қисықтығын және жоғары ретті өзгерісін сипаттайды.
ρ	Материяның толықтығыздығы	Фридман теңдеуіне кіретін материалдық компоненттердің энергия тығыздығы.
ρ_X	Тиімдігеометриялық сектор тығыздығы	$f(T)$ модификациясын антуындайтын тиімді энергия тығыздығы.
Ω_{m0}	Материяның қазіргі салыстырмалы тығыздығы	Қазіргі дәуірдегі материя тығыздығының критикалық тығыздық қақатынасы.
Ω_{r0}	Сәулеленудің қазіргі салыстырмалы тығыздығы	Қазіргід әуірдегі сәулелену тығыздығының критикалық тығыздық қақатынасы.
Ω_{X0}	Тиімді сектордың қазіргі үлесі	$\Omega_{X0} = 1 - \Omega_{m0} - \Omega_{r0}$; қазіргі геометриялық немесе қараңғы энергия тәрізді сектордың үлесі.

Шартты белгі	Атауы	Сипаттамасы
$w_X(z)$	Тиімді күй теңдеуінің параметрі	Тиімді модификацияланған сектор қысымының оның тығыздығына қатынасын сипаттайды; $w_X = -1$ — фантомдық шекара.
$D(z)$	Сызықтық өсуфункциясы	Материя тығыздығы ауытқуларының уақыт бойынша сызықтық өсуін сипаттайды.
$f(z)$	Өсу қарқыны	$f = d\ln D/d\ln a$; құрылымдардың қалыптасу жылдамдығын сипаттайды.
$\sigma_8(0)$	Қазіргі флуктуациялар амплитудасы	$8h^{-1}$ Мпк масштабындағы материя тығыздығы флуктуацияларының қазіргі орташа квадраттық амплитудасы.
$f\sigma_8(z)$	Өсу бойынша бақылаулық комбинация	$f\sigma_8(z) = f(z)\sigma_8(0)D(z)/D(0)$; қызыл ығысудағы кеңістік бұрмаланулары арқылы өлшенетін шама.
q_0	Қазіргі баяулау параметрі	Ғалам кеңеюінің қазіргі үдеуі немесе баяулауын сипаттайды; $q_0 < 0$ үдемелі кеңеюге сәйкес келеді.
z_{tr}	Өтпелі қызыл ығысу	Ғаламның баяулаған кеңеюден үдемелі кеңеюге өткен кезеңін сипаттайтын қызыл ығысу.
ΔH	Хаббл функциясының салыстырмалы ауытқуы	Модельдегі $H(z)$ мәнінің ΛCDM моделіндегі Хаббл функциясынан салыстырмалы айырмасы.
ΛCDM	Стандартты космологиялық модель	Космологиялық тұрақты Λ мен суық қараңғы материяға негізделген эталондық модель.
FLRW	Фридман–Леметр–Робертсон–Уокер геометриясы	Біртекті және изотропты Ғаламды сипаттайтын космологиялық кеңістік-уақыт геометриясы.

Материалдар мен әдістер. Осы жұмыста толық гравитациялық функциямен анықталатын экрандалған модель қарастырылады (Setare and Mohammadipour, 2013; Jamil et al., 2012a; Mirza and Oboudiat, 2017; Jamil et al., 2012b; Feng et al., 2014):

$$\mathcal{F}(\mathrm{T}) = \mathrm{T} + f(T) \qquad (1)$$

мұндағы

$$f(T) = -2\Lambda_{\star}\left[1 - \exp\left(-\frac{T_s^2}{T^2}\right)\right] \qquad (2)$$

$\mathrm{T}_s > 0$ параметрі модификацияланған режим мен стандартты режим арасындағы өтудің сипаттамалық масштабын анықтайды, ал $\Lambda_{\star} > 0$параметрі Ғаламның кеш кезеңдеріндегі космологиялық үдеудің амплитудасын сипаттайды. Ұсынылған функцияның негізгі ерекшелігі оның $|T|$ кіші және үлкен мәндеріндегі мінез-құлқының әртүрлі болуында. Ғалам эволюциясының кеш кезеңдеріне сәйкес келетін төмен бұралу режимінде модификациялаушы бөлік тұрақты шамаға ұмтылады:

$$f(T) \to -2\Lambda_{\star}. \qquad (3)$$

CC BY NC

Сондықтан ол оң космологиялық тұрақтының әсерін қайта жаңғыртады. Ерте Ғаламға тән жоғары бұралу режимінде түзету мүшесі T^{-2} заңымен кемиді, ал оның туындылары нөлге ұмтылады. Осылайша, модификацияның әсері автоматты түрде басылып, теория асимптоталық түрде жалпы салыстырмалылық теориясының телепараллель эквивалентіне жақындайды.

Осы жұмыста бұл қасиет космологиялық экрандау механизмі ретінде қарастырылады. Экрандау критерийі жоғары бұралу режимінде $|T| \to \infty$ кезінде модификациялаушы $f(T)$ бөлігінің және оның бірінші және екінші туындыларының нөлге ұмтылуымен анықталады. Нәтижесінде толық гравитациялық функция телепараллельді жалпы салыстырмалылық шегіне асимптоталық түрде жақындайды және модификацияның фондық динамикаға әсері басылады. Бұл анықтама қарастырылып отырған модельдің жоғары бұралу режиміндегі фондық экрандалуын сипаттайды және өздігінен космологиялық ауытқулардың толық тұрақтылығын дәлелдемейді.

Жалпы салыстырмалылық теориясынан ауытқулар барлық энергетикалық масштабтарда сақталатын модельдерден айырмашылығы, қарастырылып отырған құрылым бұл ауытқуларды негізінен Ғалам эволюциясының кеш кезеңімен шектейді. Бұл әсіресе маңызды, өйткені стандартты космология алғашқы нуклеосинтезді, рекомбинацияны және бастапқы біртексіздіктердің қалыптасуын сәтті сипаттайды. Сондықтан өміршең модификацияланған теория ерте Ғаламдағы динамиканы іс жүзінде өзгертпеуі, сонымен қатар кіші қызыл ығысулар аймағында елеулі әсер тудыруы тиіс.

Жұмыстың негізгі мақсаты - қарастырылып отырған экрандалған $f(T)$ моделінің фондық эволюциясын, тиімді геометриялық сектор динамикасын және зат тығыздығының ауытқуларының сызықтық өсуін аналитикалық және сандық зерттеу, сондай-ақ қазіргі дәуірдегі тиімді гравитациялық байланыс және құрылымның өсуі деңгейінде жоғары бұралу тербелістері режимінде экрандаудың сақталу дәрежесін бағалау. Осы мақсатта $f(T)$ функциясының бірінші және екінші туындылары есептеледі, модификацияланған Фридман теңдеуі шығарылады және геометриялық сектордың тиімді энергия тығыздығы анықталады. Бұдан кейін өлшемсіз кеңею функциясы енгізілген соң

$$E(z) = \frac{H(z)}{H_0} \qquad (4)$$

және параметрдің

$$\tau = \frac{T_s}{6H_0^2} \qquad (5)$$

нәтижесінде сандық шешуге жарамды нормаланған теңдеу алынады. Сонымен қатар, баяулау параметрі мен тиімді күй теңдеуінің параметрін есептеу үшін қажетті $E'(z)$ функциясының аналитикалық өрнегі шығарылады.

Ерекше назар тиімді одификацияланған секторды сипаттайтын $w_X(z)$ шамасына аударылады. Оның эволюциясын талдау $w_X = -1$фантомдық шекарасы арқылы өтудің мүмкіндігін анықтауға мүмкіндік береді. Бұдан кем емес маңызды шама – тиімді гравитациялық тұрақты.

$$G_{eff} = \frac{G}{\mathcal{F}_T} \qquad (6)$$

ол тығыздық ауытқуларының өсуіне тікелей әсер етеді. Хабблдың фондық функциясы ΛCDM моделіне жақын болып қалғанның өзінде, G_{eff} шамасының -ден едәуір ауытқуы бақыланатын $f\sigma_8(z)$ шамасында елеулі өзгерістерге алып келуі мүмкін. Сондықтан модельдің космологиялық қасиеттерін бағалау үшін тек фондық кеңеюді талдау жеткіліксіз; тиімді гравитациялық байланысты және материя тығыздығы ауытқуларының өсуін де қарастыру қажет.

Сандық зерттеу зат пен сәулеленудің қазіргі үлестері тұрақты деп алынып, τ параметрінің бірнеше мәні үшін жүргізіледі. Кеңею функциясы $E(z)$, Хаббл параметрінің ΛCDM моделінен салыстырмалы ауытқуы, тиімді күй теңдеуінің параметрі $w_X(z)$, G_{eff}/G қатынасы және $f\sigma_8(z)$комбинациясы өзара салыстырылады. Сонымен қатар, келесі шарттың орындалуы тексеріледі:

$$\mathcal{F}_T > 0 \qquad (7)$$

тиімді гравитациялық байланыстың оң мәнін сақтау үшін қажетті. Мұндай тәсіл модельді бір мезгілде фондық космология, тиімді күңгірт энергияның динамикасы және ауқымды құрылымның сызықтық өсуі деңгейінде бағалауға мүмкіндік береді.

Сонымен қатар, төменде қарастырылатын $f_T > 0$ шарты мен G_{eff}-тің сипаты модельдің фондық және квазистатикалық сызықтық режимдегі қажетті диагностикалық шарттарын сипаттайтынын атап өткен жөн. Бұл шарттардың орындалуы теорияның барлық космологиялық ауытқулар деңгейіндегі толық тұрақтылығының жеткілікті шарты болып табылмайды. Скалярлық, векторлық және тензорлық ауытқулардың тұрақтылығы, сондай-ақ модификацияланған телепараллель гравитацияға тән қосымша еркіндік дәрежелерінің мінез-құлқы жеке зерттеуді қажет етеді.

Нәтижелер мен талқылаулар. *Экрандалған f(T) модель*. Толық гравитациялық функция келесі түрде ұсынылады:

$$\mathcal{F}(T) = T - 2\Lambda_\star\left[1 - \exp\left(-\frac{T_s^2}{T^2}\right)\right] \qquad (8)$$

мұндағы $T_s > 0$ — бұралудың сипаттамалық масштабы, ал $\Lambda_\star > 0$ Ғаламның кеш кезеңдеріндегі космологиялық үдеудің амплитудасын анықтайды.

Ыңғайлы болу үшін келесі белгілеуді енгіземіз:

$$f(T) = -2\Lambda_\star\left[1 - \exp\left(-\frac{T_s^2}{T^2}\right)\right],$$

$$\mathcal{F}(T) = T + f(T). \qquad (9)$$

$|T| \ll T_s$ болғанда экспоненциалдық көбейткіш нөлге ұмтылады, сондықтан

$$f(T) \to -2\Lambda_\star. \qquad (10)$$

Осылайша, инфрақызыл режимде теория асимптоталық түрде оң космологиялық тұрақтының әсерін қайта жаңғыртады.

$|T| \gg T_s$ болған жағдайда келесі жіктеуді қолданамыз:

$$1 - \exp\left(-\frac{T_s^2}{T^2}\right) = \frac{T_s^2}{T^2} - \frac{T_s^4}{2T^4} + \mathcal{O}\left(\frac{T_s^6}{T^6}\right). \qquad (11)$$

осыдан

$$f(T) = -2\Lambda_\star\frac{T_s^2}{T^2} + \Lambda_\star\frac{T_s^4}{T^4} + \mathcal{O}\left(\Lambda_\star\frac{T_s^6}{T^6}\right) \qquad (12)$$

және

$$\frac{f(T)}{T} = \mathcal{O}\left(\Lambda_\star\frac{T_s^2}{T^3}\right). \qquad (13)$$

Функцияның бірінші туындысы.

Келесі белгілеуді енгізейік:

$$u(T) = \frac{T_s^2}{T^2}. \qquad (14)$$

сонда

$$f(T) = -2\Lambda_\star(1 - e^{-u}),$$

$$\frac{du}{dT} = -\frac{2T_s^2}{T^3}. \qquad (15)$$

олай болса

$$f_T = \frac{4\Lambda_\star T_s^2}{T^3}\exp\left(-\frac{T_s^2}{T^2}\right) \qquad (16)$$

және

$$\mathcal{F}_T = 1 + \frac{4\Lambda_* T_s^2}{T^3}\exp\left(-\frac{T_s^2}{T^2}\right). \qquad (17)$$

Функцияның екінші туындысы.
(3.3) өрнегін дифференциалдау арқылы келесі нәтижені аламыз:

$$f_{TT} = \frac{4\Lambda_* T_s^2}{T^4}\exp\left(-\frac{T_s^2}{T^2}\right)\left(-3 + \frac{2T_s^2}{T^2}\right). \qquad (18)$$

$T \to 0$кезінде де, $|T| \to \infty$ кезінде де модификациялаушы бөліктің туындылары нөлге ұмтылады:

$$f_T \to 0, \qquad f_{TT} \to 0. \qquad (19)$$

Демек, толық функция үшін

$$\mathcal{F}_T = 1 + f_T \to 1, \qquad \mathcal{F}_{TT} = f_{TT} \to 0. \qquad (20)$$

Модификацияланған Фридман теңдеуі.
Кеңістіктік жазық FLRW-геометриясында

$$T = -6H^2. \qquad (21)$$

Бірінші Фридман теңдеуі келесі түрде жазылады:

$$12H^2\mathcal{F}_T + \mathcal{F} = 2\kappa^2\rho, \qquad (22)$$

немесе

$$3H^2 = \kappa^2\rho + \frac{1}{2}(2Tf_T - f). \qquad (23)$$

Модификацияланған сектордың тиімді энергия тығыздығы:

$$\rho_X = \frac{1}{2\kappa^2}(2Tf_T - f). \qquad (24)$$

Орнына қойып есептегеннен кейін келесі өрнек алынады:

$$\rho_X(T) = \frac{\Lambda_*}{\kappa^2}[1 + (4u - 1)e^{-u}],$$

$$u = \frac{T_s^2}{T^2}. \qquad (25)$$

Келесі белгілеуді енгізейік:

$$S(u) = 1 + (4u - 1)e^{-u}. \quad (26)$$

сонда

$$\rho_X = \frac{\Lambda_*}{\kappa^2} S(u). \quad (27)$$

Өлшемсіз айнымалылар және нормаландыру.
Келесі белгілеулерді енгізейік:

$$E(z) = \frac{H(z)}{H_0}, \qquad \tau = \frac{T_s}{6H_0^2}. \quad (28)$$

сонда

$$u(z) = \frac{\tau^2}{E^4(z)}. \quad (29)$$

Тиімді сектордың қазіргі үлесі мынаған тең:

$$\Omega_{X0} = 1 - \Omega_{m0} - \Omega_{r0}. \quad (30)$$

$E(0) = 1$ шартынан келесі өрнек шығады:

$$\frac{\Lambda_*}{3H_0^2} = \frac{\Omega_{X0}}{S(\tau^2)}. \quad (31)$$

осылайша,

$$E^2(z) = \Omega_{m0}(1+z)^3 + \Omega_{r0}$$

$$(1+z)^4 + \Omega_{X0}\frac{S(\tau^2/E^4)}{S(\tau^2)}. \quad (32)$$

S_u функциясының туындысы:

$$S_u = (5 - 4u)e^{-u}, \quad (33)$$

Ал

$$\frac{du}{dE} = -\frac{4u}{E}. \quad (34)$$

(6.5) теңдеуін дифференциалдағаннан кейін келесі өрнек алынады:

$$E'(z) = \frac{3\Omega_{m0}(1+z)^2 + 4\Omega_{r0}(1+z)^3}{2E + \frac{4\Omega_{X0}u(5-4u)e^{-u}}{S(\tau^2)E}}. \qquad (35)$$

Тиімді күй теңдеуі.
Тиімді сектордың сақталу заңы:

$$\dot{\rho}_X + 3H(1+w_X)\rho_X = 0. \qquad (36)$$

Олай болса,

$$w_X(z) = -1 + \frac{1+z}{3\rho_X}\frac{d\rho_X}{dz}. \qquad (37)$$

Себебі

$$\frac{du}{dz} = -\frac{4u}{E}E', \qquad (38)$$

келесі өрнекті аламыз:

$$w_X(z) = -1 - \frac{4(1+z)u(5-4u)e^{-u}}{3S(u)}\frac{E'}{E}. \qquad (39)$$

Қарастырылып отырған кеңею тармағында, мұнда $u > 0$, $S(u) \neq 0$ және $E'(z) \neq 0$, фантомдық шекараның $w_X = -1$ арқылы өтуі

$$5 - 4u = 0, \qquad (40)$$

шартымен анықталады, яғни

$$u_{cross} = \frac{5}{4}, \qquad E^4_{cross} = \frac{4}{5}\tau^2. \qquad (41)$$

$u(z) = \tau^2/E^4(z)$ шамасы қызыл ығысу артқан сайын кемитіндіктен, бақыланатын өткен дәуірде фантомдық шекарадан өту тек $u(0) = \tau^2 > 5/4$ болған жағдайда ғана мүмкін. Сондықтан таңдалған параметр мәндерінің ішінде бұл тек $\tau = 1.20$ кезінде ғана байқалады; ал $\tau = 0.30$ және 0.70 үшін тиімді сектор $z \geq 0$ аймағында фантомдық жақта, яғни $w_X < -1$ күйінде қалады.

Тиімді гравитациялық тұрақты.
Квазистатикалық жуықтауда

$$\mu(z) = \frac{G_{eff}}{G} \simeq \frac{1}{\mathcal{F}_T}. \qquad (42)$$

CC BY NC

Нормаландыруды ескерсек,

$$\mathcal{F}_T(E) = 1 - \frac{2\Omega_{X0}\tau^2}{S(\tau^2)E^6}\exp\left(-\frac{\tau^2}{E^4}\right). \quad (43)$$

Сондықтан

$$\frac{G_{eff}}{G} = \left[1 - \frac{2\Omega_{X0}\tau^2}{S(\tau^2)E^6}\exp\left(-\frac{\tau^2}{E^4}\right)\right]^{-1}. \quad (44)$$

Қажетті шарт:

$$\mathcal{F}_T > 0. \quad (45)$$

Материя тығыздығының ауытқуларының өсуі.
$N = ln\, a$ үшін сызықтық өсу функциясы келесі теңдеуді қанағаттандырады:

$$\frac{d^2D}{dN^2} + \left(2 + \frac{dlnH}{dN}\right)\frac{dD}{dN} -$$
$$-\frac{3}{2}\mu(a)\Omega_m(a)D = 0. \quad (46)$$

Осы жерде

$$\Omega_m(a) = \frac{\Omega_{m0}a^{-3}}{E^2(a)}, \quad (47)$$

$$f(a) = \frac{dlnD}{dlna}, \quad (48)$$

және

$$f\sigma_8(z) = f(z)\sigma_{8,0}\frac{D(z)}{D(0)}. \quad (49)$$

Сандық эксперимент.

Фондық космологиялық динамика мен материя тығыздығы ауытқуларының сызықтық өсуін сандық зерттеу Python бағдарламалау ортасында жүргізілді. Дифференциалдық теңдеулер жүйесін интегралдау үшін *scipy.integrate.solve_ivp* функциясы және адаптивті Runge-Kutta RK45 әдісі қолданылды. Есептеулер $0 \leq z \leq 5$ қызыл ығысу аралығында орындалды. Фондық динамика үшін әрбір τ мәнінде нормаланған Фридман теңдеуі сандық түрде шешілді. Қазіргі дәуірдегі нормалау *E(0)=1* шарты арқылы жүзеге асырылды. Сандық есептеулерде пайдаланылған қазіргі космологиялық параметрлердің мәндері төмендегі өрнекте берілген:

$$\Omega_{m0} = 0.30, \qquad \Omega_{r0} = 9 \times 10^{-5},$$

$$\Omega_{X0} = 0.69991, \qquad \sigma_{8,0} = 0.811. \qquad (50)$$

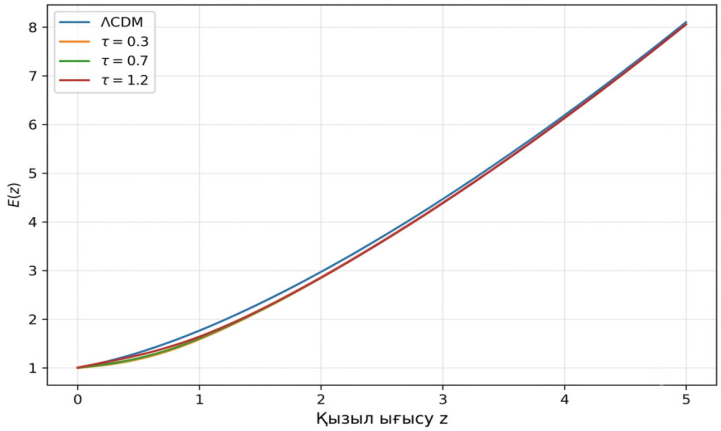
Бұл параметрлер кеңістіктік жазық ФРЛУ геометриясы үшін $\Omega_{m0}+\Omega_{r0}+\Omega_{X0}=1$ шартын қанағаттандырады. Сандық есептеулерде τ = 0,30, 0,70 және 1,20 мәндері параметр кеңістігін толық статистикалық сканерлеу ретінде емес, τ функциясы ретінде модельдің сапалық сипатын көрсету үшін үш репрезентативті жағдай ретінде таңдалды. Бұл мәндер өтпелі параметрдің салыстырмалы түрде кіші, орташа және үлкен диапазондарын салыстыруға мүмкіндік береді. Сондықтан, төменде келтірілген нәтижелер бақылаулар рұқсат еткен τ параметрінің толық диапазонын анықтамайды және таңдалған мәндерді статистикалық тұрғыдан сенімді аралық ретінде түсіндіруге болмайды. Олардың мақсаты - фондық кеңеюдің сезімталдығын, күйдің тиімді теңдеуін G_{eff}/G және құрылымдардың параметрге сызықтық өсуін көрсету.

Кесте 2. Экрандалған модельдің сандық сипаттамалары.

τ	q_0	w_{X0}	$G_{eff,0}/G$	$f\sigma_8(0)$	z_{tr}	$min\mathcal{F}_T$	$max\lvert\Delta H\rvert$
0.30	-0.8032	-1.2413	1.3839	0.4600	0.6982	0.7226	10.99%
0.70	-0.7505	-1.1912	1.3598	0.4588	0.7277	0.7354	9.80%
1.20	-0.4572	-0.9118	1.2894	0.4556	0.8314	0.7755	7.09%

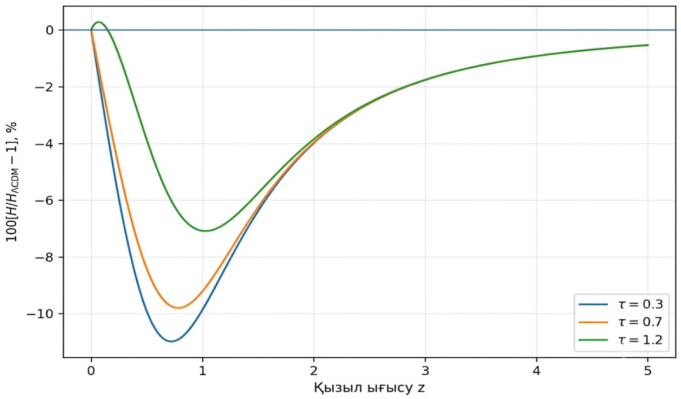
Үш жағдайдың барлығында да $0 \le z \le 5$ аралығында $\mathcal{F}_T > 0$ шарты орындалады. Алайда $G_{eff,0}/G \simeq 1.29 - 1.38$ мәні бірліктен айтарлықтай ерекшеленеді, сондықтан минималды модельге ірі ауқымды құрылымдардың өсуін бақылау деректері тарапынан қатаң шектеулер қойылуы ықтимал.

Графикалық нәтижелер.



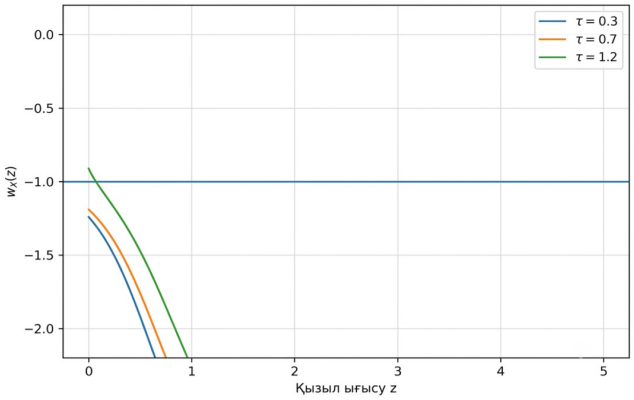
Сурет 1. Өлшемсіз кеңею функциясы $\mathbf{E(z)}$.

1-суретте барлық шешімдер $E(0) = 1$ шарты бойынша нормаланған. $z \gtrsim 2$ кезінде қисықтар ΛCDM моделі мендерлік сәйкес келеді, өйткені $u = \tau^2/E^4$ шамасы кішірейіп, модификациялаушы бөлік жылдам басылады. Аралық қызыл ығысуларда модель $H(z)$ параметрінің сәл төмен мәндерін береді; бұл айырмашылық әсіресе τ кіші мәндерінде айқынырақ байқалады.



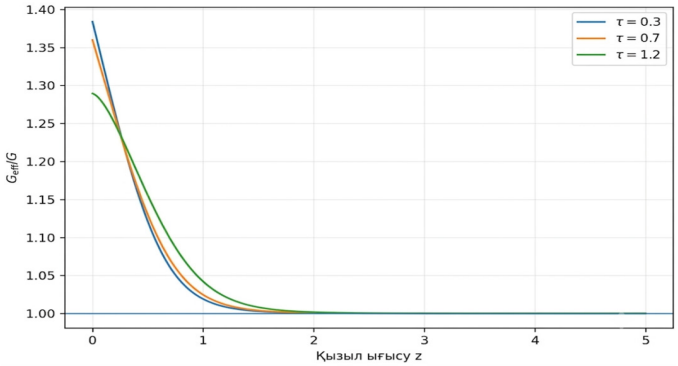
Сурет 2. Хаббл функциясының ΛCDM моделінен салыстырмалы ауытқуы.

2-суретте $100[\frac{H}{H_{\Lambda CDM}} - 1]$ шамасы пайызбен көрсетілген. Нормаландыруға сәйкес ауытқу $z = 0$ кезінде нөлге тең, кейін теріс мәнге ауысып, шамамен $z \simeq 0.7 - 1.0$ маңында минимумға жетеді. Ауытқудың ең үлкен абсолют мәндері $\tau = 0.30$, 0.70 және 1.20 үшін сәйкесінше шамамен 11.0%, 9.8% және 7.1%-ды құрайды. z үлкен мәндерінде қисықтар қайтадан нөлге жақындайды, бұл жоғары қисықтықтағы экрандалу механизмін айқын көрсетеді. z-тің кіші мәндерінде $\tau = 1.20$ үшін байқалатын шағын оң аймақ қазіргі кездегі $w_{X0} > -1$ болатын фантомдық емес күй теңдеуі параметрімен байланысты.



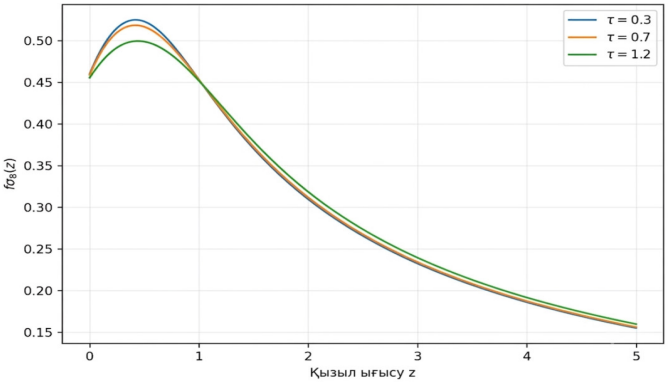
Сурет 3. Тиімді күй теңдеуінің параметрі $w_X(z)$. Қисықтардың төменгі бөлігітік осьтің таңдалған диапазонына байланысты кесілген.

3-суретте көлденең сызық космологиялық тұрақтыға сәйкес келеді, яғни $w_X = -1$. $\tau = 0.30$ және 0.70 үшін қазіргі мәндер осы сызықтан төмен орналасқан және $z \geq 0$ аймағында қиылысу болмайды. Ал $\tau = 1.20$ кезінде қазіргі уақытта $w_{X0} > -1$, содан кейін қисық $u = 5/4$шарты орындалғанда фантомдық шекараны кесіп өтеді. Үлкен қызыл ығысуларда $\rho_X \propto S(u)$, сондықтан $(d\rho_X/dz)/\rho_X$ арқылы анықталатын w_Xшамасысандық және физикалық тұрғыдан маңыздылығы төмендейді. Қисықтардың суреттегі төменгі шекарадан төмен түсуі фондық энергия тығыздығының шексіздікке ұмтылатынын білдірмейді. Материя үстемді кететін дәуірде формальды шек шамамен $w_X \to -3$ болады.



Сурет 4. G_{eff}/G қатынасының эволюциясы.

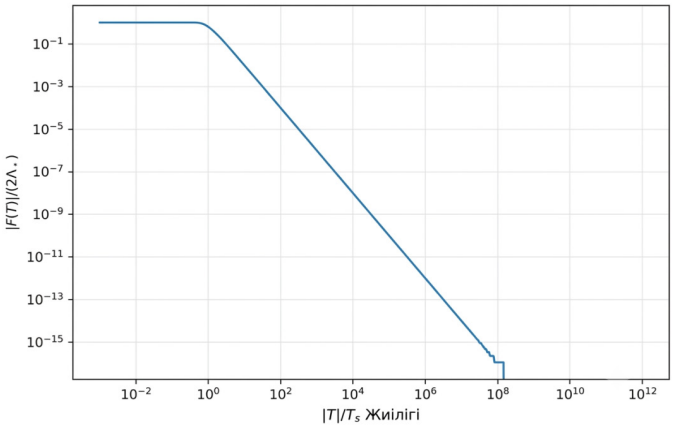
4-суретте кеш кезеңдегі тиімді гравитациялық өзара әсердің күшеюі көрсетілген. Қазіргі уақытта $G_{eff}/G \simeq 1.29 - 1.38$, ал $z \gtrsim 2$ кезінде бұл қатынас іс жүзінде бірге тең болады. Бұл үлкен $|T|$мәндерінде $\mathcal{F}_T$ шегіне сәйкес келеді, алайда қазіргі дәуірдегі мұндай елеулі ауытқу құрылымдардың өсуі жөніндегі бақылау деректерімен қатаң шектелуі мүмкін.



Сурет 5. $f\sigma_8(z)$ комбинациясының болжамы.

CC BY NC

5-суретте барлық үш қисық та $z \simeq 0.4 - 0.5$ маңында қалыпты максимумға жетіп, кейін төмендейді. τ параметрінің әртүрлі мәндері арасындағы айырмашылықтар үлкен емес, себебі G_{eff}-тің күшеюі кеңею тарихының өзгеруімен ішінара өтеледі. $z = 0$ кезіндегі мәндер 2-кестедегі нәтижелермен сәйкес келеді. Модельді толық тексеру үшін бұл қисықтарды қызыл ығысудан туындайтын бұрмаланулардың (redshift-space distortions) бақылау өлшемдерімен салыстыру қажет.



Сурет 6. Үлкен $|T|$ мәндерінде модификациялаушы бөліктің басылуы.

6-суретте нормаланған $|f(T)|/(2\Lambda_*) = 1 - \exp[-(T_s^2/T^2)]$ шамасы көрсетілген. $|T| \ll T_s$ кезінде бұл шама бірге ұмтылады, яғни түзету космологиялық тұрақты сияқты әрекет етеді. Ал $|T| \gg T_s$ болғанда $|f|/(2\Lambda_*) \simeq (T_s/T)^2$, сондықтан логарифмдік осьтерде көлбеуі -2-ге тең дәрежелік кему байқалады. Қисықтың ең оң жақ шетіндегі сатылы көрініс физикалық әсердің салдары емес, өте кіші $\mathbf{x}$ мәндерінде $1 - e^{-x}$ айырмасын тікелей есептеу кезінде машиналық дәлдіктің жоғалуынан туындайды.

Қорытынды. Бұл жұмыста толық функциямен анықталатын экрандалған $f(T)$-гравитация моделі зерттелді:

$$\mathcal{F}(T) = T - 2\Lambda_* \left[1 - \exp\left(-\frac{T_s^2}{T^2}\right)\right]$$

Модельдің негізгі идеясы кеш кезеңдегі модификацияланған режим мен ерте кезеңдегі іс жүзінде стандартты режимді ажыратуға негізделген. $|T|$-нің кіші мәндерінде модификациялаушы бөлік $-2\Lambda_*$ тұрақтысына ұмтылады, соның нәтижесінде оң космологиялық тұрақтының әсері пайда болып, Ғаламның үдемелі кеңеюі қамтамасыз етіледі. Ал $|T|$-нің үлкен мәндерінде түзету T^{-2} заңы бойынша кемиді, ал оның туындылары нөлге ұмтылады. Демек, жоғары бұралу

режимінде теория асимптоталық түрде жалпы салыстырмалылық теориясының телепараллель эквивалентіне жақындайды.

Аналитикалық зерттеу барысында f_T және f_{TT} туындылары, модификацияланған сектордың тиімді энергия тығыздығы, нормаланған Фридман теңдеуі және $E'(z)$ туындысының өрнегі алынды. Функцияны енгізу арқылы

$$S(u) = 1 + (4u - 1)e^{-u}, \qquad u = \frac{\tau^2}{E^4}$$

$S(u)$ функциясын енгізу фондық динамиканы ықшам түрде сипаттауға және $E(0) = 1$ шарты бойынша нормалауды жүзеге асыруға мүмкіндік берді. Сондай-ақ $w_X(z)$тиімді күй теңдеуінің параметрі шығарылды. Монотонды кеңейетін космологиялық тармақ үшін фантомдық шекарадан өту келесі шартпен анықталады:

$$u = \frac{5}{4}$$

Сандық нәтижелер көрсеткендей, мұндай шекарадан өту бақыланатын өткен дәуірде таңдалған τ параметрінің барлық мәндері үшін жүзеге аспайды. $\tau = 0.30$ және $\tau = 0.70$ кезінде тиімді сектор қазіргі дәуірдің өзінде-ақ фантомдық режимде орналасады, ал $\tau = 1.20$ болғанда $w_X = -1$ арқылы өту қызыл ығысудың аз ғана оң мәнінде мүмкін болады.

$E(z)$ кеңею функциясының графигі модельдің фондық динамикасының ΛCDM моделіне жеткілікті дәрежеде жақын екенін көрсетеді. Барлық қисықтар $z = 0$ нүктесінде сәйкес келеді, өйткені олар $E(0) = 1$ шарты бойынша нормаланған, ал қызыл ығысудың үлкен мәндерінде олардың айырмашылығы біртіндеп азаяды. Бұл аналитикалық тұрғыдан күтілетін нәтижеге сәйкес келеді: $|T|$ артқан сайын экспоненциалдық модификация басылып, эволюция стандартты модельге жақындайды.Сонымен қатар, Хаббл функциясының салыстырмалы ауытқуы бірнеше пайызға жетіп, аралық қызыл ығысуларда айқын минимумға ие болады. Қарастырылған параметрлер үшін ең үлкен ауытқу шамамен 7−11%-ды құрайды. Сондықтан бұл модельді фондық космологияның бақылау деректері арқылы тексеруге болады.

$w_X(z)$ графигі тиімді күй теңдеуі параметрінің айқын динамикасын көрсетеді. Қызыл ығысу артқан сайын қисықтар таңдалған диапазонның төменгі шекарасынан төмен түседі. Бұл шешімнің сандық тұрғыдан жойылғанын білдірмейді: үлкен (z) мәндерінде тиімді сектордың энергия тығыздығы тез азаяды, ал энергия тығыздығының туындысының оның өзіне қатынасы арқылы анықталатын w_X параметрі өте кіші шамаларға сезімтал болады. Сондықтан оның үлкен теріс мәндері міндетті түрде физикалық тұрғыдан басым фантомдық компоненттің бар екенін білдірмейді, өйткені осы кезеңде ρ_X-тің толық энергия тығыздығына қосатын үлесі елеусіз аз болады.

CC BY NC

Модельге ең маңызды шектеу тиімді гравитациялық тұрақтыны қарастыру кезінде пайда болады. Зерттелген барлық жағдайларда

$$\mathcal{F}(T) > 0$$

шарты орындалады, сондықтан гравитациялық байланыстың таңбасы өзгермейді. Алайда қазіргі кездегі G_{eff}/G қатынасы шамамен (1.29-1.38) аралығында болады. Бұл жалпы салыстырмалылық теориясымен салыстырғанда гравитациялық өзара әсердің шамамен үштен бірге күшейетінін білдіреді. Қызыл ығысу артқан сайын бұл қатынас тез арада бірге ұмтылады, бұл жоғары бұралу режиміндегі экрандалу механизмін растайды, бірақ қазіргі дәуірдегі ауытқу әлі де айтарлықтай үлкен болып қалады.

G_{eff}-тің өзгеруі материя тығыздығының ауытқуларының өсуіне және $f\sigma_8(z)$ шамасына тікелей әсер етеді. Тіпті ΛCDM моделіне жақын фондық динамика да ірі ауқымды құрылымдардың деректерімен сәйкестікті қамтамасыз етпейді. Алынған қисықтар өсу қарқынының τ параметріне тәуелді екенін көрсетеді, әрі айырмашылықтар кіші және аралық қызыл ығысу мәндерінде айқынырақ байқалады. Сондықтан жылдамдық кеңістігіндегі қызыл ығысу бұрмаланулары, әлсіз гравитациялық линзалау және галактикалардың кластерленуі туралы деректер модельге тек Хаббл функциясын өлшеуге қарағанда анағұрлым қатаң шектеулер қоюы мүмкін.

Осылайша, ұсынылған модель үлкен $|T|$ мәндерінде модификацияны басу механизмін сәтті жүзеге асырады және кеш кезеңдегі үдемелі кеңеюді сипаттайды. Оның фондық космологиясы өзара үйлесімді болып табылады, ал зерттелген аралықта $\mathcal{F}_T$ оң болу шарты орындалады. Сонымен қатар, модельдің минималды нұсқасы қазіргі дәуірде тиімді гравитациялық байланыстың шамадан тыс күшеюін болжайды, сондықтан ол құрылымдардың өсуін бақылау деректерімен белгілі бір қайшылыққа түсуі мүмкін.

Перспективалы даму бағыты — экспоненциалдық аргументті жалпылау болып табылады:

$$\mathcal{F}(T) = T - 2\Lambda_* \left[1 - \exp\left(-\left|\frac{T_s}{T}\right|^p\right)\right], \qquad p > 0.$$

Қосымша p параметрі модификацияланған және стандартты режимдер арасындағы ауысу жылдамдығын реттеуге мүмкіндік береді және қазіргі кездегі G_{eff}-тің -ден ауытқуын азайта алады. Модельдің өміршеңдігін түпкілікті бағалау үшін Ia типті асқын жаңа жұлдыздар, бариондық акустикалық тербелістер, ғарыштық хронометрлер, реликтік сәулелену және $f\sigma_8$ өлшемдері бойынша алынған деректерді бірлескен статистикалық талдау, сондай-ақ космологиялық ауытқулардың тұрақтылығын жеке зерттеу қажет.

References

Aldrovandi R., Pereira J.G. (2013). Teleparallel gravity: an introduction. Springer Dordrecht. – Vol. 173. https://doi.org/10.1007/978-94-007-5143-9 (in Eng).

Chen P. et al. (2015). Remnant symmetry, propagation, and evolution in f (T) gravity. Physical Review D. – Vol. 91. – No. 6. – P. 064003. https://doi.org/10.1103/PhysRevD.91.064003 (in Eng).

Cho Y. M. (1976). Einstein lagrangian as the translational Yang-Mills lagrangian. Physical Review D. – Vol. 14. – P. 2521. (in Eng).

Faraoni V., Capozziello S. (2011). Beyond Einstein gravity: a survey of gravitational theories for cosmology and astrophysics. Springer Netherlands. – Vol. 22. https://link.springer.com/book/10.1007/978-94-007-0165-6 (in Eng).

Feng C.J., Li X.Z., Liu L.Y. (2014). Bifurcation and global dynamical behavior of the f (T) theory. Modern Physics Letters A. – Vol. 29. – No. 07. – P. 1450033. https://doi.org/10.1142/S0217732314500333 (in Eng).

Hayashi K. (1977). The gauge theory of the translation group and underlying geometry. Physics Letters B. – Vol. 69. – No. 4. – P. 441-444. (in Eng).

Jamil M. et al. (2012). Phase space analysis of interacting dark energy in f (T) cosmology. Central European Journal of Physics. – Vol. 10. – No. 5. – P. 1065-1071. https://doi.org/10.2478/s11534-012-0103-2 (in Eng).

Jamil M., Momeni D., Myrzakulov R. (2012). Attractor solutions in f (T) cosmology. The European Physical Journal C. – Vol. 72. – No. 3. – P. 1959. https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-012-1959-4 (in Eng).

Krssak M. (2017). Variational problem and bigravity nature of modified teleparallel theories. arXiv preprint arXiv:1705.01072. https://doi.org/10.48550/arXiv.1705.01072 (in Eng).

Krššák M., Saridakis E. N. (2016). The covariant formulation of f (T) gravity. Classical and Quantum Gravity. – Vol. 33. – No. 11. – P. 115009. https://doi.org/10.1088/0264-9381/33/11/115009 (in Eng).

Li B., Sotiriou T.P., Barrow J.D. (2011). f (T) gravity and local Lorentz invariance. Physical Review D. – Vol. 83. – P. 064035. https://doi.org/10.1103/PhysRevD.83.064035 (in Eng).

Li M., Miao R.X., Miao Y.G. (2011). Degrees of freedom of f (T) gravity. Journal of High Energy Physics. – Vol. 2011. – No. 7. – P. 1-15. https://doi.org/10.1007/JHEP07%282011%29108 (in Eng).

Maluf J.W. (2013). The teleparallel equivalent of general relativity. Annalen der Physik. – Vol. 525. – №. 5. – P. 339-357. https://doi.org/10.1002/andp.201200272 (in Eng).

Mirza B., Oboudiat F. (2017). Constraining f (T) gravity by dynamical system analysis. Journal of Cosmology and Astroparticle Physics. – Vol. 2017. – No. 11. – P. 011-011. https://doi.org/10.1088/1475-7516/2017/11/011 (in Eng).

Møller C. (1961). Conservation laws and absolute parallelism in general relativity. Nordita Publ. – Vol. 64. – P. 50. (in Eng).

Myrzakulov R. (2011). Accelerating universe from F (T) gravity. The European Physical Journal C. – Vol. 71. – No. 9. – P. 1752. https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-011-1752-9 (in Eng).

Ong Y.C. et al. (2013). Problems with propagation and time evolution in f (T) gravity. Physical Review D. – Vol. 88. – No. 2. – P. 024019. https://doi.org/10.1103/PhysRevD.88.024019 (in Eng).

Setare M. R., Mohammadipour N. (2013). Can f (T) gravity theories mimic ΛCDM cosmic history. Journal of Cosmology and Astroparticle Physics. – Vol. 2013. – No. 01. – P. 015-015. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1475-7516/2013/01/015 (in Eng).

Sotiriou T.P., Li B., Barrow J.D. (2010). Generalizations of teleparallel gravity and local Lorentz symmetry. Physical Review D. – Vol. 83. – P. 104030. https://doi.org/10.1103/PhysRevD.83.104030 (in Eng).

Wu P., Yu H. W. (2010). The dynamical behavior of f (T) theory. Phys. Lett. B. – Vol. 692. – No. arXiv: 1007.2348. – P. 176-179. https://doi.org/10.1016/j.physletb.2010.07.038 (in Eng).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 123–145

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.466

UDC: 524.8
IRSTI: 41.03.01

©Zhadyranova A.A.[1]*, Tsyba P.Yu.[1], Ismail U.K.[2], Yerzhan B.[3], 2026.
[1]L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan;
[2]JSC "Park of Nuclear Technologies", Kurchatov, Kazakhstan;
[3]Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan.
*E-mail: a.a.zhadyranova@gmail.com

DIVERGENCE-FREE DECELERATION PARAMETER, KINEMATIC CONSTRAINTS FROM DESI DR2 AND COSMIC CHRONOMETERS

Zhadyranova Aliya — PhD, Acting Associate Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: a.a.zhadyranova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-1153-3438;
Tsyba Pyotr — PhD, Associate Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: pyotrtsyba@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-4928-0392;
Ismail Umit — Junior researcher, JSC "Park of Nuclear Technologies", Kurchatov, Kazakhstan,
E-mail: umitismail848@gmail.com, https://orcid.org/0009-0003-4881-6244;
Yerzhan Bauyrzhan — PhD student, Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: bauyr.phy@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-5652-1039.

Abstract. Observations of recent decades – type Ia supernovae, baryon acoustic oscillations (BAO), and the cosmic microwave background – have firmly established that the Universe is currently expanding at an accelerating rate. The standard ΛCDM model describes these data successfully but leaves open fundamental questions about the nature and magnitude of the cosmological constant, motivating the study of alternative gravity theories, including $f(R,T)$, which introduces a direct coupling between matter and geometry. This work is motivated by DESI DR2 (2025), which provided high-precision BAO measurements. We adopt a divergence-free parametrization of the deceleration parameter within the $f(R,T) = R + 2\lambda T$ model and derive an analytical expression for the Hubble parameter. We constrain the model parameters using a Markov Chain Monte Carlo (MCMC) analysis of cosmic chronometer and DESI DR2 BAO data and compare the resulting kinematic model with ΛCDM using the Akaike and Bayesian information criteria. The data constrain the kinematics $\{H_0, q_0, q_1\}$. The $f(R,T)$ coupling constant λ is not determined directly by the observations and enters only in the interpretation of the energy conditions and the equation of state. The joint analysis yields $H_0 = 68.68 \pm 1.05$, $q_0 = -0.523 \pm 0.065$, $q_1 = 0.702 \pm 0.072$, with the transition to

acceleration at $z_t = 0.64$. Including DESI DR2 tightens the constraints by roughly a factor of six and establishes the present accelerated expansion $(q_0 < 0)$ at the 8σ level. Within the adopted q(z) parametrization, the data exclude a constant deceleration parameter $(q_1 = 0)$ and favor an evolving q(z), while showing no statistically significant departure from ΛCDM. For the illustrative positive λ values considered over $0 \leq z \leq 3$, the null and dominant energy conditions are satisfied, whereas the strong condition is violated at low redshifts, consistently with accelerated expansion. The results provide an efficient kinematic framework for testing dark-energy and modified-gravity scenarios with next-generation BAO data and can serve as a baseline for future analyses with Euclid, Roman, and DESI DR3.

Keywords: $f(R,T)$ gravity, divergence-free deceleration, DESI DR2, baryon acoustic oscillations, cosmic chronometers, MCMC, ΛCDM

Funding: *This work was supported by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP26194585).*

For citations: *Zhadyranova A.A., Tsyba P.Yu., Ismail U.K., Yerzhan B. Divergence-Free Deceleration Parameter, Kinematic Constraints from DESI DR2 and Cosmic Chronometers. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 123–145. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.466*

©Жадыранова А.А.[1]*, Цыба П.Ю.[1], Исмаил Ү.Қ.[2], Ержан Б.[3] 2026.
[1]Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан;
[2]«Ядролық технологиялар паркі» АҚ, Курчатов, Қазақстан;
[3]Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті,
Алматы, Қазақстан.
*E-mail: a.a.zhadyranova@gmail.com

ДИВЕРГЕНЦИЯСЫЗ БӘСЕҢДЕУ ПАРАМЕТРІ, DESI DR2 ЖӘНЕ КОСМИКАЛЫҚ ХРОНОМЕТРЛЕР ДЕРЕКТЕРІ БОЙЫНША КИНЕМАТИКАЛЫҚ ШЕКТЕУЛЕР

Жадыранова Алия — PhD, доцент м.а., Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: a.a.zhadyranova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-1153-3438;
Цыба Пётр — PhD, қауымдастырылған профессор, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: pyotrtsyba@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-4928-0392;
Исмаил Үміт — кіші ғылыми қызметкер, «Ядролық технологиялар паркі» АҚ, Курчатов, Қазақстан,
E-mail: umitismail848@gmail.com, https://orcid.org/0009-0003-4881-6244;
Ержан Бауыржан — PhD докторант, Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: bauyr.phy@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-5652-1039.

Аннотация. Соңғы онжылдықтардағы бақылаулар – Ia типті аса жаңа жұлдыздар, барион акустикалық тербелістер (BAO) және ғарыштық

CC BY NC

микротолқынды фон – Ғаламның қазіргі дәуірде үдей кеңейетінін сенімді түрде растады. Стандартты ΛCDM моделі бұл деректерді табысты сипаттағанымен, космологиялық тұрақтының табиғаты мен шамасына қатысты сұрақтарды ашық қалдырады, бұл материя мен геометрияның тікелей байланысын енгізетін f(R,T) сияқты баламалы гравитация теорияларын зерттеуге түрткі болады. Жұмыстың өзектілігі BAO-ның бұрын-соңды болмаған дәл өлшемдерін берген DESI-дің екінші деректер шығарылымымен (DR2, 2025) байланысты. $f(R,T) = R + 2\lambda T$ моделінде бәсеңдеу параметрінің дивергенциясыз параметрленуін қолданып, Хаббл параметрінің аналитикалық түрін алдық. Модель параметрлерін космостық хронометрлер мен DESI DR2 BAO деректерін пайдаланып, Марков тізбегі Монте-Карло (MCMC) әдісімен шектедік және алынған кинематикалық модельді ΛCDM моделімен Акаике және Байес ақпараттық критерийлері арқылы салыстырдық. Деректер кинематиканы $\{H_0, q_0, q_1\}$ шектейді. $f(R,T)$ моделінің байланыс тұрақтысы λ бақылаулармен тікелей анықталмайды және тек энергетикалық шарттар мен күй теңдеуін интерпретациялауға кіреді. Бірлескен талдау $H_0 = 68{,}68 \pm 1{,}05, q_0 = -0{,}523 \pm 0{,}065, q_1 = 0{,}702 \pm 0{,}072$ берді, ал үдеуге ауысу $z_t = 0{,}64$ кезінде жүреді. DESI DR2 қосылуы шектеулерді шамамен алты есе күшейтіп, қазіргі үдемелі кеңеюді $(q_0 < 0)$ 8σ деңгейінде бекітеді. Таңдалған q(z) параметрленуі аясында деректер бәсеңдеу параметрінің тұрақты мәнін $(q_1 = 0)$ жоққа шығарып, q(z)-тің эволюциясын қолдайды әрі модель ΛCDM-ден статистикалық маңызды ауытқу көрсетпейді. Қарастырылған оң λ мәндері үшін $0 \le z \le 3$ аралығында нөлдік және доминантты энергетикалық шарттар орындалады, ал күшті шарт төмен қызыл ығысуларда бұзылады, бұл үдемелі кеңеюмен үйлеседі. Алынған нәтижелер жаңа буын BAO деректері негізінде қараңғы энергия мен түрлендірілген гравитация сценарийлерін кинематикалық тұрғыдан сынаудың тиімді негізін ұсынады және болашақ Euclid, Roman, DESI DR3 талдаулары үшін тірек бола алады.

Түйін сөздер: $f(R,T)$ гравитациясы, дивергенциясыз бәсеңдеу, DESI DR2, барион акустикалық тербелістер, космикалық хронометрлер, MCMC, ΛCDM

©Жадыранова А.А.[1]*, Цыба П.Ю.[1], Исмаил Ү.Қ.[2], Ержан Б.[3] 2026.
[1]Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилёва,
Астана, Казахстан;
[2]АО «Парк ядерных технологий», Курчатов, Казахстан;
[3]Казахский национальный педагогический университет имени Абая,
Алматы, Казахстан.
*E-mail: a.a.zhadyranova@gmail.com

ДИВЕРГЕНТНО-СВОБОДНЫЙ ПАРАМЕТР ЗАМЕДЛЕНИЯ, КИНЕМАТИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ ПО ДАННЫМ DESI DR2 И КОСМИЧЕСКИХ ХРОНОМЕТРОВ

Жадыранова Алия — PhD, и.о. доцента, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилёва, Астана, Казахстан,

E-mail: a.a.zhadyranova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-1153-3438;
Цыба Пётр — PhD, ассоциированный профессор, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилёва, Астана, Казахстан,
E-mail: pyotrtsyba@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-4928-0392;
Исмаил Үміт — младший научный сотрудник, АО «Парк ядерных технологий», Курчатов, Казахстан,
E-mail: umitismail848@gmail.com, https://orcid.org/0009-0003-4881-6244;
Ержан Бауыржан — PhD докторант, Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан,
E-mail: bauyr.phy@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-5652-1039.

Аннотация. Наблюдения последних десятилетий – сверхновые типа Ia, барионные акустические осцилляции (BAO) и реликтовое излучение – надёжно установили ускоренное расширение Вселенной в современную эпоху. Стандартная модель ΛCDM успешно описывает эти данные, но оставляет открытыми вопросы о природе и величине космологической постоянной, что мотивирует изучение альтернативных теорий гравитации, включая f(R,T) с прямой связью материи и геометрии. Актуальность работы связана со вторым выпуском данных DESI (DR2, 2025), давшим беспрецедентно точные измерения BAO. Мы применяем дивергентно-свободную параметризацию параметра замедления в модели $f(R,T) = R + 2\lambda T$, получаем аналитическое выражение для параметра Хаббла. Параметры модели ограничены методом Монте-Карло с марковскими цепями (MCMC) с использованием данных космических хронометров и DESI DR2 BAO, а полученная кинематическая модель сопоставлена с ΛCDM с помощью информационных критериев Акаике, Байеса. Данные ограничивают лишь кинематику $\{H_0, q_0, q_1\}$. Константа связи λ ими напрямую не определяется и входит только в интерпретацию энергетических условий и уравнения состояния. Совместный анализ даёт $H_0 = 68{,}68 \pm 1{,}05$, $q_0 = -0{,}523 \pm 0{,}065$, $q_1 = 0{,}702 \pm 0{,}072$, переход к ускорению происходит при $z_t = 0{,}64$. Включение DESI DR2 усиливает ограничения примерно вшестеро и устанавливает современное ускоренное расширение $(q_0 < 0)$ на уровне 8σ. В рамках выбранной параметризации q(z) данные исключают постоянное значение параметра замедления $(q_1 = 0)$ и свидетельствуют в пользу эволюции q(z), не показывая при этом статистически значимого отклонения от ΛCDM. Для рассмотренных положительных значений λ в диапазоне $0 \leq z \leq 3$ нулевое и доминантное энергетические условия выполняются, тогда как сильное условие нарушается при низких красных смещениях, что согласуется с ускоренным расширением. Результаты предлагают эффективный кинематический подход к проверке сценариев тёмной энергии и модифицированной гравитации по данным нового поколения BAO и могут служить основой для будущих анализов Euclid, Roman, DESI DR3.

Ключевые слова: гравитация $f(R,T)$, дивергентно-свободное замедление, DESI DR2, барионные акустические осцилляции, космические хронометры, MCMC, ΛCDM

Кіріспе. Ia типті аса жаңа жұлдыздарды зерттеу Ғаламның кеңеюі баяуламай, қайта үдей түсіп жатқанын көрсетті (Riess et al., 1998; Perlmutter et al., 1999). Кейіннен ғарыштық микротолқынды фон мен ірі масштабты құрылымның деректері де осыны растады (Aghanim et al., 2020).

Ендігі басты мәселе – осы үдеудің физикалық себебін түсіну. Жалпы салыстырмалылық теориясында мұны көбіне теріс қысымы бар қараңғы энергиямен түсіндіреді. Ең танымал үлгі – әрине, ΛCDM моделі. Онда қараңғы энергия космологиялық тұрақты (Λ) түрінде енгізіледі және оның күй параметрі дәл -1-ге тең болады.

Модель шынымен көптеген бақылау нәтижелерін жақсы сипаттайды. Бірақ теориялық жағынан бірнеше үлкен сұрақ бар: неге космологиялық тұрақтының мәні соншалық кішкентай? Және неге дәл қазіргі кезеңде материя мен қараңғы энергияның тығыздықтары бір-біріне осыншама жақын болып қалды? Міне, осы баптау мәселесі ғалымдарды ΛCDM-нен тыс басқа теорияларды іздеуге мәжбүр етеді (Di Valentino et al., 2021; Perivolaropoulos and Skara, 2022). Кейбір зерттеушілер гравитацияның өзін өзгерту жолымен шешуге тырысады. Мысалы, f(R) гравитациясында скаляр қисықтықтың орнына оның еркін функциясы алынады. Бұл модель ерте инфляцияны да, бүгінгі үдеуді де сипаттай алады.

Тағы бір қызықты бағыт – f(R,T) теориясы (Harko et al., 2011). Мұнда гравитациялық лагранжиан материяның энергия-импульс тензорының ізіне (T) де байланысты болады. Геометрия мен материя тікелей әсерлеседі. Сондықтан тұтқырлық, диссипация сияқты құбылыстарды космологияға енгізу мүмкін болады. Бірақ мұндай модельдерде энергияның сақталу заңы бұзылуы мүмкін, сондықтан оларды өте мұқият тексеру қажет. f(R,T) теориясының ыңғайлы жері – ЖСТ-дан ауытқуды бір ғана функция арқылы басқаруға болады. Ал кейбір жағдайларда Ғаламның эволюциясы өте қызық сценарийлер береді: сингулярлықсыз секіру, фантомдық режим немесе кеш кезеңдегі үдеу (Bhattacharjee and Sahoo, 2020). Дегенмен параметрлерді таңдаумен шектеліп қалмау керек. Ең маңызы – модельдің болжамдарын нақты бақылаулармен салыстыру. Осы үшін Ғаламның кеңею динамикасын, әсіресе бәсеңдеу параметрін толығырақ сипаттаған жөн.

Зерттеудің негізгі мақсаты – $f(R,T) = R + 2\lambda T$ гравитациялық моделі үшін дивергенциясыз бәсеңдеу параметрін DESI DR2 BAO және космостық хронометрлер (CC) деректерімен шектеу. MCMC әдісі арқылы H_0, q_0 және q_1 параметрлерін бағалаймыз. CC және DESI деректерін бөлек, сондай-ақ біріктіріп талдаймыз. Модельдің сәйкестігін χ^2, AIC және BIC критерийлері бойынша бағалаймыз. Соңында алынған параметрлердің энергетикалық шарттарға сәйкестігін тексереміз.

Әдебиеттерге шолу. ЖСТ мен f(R,T) гравитациясының басты айырмашылығы материя секторын қарастырған кезде айқын байқалады. Стандартты Жалпы салыстырмалылық теориясында энергия–импульс тензорының сақталу заңы әрқашан орындалады. Ал f(R,T) теориясында лагранжианның T-ға (энергия–импульс тензорының ізіне) тәуелді болуы бұл заңды бұзуы мүмкін. Содан материя мен геометрия арасында қосымша энергия алмасуы туындайды,

ал сынақ бөлшектерінің қозғалысы да геодезиялық траекториядан ауытқуы ықтимал. Кейбір ғалымдар бұл құбылысты бөлшектердің пайда болуымен немесе термодинамикалық тұрғыдан ашық жүйедегі энергия алмасуымен түсіндіруге тырысады. Бірақ мұндай түсіндірмелердің бәрі бірдей жұмыс істемейді – бәрі нақты модельге байланысты. Сондықтан энергия–импульстің сақталмауын барлық f(R,T) модельдері үшін бірдей ереже ретінде қабылдау дұрыс емес. Осы жұмыста қарастырылатын $f(R,T) = R + 2\lambda T$ сызықтық моделі өріс теңдеулерін айтарлықтай жеңілдетеді. Бұл жағдайда $f_R = 1$ және $f_T = 2\lambda$ тұрақты болғандықтан, f_R-дің туынды мүшелері пайда болмайды. Сонымен бірге материяның күйі (энергия тығыздығы мен қысымы) гравитациялық теңдеулерге тікелей әсер етеді. Қысым мен тығыздық өзгерген сайын T-мен байланысты түзетулер де өзгеріп отырады. f(R,T) теориясы космологиялық модельдерде, термодинамикалық процестерде және басқа да гравитациялық қолданбаларда кеңінен зерттеліп келеді (Jeakel et al., 2024).

Космологиялық тұрғыдан алғанда бұл мүше кеңею динамикасына қосымша үлес қосады және кейде эффективті қараңғы энергияға ұқсас әсер береді. Оның күші мен рөлі f(R,T) параметріне байланысты. Осының арқасында қараңғы энергияны міндетті түрде жеке экзотикалық компонент ретінде енгізбей-ақ, үдемелі кеңеюді материя мен геометрия арасындағы байланыс арқылы түсіндіруге болады. Әрине, нақты интерпретация параметрлер мен материя лагранжианының түріне байланысты өзгеріп отырады.

Космологиялық талдауда ең маңыздысы – Ғаламды қандай масштабта қарастырып отырғанымыз. Жеке галактикалар мен шоғырлар біртекті болмаса да, жеткілікті үлкен масштабтарда Ғаламды біртекті және изотропты фон ретінде қарастыруға болады. Бақылау деректері де осыны растайды. Сондықтан біз FLRW метрикасын қолданып, космологиялық материяны идеал сұйықтық түрінде қарастырамыз. Төмендегі барлық нәтижелер осы біртекті фонға қатысты, локалдық құрылымдар мен анизотропиялық эффектілер мұнда бөлек қарастырылмайды.

Ғаламның кеңею тарихын зерттегенде тек H(z) функциясын білу жеткіліксіз. Кеңею қашан баяулаудан үдеуге өткенін түсіну үшін бәсеңдеу параметрі q(z) өте қолайлы. Ерте дәуірде $q > 0$ болса, кеш кезеңде $q < 0$-ге ауысуы оның таңбасының өзгеруі арқылы бірден байқалады.

Алайда параметрлеудің нақты түрі өте маңызды. Кейбір формулалар төмен қызыл ығысуда (z) жақсы жұмыс істегенімен, болашаққа ($z \to -1$) жалғастырғанда сингулярлық немесе тұрақсыз мінез көрсетеді. Сондықтан дивергенциясыз және тұрақты форма таңдау – бұл тек математикалық ыңғайлылық емес, параметрлеуді кеңірек қызыл ығысу диапазонында қолдануға деген қажеттілік. Бұған дейін ұқсас кинематикалық параметрлеуді скаляр өрісті қараңғы энергия модельдерінде қолданған (Mamon and Das, 2016). Біздің жағдайда мәселе басқаша: таңдалған параметрлеуді f(R,T) гравитациясымен біріктіріп, 2025 жылғы DESI DR2 BAO өлшемдері және космостық хронометрлердің H(z) деректерімен шектеу қойылған (Moresco et al., 2022).

Мұндай тәсілдің ең басты артықшылығы – қараңғы энергияның нақты қандай

бөлшектен немесе өрістен тұратынын алдын ала шешудің қажеті жоқ. Кеңею тарихы H(z), q(z) және jerk параметрі j(z) арқылы тікелей сипатталады. Сондықтан бір бақылау жиынтығын әртүрлі гравитациялық модельдермен салыстыруға мүмкіндік көп.

Бірақ бұл еркіндік өз тәуекелін де ала келеді. Алынған нәтиже көбіне таңдалған параметрлеу формасына тәуелді болады. Әсіресе деректер аз болатын аймаққа экстраполяция жасағанда бұл тәуелділік айқын сезіледі. Осы себептен дивергенциясыз параметрлеу формасын таңдау маңызды. Ол болашақтағы мінез-құлықты автоматты түрде физикалық дұрыс етпесе де, кем дегенде параметрлеудің өзінен туатын жасанды мәселелерді азайтады.

Бұл әдісті әйгілі Чевалье–Полярски–Линдер (CPL) параметрлеуімен салыстырғанда айырмашылық бірден көзге түседі. CPL қараңғы энергияның күй теңдеуін $w_0 w_a$ арқылы тікелей параметрлейді. Ал біздің тәсіл кеңеюдің кинематикасынан бастайды: алдымен Ғалам қалай кеңейетінін сипаттаймыз, содан кейін ғана бұл динамиканың нақты гравитациялық модельмен үйлесімділігін тексереміз.

Артықшылығы – қараңғы энергияның микрофизикалық табиғаты туралы қатаң болжам жасаудың қажеті жоқ. Бірақ шектеуі де бар: кинематикалық сәйкестіктің өзі қандай механизм үдеуді тудырып жатқанын анықтай алмайды. Бірдей H(z) немесе q(z) мінезі мүлдем әртүрлі теориялық модельдерден шығуы мүмкін.

Бақылау жағына келсек, жағдай жылдам өзгеріп жатыр. DESI жобасының 2025 жылғы DR2 деректер шығарылымы BAO өлшемдерінің сапасы мен статистикалық күшін едәуір арттырды (Abdul-Karim et al., 2025). Бірнеше талдауларда DESI деректерін басқа бақылаулармен бірге қарағанда уақыт бойынша өзгеретін қараңғы энергияға меңзейтін ауытқулар байқалғаны айтылды (Adame et al., 2025; DESI Collaboration, 2025).

Дегенмен бұны ΛCDM-нің толық құлауы деп қабылдауға әлі ерте. Нәтиженің маңызы таңдалған деректер жиынтығы мен модельге тікелей байланысты. Сондықтан жаңа BAO өлшемдерін басқа H(z) деректерімен бірге пайдаланып, f(R,T) сияқты балама гравитациялық модельдердің параметрлерін қайта шектеу қазір өте өзекті мәселе болып тұр.

DESI-дің 2024 жылғы алғашқы нәтижелері мен 2025 жылы жарияланған DR2 деректері қараңғы энергия тақырыбын қайтадан жандандырды. BAO өлшемдерін CMB және Ia типті аса жаңа жұлдыздардың бақылауларымен біріктіргенде, w_0w_aCDM моделі стандартты ΛCDM-ге қарағанда 2.8–4.2σ деңгейінде артық көрінеді. Бұл қараңғы энергия уақыт өткен сайын өзгеруі мүмкін екенін меңзейді.

Дегенмен бұл нәтижені интерпретациялауда бірнеше шектеу бар. Статистикалық маңыздылық қай аса жаңа жұлдыздар каталогы қолданылғанына тікелей байланысты. Жүйелік қателіктер мәселесі де әлі толық шешілген жоқ. Сондықтан бұл нәтижені түпкілікті қорытынды деп емес, қосымша тексеруді қажет ететін маңызды сигнал ретінде қабылдаған дұрыс.

Космологиядағы ең өзекті мәселелердің бірі – H_0 кернеуі. Planck және CMB деректерінен алынатын $H_0 \approx 67–68$ км/с/Мпк жергілікті бақылаулардағы ≈73

км/с/Мпк мәнінен шамамен 5σ айырмашылықта тұр. Бұл айырмашылықтың нақты себебі әлі белгісіз: стандартты ΛCDM моделінің жеткіліксіздігінен де, байқалмай қалған жүйелік қателіктерден де болуы мүмкін. Осыған байланысты модификацияланған гравитация және динамикалық қараңғы энергия модельдері барған сайын көбірек қарастырылуда. Жаңа BAO деректері бұл баламаларды тағы да сынауға мүмкіндік береді.

Ғаламның кеңею тарихын бір ғана түрдегі бақылаумен толық қалпына келтіру мүмкін емес. Әр зонд өзіндік ақпарат береді: Ia типті аса жаңа жұлдыздар салыстырмалы қашықтықтарды, BAO – космологиялық масштабты, космостық хронометрлер H(z)-ті тікелей өлшейді, ал CMB ерте Ғалам туралы мәлімет береді. Осы әртүрлі деректерді біріктіру модельді бірнеше жақтан тексеруге жол ашады. Біздің жұмыста CC және DESI DR2 BAO деректері осы мақсатта бірге қарастырылады.

Материалдар мен әдістер. Теориялық модель: $f(R,T) = R + 2\lambda T$. Зерттеуде (Harko et al. 2011) ұсынған $f(R,T)$ гравитация теориясын қолданамыз. Әсер функционалы келесі түрде жазылады

$$S = \frac{1}{16\pi G}\int f(R,T)\sqrt{-g}\,d^4x + \int \mathcal{L}_m\sqrt{-g}\,d^4x, \qquad (1)$$

мұндағы L_m – материя лагранжианы, T – энергия-импульс тензорының ізі $T_{\mu\nu} = -2/\sqrt{-g}\;\delta(\sqrt{-g}\,\mathcal{L}_m)/\delta g^{\mu\nu}$. Әсерді вариациялау нәтижесінде өріс теңдеулері шығады

$$f_R R_{\mu\nu} - 1/2 f g_{\mu\nu} + (g_{\mu\nu}\Box - \nabla_\mu\nabla_\nu)f_R =$$
$$= 8\pi G\, T_{\mu\nu} - f_T(T_{\mu\nu} + \Theta_{\mu\nu}), \qquad (2)$$

мұндағы $f_R \equiv \partial f/\partial R$, $f_T \equiv \partial f/\partial T$, ал $\Theta_{\mu\nu} \equiv g^{\alpha\beta}\,\frac{\delta T_{\alpha\beta}}{\delta g^{\mu\nu}}$ – энергия-импульс тензорының вариациясынан шығатын тензор. Жалпы жағдайда энергия–импульс тензоры сақталмайды, яғни $\nabla^\mu T_{\mu\nu} \neq 0$ болады.

Кеңістіктік жазық Фридман-Леметр-Робертсон-Уокер (FLRW) метрикасын қолданамыз:

$$ds^2 = -dt^2 + a^2(t)\,\gamma_{ij}\,dx^i dx^j, \qquad (3)$$

мұнда $a(t)$ – масштаб факторы, $H = \dot{a}/a$ – Хаббл параметрі, γ_{ij} – жазық үш өлшемді метрика. Нөлден өзгеше Кристоффель символдары

$$\Gamma^0_{ij} = a^2 H\,\gamma_{ij}, \qquad \Gamma^i_{0j} = H\,\delta^i_j, \qquad \Gamma^i_{jk} = \bar{\Gamma}^i_{jk}. \qquad (4)$$

Олардан Риччи тензорының компоненттері мен скаляр қисықтық келесідей есептеледі

CC BY NC

$$R_{00} = -3(\dot{H} + H^2), \quad R_{ij} = (\dot{H} + 3H^2)\, a^2\gamma_{ij},$$

$$R = 6(\dot{H} + 2H^2), \qquad (5)$$

ал Эйнштейн тензоры $G_{00} = 3H^2$, $G_{ij} = -(2\dot{H} + 3H^2)\, a^2\gamma_{ij}$. Материяны идеал сұйықтық ретінде аламыз $T_{\mu\nu} = (\rho + p)u_\mu u_\nu + pg_{\mu\nu}$, $u^\mu = (1,0,0,0)$, ізі $T = 3p - \rho$. $L_m = p$ таңдауын қолданамыз $\Theta_{\mu\nu} = -2T_{\mu\nu} + pg_{\mu\nu}$. Бұл таңдау космологиялық ауқымда кеңінен қолданылады, өйткені тұтқырлық пен жылу өткізгіштікті елемей, біртекті-изотропты фонды жақсы сипаттайды және өріс теңдеулеріне ыңғайлы түрде кіреді.

Минималды емес байланыстың ең қарапайым түрін таңдаймыз

$$f(R,T) = R + 2\lambda T, \qquad (6)$$

мұндағы λ– әрекеттесу тұрақтысы. $\lambda = 0$ болғанда модель жалпы салыстырмалылық теориясына (ЖСТ) оралады. $f_R = 1$, $f_T = 2\lambda$ тұрақты болғандықтан туынды мүшелер жоғалады және өріс теңдеуі айтарлықтай жеңілдейді. Бұдан әрі $8\pi G = 1$ болатын табиғи бірліктер жүйесін қолданамыз

$$G_{\mu\nu} = (1 + 2\lambda)T_{\mu\nu} + \lambda(p - \rho)g_{\mu\nu}. \qquad (7)$$

Осыдан кейін келесідей екі Фридман теңдеуі шығады

$$3H^2 = (1 + 3\lambda)\rho - \lambda p,$$

$$2\dot{H} + 3H^2 = \lambda\rho - (1 + 3\lambda)p. \qquad (8)$$

Жүйені ρ, p бойынша шешіп, $\dot{H} = -(1 + q)H^2$ және $(1 + 3\lambda)^2 - \lambda^2 = (1 + 2\lambda)(1 + 4\lambda)$ ескерсек

$$\rho = \frac{3(1+2\lambda)+2\lambda[1+q]}{(1+2\lambda)(1+4\lambda)}H^2,$$

$$p = \frac{-3(1+2\lambda)+2(1+3\lambda)[1+q]}{(1+2\lambda)(1+4\lambda)}H^2, \qquad (9)$$

$$\omega = \frac{p}{\rho} = \frac{-3(1+2\lambda)+2(1+3\lambda)[1+q]}{3(1+2\lambda)+2\lambda[1+q]}. \qquad (10)$$

$\lambda = 0$ кезінде $\rho = 3H^2$, $p = (2q - 1)H^2$ – стандартты Фридман қатынастары. мұндағы ρ және p – тиімді тығыздық пен қысым. $\lambda = 0$ кезінде бұл өрнектер стандартты Фридман теңдеулеріне айналады.

Дивергенциясыз бәсеңдеу параметрі және Хаббл параметрі. Бәсеңдеу

параметрі $q = -1 - \dot{H}/H^2$ ретінде анықталады. $q(z)$ берілсе, $H(z) =$ $= H_0 \exp\left(\int_0^z \frac{1+q}{1+\tilde{z}} d\tilde{z}\right)$. Дивергенциясыз параметрлеуді қолданамыз (Mamon and Das, 2016)

$$q(z) = q_0 + q_1 \frac{z(1+z)}{1+z^2}, \qquad (11)$$

мұнда q_0 – бәсеңдеудің қазіргі мәні, q_1 – оның эволюциясы. Жоғары z кезінде $q \to q_0 + q_1$, төмен z кезінде $q \to q_0 + q_1 z$. Өрнек бүкіл $z \in [-1, \infty)$ ауқымында шектелген. Интегралдан

$$H(z) = H_0 (1+z)^{1+q_0} (1+z^2)^{q_1/2}. \qquad (12)$$

λ параметрі H(z) өрнегіне тікелей кірмейді. Сондықтан ғаламның кеңею тарихы кинематикалық параметрлер – q(z), яғни q_0 және q_1 арқылы анықталады. Осыған байланысты likelihood функциясы да тек осы параметрлерге тәуелді болады $\chi^2 = \chi^2(H_0, q_0, q_1), \frac{\partial \chi^2}{\partial \lambda} = 0.$ Яғни бақылау деректері бізге дивергенциясыз q(z) параметрленуін шектейді. Ал $f(R,T) = R + 2\lambda T$ моделі алынған кинематиканы ρ, p, ω және энергетикалық шарттар арқылы физикалық тұрғыдан түсіндіруге мүмкіндік береді.

CC және DESI деректері H(z) және қашықтықтарға сезімтал болғандықтан, олар тек H_0, q_0 және q_1 параметрлерін шектей алады. λ параметрі тығыздық, қысым және ω өрнектерінде ғана пайда болады, сондықтан оның нақты мәнін осы деректерден тікелей анықтау мүмкін емес.

Осы себепті λ-ны фиттелетін еркін параметр ретінде емес, бірнеше бекітілген мәндерде қарастырамыз: $\lambda = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$. Қисықтар λ-ның өлшенген мәнін көрсетпейді (6, 7, 8 суреттер). Олардың мақсаты – λ өзгерген кезде ρ, p және ω қалай өзгеретінін көрсету. Таңдалған мәндер (13) өрнектерінде бөлім нөлге айналатын ерекше нүктелерден ($\lambda = -1/2$ және $\lambda = -1/4$) алыс жатыр, сондықтан бұл нүктелерді қарастырмаймыз.

Дивергенциясыз параметрлеудің маңызды артықшылығы – z → –1 шегіндегі сипаттамасы. Мысалы, кейбір полиномдық ($q = q_0 + q_1 z$) немесе логарифмдік параметрлеулер алыс болашақта қолайсыз жүріс көрсетуі мүмкін. Ал біз қолданып отырған q(z) функциясы z → –1 кезінде де ажырамай, шектелген күйде қалады. Бұл параметрлеуді алыс болашаққа дейін формалды түрде жалғастыруға мүмкіндік береді және функцияның өзінен туындайтын жасанды дивергенциялар пайда болмайды.

Бақылау деректері. DESI DR2 BAO. DESI – Mayall телескопында орналасқан көпнысанды спектроскопиялық құрал. Ол мыңдаған галактика мен квазардың қызыл ығысуын өлшеп, бариондық акустикалық тербелістерді (BAO) зерттеуге мүмкіндік береді.

BAO – ерте Ғаламдағы фотон-барион плазмасында таралған дыбыс толқындарының қалдығы. Олардың характерлік масштабы – дыбыс горизонты

CC BY NC

$r_d \approx 147$ Мпк. Бұл масштаб ғаламның стандартты сызғышы ретінде қолданылады. 2025 жылғы DESI DR2 деректері осы масштабты жеті түрлі қызыл ығысу аралығында өлшейді: D_M/r_d (көлденең) және D_H/r_d (радиалды) шамалары арқылы, ал Bright Galaxy Sample (BGS) үшін D_V/r_d қолданылады.

Кесте 1-де көрсетілген өлшемдер $z = 2.33$-ке дейінгі аралықты қамтиды. Дерек нүктелерінің саны көп болмаса да, олардың дәлдігі өте жоғары (Сурет 1).

BAO-ның физикалық негізі рекомбинацияға дейінгі дәуірдегі фотон-барион плазмасындағы дыбыс толқындарымен байланысты. Рекомбинациядан кейін бұл толқындардың ізі материяның таралуында r_d масштабы түрінде сақталады. DESI-дің басты артықшылығы – өте үлкен галактика және квазар үлгісі бойынша жиналған жоғары сапалы спектроскопиялық деректер. Бұл BAO масштабын бұрын-соңды болмаған статистикалық дәлдікпен өлшеуге мүмкіндік береді.

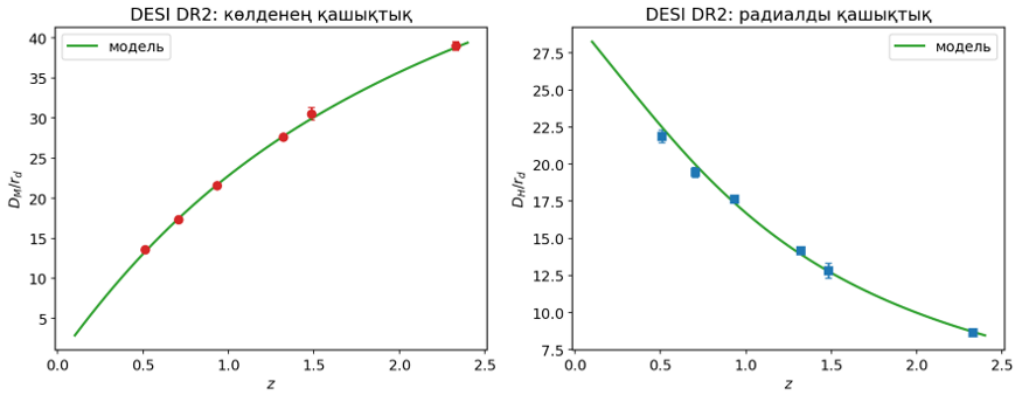
Кесте 1. DESI DR2 BAO өлшемдері (Abdul-Karim et al., 2025).

Трейсер	z_{eff}	D_M/r_d	D_H/r_d
BGS	0,295	$D_V/r_d = 7{,}942 \pm 0{,}075$	–
LRG1	0,510	$13{,}588 \pm 0{,}167$	$21{,}863 \pm 0{,}425$
LRG2	0,706	$17{,}351 \pm 0{,}177$	$19{,}455 \pm 0{,}330$
LRG3+ELG1	0,934	$21{,}576 \pm 0{,}152$	$17{,}641 \pm 0{,}193$
ELG2	1,321	$27{,}601 \pm 0{,}318$	$14{,}176 \pm 0{,}221$
QSO	1,484	$30{,}512 \pm 0{,}760$	$12{,}817 \pm 0{,}516$
Lyα	2,330	$38{,}988 \pm 0{,}531$	$8{,}632 \pm 0{,}101$

Жазық ғаламда қашықтықтар келесі өрнектермен анықталады $D_H = \frac{c}{H(z)}$, $D_M = c\int_0^z \frac{dz'}{H(z')}$, $D_V = [z\, D_M^2\, D_H]^{1/3}$. Көлденең және радиалды BAO өлшемдері бір-бірімен корреляцияланған, сондықтан әр қызыл ығысу бины үшін 2×2 ковариация матрицасы ескеріледі.

BAO деректері H_0 және r_d комбинациясына тәуелді болғандықтан, талдауда дыбыс горизонты Planck нәтижелері бойынша $r_d = 147.09$ Мпк-ке бекітілді (Aghanim et al., 2020). Бұл H_0-ға абсолютті масштаб береді. Ал r_d-ның бекітілген мәні кинематикалық параметрлер q_0, q_1 және z_t үшін маңызды әсер етпейді.

Космостық хронометрлер (CC). Космостық хронометрлер әдісі пассивті галактикалардың дифференциалдық жас айырмасы арқылы Хаббл параметрін тікелей өлшейді $H(z) = -\frac{1}{1+z}\frac{dz}{dt}$. Бұл өлшем r_d калибрлеуіне тәуелді емес, сондықтан BAO деректерін толықтыратын тәуелсіз қосымша тексеру құралы болып табылады. Талдауда $0.07 \leq z \leq 1.965$ аралығындағы 31 нүктеден тұратын H(z) деректер жинағы қолданылды (Jiao et al., 2023; Tomasetti et al., 2023).



Сурет 1. DESI DR2 BAO деректері: D_M/r_d және D_H/r_d; қисық – CC+DESI ең жақсы сәйкестігі.

Зерттеу әдістері. Модель параметрлерін $\theta = \{H_0, q_0, q_1\}$ бағалау үшін ықтималдық функциясын $\mathcal{L} \propto \exp(-\chi^2/2)$ түрінде анықтадық. CC деректері үшін $\chi^2_{CC} = \sum_i [H(z_i) - H_{obs,i}]^2/\sigma_i^2$, ал DESI үшін $\chi^2_{DESI} = \sum_{bins} \Delta D^T C^{-1} \Delta D$, мұнда $D = (D_M/r_d, D_H/r_d)$ (BGS үшін D_V/r_d). Әрбір анизотропты бин үшін D_M/r_dмен D_H/r_dарасындағы бинішілік 2×2ковариация ескерілді

$$C_i = \begin{pmatrix} \sigma^2_{D_M/r_d} & \rho_i\, \sigma_{D_M/r_d}\, \sigma_{D_H/r_d} \\ \rho_i\, \sigma_{D_M/r_d}\, \sigma_{D_H/r_d} & \sigma^2_{D_H/r_d} \end{pmatrix}$$

мұндағы ρ_i – әрбір биндегі D_M мен D_H арасындағы корреляция коэффициенті (DESI DR2 берген мәндер). Талдауда қолданылған бинішілік корреляция коэффициенттері: LRG1 үшін $\rho = -0{,}459$, LRG2 үшін $\rho = -0{,}404$, LRG3+ELG1 үшін $\rho = -0{,}416$, ELG2 үшін $\rho = -0{,}434$, QSO үшін $\rho = -0{,}500$ және Ly α үшін $\rho = -0{,}431$. BGS өлшемі изотропты D_V/r_d шамасы түрінде берілгендіктен, ол үшін мұндай корреляция коэффициенті қолданылмайды. Биндер арасындағы корреляциялар осы талдауда ескерілмеді, бұл қолданылған likelihood функциясының жуықтауы болып табылады. Бірлескен талдауда $\chi^2_{joint} = \chi^2_{CC} + \chi^2_{DESI}$.

Апостериорларды зерттеу үшін аффинді-инвариантты ансамбльдік MCMC сэмплерін (Foreman-Mackey et al., 2013) іске асырдық: 60 walker, 4000 қадам, 1500 burn-in. $H_0 \in [50{,}100]$, $q_0 \in [-1{,}5{,}0{,}5]$, $q_1 \in [-3{,}5]$ біркелкі априорлары қолданылды. Жинақталуды Гельман–Рубин критерийі $\hat{R}$ мен автокорреляция уақыты τ арқылы тексердік, барлық параметрлер үшін $\hat{R} \approx 1{,}006 < 1{,}01$, $\tau \approx 55$ –60 қадам, қабылдау үлесі $\approx 0{,}65$, ESS ~ 2600. Талдау үш конфигурацияда орындалды: CC, DESI, CC+DESI. Есептеулер Python ортасында emcee пакетімен орындалды.

Ұсынылған модельдің бақылау деректеріне қаншалықты жақсы сәйкес келетінін тексеру үшін оны стандартты ΛCDM моделімен салыстырдық. ΛCDM үшін

Хаббл параметрі келесідей жазылады $H(z) = H_0\sqrt{\Omega_m(1+z)^3 + (1-\Omega_m)}$ мұндағы еркін параметрлер – $\{H_0, \Omega_m\}$.

Салыстыруды тек $\Delta\chi^2$-пен шектемедік. Параметрлер саны (k) ескеріліп, AIC және BIC критерийлерін қолдандық $\mathrm{AIC} = \chi^2 + 2k, \mathrm{BIC} = \chi^2 + k\ln N$. Мұндағы $N = 44$ (31 CC + 13 DESI нүктесі). Күрделі модель деректерге сәл жақсырақ сәйкес келсе де, қосымша параметр нақты пайда бермесе, AIC және BIC оны артықшылық ретінде қабылдамайды. $\Delta\mathrm{BIC} < 2$ – әлсіз айырмашылық, 2–6 – оң, 6–10 – күшті, >10 – өте күшті дәлел деп есептеледі. AIC сәйкестік пен күрделілік арасындағы теңгерімге сезімтал, ал BIC параметр санына қатаңырақ қарайды. Сондықтан екі критерийді бірге қолдану дұрысырақ.

Априор таңдауының әсерін де тексердік. Кеңірек біркелкі априорлар қолданғанда нәтижелер айтарлықтай өзгермеген. MCMC тізбектері әртүрлі бастапқы нүктелерден іске қосылғанда да бірдей аймаққа жинақталды. Бұл нәтиженің тұрақты екенін көрсетеді.

Ковариацияны ескермеу нәтижені бұрмалауы мүмкін. DESI-де D_M/r_d және D_H/r_d өлшемдері корреляцияланған, сондықтан оларды тәуелсіз деп қарастыру дұрыс емес. Космостық хронометрлер үшін біз диагональды қателіктерді қолдандық. Болашақта толық ковариация енгізілсе, шектеулердің өзгеруін бөлек тексеруге болады.

Нәтижелер мен талқылаулар. MCMC талдауының нәтижелері Кесте 2-де келтірілген. Барлық конфигурацияларда $q_0 < 0$, яғни қазіргі кезеңде ғаламның үдемелі кеңеюі жалғасуда. CC+DESI бірлескен талдауы үшін мына мәндер алынды $H_0 = 68{,}68 \pm 1{,}05$, $q_0 = -0{,}523 \pm 0{,}065$, $q_1 = 0{,}702 \pm 0{,}072$.

Кесте 2. Деректер жиынтықтары бойынша MCMC шектеулері (медиана $\pm 1\sigma$).

Параметр	CC	DESI DR2	CC + DESI
H_0 [км·с$^{-1}$Мпк$^{-1}$]	$69{,}15^{+5{,}88}_{-5{,}44}$	$68{,}69^{+1{,}08}_{-1{,}05}$	$68{,}68^{+1{,}07}_{-1{,}05}$
q_0	$-0{,}573^{+0{,}385}_{-0{,}387}$	$-0{,}524^{+0{,}066}_{-0{,}066}$	$-0{,}523^{+0{,}064}_{-0{,}065}$
q_1	$0{,}782^{+0{,}509}_{-0{,}507}$	$0{,}702^{+0{,}074}_{-0{,}073}$	$0{,}702^{+0{,}073}_{-0{,}072}$
z_t	$0{,}623^{+0{,}119}_{-0{,}137}$	$0{,}641^{+0{,}020}_{-0{,}025}$	$0{,}640^{+0{,}020}_{-0{,}024}$
χ^2/dof	0,51	1,21	0,65

Сәйкестік сапасы деректер жиынтығына байланысты өзгереді. CC үшін $\chi^2/\mathrm{dof} = 0.51$ – бұл салыстырмалы төмен мән. Оны бірден модельдің артық бейімделуі деп қабылдамаған жөн, өйткені космостық хронометрлердің қателіктері көбіне консервативті бағаланады. DESI үшін $\chi^2/\mathrm{dof} \approx 1.2$, ал бірлескен талдауда бұл көрсеткіш 0.65-ке түседі. Жалпы, үш жағдайда да модель мен деректер арасында елеулі қайшылық жоқ.

Қалдықтарда жүйелі ығысу байқалмады. CC нүктелері бүкіл қолжетімді қызыл ығысу аралығында, тіпті $z > 1.5$ аймағында да модельмен жақсы сәйкес

келеді. DESI BAO өлшемдеріндегі ауытқулардың басым бөлігі 1σ шегінде жатыр. Бұл параметрлеудің деректерді сипаттауға жеткілікті икемді екенін көрсетеді. Дегенмен, мұны артық параметрленудің тікелей дәлелі немесе модельдің толық расталуы деп қабылдауға болмайды.

DESI DR2 деректерінің үлесі. DESI DR2 деректерін қосқан кезде ең алдымен байқалатыны – сенімділік интервалдарының айтарлықтай тарылуы. Тек Cosmic Chronometers (CC) деректерін жеке талдағанда $q_0 = -0.573 \pm 0.386$ мәні нөлден шамамен 1.5σ ауытқиды, ал q_1 параметрі өте нашар шектеледі.

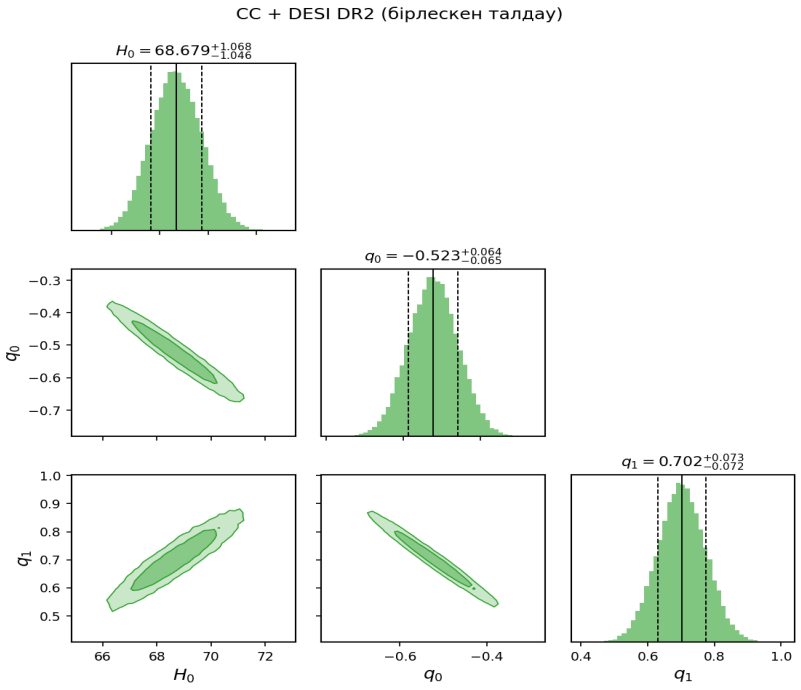
DESI DR2 қосылған соң жағдай едәуір өзгереді: $q_0 < 0$ мәні шамамен 8σ деңгейінде анықталады, ал $q_1 = 0.702 \pm 0.073$ нөлден 9.6σ қашықтықта тұр. Бірақ бұл жоғары статистикалық маңыздылықтың бір бөлігі таңдалған екі параметрлі $q(z)$ параметрлеуінің ерекшеліктеріне байланысты болуы мүмкін. Параметрлеу еркіндігі шектеулі болғандықтан, интервалдардың тарылуы күтілетін нәтиже. Сондықтан $q_1 = 0$ гипотезасының жоққа шығарылуы мен $q(z)$ -тің уақыт бойынша өзгеруі туралы қорытындыны тек осы модель шеңберінде ғана сенімді деп есептеген жөн.

Жалпы алғанда, DESI DR2 тұрақты q сценарийінен гөрі уақыт өткен сайын өзгеретін $q(z)$ моделін қолдайтынын көрсетеді.

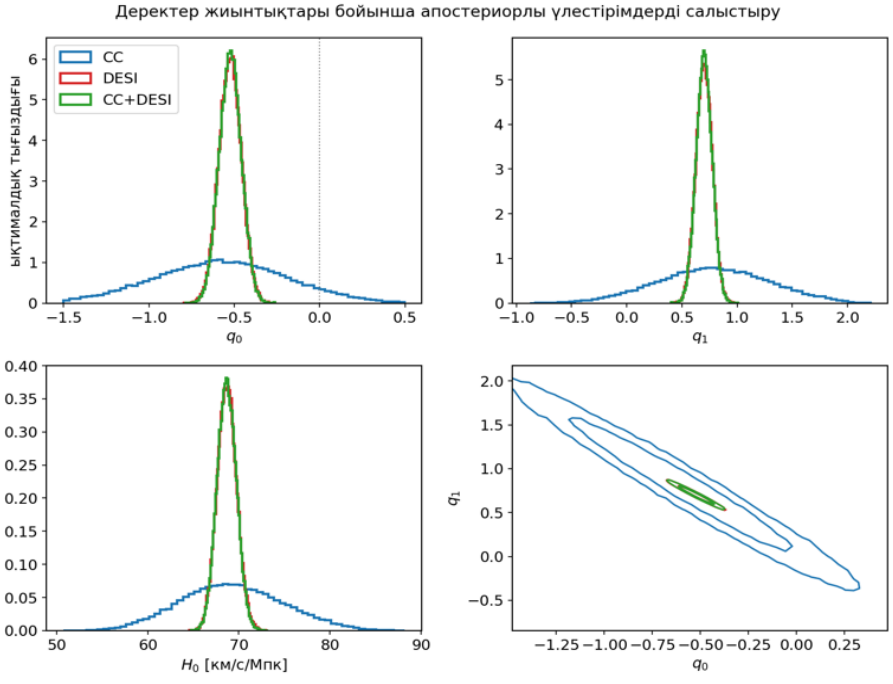
Параметрлер кеңістігінде де өзгеріс өте айқын. Тек CC деректерімен жұмыс істегенде рұқсат етілген аймақ әлдеқайда кең болатын. DESI DR2 қосылғаннан кейін параметрлік шектеулер едәуір тарылды. Әсіресе $q_0 \gtrsim -0.39$ және $q_0 \lesssim -0.65$ аймақтары едәуір шектелді. Яғни, BAO деректері q_0 мен q_1 үшін мүмкін мәндер ауқымын едәуір тарылтты.

CC және DESI деректері бір-бірін жақсы толықтырады. Космостық хронометрлер $H(z)$ мәнін дыбыстық көкжиек (r_d) калибрлеуінен тәуелсіз береді, алайда жоғары z аймағында қателіктері салыстырмалы түрде үлкен. DESI BAO өлшемдері саны аз болғанымен, дәлдігі жоғары және $z = 2.33$-ке дейінгі аралықты қамтиды. Сондықтан CC тәуелсіз ақпарат берсе, DESI параметрлерге әлдеқайда қатаң шектеу қояды.

CC + DESI бірлескен талдауының апостериорлық үлестірімдері мен параметрлер корреляциясы көрсетілген (Сурет 2). CC, DESI және CC+DESI нәтижелері салыстырылады (Сурет 3). Тек CC деректерімен $q_0 \geq 0$ немесе $q_1 = 0$ гипотезаларын сенімді түрде алып тастау қиын еді. DESI DR2 қосылғаннан кейін рұқсат етілген аймақ едәуір қысқарып, таңдалған $q(z)$ моделі аясында мүмкін космологиялық сценарийлердің саны айтарлықтай азайды.



Сурет 2. CC+DESI бірлескен талдауы үшін апостериорлар мен контурлар.



Сурет 3. CC, DESI және CC+DESI бойынша q_0, q_1, H_0 апостериорлары.

ΛCDM-мен статистикалық салыстыру. CC + DESI деректеріне стандартты ΛCDM моделін сәйкестендіргенде $H_0 = 69.00$, $\Omega_m = 0.298$ және $\chi^2 = 25.20$ мәндері шықты. Нәтижелер Кесте 3-те берілген.

Біздің мақсатымыз кинематикалық модельдің ΛCDM-нен міндетті түрде жақсы екенін дәлелдеу емес, екі модельдің бірдей деректер жиынтығымен қаншалықты үйлесетінін салыстыру еді. $\Delta\chi^2 = +1.35$ мәні екі модельдің сәйкестік сапасы бойынша өте жақын тұрғанын көрсетеді.

Дегенмен параметрлер санын ескергенде жағдай өзгереді: ΔAIC =+3.35 және ΔBIC = +5.14. Ақпараттық критерийлер параметрі аз ΛCDM моделінің пайдасына сөйлейді. Әсіресе ΔBIC = 5.14 мәні ΛCDM-нің белгілі бір артықшылығы бар екенін аңғартады.

Мұнда екі нәрсені шатастырмаған абзал. Таңдалған $q(z)$ параметрлеуі бойынша q_1нөлден елеулі ауытқиды. Бірақ үш параметрлі кинематикалық модель AIC және BIC критерийлері бойынша ΛCDM-нен статистикалық артықшылық ала алмады. Қосымша еркіндік деректерді сәл жақсырақ сипаттағанымен, қазіргі дәлдік деңгейінде күрделірек модельді таңдауға жеткілікті дәлел бермейді.

DESI DR2 деректерімен дивергенциясыз кинематикалық модель ΛCDM-мен әлі де үйлесімді болып шықты. Алынған $H_0 \approx 68.7$ мәні Planck нәтижелеріне жақын. Бірақ r_d CMB арқылы калибрленгендіктен, жергілікті H_0 өлшемдерімен тікелей салыстырғанда сақ болған жөн.

Сонымен бірге DESI DR2-дегі динамикалық қараңғы энергия туралы нәтижелер де бұл қорытындыға қайшы келмейді. Өйткені w_0w_aCDM нақты күй теңдеуінің эволюциясын зерттесе, біздің $q(z)$ параметрленуіміз қараңғы энергияның микрофизикалық табиғатын емес, ғаламның кеңею тарихын кинематикалық деңгейде сипаттайды. Екі көзқарас бір сұраққа әртүрлі жақтан қарайды.

Жалпы алғанда, қазіргі DESI DR2 дәлдігінде таңдалған кинематикалық модель ΛCDM-нен елеулі статистикалық айырмашылық көрсетпейді. $H(z)$ қисықтары қарастырылған аралықта бір-біріне жақын, ал AIC пен BIC параметрі аз ΛCDM-ге басымдық береді.

Бұл нәтиже барлық модификацияланған гравитация модельдеріне емес, тек біз қарастырған $q(z)$ параметрлеуіне ғана қатысты. Алдағы жоғары дәлдіктегі деректер (Euclid, Nancy Grace Roman және DESI-дің келесі шығарылымдары) q_1 параметрін дәлірек шектеген кезде екі модель арасындағы айырмашылықтар айқынырақ байқалуы мүмкін. Қазіргі жұмыс сол болашақ салыстырулар үшін бастапқы бақылаулық нүкте ретінде қызмет етеді.

Кесте 3. CC+DESI бойынша модельдерді салыстыру (Δ шамалары ΛCDM-ге қатысты).

Модель	k	χ^2	χ^2/dof	$\Delta\chi^2$	ΔAIC	ΔBIC
ΛCDM	2	25,20	0,60	0	0	0
Дивергенциясыз модель	3	26,55	0,65	+1,35	+3,35	+5,14

Алынған мәндердің физикалық мағынасы. $q_0 \approx -0.52$ мәні стандартты космологиялық картинадан алыс емес. Жазық ΛCDM моделінде $q_0 = \frac{1}{2}\Omega_m - \Omega_\Lambda$ формуласынан $\Omega_\Lambda \approx 0.68$ болғанда дәл осындай нәтиже шығады. Бұл қараңғы энергияның шамамен 70% үлесіне сәйкес келеді.

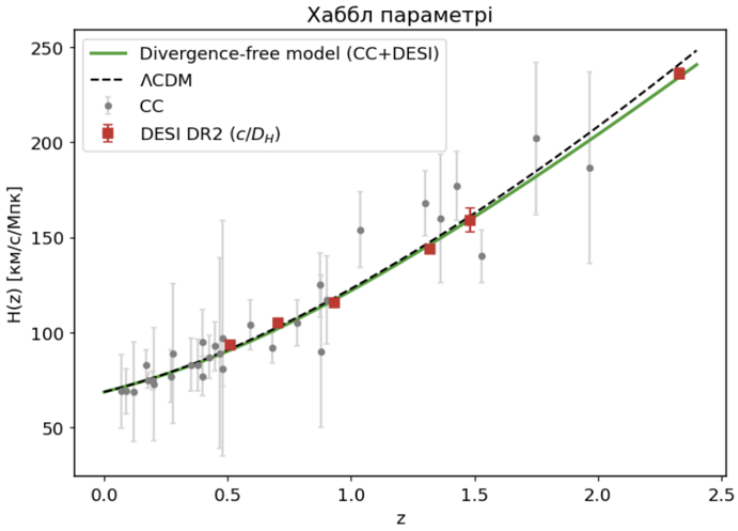
Ауысу қызыл ығысуы $z_t \approx 0.64$ Ғаламның бәсеңдеп кеңеюден үдемелі кеңеюге өткен кезеңін көрсетеді. Жазық ΛCDM моделінде $q = 0$ шарты $\rho_m = 2\rho_\Lambda$ қатынасына сәйкес келеді. Кесте 3-тегі $\Omega_m = 0.298$ мәнін қолдансақ, $z_t \approx 0.68$ шығады. Бұл біздің алған $z_t \approx 0.64$ нәтижесіне өте жақын. Демек, кинематикалық модельдегі үдеуге өту кезеңі ΛCDM болжамымен жалпы үйлеседі.

Кеңею динамикасын тереңірек түсіну үшін жоғары ретті кинематикалық шамаларды да қарастыруға болады. Олардың ішінде jerk параметрі $j = \dddot{a}/(aH^3)$ және statefinder жұбы $\{r, s\}$ ерекше. ΛCDM үшін $j = 1$ және $\{r, s\} = \{1{,}0\}$. Сондықтан бұл шамалар модельдер арасындағы айырмашылықты іздеуге қолайлы. Қолданылған параметрлеуде $j(z)$ функциясын q_0 мен q_1 арқылы аналитикалық түрде жазуға болады. Болашақтағы дәлірек деректер бұл деңгейді де жеке тексеруге мүмкіндік береді.

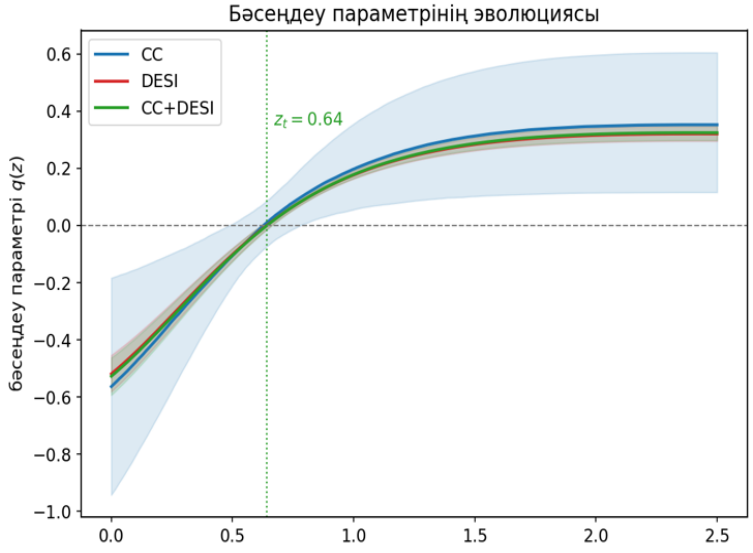
Алынған $H_0 \approx 68.7$км·с$^{-1}$·Мпк$^{-1}$ Planck CMB нәтижесіне $H_0 \approx 67.4$ км·с$^{-1}$·Мпк$^{-1}$, жақын (Aghanim et al., 2020). Бірақ жергілікті өлшемдерден алынатын ≈ 73 мәнінен төмен (Riess et al., 2022). Мұнда маңызды жайт бар, бұл талдауда r_d CMB нәтижесімен калибрленген. Сондықтан H_0-дің Planck жағына жақын болуы осы калибрлеумен де байланысты. Демек, Хаббл кернеуі туралы дербес қорытынды жасауға әлі ерте.

Ауысу қызыл ығысуы $z_t = 0.640 \pm 0.024$ бірлескен талдауда әлдеқайда нақты шектелді. Тек CC деректерімен жұмыс істегенде белгісіздік ± 0.13 шамасында болатын. DESI DR2 қосылғаннан кейін z_t-ға қойылатын шектеу шамамен бес есе жақсарды. Бұл параметр Ғаламның бәсеңдеу режимінен үдеуге өткен уақытын сипаттайтындықтан, кеш Ғалам динамикасын зерттеуде маңызды рөл атқарады.

$H(z)$ қисығы бақылау деректерімен бірге көрсетілген (Сурет 4). Қарастырылған қызыл ығысу аралығында модель CC және DESI деректерімен жақсы үйлеседі, ал төмен z аймағында ΛCDM-нен айырмашылығы аз. $q(z)$ эволюциясы бәсеңдеуден үдеуге өту $z_t = 0.640 \pm 0.024$ маңында жүретінін көрсетеді (Сурет 5). Бұл мән әдебиетте келтірілетін кеш Ғаламдағы ауысу қызыл ығысуының бағаларымен жалпы сәйкес келеді (Di Valentino et al., 2021).



Сурет 4. Хаббл параметрі $H(z)$: CC, DESI, дивергенциясыз кинематикалық модель және Λ CDM.



Сурет 5. Бәсеңдеу параметрі $q(z)$ үш дерек жиынтығы үшін.

Энергетикалық шарттар. Қалпына келтірілген энергия тығыздығы ρ мен қысым p-ның физикалық шектеулерге қаншалықты сәйкес келетінін NEC, WEC, DEC және SEC шарттары арқылы тексеруге болады. Олар келесі түрде жазылады (Bhattacharjee and Sahoo, 2020):

- NEC: $\rho + p \geq 0$
- WEC: $\rho \geq 0, \rho + p \geq 0$

- DEC: $\rho \geq 0, \rho \pm p \geq 0$
- SEC: $\rho + p \geq 0, \rho + 3p \geq 0$

2-бөлімде алынған ρ және p өрнектерінен мына қатынастар шығады

$$\rho + p = \frac{2[1+q]}{1+2\lambda} H^2, \quad \rho - p = \frac{2[2-q]}{1+4\lambda} H^2,$$

$$\rho + 3p = \frac{2\{(3+10\lambda)[1+q]-3(1+2\lambda)\}}{(1+2\lambda)(1+4\lambda)} H^2. \qquad (13)$$

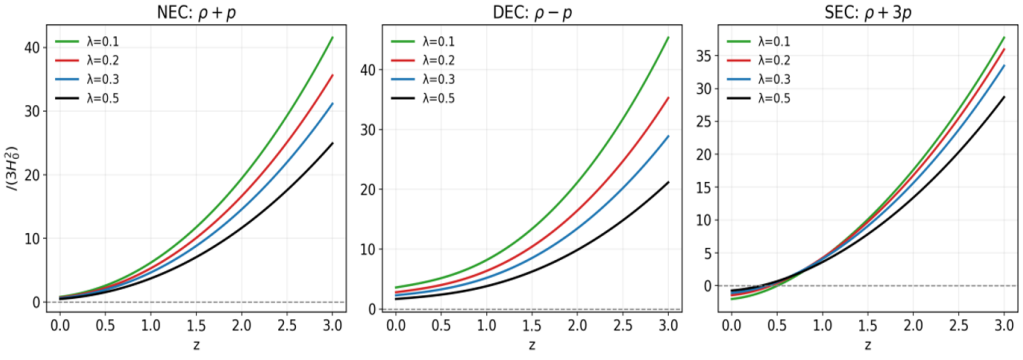
Қарастырылған $0.1 \leq \lambda \leq 0.5$ аралығында және $1 + 4\lambda > 0$. Сондықтан $q > -1$ кезінде $\rho + p \geq 0$, ал $q < 2$ болса $\rho - p \geq 0$ орындалады. Энергия тығыздығы

$$\rho = \frac{3(1+2\lambda) + 2\lambda(1+q)}{(1+2\lambda)(1+4\lambda)} H^2,$$

түрінде беріледі. Бұл диапазонда және $q > -1$ шартында $\rho > 0$. Осылайша NEC және WEC шарттары сақталады. Қарастырылған $0 \leq z \leq 3$ аралығында $q < 2$ шарты да орындалады, сондықтан DEC үшін қажетті $\rho - p \geq 0$ теңсіздігі де бұзылмайды.

SEC жағдайы басқаша. $\rho + 3p \geq 0$ шарты төмен қызыл ығысуларда орындалмайды. Оның бұзылуы $q < -\frac{4\lambda}{3+10\lambda}$ шартымен анықталады. Қолданылған λ мәндеріне қарай бұл шекара $z \approx 0.33 - 0.50$ аралығына сәйкес келеді. Бұл айырмашылық айқын көрінеді: NEC, WEC және DEC шарттары қарастырылған диапазонда сақталғанымен, SEC кеш Ғалам кезеңінде бұзылады (Сурет 6).

Мұндай нәтиже үдемелі кеңеюмен қайшылық туғызбайды. Райчаудхури теңдеуі тұрғысынан SEC-тің бұзылуы тиімді теріс қысыммен және ғарыштық үдеумен байланысты. Сонымен қатар $\rho > 0$, NEC, WEC және DEC шарттарының сақталуы тиімді сұйықтықтың қалған негізгі энергетикалық шектеулерден шықпайтынын көрсетеді. Яғни үдеу барлық энергетикалық шарттардың бірдей бұзылуынан емес, негізінен SEC шартының төмен z-дегі өзгерісінен байқалады.

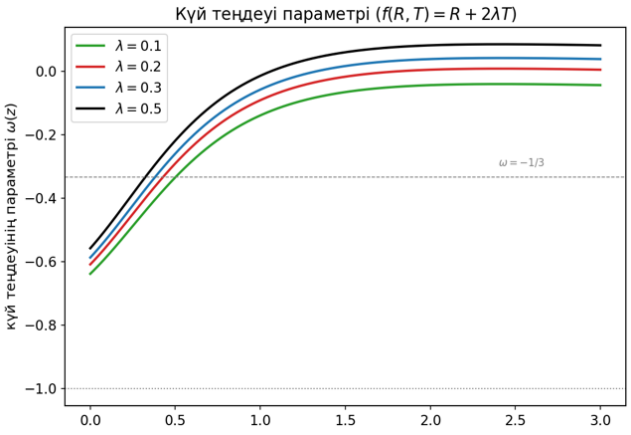


Сурет 6. Энергетикалық шарттар NEC, DEC, SEC $\lambda = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$.

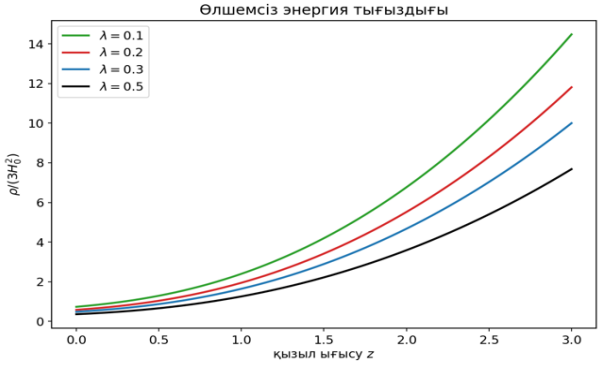
Күй теңдеуінің параметрі $\omega(z)$ жоғары қызыл ығысуларда нөл маңына жақындайды (Сурет 7). Бұл мінез шаң тәрізді материяға ұқсайды, алайда асимптотикалық мән дәл нөлге тең емес және λ-ға тәуелді. Мысалы, $\lambda = 0.1$ кезінде $\omega \to -0.14$, ал $\lambda = 0.5$ үшін $\omega \to -0.015$. Оң асимптотикалық мән тек $\lambda \gtrsim 0.6$ аймағында ғана пайда болады.

Дегенмен модельді толық материя дәуірінің сипаттамасы ретінде қарастыруға болмайды. Жоғары z шегінде $q(z \to \infty) = q_0 + q_1 \approx 0.18$, ал таза материя үстемдік ететін кезең үшін $q = 1/2$ күтіледі. Айырмашылық елеулі. Сондықтан қолданылған параметрлеу негізінен кеш Ғаламның кеңею тарихын сипаттайды, ал алынған нәтижелер бақылау деректері қамтитын $0 \leq z \lesssim 2.5$ аралығымен шектеледі. Оны ерте Ғаламға тікелей жалғастыру дұрыс емес.

Төмен қызыл ығысуларда ω квинтэссенция аймағына, яғни $-1 < \omega < -1/3$ аралығына өтеді. Бұл кеш кезеңдегі үдемелі кеңеюмен үйлесетін мінез. Өлшемсіз энергия тығыздығы $\rho/(3H_0^2)$ арқылы оның z-мен қалай өзгеретіні көрсетілген (Сурет 8).



Сурет 7. Күй теңдеуінің параметрі $\omega(z)$.



Сурет 8. Өлшемсіз энергия тығыздығы $\rho/(3H_0^2)$.

Зерттеудің шектеулері. Талдауда дыбыстық горизонттың мәні $r_d = 147.09$ Мпк деп бекітілді. Бұл таңдау ең алдымен H_0 мәніне тікелей әсер етеді. Сондықтан оны тексеру үшін r_d шамасын ±3% өзгертіп, 143 Мпк және 151 Мпк болатын екі жағдайда MCMC талдауын қайта жүргіздік.

Нәтижесінде q_0, q_1 және z_t параметрлерінің өзгерісі $\Delta \lesssim 0.001$ деңгейінде ғана болды. Бұл өзгеріс олардың 1σ қателіктерінен әлдеқайда кіші. Ал H_0 күткендей r_d-ге кері пропорционал өзгерді, $r_d = 143$ Мпк кезінде $H_0 \approx 70.6$, ал $r_d = 151$ Мпк кезінде $H_0 \approx 67.0$ км·с$^{-1}$·Мпк$^{-1}$ болды. Екі жағдайда да $H_0 r_d$ көбейтіндісі іс жүзінде тұрақты қалды. Сонымен, r_d-ні бекіту кинематикалық параметрлерге (q_0 , q_1, z_t) елеулі әсер етпейді, бірақ H_0 мәні осы калибрлеуге тікелей тәуелді болып шықты. Тағы бір маңызды жуықтау – DESI BAO биндері арасындағы ықтимал корреляцияларды ескермеуіміз. Бұл параметрлік шектеулерге белгілі бір дәрежеде әсер етуі мүмкін. Сондықтан келесі жұмыстарда толық ковариациялық матрицаны қолданған әлдеқайда дұрыс болады. Сонымен қатар Pantheon+ аса жаңа жұлдыздар деректері және CMB бақылаулары бұл талдауға мүлдем қосылмады (Brout et al., 2022; Scolnic et al., 2022). Оларды қосқанда параметрлерге қойылатын шектеулер едәуір күшейеді, әсіресе H_0 мен r_d арасындағы дегенерацияны азайтуға пайдасы көп болар еді.

Қолданылған тәсілдің тағы бір маңызды шегі бар. Бұл жұмыс негізінен кеш Ғаламның кеңею кинематикасына бағытталған. Сондықтан алынған нәтижелер λ параметрін және f(R,T) теориясын толық шектемейді. Космологиялық ауытқулар мен ерте Ғалам динамикасы мүлдем қарастырылған жоқ. Осыған байланысты біздің алынған шектеулерді f(R,T) теориясының жалпы бақылаулық сынағы ретінде қабылдауға болмайды – олар тек осы жұмыста таңдалған кеш Ғалам кинематикасына қатысты.

Қорытынды. Бұл жұмыста f(R,T) = R + 2λT гравитациясы аясында дивергенциясыз q(z) параметрленуі қарастырылды. Оның кинематикалық параметрлері DESI DR2 (2025) BAO өлшемдері мен космостық хронометрлердің H(z) деректері негізінде шектелді. Бірлескен талдау нәтижесінде мына мәндер алынды: $H_0 = 68.68 \pm 1.05$, $q_0 = -0.523 \pm 0.065$, $q_1 = 0.702 \pm 0.072$.

Бәсеңдеуден үдеуге ауысу $z_t = 0.640 \pm 0.024$ маңында жүреді. DESI DR2 деректерін қосқаннан кейін параметрлерге қойылатын шектеулер едәуір тарылды. Космостық хронометрлердің деректері жеке қарастырылғанда қазіргі үдеу тек 1.5σ деңгейінде ғана байқалса, бірлескен талдауда $q_0 < 0$ шарты шамамен 8σ деңгейінде анықталады. Сонымен қатар таңдалған q(z) формасы ішінде $q_1 = 0$ гипотезасы да шамамен 10σ деңгейінде қабылданбайды. Дегенмен бұны q(z)-тің кез келген модельден тәуелсіз эволюциясының дәлелі деп қабылдауға болмайды – нәтиже тек қолданылған параметрлеу аясында алынған.

ΛCDM моделімен салыстырғанда айырмашылық үлкен емес. $\Delta\chi^2 = +1.35$ мәні екі модельдің сәйкестік сапасы жақын екенін көрсетеді. Ал ΔAIC = +3.35 және ΔBIC = +5.14 мәндері параметрі аз ΛCDM моделіне белгілі бір басымдық береді. Демек, дивергенциясыз кинематикалық модель қазіргі деректермен

жақсы үйлескенімен, ақпараттық критерийлер бойынша ΛCDM-нен артықшылық көрсетпейді.

Энергетикалық шарттар да біркелкі емес, $0 \leq z \leq 3$ аралығында NEC, WEC және DEC сақталады, ал SEC төмен қызыл ығысуларда бұзылады. Бұл кеш Ғаламдағы үдемелі кеңеюмен толық сәйкес келеді.

Қарастырылған параметрлеудің қолданылу аймағы негізінен кеш Ғаламмен шектеледі. Ол ерте Ғалам динамикасын толық сипаттамайды және λ параметрін тікелей шектемейді. Сондықтан алынған нәтижелерді f(R,T) теориясының толық бақылаулық сынағы ретінде емес, тек таңдалған кинематикалық сценарийге қойылған шектеулер ретінде қарастырған дұрыс.

Алдағы жұмыстарда Pantheon+ аса жаңа жұлдыздар және CMB деректерін қосу H_0 мен r_d арасындағы дегенерацияны жақсырақ бақылауға мүмкіндік береді. Тағы бір маңызды бағыт – фондық эволюциямен шектелмей, космологиялық ауытқулар мен ауқымды құрылымның өсуін зерттеу. Дәл осы деңгейде f(R,T) моделі мен ΛCDM арасындағы айырмашылық айқынырақ байқалуы мүмкін.

References

Abdul Karim M., Aguilar J., et al. (2025). DESI DR2 results II: Measurements of baryon acoustic oscillations and cosmological constraints. arXiv:2503.14738. https://doi.org/10.48550/arXiv.2503.14738 (in Eng.).

Adame A.G., Aguilar J., et al. (2025). DESI 2024 VI: Cosmological constraints from the measurements of baryon acoustic oscillations. Journal of Cosmology and Astroparticle Physics. – Vol. 2025 (02). – P. 021. https://doi.org/10.1088/1475-7516/2025/02/021 (in Eng.).

Aghanim N., Akrami Y., et al. (2020). Planck 2018 results. VI. Cosmological parameters. Astronomy & Astrophysics. – Vol. 641. – P. A6. https://doi.org/10.1051/0004-6361/201833910 (in Eng.).

Bhattacharjee S., Sahoo, P.K. (2020). Comprehensive analysis of a non-singular bounce in f(R,T) gravitation. Physics of the Dark Universe. – Vol. 28. – P. 100537. https://doi.org/10.1016/j.dark.2020.100537 (in Eng.).

Brout D., Scolnic D., et al. (2022). The Pantheon+ analysis: Cosmological constraints. The Astrophysical Journal. – Vol. 938 (2). – P. 110. https://doi.org/10.3847/1538-4357/ac8e04 (in Eng.).

DESI Collaboration. (2025). Extended dark energy analysis using DESI DR2 BAO measurements. arXiv:2503.14743. https://doi.org/10.48550/arXiv.2503.14743 (in Eng.).

Di Valentino E., Mena O., et al. (2021). In the realm of the Hubble tension – a review of solutions. Classical and Quantum Gravity. – Vol. 38 (15). – P. 153001. https://doi.org/10.1088/1361-6382/ac086d (in Eng.).

Foreman-Mackey D., Hogg D. W., et al. (2013). emcee: The MCMC hammer. Publications of the Astronomical Society of the Pacific. – Vol. 125 (925). – P. 306-312. https://doi.org/10.1086/670067 (in Eng.).

Harko T., Lobo F.S.N., et al. (2011). f(R,T) gravity. Physical Review D. – Vol. 84 (2). – P. 024020. https://doi.org/10.1103/PhysRevD.84.024020 (in Eng.).

Jeakel A.P., da Silva J.P., et al. (2024). Revisiting f(R,T) cosmologies. Physics of the Dark Universe. – Vol. 43. – P. 101401. https://doi.org/10.1016/j.dark.2023.101401 (in Eng.).

Jiao K., Borghi N., et al. (2023). New observational H(z) data from full-spectrum fitting of cosmic chronometers in the LEGA-C survey. The Astrophysical Journal Supplement Series. – Vol. 265 (2). – P. 48. https://doi.org/10.3847/1538-4365/acbc77 (in Eng.).

Mamon A.A., Das S. (2016). A divergence-free parametrization of the deceleration parameter for scalar field dark energy. International Journal of Modern Physics D. – Vol. 25 (3). – P. 1650032. https://doi.org/10.1142/S0218271816500322 (in Eng.).

Moresco M., Amati L., et al. (2022). Unveiling the Universe with emerging cosmological probes. Living Reviews in Relativity. – Vol. 25 (1). – P. 6. https://doi.org/10.1007/s41114-022-00040-z (in Eng.).

Perivolaropoulos L., Skara F. (2022). Challenges for LambdaCDM: An update. New Astronomy Reviews. – Vol. 95. – P. 101659. https://doi.org/10.1016/j.newar.2022.101659 (in Eng.).

Perlmutter S., Aldering G., et al. (1999). Measurements of Omega and Lambda from 42 high-redshift supernovae. The Astrophysical Journal. – Vol. 517 (2). – P. 565-586. https://doi.org/10.1086/307221 (in Eng.).

Riess A.G., Filippenko A.V., et al. (1998). Observational evidence from supernovae for an accelerating universe and a cosmological constant. The Astronomical Journal. – Vol. 116 (3). – P. 1009-1038. https://doi.org/10.1086/300499 (in Eng.).

Riess A.G., Yuan W., et al. (2022). A comprehensive measurement of the local value of the Hubble constant with 1 km/s/Mpc uncertainty from HST and the SH0ES team. The Astrophysical Journal Letters. – Vol. 934 (1). – P. L7. https://doi.org/10.3847/2041-8213/ac5c5b (in Eng.).

Scolnic D., Brout D., et al. (2022). The Pantheon+ analysis: The full data set and light-curve release. The Astrophysical Journal. – Vol. 938 (2). – P. 113. https://doi.org/10.3847/1538-4357/ac8b7a (in Eng.).

Tomasetti E., Moresco M., et al. (2023). A new measurement of the expansion history of the Universe at z = 1.26 with cosmic chronometers in VANDELS. Astronomy & Astrophysics. – Vol. 679. https://doi.org/10.1051/0004-6361/202346992 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 146–154

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.467

UDC: 621.546.06
IRSTI: 31.15.37

©Zhenishan K.*, Bekov S.S., Syzdykova A.M., 2026.
L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan.
*E-mail: Kaisarar@enu.kz

THE INFLUENCE OF GAUSSIAN PROCESS PARAMETERS ON RECONSTRUCTING THE HUBBLE CONSTANT

Zhenishan Kaisar — Junior Researcher, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, E-mail: Kaisarar@enu.kz, https://orcid.org/0009-0005-0605-8347;
Bekov Sabit — PhD, Associate Professor (acting), L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: ss.bekov@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-8846-0604;
Syzdykova Arailym — PhD student, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, E-mail: syzdykovarailym@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-8999-6566.

Abstract. This paper addresses the problem of model-independent reconstruction of the Hubble constant, one of the key cosmological parameters characterizing the present-day expansion rate of the Universe. The discrepancy between the values of the Hubble constant obtained using different observational methods represents one of the major challenges in modern cosmology and is associated with the Hubble tension problem. Therefore, investigating methods for determining cosmological parameters with minimal dependence on a specific cosmological model is of considerable importance. The aim of this work is to investigate the influence of the covariance kernel and observational dataset on the reconstruction of the Hubble constant using the Gaussian Process method and to assess the stability of the obtained results. Five different covariance kernels are considered: Squared Exponential, Matérn 7/2, Matérn 9/2, Cauchy, and Rational Quadratic. Three observational datasets are used: cosmic chronometers (CC), baryon acoustic oscillations (BAO), and their combined CC+BAO dataset. Each covariance kernel is applied to the three datasets, resulting in 15 independent reconstructions. All reconstructions were performed using the GaPP (Gaussian Processes in Python) package.The obtained results demonstrate that the choice of covariance kernel has a relatively small effect on the reconstructed value of . In contrast, the observational dataset has a substantially greater influence on the reconstruction accuracy. In particular, combining CC and BAO data reduces the uncertainty intervals and improves the stability and consistency of the results. These

findings demonstrate that the Gaussian Process method can be effectively applied to the model-independent reconstruction of cosmological parameters. The analysis also shows that the reliability of the reconstructed Hubble constant depends to a significant extent on the quality and completeness of the observational data used. Thus, the results emphasize the importance of combining complementary observational datasets when performing model-independent cosmological reconstructions and estimating the current expansion rate of the Universe.

Keywords: Gaussian processes, Hubble constant, cosmological parameters, covariance kernel, cosmic chronometers, baryonic acoustic oscillations, reconstruction

For citations: *Zhenishan K., Bekov S.S., Syzdykova A.M. The Influence of Gaussian Process Parameters on Reconstructing the Hubble Constant. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 146–154. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.467*

©Жеңісқан Қ.*, Беков С.С., Сыздыкова А.М., 2026.
Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан.
*E-mail: Kaisarar@enu.kz

ХАББЛ ТҰРАҚТЫСЫН РЕКОНСТРУКЦИЯЛАУҒА ГАУССТЫҚ ПРОЦЕСТЕР ПАРАМЕТРЛЕРІНІҢ ӘСЕРІ

Жеңісқан Қайсар — кіші ғылыми қызметкер, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: Kaisarar@enu.kz, https://orcid.org/0009-0005-0605-8347;
Беков Сабит Сегизбаевич — PhD, доцент м.а , Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: ss.bekov@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-8846-0604;
Сыздыкова Арайлым — PhD докторант, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: mailto:syzdykovarailym@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-8999-6566.

Аннотация. Бұл жұмыста қазіргі космологиядағы маңызды мәселелердің бірі болып табылатын Хаббл тұрақтысын моделге тәуелсіз реконструкциялау мәселесі қарастырылады. Хаббл тұрақтысы Ғаламның қазіргі ұлғаю жылдамдығын сипаттайтын негізгі космологиялық параметрлердің бірі болып табылады. Оның әртүрлі бақылау көздері арқылы алынған мәндерінің арасындағы сәйкессіздік қазіргі космологиядағы Хаббл шиеленісі мәселесінің өзектілігін арттырады. Осыған байланысты космологиялық параметрлерді нақты космологиялық модельге тәуелділікті азайта отырып анықтайтын әдістерді зерттеу маңызды. Зерттеудің мақсаты - гаусстық процестер әдісі арқылы Хаббл тұрақтысын реконструкциялау кезінде ковариациялық ядроны және бақылау деректерінің жиынтығын таңдаудың нәтижеге әсерін анықтау және алынған нәтижелердің тұрақтылығын бағалау. Жұмыста гаусстық процестер әдісі қолданылып, бес түрлі ковариациялық ядро қарастырылды: Squared Exponential, Matérn 7/2,

Matérn 9/2, Cauchy және Rational Quadratic. Бақылау деректері ретінде ғарыштық хронометрлердің (СС), бариондық акустикалық осцилляциялардың (ВАО) және олардың біріктірілген СС+ВАО жиынтықтары пайдаланылды. Әрбір ядро үш деректер жиынтығына қолданылып, барлығы 15 тәуелсіз реконструкция жүргізілді. Барлық реконструкциялар GaPP (Gaussian Processes in Python) пакеті арқылы орындалды. Алынған нәтижелер әртүрлі ковариациялық ядроларды таңдаудың реконструкциясына әсері салыстырмалы түрде аз екенін көрсетті. Керісінше, пайдаланылатын деректер жиынтығы реконструкция дәлдігіне айтарлықтай әсер етеді. СС және ВАО деректерін біріктіру қателік интервалдарын азайтып, нәтижелердің тұрақтылығы мен өзара сәйкестігін арттырады. Алынған нәтижелер гаусстық процестер әдісін модельге тәуелсіз космологиялық реконструкция үшін тиімді құрал ретінде пайдалануға болатынын көрсетеді. Зерттеу қорытындылары реконструкциясының сенімділігі ең алдымен бақылау деректерінің сапасы мен толықтығына байланысты екенін көрсетеді.

Түйін сөздер: Гаусстық процестер, Хаббл тұрақтысы, космологиялық параметрлер, ковариациялық ядро, ғарыштық хронометрлер, бариондық акустикалық осцилляциялар, реконструкция

©Женискан К.*, Беков С.С., Сыздыкова А.М., 2026.
Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилёва,
Астана, Казахстан.
*E-mail: Kaisarar@enu.kz

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГАУССОВОГО ПРОЦЕССА НА РЕКОНСТРУКЦИЮ ПОСТОЯННОЙ ХАББЛА

Женискан Кайсар — младший научный сотрудник, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,
E-mail: Kaisarar@enu.kz, https://orcid.org/0009-0005-0605-8347;
Беков Сабит — PhD, доцент и.о., Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,
E-mail: ss.bekov@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-8846-0604;
Сыздыкова Арайлым — PhD докторант, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,
E-mail: syzdykovarailym@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-8999-6566.

Аннотация. В данной работе рассматривается проблема модельно-независимой реконструкции постоянной Хаббла, ключевого космологического параметра, характеризующего текущую скорость расширения Вселенной. Несоответствие значений постоянной Хаббла, полученных различными методами наблюдений, является актуальной проблемой современной космологии и связано с проблемой напряжённости Хаббла. Поэтому исследование методов определения космологических параметров с минимальной зависимостью от конкретной космологической модели имеет большое значение. Цель данной работы - изучить влияние выбора ядра ковариации и набора наблюдательных

данных на реконструкцию постоянной Хаббла с использованием метода гауссовских процессов, а также оценить стабильность полученных результатов. В исследовании используется метод гауссовских процессов и рассмотрены пять различных ковариационных ядер: Squared Exponential, Matérn 7/2, Matérn 9/2, Cauchy и Rational Quadratic. В качестве наблюдательных данных использованы данные космических хронометров (CC), барионных акустических осцилляций (BAO), а также их объединённый набор CC+BAO. Каждое ядро применялось к трем наборам данных, в результате чего было получено 15 независимых реконструкций. Все реконструкции выполнялись с использованием пакета GaPP (Gaussian Processes in Python). Результаты показали, что выбор ядра ковариации оказывает относительно небольшое влияние на реконструированное значение. Однако используемый набор данных наблюдений оказывает значительно большее влияние на точность реконструкции. Объединение данных CC и BAO позволяет уменьшить интервалы неопределенности и повысить надежность и согласованность результатов. Результаты демонстрируют, что метод гауссовых процессов может быть эффективно применен для реконструкций космологических параметров, не зависящих от модели. Анализ также показывает, что надежность реконструкции постоянной Хаббла в значительной степени определяется качеством и полнотой используемых данных наблюдений.

Ключевые слова: Гауссовы процессы, постоянная Хаббла, космологические параметры, ковариационное ядро, космические хронометры, барионные акустические колебания, реконструкция

Кіріспе. Хаббл тұрақтысы H_0 қазіргі заманғы космологиядағы ең маңызды параметрлердің бірі болып табылады. Ол Ғаламның қазіргі ұлғаю жылдамдығын сипаттайды және Ғаламның жасы мен эволюциясын түсінуде шешуші рөл атқарады. Соңғы жылдары космологиядағы негізгі мәселелердің бірі ретінде Хаббл шиеленісі (Hubble tension) кеңінен талқылануда. Бұл мәселе H_0тұрақтысының әртүрлі бақылау әдістері арқылы алынған мәндерінің өзара сәйкес келмеуінен туындайды. Мысалы, Planck миссиясының ғарыштық микротолқынды фон деректеріне негізделген талдауы $H_0 = 67.4 \pm 0.5$ км/с/Мпк мәнін көрсетсе, SH0ES жобасының жергілікті бақылаулары $H_0 = 73$ км/с/Мпк нәтижесін береді. Аталған айырмашылықтың сақталуы бақылау деректеріндегі жүйелік қателіктердің немесе стандартты космологиялық модельден тыс жаңа физиканың болуы мүмкін екенін көрсетеді.

Осыған байланысты космологиялық параметрлерді бағалауда модельге тәуелсіз әдістерді қолданудың маңызы артып отыр. Мұндай әдістердің бірі – бақылау деректерінен функцияларды алдын ала нақты космологиялық модель таңдаусыз қалпына келтіруге мүмкіндік беретін гаусстық процестер әдісі. Бұл тәсіл соңғы жылдары $H(z)$ функциясын және Хаббл тұрақтысын реконструкциялауда кеңінен қолданылып келеді (Elizalde et al., 2024).

Мақалада гаусстық процестер әдісі арқылы Хаббл тұрақтысын реконструкциялауға ковариациялық ядроны және пайдаланылатын деректер жиынтығын таңда-

удың әсері зерттеледі. Талдау барысында ғарыштық хронометрлер (СС), бариондық акустикалық осцилляциялар (BAO) және олардың біріктірілген (СС+BAO) деректері қарастырылады. Зерттеудің негізгі мақсаты – әртүрлі ковариациялық ядролар мен деректер жиынтықтарын пайдалану кезінде алынатын H_0 мәндерінің тұрақтылығын бағалау.

Материалдар мен әдістер. Бұл жұмыста Хаббл параметрінің қызыл ығысуға тәуелділігін модельге тәуелсіз түрде қалпына келтіру үшін гаусстық процестер (Gaussian Processes, GP) әдісі қолданылды. Гаусстық процесс бақылау деректері негізінде функцияны алдын ала нақты аналитикалық түрін таңдаусыз реконструкциялауға мүмкіндік беретін бейпараметрлік байестік тәсіл болып табылады (Wilson & Adams, 2013).

Гаусстық процесте зерттелетін функция келесі түрде анықталады:

$$H(z) \sim GP(m(z), K(x, x')) \quad (1)$$

мұндағы $m(z)$ орташа функция, ал $k(x, x')$ – функция мәндері арасындағы корреляцияны сипаттайтын ковариациялық ядро. Бұл жұмыста орташа функция нөлге тең деп қабылданды, бұл H(z) функциясына алдын ала белгілі бір космологиялық модельдің формасын енгізбеуге мүмкіндік береді. Ковариациялық ядролардың гиперпараметрлері GaPP пакетінде маргиналдық ықтималдықты барынша арттыру арқылы автоматты түрде алынады. Бастапқы мәндер ретінде екі гиперпараметрі бар ядролар үшін $\theta = [1,1]$, ал Rational Quadratic ядросы үшін $\theta = [1,1,1]$.

Хаббл параметрін реконструкциялау барысында бес түрлі ковариациялық ядро қарастырылды:

1. Квадраттық экспоненциалды (Radial Basis Function - RBF) ядро:
2. $$k(x, \tilde{x}) = \sigma_f^2 e^{\left(-\frac{(x-\tilde{x})^2}{2l^2}\right)}$$
3. Matérn ядролары ($\nu = 7/2$ және $\nu = 9/2$):
4. a. $k(x, \tilde{x}) = \sigma_f^2 e^{\left[-\frac{\sqrt{7}|x-\tilde{x}|}{l}\right]}\left(1 + \frac{\sqrt{7}|x-\tilde{x}|}{l} + \frac{\sqrt{14}(x-\tilde{x})^2}{5l^2} + \frac{7\sqrt{7}|x-\tilde{x}|^3}{15l^3}\right)$

   b. $k(x, \tilde{x}) = \sigma_f^2 e^{\left[-\frac{\sqrt{3}|x-\tilde{x}|}{l}\right]}\left(1 + \frac{\sqrt{3}|x-\tilde{x}|}{l} + \frac{\sqrt{27}(x-\tilde{x})^2}{7l^2} + \frac{18|x-\tilde{x}|^3}{7l^3} + \frac{27(x-\tilde{x})^4}{35l^4}\right)$

5. Коши (Cauchy) ядросы:

$$k(x, \tilde{x}) = \sigma_f^2 \frac{l}{(x-\tilde{x})^2 + l^2}$$

6. Рационалды квадраттық (Rational Quadratic, RQ) ядросы:

$$k(x,\tilde{x}) = \sigma_f^2 \left(1 + \frac{(x-\tilde{x})^2}{2\alpha l^2}\right)^{-\alpha}$$

Зерттеуде 1-суретте көрсетілген бақылау деректері пайдаланылды. Бірінші жиынтық – ғарыштық хронометрлер (Cosmic Chronometers, CC) деректері. Екінші жиынтық – бариондық акустикалық осцилляциялар (Baryon Acoustic Oscillations, BAO) деректері. Сонымен қатар, реконструкцияның тұрақтылығын арттыру мақсатында CC және BAO деректерінің біріктірілген жиынтығы (CC+BAO) қарастырылды (Niu et al., 2024).

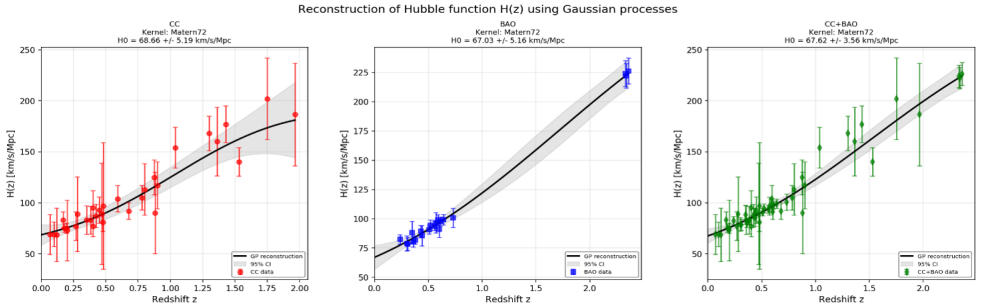
Кесте 1. Деректер жиынтығы.

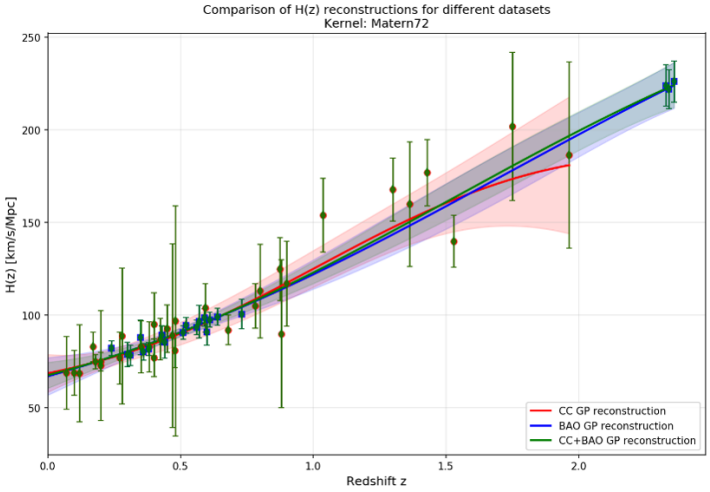
Деректер жиындығы	Нүктелер саны	Қызыл ығысу диапазоны z	H(z) диапазоны км/с/Мпк	Дереккөз
CC	32	0.07-1.965	68.6-202	Niu et al. (2024)
BAO	20	0.24-2.36	78.39-226.24	Niu et al. (2024)

Ковариациялық ядро мен деректер жиынтығының әсерін бағалау үшін әрбір ядро үш деректер жиынтығына жеке қолданылды. Нәтижесінде 5 ядро және 3 деректер жиынтығы үшін барлығы 15 тәуелсіз реконструкция жүргізіліп, алынған H_0 мәндері өзара салыстырылды.

Нәтижелер мен талқылаулар. 1 – суретте Matérn 7/2 ковариациялық ядросын қолдану арқылы алынған $H(z)$ реконструкциялары көрсетілген. Суретте CC, BAO және CC+BAO деректер жиынтықтары үшін алынған нәтижелер салыстырылған. CC және BAO деректерін біріктіру нәтижесінде қателік Ω азайғаны байқалады. Бұл әртүрлі бақылау деректерінің бірін-бірі толықтыруы реконструкцияның дәлдігін арттыратынын көрсетеді. Қызыл ығысу жоғарылаған сайын қателік аймағының ұлғаюы байқалады, бұл жоғары (z) мәндеріндегі бақылау деректерінің санының аздығымен және олардың қателіктерінің ұлғаюымен түсіндіріледі.

Реконструкция нәтижесінде алынған Хаббл H_0 тұрақтысының мәндері 1–кестеде келтірілген. Нәтижелер көрсеткендей, пайдаланылған ковариациялық ядроның түрі мәніне айтарлықтай әсер етпейді. Әртүрлі ядролар үшін алынған нәтижелер бір-бірімен жақсы сәйкеседі және олардың айырмашылықтары статистикалық қателіктер шегінде қалады. Бұл гаусстық процестер әдісі арқылы жүргізілген реконструкциялардың ядро таңдауға қатысты жеткілікті тұрақты екенін көрсетеді.





Сурет 1. Әртүрлі деректер жиынтықтары үшін $H(z)$ реконструкцияларының салыстыруы.

Сонымен қатар, нәтижелерге деректер жиынтығының әсері маңызды екені байқалады. Жеке CC және BAO деректерін қолданғанда қателік интервалдары салыстырмалы түрде үлкен болса, біріктірілген CC + BAO деректер жиынтығы үшін қателік айтарлықтай азаяды. Бұл жағдайда алынған нәтижелер өзара жақсы сәйкесіп, реконструкцияның сенімділігі артады. Осылайша, жүргізілген талдау Хаббл тұрақтысын анықтауда ковариациялық ядроны таңдаудан қарағанда пайдаланылатын бақылау деректерінің құрамы маңыздырақ рөл атқаратынын көрсетті.

Кесте 2. Реконструкциялар нәтижелері.

Ковариациялық ядролар	CC	BAO	Комбинация
Squared Exponential	$H_0 = 67.278 \pm 4.743$	$H_0 = 66.662 \pm 4.980$	$H_0 = 67.517 \pm 3.302$
Matern 72	$H_0 = 68.658 \pm 5.187$	$H_0 = 67.035 \pm 5.159$	$H_0 = 67.625 \pm 3.565$
Cauchy	$H_0 = 69.523 \pm 5.264$	$H_0 = 0.005 \pm 118.570$	$H_0 = 67.934 \pm 3.538$
Matern 92	$H_0 = 68.436 \pm 5.061$	$H_0 = 66.951 \pm 5.081$	$H_0 = 67.589 \pm 3.504$
Rational Quadratic	$H_0 = 71.013 \pm 5.677$	$H_0 = 67.397 \pm 5.114$	$H_0 = 67.906 \pm 3.532$

Реконструкциялар нәтижелерінде Cauchy ядросы мен BAO деректері үшін нормадан тыс нәтиже алынды $H_0 = 0.005 \pm 118.570$. Тексеру барысында кіші бастапқы мәндермен корреляциялық ұзындығы максимумға жетумен аяқталады, нәтижесінде осындай мән беретінін анықталды. Ал $\theta = [2,2]$,[5,5] және [10,1] бастапқы мәндер қолданылғанда, оңтайландыру бір-біріне жақын тұрақты шешімге келіп $H_0 = 67.934 \pm 3.538$ мәнін береді. Бұл нәтиже гиперпараметрлердің бастапқы мәндерін таңдауға қатысты Cauchy ядросының жоғары сезімталдығын көрсетеді. Бұл жұмыста «модельге тәуелсіз» ұғымы H(z)

функциясы үшін алдын ала нақты космологиялық модель қабылданбайтынын білдіреді. Алайда BAO деректері дыбыстық горизонт r_d калибрлеуіне және космологиялық модельге белгілі бір дәрежеде тәуелді болуы мүмкін. Сондықтан BAO қолданылған реконструкция толықтай модельге тәуелсіз емес.

Қорытынды. Бұл жұмыста гаусстық процестер әдісі арқылы Хаббл тұрақтысын реконструкциялауға ковариациялық ядро мен бақылау деректерінің әсері зерттелді. Нәтижелер көрсеткендей, Cauchy – BAO жағдайындағы тұрақсыз оңтайландыруды қоспағанда, әртүрлі ядролар үшін алынған H_0 мәндері статистикалық қателік шегінде өзара сәйкес келеді. CC және BAO деректерін біріктіру белгісіздіктерді азайтып, реконструкцияның тұрақтылығын арттырады. Сонымен қатар, BAO деректерінің r_d калибрлеуіне және космологиялық модельге белгілі бір тәуелділігі бар екенін ескеру қажет. Осыған байланысты GP әдісі нақты параметрлік модельді алдын ала қабылдамайтын бейпараметрлік тәсіл ретінде қарастырылады. Жалпы реконструкциясының сенімділігі ядро таңдауымен қатар, пайдаланылатын деректердің сапасы мен көлеміне де тәуелді.

References

Aljaf M., Gregoris D., Khurshudyan M. (2021). Constraints on interacting dark energy models through cosmic chronometers and Gaussian process. The European Physical Journal C. – Vol. 81 (6). – P. 544. https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-021-09306-2 (in Eng.).

Archambeau C., Bach F. (2011). Multiple Gaussian process models. arXiv preprint. – arXiv:1110.5238. https://doi.org/10.48550/arXiv.1110.5238 (in Eng.).

Bernardo R. C., Levi Said J. (2021). A data-driven reconstruction of Horndeski gravity via the Gaussian processes. Journal of Cosmology and Astroparticle Physics. – Vol. 2021 (9). – P. 014. https://doi.org/10.1088/1475-7516/2021/09/014 (in Eng.).

Cai Y.-F., Khurshudyan M., Saridakis E. N. (2020). Model-independent reconstruction of f(T) gravity from Gaussian processes. The Astrophysical Journal. – Vol. 888 (2). – P. 62. https://doi.org/10.3847/1538-4357/ab5a7f (in Eng.).

Dhawan S., Alsing J., Vagnozzi S. (2021). Non-parametric spatial curvature inference using late-Universe cosmological probes. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters. – Vol. 506 (1). – P. L1-L5. https://doi.org/10.1093/mnrasl/slab058 (in Eng.).

Durrande N., Ginsbourger D., Roustant O., Carraro L. (2013). ANOVA kernels and RKHS of zero mean functions for model-based sensitivity analysis. Journal of Multivariate Analysis. – Vol. 115. – P. 57-67. https://doi.org/10.1016/j.jmva.2012.08.016 (in Eng.).

Elizalde E., Khurshudyan M. (2022). Constraints on cosmic opacity from Bayesian machine learning: The hidden side of the H_0 tension problem. Physics of the Dark Universe. – Vol. 37. – P. 101114. https://doi.org/10.1016/j.dark.2022.101114 (in Eng.).

Elizalde E., Khurshudyan M., Myrzakulov K., Bekov S. (2024). Reconstruction of the quintessence dark energy potential from a Gaussian process. Astrophysics. – Vol. 67 (2). – P. 192-214. https://doi.org/10.1007/s10511-024-09828-z (in Eng.).

Jesus J. F., Valentim R., Escobal A. A., Pereira S. H., Benndorf D. (2022). Gaussian processes reconstruction of the dark energy potential. Journal of Cosmology and Astroparticle Physics. – Vol. 2022 (11). – P. 037. https://doi.org/10.1088/1475-7516/2022/11/037 (in Eng.).

Niu J., Jiao K., He P., Zhang T.-J. (2024). Reconstruction of the dark energy scalar field potential by Gaussian process. The Astrophysical Journal. – Vol. 972 (1). – P. 14. https://doi.org/10.3847/1538-4357/ad5fef (in Eng.).

Said J. L., Mifsud J., Sultana J., Zarb Adami K. (2021). Reconstructing teleparallel gravity with cosmic structure growth and expansion rate data. Journal of Cosmology and Astroparticle Physics. – Vol. 2021 (6). – P. 015. https://doi.org/10.1088/1475-7516/2021/06/015 (in Eng.).

Seikel M. (2013). GaPP (Gaussian Processes in Python) documentation. – Version 1.0. – Software documentation. http://www.acgc.uct.ac.za/~seikel/GAPP/index.html (in Eng.).

Seikel M., Clarkson C., Smith M. (2012). Reconstruction of dark energy and expansion dynamics using Gaussian processes. Journal of Cosmology and Astroparticle Physics. – Vol. 2012 (6). – P. 036. https://doi.org/10.1088/1475-7516/2012/06/036 (in Eng.).

Sun W., Jiao K., Zhang T.-J. (2021). Influence of the bounds of the hyperparameters on the reconstruction of the Hubble constant with the Gaussian process. The Astrophysical Journal. – Vol. 915 (2). – P. 123. https://doi.org/10.3847/1538-4357/ac05b8 (in Eng.).

Wilson A. G., Adams R. P. (2013). Gaussian process kernels for pattern discovery and extrapolation. In: Dasgupta S., McAllester D. (Eds.), Proceedings of the 30th International Conference on Machine Learning. Proceedings of Machine Learning Research. – Vol. 28. – P. 1067-1075. https://proceedings.mlr.press/v28/wilson13.html (in Eng.).

Zhang M.-J., Xia J.-Q. (2016). Test of the cosmic evolution using Gaussian processes. Journal of Cosmology and Astroparticle Physics. – Vol. 2016 (12). – P. 005. https://doi.org/10.1088/1475-7516/2016/12/005 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 155–168

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.468

UDC: 666.942.8
IRSTI: 65.35.33

©Amangeldi B.[1], Zhanikulov N.[2*], Taimasov B.[1], Aitureev M.[1], Dauletiyarov M.[1], 2026.
[1]M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan;
[2]Academician Ye.A. Buketov Karaganda National Research University, Karaganda, Kazakhstan.
*E-mail: nurgali.zhanikulov@mail.ru

RESEARCH OF THE FIRING PROCESSES AND WHITENESS OF WHITE CEMENT CLINKERS

Amangeldi Bekassyl — PhD student, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan, E-mail: bekasyl700@mail.ru, https://orcid.org/my-orcid?orcid=0009-0002-3378-6110;
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;
Aitureev Murat — Candidate Technical Sciences, Associate Professor, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: murattssm@mail.ru, https://orcid.org/0009-0001-8154-0417;
Dauletiyarov Mukhtar — Candidate Technical Sciences, Associate Professor, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,
E-mail: muhtar-66@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-9578-8202.

Abstract. This scientific article presents the results of a study examining the effect of temperature on the firing process of white clinker and determining the degree of whiteness of the resulting clinker. This research is relevant for the modern production of colored cements, the production of dry building mixes, and the manufacture of architectural products. During the study, the content of CaO_{free}, not associated with clinker minerals, and the degree of whiteness of the clinker were determined at temperatures of 1450–1500°C. In clinker obtained from a raw mix of "limestone+electrothermophosphorus slag," the CaO_{free} content was 0.33–1.98%. In clinker obtained from a raw mix of "limestone+Angren kaolin," the CaO_{free} content ranged from 0.27–1.22%, while for clinker obtained from a raw mix of "limestone+Kokshetau kaolin" this content was 0.54–0.81%. The whiteness of the clinkers for the raw mix of

"limestone+electrothermophosphorus slag" was 75–76%, "limestone+Angren kaolin" 79.6–85%, and "limestone+Kokshetau kaolin" 75.7–84.5%. The results showed that the binding of CaO_{free} with clinker minerals allows for a CaO content of no more than 2%, in accordance with GOST 31108-2020. Furthermore, the fundamental possibility of producing white clinker of grades 1 and 3 in accordance with the requirements of GOST 965-89 was established.

Furthermore, the production of white clinker using Sastobe Technologies LLC plant sludge with the addition of mineralizers was studied: 1 and 2% CaF_2, 1 and 2% $CaCl_2$, 2 and 4% gypsum, and 5 and 10% phosphorus slag. The raw mixes were fired at 1500°C. The CaO_{free} content in the resulting clinkers ranged from 2.02% to 11.2%, exceeding the established value of 2%. The whiteness of the resulting clinker ranged from 71.5% to 88.7%. Thus, the study results showed that, despite the relatively high whiteness of individual clinker samples, their CaO_{free} content did not meet the requirements of GOST 31108-2020.

Keywords: white portland cement, clinker, limestone, kaolin, electrothermophosphorus slag, firing, whiteness

For citations: *Amangeldi B., Zhanikulov N., Taimasov B., Aitureev M., Dauletiyarov M. Research of the Firing Processes and Whiteness of White Cement Clinkers***.** *Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 155–168. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.468*

©Амангелді Б.[1], Жаникулов Н.[2*], Таймасов Б.[1], Айтуреев М.[1], Даулетияров М.[1], 2026.

[1]М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан;
[2]Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университеті, Қарағанды, Қазақстан.
*E-mail: nurgali.zhanikulov@mail.ru

АҚ ЦЕМЕНТ КЛИНКЕРЛЕРІНІҢ КҮЙДІРУ ПРОЦЕСТЕРІН ЖӘНЕ АҚТЫҒЫН ЗЕРТТЕУ

Амангелді Бекасыл — PhD докторант, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: bekasyl700@mail.ru, https://orcid.org/my-orcid?orcid=0009-0002-3378-6110;
Жаникулов Нұрғали — PhD, 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;
Айтуреев Мұрат — техника ғылымдарының кандидаты, доцент, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail:murattssm@mail.ru, https://orcid.org/0009-0001-8154-0417;

Даулетияров Мухтар — техника ғылымдарының кандидаты, доцент, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: muhtar-66@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-9578-8202.

Аннотация. Ғылыми мақалада ақ цемент клинкер күйдіру процесінде температураның әсері мен алынған ақ клинкердің ақтық дәрежесін анықтау нәтижелері келтірілген. Зерттеу заманауи түрлі түсті цемент өндірісі үшін, құрғақ құрылыс қоспа алуда және сәулет бұйымдарды жасауда өзекті болып табылады. Зерттеуде 1450-1500 °С температурада екі компонентті шикізат қоспаларынан тұратын үш құрамдарды күйдіру кезінде клинкер минералдарының бос CaO байланыспаған мөлшері және ақтық дәрежесі анықталды. «Әктас + электротермофосфор шлагы» шикізат қоспаларынан алынған клинкердің бос CaO мөлшері 0,33-1,98 % болды. «Әктас + каолин Ангрен» шикізат қоспаларынан алынған клинкердегі бос CaO мөлшері 0,27-1,22 % көрсетті, ал «Әктас + каолин Көкшетау» шикізат қоспаларынан алынған клинкердің бос CaO мөлшері 0,54-0,81 % болғаны анықталды. Клинкерлердің ақтық дәрежесі «Әктас + электротермофосфор шлагы» шикізат қоспасы үшін 75-76 %, «Әктас + каолин Ангрен» шикізат қоспасы үшін 79,6-85 % және «Әктас + каолин Көкшетау» шикізат қоспасы үшін75,7-84,5 % болды. Нәтижесінже бос CaO-ның клинкер минералдарымен байланысуы ГОСТ 31108-2020 бойынша белгіленген 2 %-дан жоғары емес және ГОСТ 965-89 бойынша 1-3 сұрыпты ақ клинкер алуға толық мүмкін екендігі дәлелденді.

Сонымен қатар, «Sastobe Technologies» ЖШС зауыт шламына 1 және 2 % CaF_2, 1 және 2 % $CaCl_2$, 2 және 4 % гипс және 5 және 10 % фосфор шлагы минерализаторларын қосу арқылы ақ портландцемент клинкерін алу зерттелді. 1500°С температурада күйдірілген клинкерлердің бос CaO-ның мөлшері $CaO_{бос}$=2,02-11,2 % болды (2 %-дан жоғары), алынған клинкердің ақтық дәрежесі 71,5-88,7 % екендігі анықталды. Нәтижесінде клинкердің ақтық дәрежесі жоғары болғаны мен оның сапасы ГОСТ 31108-2020 талабына сәйкес келмейтіндігі айқындалды.

Түйін сөздер: ақ портландцемент, клинкер, әктас, каолин, электротермофосфор шлак, күйдіру, ақтық дәреже

©Амангелди Б.[1], Жаникулов Н.[2*], Таймасов Б.[1], Айтуреев М.[1], Даулетияров М.[1], 2026.
[1]Южно-Казахстанский университет имени Ауэзова, Шымкент, Казахстан;
[2] Карагандинский национальный исследовательский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан.
*E-mail:nurgali.zhanikulov@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБЖИГА И БЕЛИЗНЫ КЛИНКЕРОВ БЕЛЫХ ЦЕМЕНТОВ

Амангелди Бекасыл — PhD докторант, Южно-Казахстанский университета имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,

E-mail: bekasyl700@mail.ru, https://orcid.org/my-orcid?orcid=0009-0002-3378-6110;
Жаникулов Нургали — 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 имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail: taimasovukgu@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1844-4932;
Айтуреев Мурат — кандидат технических наук, доцент, Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail:murattssm@mail.ru, https://orcid.org/0009-0001-8154-0417,
Даулетияров Мухтар — кандидат технических наук, доцент, Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail: muhtar-66@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-9578-8202.

Аннотация. В данной научной статье представлены результаты исследования влияния температуры на процесс обжига белого клинкера и определения степени белизны полученного клинкера. Данное исследование является актуальным для современного производства цветных цементов, получения сухих строительных смесей и изготовления архитектурных изделий. В ходе исследования при температурах 1450–1500°С определялось содержание $CaO_{св}$, не связанного с клинкерными минералами, а также степень белизны клинкеро. В клинкере, полученном из сырьевой смеси «известняк+электротермофосфорный шлак», содержание $CaO_{св}$ составило 0,33–1,98%. А полученном из сырьевой смеси «известняк+каолин Ангрен», содержание $CaO_{св}$ находилось в пределах 0,27–1,22%, тогда как для клинкера из сырьевой смеси «известняк+каолин Кокшетау» данный показатель составил 0,54–0,81%. Степень белизны клинкеров для сырьевой смеси «известняк+электротермофосфорный шлак» составила 75–76%, «известняк+каолин Ангрен» 79,6–85%, «известняк+каолин Кокшетау» 75,7–84,5%. Полученные результаты показали, что связывание $CaO_{св}$ с клинкерными минералами позволяет получить его содержание не более 2% в соответствии с ГОСТ 31108-2020. Кроме того, установлена принципиальная возможность получения белого клинкера 1-го и 3-го сортов согласно требованиям ГОСТ 965-89.

Кроме того было исследовано получение белого клинкера с использованием заводского шлама ТОО «Sastobe Technologies» с введением минерализаторов: 1 и 2% CaF_2, 1 и 2% $CaCl_2$, 2 и 4% гипса, а также 5 и 10% фосфорного шлака. Обжиг сырьевых смесей проводили при температуре 1500°С. Содержание $CaO_{св}$ в полученных клинкерах составило 2,02–11,2%, что превышает установленное значение 2%. При этом степень белизны полученного клинкера находилась в диапазоне 71,5–88,7%. Таким образом, результаты исследования показали, что, несмотря на достаточно высокую степень белизны отдельных образцов клинкера, по содержанию $CaO_{св}$ их качество не соответствует требованиям ГОСТ 31108-2020.

Ключевые слова: белый портландцемент, клинкер, известняк, каолин, электротермофосфорный шлак, обжиг, белизна

Кіріспе. Әлемде жоғары сапалы сәндік-сәулетті әрлеуші материалдарды қолдану кеңінен таралған. Осындай материалдардың бірі – ақ портландцемент. Ақ портландцемент өзінің беріктігі мен ақ түсінің жоғары болуымен ерекшеленеді. Ақ портландцементті сәндік бетондарда, құрғақ құрылыс қоспа құрамында, сәулет бұйымдарды жасауда таптырмас өнім болып саналады (Arusmalem et al., 2022). Жалпы құрылыста қолданылатын сұр цементке қарағанда ақ портландцементке қатаң талаптарды сақтау, жоғары температурада күйдіру және сапалы шикізаттарды пайдалануды қажет етеді.

Елімізде ақ цементтерді «Алина», «Кнауф Гипс Капчагай», «Жамбылгипс», «Нафтоэнерго», «Кнауф», «Алинэкс», «Шымтех», «Семмикс» және басқа өндіріс компаниялары құрғақ әрлеуші құрылыс қоспаларын шығаруда құрамдас бөлігі ретінде пайдаланады (Amiraliyev et al., 2025). Дүние жүзіндегі құрылыс тәжірибесінде ақ және ашық түсті цементтер тартымды, біркелкі беті бар бетондарда, құрама темірбетонның сыртқы панельдерде, құрама арқалықтар мен бағандарды өндіруде, ғимараттар мен құрылыстардың қабырғаларын бетондау кезінде, жолдар мен қалалық тротуарларды сәндік цементтерден жасалған плиткалармен және төсем тастарымен әрлеуде, сондай-ақ жол белгілерін салуда, бордюрлер мен бағаналарды салуда, қауіпсіздік тосқауылдарын орнатуда және т.б. қолданылады. Қазіргі заманғы сәулет өнерінің мәнерлі элементтерін жасаумен қатар, сәндік цементтерді пайдалану әрлеу жұмыстарын индустрияландыруға мүмкіндік береді.

Қазіргі уақытта Қазақстанда ақ портландцемент өндірісі мүлде жоқ. Кеңес дәуірінде ақ және түрлі-түсті цементтерді Састөбе цемент зауыты шығарды. Оның жылдық қуаты шамамен 400 мың тоннаны құрады, бұл оны КСРО-дағы ең ірі сәндік цемент өндіруші зауытқа айналдырды. Қазіргі уақытта «Sastobe Technologies» ЖШС ақ клинкер мен цемент өндірісін қалпына келтіру жұмыстарын жүргізуде, себебі бұл өнімдердің қажетті көлемі Иран мен Түркиядан импортталады. Импортталған ақ цементтің бір тоннасының құны шамамен 90000-100000 теңгені құрайды, бұл құрғақ құрылыс қоспаларын өндіру құнын айтарлықтай арттырады. Алдын ала маркетинг республикада ақ портландцементке деген сұраныстың өте жоғары екенін және бұл материалды өндіруді жолға қою (немесе қалпына келтіру) қажет екенін көрсетті.

ГОСТ 965-89 бойынша өндірілген ақ портландцемент - ұсақ ұнтақталған ақ клинкерін гипс және ақ минералды қоспалармен араластырып жасаған. Түрлі-түсті цемент - ГОСТ 15825-80 (GOST 15825-80) бойынша қосылған бояғыштар немесе пигменттердің қатаң реттелетін мөлшерімен ақ клинкерді ұнтақтау арқылы өндірген. Ақ цементтің ерекше белгілеріне оның жоғары ақтығы, түсінің әртүрлілігі және тонусының тазалығы жатады. Ақтығына байланысты цементтер үш сұрыпқа бөлінеді: БЦ-1, БЦ-2 және БЦ-3. Абсолютті шкала бойынша шағылысу коэффициентімен анықталатын ақтығына сүйене отырып, ақ портландцемент үш сортқа бөлінеді: 1-сұрып (80 %), 2-сұрып (75 %) және 3-сұрып (70 %). Ақ портландцемент клинкерін өндірудің негізгі ерекшелігі - бояғыш қоспалардың, ең алдымен темір, марганец және хром қосылыстарының

мөлшерін азайту қажеттілігінде. Темір оксиді клинкер түсіне ерекше әсер етеді, себебі темір құрамдас қосылыстар түрлі-түсті фазалардың пайда болуына ықпал етеді. Сондықтан жоғары тазалықтағы әктас, каолин, кварц құмы және бояғыш оксидтерінің деңгейі төмен басқа да шикізат дәстүрлі түрде жоғары ақтықтағы клинкерді өндіру үшін қолданылады.

Әдеби шолу. Ақ портландцемент алуда іргелі зерттеу жұмыстарды Moresova K. және басқа ғалымдар жүргізген. Ғалымдар ақ клинкер өндіруде тек жоғары сапалы шикізат қана емес, сонымен қатар процесті оңтайландыру, күшейткіштерді пайдалану және салқындату жағдайларын реттеу қажеттігін атап өткен. Олар шикізат қоспасында темір мөлшерін азайту, күйдіру кезінде сұйық фазаның мөлшерін төмендететінін, осы арқылы күйдіру процесі қиындап энергия шығындарының артуын анықтаған (Moresova et al., 2001). Leon-Reina L. және басқа зерттеушілер ақ және сұр портландцемент клинкерлердің минералогиялық құрамын Ритвельд әдісімен салыстыру кезінде ақ клинкер негізінен C_3S, C_2S және C_3A минералдарынан тұратынын, ал C_4AF айқын бояғыш минерал екендігін дәлелдеген (Leon et al., 2009). Ал Vazquez-Acosta F. және басқалар ақ клинкер алуда темірдің әсерін толық зерттеген. C_3A-Fe_2O_3 жүйесіндегі темір мөлшеріне ғана емес, күйдіру температурасы, салқындату жағдайы нақтылаған. 1370 °C температурада темір C_3A құрылымына негізінен тетраэдрлік координацияда енгізілуі мүмкіндігі, температура 1400 °C дейін көтерілген сайын темірдің құрылымдық күйінің өзгеруі байқалған. Fe^{3+} октаэдрлік позицияларға ауысып, түстің айтарлықтай өзгеруімен қатар жүрген. Химиялық құрамы бірдей темірі бар фазалардың минералогиялық құрылымы клинкердің оптикалық қасиеттеріне айтарлықтай әсер берген. Fe_2O_3 шектеудің орнына оның клинкер фазаларында байланысу жағдайларын ескеру оның ақ цемент өндірісі үшін шикізат базасын кеңейту мүмкіндігін көрсеткен (Vazquez-Acosta et al., 2012).

Халықаралық әдебиеттерде ғалымдар шикізатты таңдауға айтарлықтай көңіл бөлген. Олар ақ портландцемент өндірісі үшін әдетте Fe_2O_3, Mn_2O_3, Cr_2O_3 және басқа да бояғыш оксидтердің минималды мөлшері бар әктас және саз компоненттерді қолданған. Шикізаттың жоғары тазалығы технологияға қойылатын негізгі талаптардың бірі болып табылады. Қытай ғалымдарының Na_3AlF_6 ақ портландцемент клинкерінің ақтығына әсерін зерттеген. Олар жоғары сапалы шикізаттың азаюы ақ цемент өндірушілері үшін күрделі мәселеге айналып бара жатқанын атап көрсетіп, темірдің бір бөлігін аз түс беретін фазаларға байланыстыруға мүмкіндік беретін күйдіру жағдайлары мен минералдандырғыш құрамдарды әзірлеген. Осы арқылы әктас қоры аз, бірақ химиялық құрамы ақ цемент өндірісіне қойылатын қатаң талаптарға сай келмейтін аймақтар үшін перспективалы тәсілді зерттеген (Li et al., 2021).

Ақ клинкер өндірісі технологиясын жетілдірудің ең мұқият зерттелген салаларының бірі - минералдандырғыштарды пайдалану. Олардың негізгі қызметі - қатты фазалы реакцияларды жеделдету, сұйық фазаның түзілу температурасын төмендету және негізгі клинкер минералдарының түзілуін жақсарту. И.Ф. Пономорев және басқалар бұрын минералдандырғыш агенттердің ақ

портландцемент клинкерін өндіруге әсерін зерттеген. Ал минералдандырғыштар бойынша зерттеулердің үлкен көлемін К. Моресова мен Ф. Шквара жасаған. Олар фтор қосылыстарын, әсіресе CaF_2 қолдану күйдіру процесін күшейтетінін зерттегнен. Минералдандырғыштарды қолдану шикізат қоспаның күйдіру температурасын төмендетіп, алитті түзуді жеделдете алатыны көрсеткен. Кейбір минералданған жүйелер үшін ақ клинкердің шамамен 1350–1400 °C температурада, яғни дәстүрлі ақ клинкерді күйдіру температурасынан шамамен 200 °C төмен пайда болу мүмкіндігі туралы қорытынды жасаған. Химиялық тұрғыдан алғанда, минералдандырғыштардың тиімділігі төмен температуралы сұйық фазаның пайда болуымен және компоненттердің қозғалғыштығының артуымен байланысты. Бұл CaO, SiO_2 және Al_2O_3 арасындағы диффузиялық процестерді жеделдетеді және C_3S түзілуіне ықпал етеді (Moresova et al., 2003).

Авторлар клинкер шихта құрамына ZnO қосу көрінетін жарықтың шағылысуын арттыратын, жарықтық индексін (L*) арттыра алатынын және сарғыштық индексін (b*) төмендете алатынын анықтады. ZnO қосу Fe_2O_3 құрамы салыстырмалы түрде жоғары болғанның өзінде клинкердің көрнекі ақтығын арттыруға ықпал ете алады. Мырыш негізінен аморфты және анықтау қиын кристалды фазада таралады және ішінара силикат фазаларына да енеді. ZnO ендіру C_3S-тің белгілі бір полиморфты формаларының тұрақтануына ықпал етеді, C_3A кристалдануын өзгертеді және аморфты компоненттің мөлшерін арттырады. Сонымен қатар, клинкер минералдарындағы темірдің байланысы артады, бұл C_4AF түзілуін азайтады және ақтыққа оң әсер етеді (Li et al., 2021).

2026 жылы Mend және басқалар CaF_2 минерализатор ретіндегі әсер ету механизмі егжей-тегжейлі қарастырған. Олар CaF_2 клинкердің түзілу температурасын бірнеше механизмдердің тіркесімі арқылы төмендете алатынын көрсеткен: кристалдық тор ақауларының түзілуі, жеделдетілген диффузия және сұйық фазаның ертерек түзілуі. Ең маңыздысы, мұнда F□ силикат фазаларындағы құрылымдық алмастыруларға қатыса алады және кальций қосымша көп түзілуіне ықпал етеді. Бұл иондардың қозғалғыштығын арттырады және C_2S-тің C_3S-ке айналуын жеңілдетеді. Сонымен қатар, CaF_2 сұйық фазаның балқу температурасы мен тұтқырлығын төмендетеді, жүйеде масса алмасуды жақсартады. Авторлар зерттелген жүйелерде CaF_2 оңтайлы мөлшері шамамен 1-3 % екенін, бірақ қоспаның тиімділігі шикізат қоспасының құрамына және басқа оксидтердің болуына айтарлықтай байланысты екенін атап өткен. Бұл тәсіл - өнеркәсіптік қалдықтардан алынған CaF_2 пайдалану, ресурстарды үнемдеу және тиімді экономика қағидаларына сәйкес келеді (Mend et al., 2026).

Қорытындылай келе, қазіргі заманғы ақ портландцемент өндірісіндегі негізгі ғылыми қиындық – Fe_2O_3 құрамы төмен, жоғары таза шикізатты пайдалану қажеттілігі мен энергия мен материал шығындарын азайту мүмкіндігінде. Клинкер фазаларының түзілуін және темірдің мөлшерін бақылау үшін минералдандыратын және модификациялайтын қоспаларды пайдалана отырып, шикізат қоспасының оңтайлы құрамын әзірлеу перспективалы шешім болып табылады. Сондықтан, шикізат қоспасының компоненттерінің оңтайлы

қатынасын анықтауға, минералдандырғыштардың клинкердің түзілуіне әсерін зерттеуге, оңтайлы күйдіру температурасы мен салқындату жағдайларын анықтауға және фазалық құрам Fe_2O_3 құрамы мен алынған клинкердің ақтығы арасындағы байланысты анықтау өзекті мәселенің айқындығын негіздейді

Материалдар мен зерттеу әдістері. 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 °C 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 $CaO_{бос}=V\cdot C\cdot 0{,}028\cdot 100/m$ теңдеуімен анықталады (Makarova, et al., 2011).

Цементтің ақтығы R3-TBMS-M ұнның ақтығын өлшейтін құралды пайдаланып анықталды. Ұнтақталған материалдардың ақтығын бағалаудың бұл әдісі тығыздалған-тегістелген ұнтақ бетінің спектрінің жасыл бөлігіндегі (540 ± 50 нм диапазонында) диффузиялық шағылысу коэффициенттерін өлшеуді қамтиды. R3-TBMS-M ұнтақтың ақтығын өлшейтін құрал ұнтақтың ақтығын өлшеуге арналған. Ақтық 45°/дифференциалды геометрияда алынған аймақтық диффузиялық шағылысу коэффициентімен анықталады және нәтиже аспап экранында екі сан ретінде көрсетіледі: бірінші сан - пайызбен көрсетілген диффузиялық шағылысу коэффициенті, ал екінші сан кез келген бірліктермен көрсетілген ақтықты білдіреді. Аспаптың өлшеу көлемі ұнтақ үлгісінің көлемінен оптикалық мөлдір шыны пластинамен бөлінген фотометриялық жарты шар тәрізді камерадан тұрады, ол оған орналастырылған ұнтақ үлгілері үшін бекітілген позицияны сақтайды. Толқын ұзындығы 540 нм болатын жасыл

CC BY NC

жарық диодты шамның жарығы ұнтаққа пластинаға 45° бұрышпен түседі, ал ұнтақ пен жарты шардан бірнеше рет шағылысудан пайда болған шашыраңқы сәуле фотодетекторға бағытталады. Фотодетектордан келетін электр сигналы электронды түрде өңделеді және сандық индикаторда көрсетіледі. Өлшенген нәтиже шашыраңқы сәулелену деңгейіне, яғни үлгінің ақтығына, тазалығына, гранулометриясына және түсіне байланысты болады (Abdullin et al., 2025).

Нәтижелер мен талқылаулар. Бастапқы шикізат материалдардың химиялық құрамы (Amangeldi et al., 2026) мақалада көрсетілген. Аталған шикізат материалдарды пайдаланып ақ портландцемент клинкер алу үшін төмендегідей екі компонентті шикізат шихта құрамдары дайындалды және күйдірілді:

1) «Әктас + электротермофосфор шлагы»;
2) «Әктас + каолин Ангрен»
3) «Әктас + каолин Көкшетау»

Әртүрлі шикізат қоспаларының құрамының, қанығу коэффициенті (ҚК) және модульдердің, күйдіру температурасының CaO-ның байланысу процесіне және клинкерлердің ақтығына әсері бойынша нәтижелері 1–3 кестелерде келтірілген.

«Әктас + электротермофосфор шлагы» шикізат қоспа күйдіру температурасының CaO байланысу процесіне және клинкерлердің ақтығына әсері нәтижелері 1 кестеде көрсетілген.

Кесте 1. «Әктас + электротермофосфор шлагы» шикізат қоспа күйдіру температурасының CaO байланысу процесіне және клинкерлердің ақтығына әсері.

қоспа	Шикізат қоспа құрамы, сал.%		ҚК	Модулдер		Бос CaO мөлшері, %		Ақтық дәрежесі, % T=1450 °C	№008 електегі қалдық, % T=1450 °C
						T күйдіру температурасында, °C			
	Әктас	Электро термофосфор шлагы		n	p	1450	1500		
1	56,65	43,35	0,88	8,1	5,5	0,33	-	70,6	2,3
2	57,52	42,48	0,90	8,07	5,43	0,66	-	75,2	2,6
3	58,35	41,65	0,92	8,05	5,36	1,32	-	72,2	5,3
4	59,54	40,46	0,95	8,01	5,25	1,65	1,82	76,2	5,4
5	60,67	39,33	0,98	7,97	5,15	1,98	2,15	73,7	5,6

Екі компонентті «Әктас + электротермофосфор шлак» шикізат қоспасында темір оксидінің төмен мөлшеріне байланысты силикатты модулі шамамен 8-ге дейін артады, ал алюминий оксидінің глинозем модулі де жоғары, 5-тен асады. Клинкердің бір тоннасына шаққандағы теориялық меншікті шикізат шығыны 1,33–1,36 т/т дейін төмендеді, бұл материалды күйдіру температурасына дейін қыздыру үшін қажетті жылуды да азайтады. Шикізат қоспасындағы Fe_2O_3 есептелген мөлшері 0,36 %, ал клинкерде 0,48 % құрайды. Нәтижесінде клинкерде C_4AF минералы 1,47 % түзілді.

1450 °C температурада әктас пен фосфор шлак шикізат қоспаларын

күйдіру арқылы алынған ақ клинкерлердің ақтық дәрежесі 70,6-76,2 % құрады және бұл 2 және 3 сұрыпты ақ цементтерді береді. Екі компонентті «Әктас + электротермофосфор шлагы» шикізат қоспасы жақсы күйдірілді. 1450°С температурада клинкер минералдарының түзілуі және бос CaO толықтай байланысу анықталды. Қанығу коэффициенті 0,95–0,98 жоғары мәндерінде бос CaO мөлшері 1,65–1,98 % аралығында болады. Қанығу коэффициентінің мәні клинкерді күйдіру кезінде CaO байланысуы процесіне тікелей түрде әсер етеді: ҚК мәнінің артуымен күйдіру процесі қиындайды, бос CaO мөлшері жоғарылайды. Клинкердің ақтық дәрежесі үшін оңтайлы мәндері ҚК=0,9 және 0,95 болды, мұндағы ақтық көрсеткіш 75-76 % құрайды.

Өзбекстаннан алынған байытылмаған каолинмен «Әктас + каолин Ангрен» шикізат қоспасында Fe_2O_3 мөлшері 0,21–0,3 % құрады, ал ақ клинкердегі C_4AF минералының көрсеткіші 1,27–1,39 % түзетіндігі есептелді. Бұл «Әктас + электротермофосфор шлагы» шикізат қоспасымен салыстырғанда, силикат модулі айтарлықтай төмен – 3,13–3,14, ал алюминий оксидінің глинозем модулі әлдеқайда жоғары – 13,6–14,6 болды.

«Әктас + каолин Ангрен» шикізат қоспа күйдіру температурасының CaO байланысу процесіне және клинкерлердің ақтығына әсері нәтижелері 2 кестеде көрсетілген.

Кесте 2. «Әктас + каолин Ангрен» шикізат қоспа күйдіру температурасының CaO байланысу процесіне және клинкерлердің ақтығына әсері.

қоспа	Шикізат қоспа құрамы, сал.%		ҚК	Модулдер		Бос CaO мөлшері, % Т күйдіру температурасында, °С	Ақтық дәрежесі, % Т=1450 °С	№008 електегі қалдық, % Т=1450 °С
	Әктас	каолин Ангрен		n	p	1500		
1	78,26	21,74	0,88	3,14	14,58	0,27	81,0	6,3
2	78,59	21,41	0,90	3,14	14,38	0,27	79,6	8,8
3	78,92	21,08	0,92	3,13	14,18	0,54	82,2	6,4
4	79,38	20,62	0,95	3,13	13,9	0,54	85,0	7,2
5	79,83	20,17	0,98	3,13	13,63	1,22	81,3	7,0

«Әктас + каолин Ангрен» шикізат қоспасынан алынған ағартылған клинкерді №008 електегі қалдығы 6-8 % қалдыққа дейін ұнтақталды. 1500 °С температурада күйдірілген «Әктас + каолин Ангрен» шикізат қоспаларынан жасалған клинкерлердің ақтық дәрежесі 79,6-85 % құрады және 1-ші сұрыпты ақ портландцемент өндіруге жарамды екендігін көрсетті. ҚК=0,92 және 0,95 кезінде шикізат қоспалардың оңтайлы болып шыққандығын көрсетті. «Әктас + каолин Ангрен» шикізат қоспасы жоғары ҚК мәндеріне қарамастан жақсы күйдірілді. ҚК мәні артқан сайын ақ клинкерлердегі бос CaO мөлшері 0,27 %-дан 1,22 %-ға дейін жоғарлады. Алайда барлық мәндер талап бойынша белгіленген 2 %-дан жоғары емес.

CC BY NC

«Әктас + каолин Көкшетау» шикізат қоспа күйдіру температурасының CaO байланысу процесіне және клинкерлердің ақтығына әсері нәтижелері 3 кестеде көрсетілген.

Кесте 3. «Әктас + каолин Көкшетау» шикізат қоспа күйдіру температурасының CaO байланысу процесіне және клинкерлердің ақтығына әсері.

қоспа	Шикізат қоспа құрамы, сал.%		ҚК	Модулдер		Бос CaO мөлшері, % Т күйдіру температурасында, °С		Ақтық дәрежесі, %		№008 електегі қалдық, %	
	Әктас	Каолин Көкшетау		n	p	1450	1500	1450	1500	1450	1500
1	76,06	23,94	0,88	3,13	20,36	0,88	0,54	83,3	75,7	12,3	3,8
2	76,42	23,58	0,9	3,13	19,98	1,41	0,54	81,5	84,5	2,52	10
3	77,27	22,72	0,95	3,12	19,08	1,68	0,81	81,5	79,7	7	10
4	77,76	22,24	0,98	3,12	18,57	-	1,75	-	82,4	-	9,5

1450°С және 1500°С температурада күйдірілген «Әктас + каолин Көкшетау» шикізат қоспаларынан жасалған клинкерлердің ақтық дәрежесі 75,7 %-дан 84,5 %-ға дейін өзгереді, бұл 1-ші сұрыпты ақ портландцемент алуға жарамды екендігін көрсетті. Күйдіру температурасы 1500°С-қа дейін көтерілген кезде байланыспаған CaO мөлшері 0,54–0,81 %-ға дейін нәтижені көрсетті. Нәтижесінде бос CaO-ның клинкер минералдарымен байланысуы ГОСТ 31108-2020 (GOST 31108-2020) бойынша белгіленген 2 %-дан жоғары емес екендігі анықталды. Клинкердің ақтығы мен күйдіру температурасы арасындағы тұрақты байланысты анықтауға мүмкін болмады.

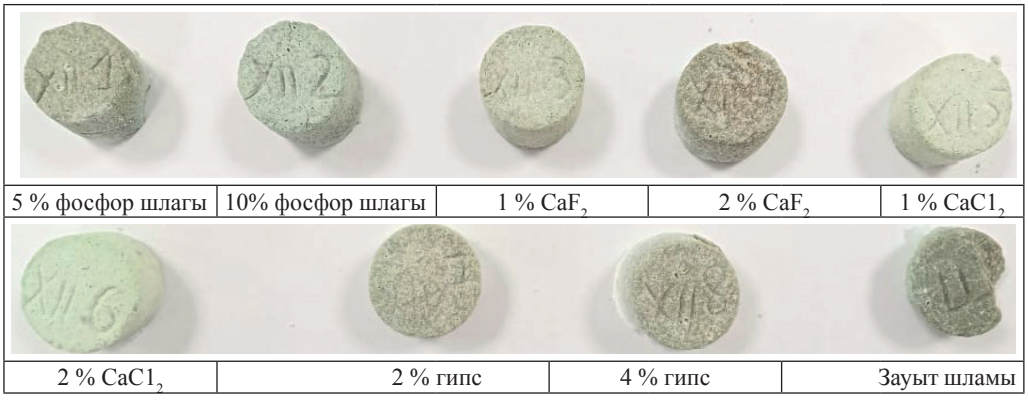
Екінші сериялы тәжірибеде «Sastobe Technologies» ЖШС зауыттың шикізат шламынан дайындалған шикізат қоспасына әртүрлі қоспалармен араластыру арқылы клинкер күйдіру процестерін зерттедік. Шламның құрамы «Байытылған әктас + Көкшетау каолині + кварц құмы» тұратын еді. Зауыттың шламына минерализатор ретінде қосылған қоспалардың құрамына 1 және 2 % CaF_2, 1 және 2 % $CaCl_2$, 2 және 4 % гипс және 5 және 10 % фосфор шлагы ендірілді.

«Sastobe Technologies» ЖШС зауыттың шламының химиялық құрамы мен модулі келесідей: CaO - 47,91 %, Al_2O_3 - 3,68 %, Fe_2O_3 - 0,6 %, SiO_2 - 16,14 %. Барлығы: 68,33 %. W=39,8 %. ҚК=0,92, n=3,77, p=6,19. Ал түзілген клинкер минералдары C_3S - 46,82%, C_2S - 10,95%, C_3A - 8,79%, C_4AF - 1,82 %. Барлығы: 68,38%. Алдын ала кептірілген зауыт шламына минерализатор қоспасы қосылды. Шлам мен минерализатор қоспалар фарфор ыдыста 1 минут бойы ұнтақталған, содан кейін араластырылған. Бұл қоспаның біртектілігін қамтамасыз етеді. Дайындалған қоспалардан таблеткалар жасалды. Күйдіру 1450°С және 1500°С температурада 2,5 сағат бойы жүргізілді. Зауыт шламына минерализаторлар қосылған зертханалық күйдіру нәтижелері 4 кестеде келтірілген.

Кесте 4. Зауыт шламына минерализаторлар қосылған зертханалық күйдіру нәтижелері.

№	Минерализатор қоспалары, %	Т=1500 °С күйдіру температурасында бос CaO мөлшері, %	Ақтық дәрежесі, %
1	Зауыт шламы	8,91	71,5
2	Зауыт шламы + 2 % гипс	8,75	85,6
3	Зауыт шламы + 4 % гипс	9,45	82,9
4	Зауыт шламы + 5 % электротермофосфор шлагы	3,95	78,7
5	Зауыт шламы + 10 % электротермофосфор шлагы	2,02	77,9
6	Зауыт шламы + 1 % CaF_2	10,4	88,7
7	Зауыт шламы + 2 % CaF_2	5,1	83,2
8	Зауыт шламы + 1 % $CaC1_2$	11,2	85
9	Зауыт шламы + 2 % $CaC1_2$	10,1	86,2

1450°С температурада күйдірілген таблеткалар ағартудан кейін ұсақталды. 1500°С температурада күйдірілген зауыттық шламда бос CaO мөлшері барлық мүмкін стандарттардан асып түсті және 8,91 % құрады. Минерализаторлар қосылған зауыт шламнан күйген клинкерлердің жалпы көрінісі 1 суретте көрсетілген.



Сурет 1. Минерализаторлар қосылған зауыт шламнан күйген клинкерлердің жалпы көрінісі.

Осылайша, шламның ҚК және модулі өте қолайлы болып көрінді. Зерттелген минерализаторлардың ішінде гипс, $CaCl_2$ және 1 % CaF_2 клинкерді күйдіру процесіне минералдандыруды жылдамдататын әсер етпеді. 5 және 10 % фосфор шлағы мен 2 % CaF_2 қосу белгілі бір әсер етті. Осы қоспалары бар клинкерлерде бос CaO мөлшері 2 және 5 % дейін азайды. 100%-дан жоғары зауыттық шламға 5 және 10 % фосфор шлагының қосылуы қоспаның қанығу коэффициентін төмендетіп, клинкерді күйдіру процестерін жақсартты. Түйіршіктелген шламдағы фтордың да күйдіру процесінде минералдандыруды жылдамдататын әсері болды деп болжауға болады. Сонымен қатар, минерализаторлар қосылған

барлық ақаулы клинкерлердің ақтығын бақылау клинкеріне қарағанда жоғары және 85-88 % құрайды. Нәтижесінде, «Sastobe Technologies» ЖШС зауыттында орындалған ақ клинкер алу бойынш жүргізілген зерттеу сәтсіз жүргізілді. Алайда зауыт шламына қосылған минерализаторлардың клинкердің ақтық дәрежесін арттыруда тиімділігін берді.

Қорытынды. Зерттеу жұмысының нәтижесінде келесідей қорытынды жасалды:

1. «Әктас + электротермофосфор шлагы» шикізат қоспаларынан жасалған, 1450°С температурада күйдірілген клинкерлердің ақтық дәрежесі 70,6-76,2 % болды. Клинкердің ақтық дәрежесі үшін оңтайлы мәндері ҚК=0,9 және 0,95 көрсетті. Клинкерлердің ақтық көрсеткіш 75-76 % болды және 2-ші сұрыпты ақ портландцемент өндіруге мүмкіндік береді. Клинкердегі ҚК мәні артқан сайын бос CaO мөлшері 0,33 %-дан 1,98 %-ға дейін жоғарлағаны анықталды.

2. «Әктас + каолин Ангрен» шикізат қоспаларынан жасалған, 1500°С температурада күйдірілген клинкерлердің ақтық дәрежесі 79,6-85% болды. Бұл көрсеткіш 1-ші сұрыпты ақ портландцемент өндіруге мүмкіндік береді. ҚК=0,92-0,95 шикізат қоспалары оңтайлы болып табылады. «Әктас + каолин Ангрен» шикізат қоспасы жоғары ҚК мәндеріне қарамастан жақсы күйдірілді. Клинкердегі ҚК мәні артқан сайын бос CaO мөлшері 0,27 %-дан 1,22 %-ға дейін артқандығы анықталды.

3. «Әктас + каолин Көкшетау» шикізат қоспаларынан жасалған, 1500°С температурада күйдірілген клинкерлердің ақтық дәрежесі 75,7-84,5% болды. Бұл көрсеткіш 1-ші сұрыпты ақ портландцемент өндіруге мүмкіндік береді. ҚК=0,90-0,95 шикізат қоспалар оңтайлы болып табылады. «Әктас + каолин Көкшетау» шикізат қоспасы жоғары ҚК мәндеріне қарамастан жақсы күйдірілді. Клинкердегі ҚК мәні артқан сайын бос CaO мөлшері 0,54 %-дан 0,81 %-ға дейін жоғарлады. Нәтижесінде бос CaO-ның клинкер минералдарымен байланысуы ГОСТ 31108-2020 бойынша белгіленген 2 %-дан жоғары емес және ГОСТ 965-89 бойынша 1-3 сұрыпты ақ клинкер алуға толық мүмкіндік беретіндігі анықталды.

4. «Sastobe Technologies» ЖШС зауыт шламына 1 және 2 % CaF_2, 1 және 2 % $CaCl_2$, 2 және 4 % гипс және 5 және 10 % фосфор шлагы минерализаторларын қосу арқылы ақ портландцемент клинкер алу зерттелді. 1500°С температурада күйдірілген клинкерлердің бос CaO-ның клинкер минералдарымен байланысу мөлшері $CaO_{бос}$=2,02-11,2 % болды (2 %-дан жоғары), алынған клинкердің ақтық дәрежесі 71,5-88,7 % екендігі анықталды. Алайда клинкердің ақтық дәрежесі жоғары болғаны мен оның сапасы ГОСТ 31108-2020 талабына сәйкес келмейтіндігі дәлелденді.

References

Abdullin A., Zhanikulov N., Taimasov B., Potapova E., Alfereva Y., Ksenofontov D., Zhakipbayev B. (2025). Obtaining Composite Zinc Phosphate Cement with the Addition of Phosphoric Slag. Journal of Composites Science. – No. 9. – P. 200. https://doi.org/10.3390/jcs9050200 (in Eng.).

Amangeldi B., Zhanikulov N., Taimasov B., Aitureev M., Dauletiyarov M. (2026). Ak portlandcement klynkerin alu uşin sikizat sixta quramın eseptew [Calculation of the raw material composition for obtaining

white Portland cement clinker]. Academic journal of physical and chemical sciences. – No.1. – P. 251–266. https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.418 (in Kaz.).

Amiraliyev B., Taimasov B., Potapova E., Sarsenbaev B., Begentayev M., Dauletiyarov M., Kuandykova A., Abdullin A., Ainabekov N., Auyesbek S. (2025). Heat Treatment of Clay Shales and Their Utilization as Active Mineral Additives for the Production of Composite Cements. Journal of Composites Science. – No. 9. – 269 p. https://doi.org/10.3390/jcs9060269 (in Eng.).

Arusmalem G., Damar H.P., Bing S., Prasetya A. (2022). Comparison of Compressive Strength of Concrete using white Portland cement with Gray cement. Journal Teknik sipil & perencanaan. – No. 24. – P. 1-7. https://doi.org/10.15294/jtsp.v24i1.32390 (in Eng.).

GOST 15825-80 (1993). Portland tsement tsvetnoy. Tekhnicheskiye usloviya [Colored Portland cement. Specifications]. Publishing House of Standards. Moscow: Russia. – 6 p. (in Russ.).

GOST 31108-2020 (2019) Tsementy obshchestroitel'nyye. Tekhnicheskiye usloviya [General construction cements. Technical specifications.]. Standard Inform Publishing House: Moscow, Russia. – 18 p. (in Russ.)

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 Russ.).

Leon-Reina L., De la Torre A.G., Porras-Vazquez J.M., Cruz M., Ordonez L.M., Alcobe X., Gispert-Guirado F., Larranaga-Varga A., Paul M., Fuellmann T., Schmidt R., Aranda M.A.G. (2009). Round robin on Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements. Journal of Applied Crystallography. – No. 42. – P. 906-916. https://doi.org/10.1107/S0021889809028374 (in Eng.).

Li J., Cheng G., Huang S., Lian P. (2021). Effect of ZnO on the whiteness of white Portland cement clinker. Cement and Concrete Research. – No. 143. – P. 106372. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106372 (in Eng.).

Li J., Yao Y., Huang S., Wu C. (2021). Effect of Na_3AlF_6 on the chroma and mineral compositions of the interstitial phase in white Portland cement clinker. Construction and Building Materials. – No. 308. – P. 125034. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125034 (in Eng.).

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. – No. 2011. – 139 p. (in Russ.).

Mend B., Lee Y., Kwon D.-Y., Kim J.-H. J., Chu Y.-S. (2026). Calcium fluoride as an efficient mineralizer for low-temperature portland cement clinkering: a mechanistic mini review. Frontiers in Materials. – No. 13. – P. 1779429. https://doi.org/10.3389/fmats.2026.1779429 (in Eng.).

Moresova K., Skvara F. (2001). White cement – Properties, manufacture, prospects. Ceramics–Silikaty. – No. – P.158-163.

Moresova K., Skvara F., Ullrich B. (2003). Gypsum-free Portland cement based on white cement clinker. Ceramics–Silikaty. – No. 47. – P. 75-80. (in Eng.).

Vazquez-Acosta F., Torres-Martinez L.M., Lopez-Conzalez W., Ibrara-Rodriguez J. (2012). Influence of iron content on the color of the C_3A–Fe_2O_3 system synthesized under different conditions of temperature, atmosphere and cooling. Ceramics International. – No.38. – P. 3261-3272. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.032 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 169-182

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.469

UDC: 547.9
IRSTI: 31.23.39

©Baisalova G.Zh.[1], Bauyrzhanova G.B.[2], Niyaz G.A.[1], Taltenov A.A.[1], Ainabayev A.A.[3], 2026.
[1]L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan;
[2]Astana Medical University, Astana, Kazakhstan;
[3]Karaganda National Research University named after Academician E.A. Buketov, Karagandy, Kazakhstan.
*E-mail: galiya_72@mail.ru

STUDY OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF ETHANOL EXTRACTS OF LADY'S MANTLE BY GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

Baisalova Galiya — Candidate of Chemical Sciences, Acting Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: galiya_72@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-1338-0308;
Bauyrzhanova Gulnazik — Junior Researcher, Astana Medical University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: bauirzhanqyzy@mail.ru, https://orcid.org/0009-0004-8346-5328;
Niyaz Gulnazym — Junior Researcher, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: niyazgulnazym2000@mail.ru, https://orcid.org/0009-0005-0350-5519;
Taltenov Abzal — Doctor of Chemical Sciences, Professor, L. N. Gumilyov National University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: abzal06@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0620-3816;
Ainabayev Assanali — Candidate of Chemical Sciences, Leading researcher, Karaganda National Research University named after Academician E.A. Buketov, Karagandy, Kazakhstan,
E-mail: aliopel_82t@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3443-446X.

Abstract. *Alchemilla vulgaris* is widely used in traditional medicine for the treatment of various diseases. In particular, it is applied for disorders of the reproductive system, gastrointestinal tract, and respiratory system, as well as for wound healing. The aim of this study was to determine the qualitative and quantitative composition of ethanol extracts obtained from the leaves and roots of *Alchemilla vulgaris* using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). A total of 26 compounds were identified in the leaf extract. The main components of the extract from this organ are stigmast-4-en-3-one (22.8150%), ethyl (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienoate (18.7052%), and ethyl hexadecanoate (14.4540%), with the percentages representing the mass fractions of these compounds in the extract. A total of 20 phytocompounds

were detected in the roots. Among them, 5-(hydroxymethyl)-2-furancarbaldehyde (32.3287%) and furfural (12.2052%) are the predominant secondary metabolites in terms of mass fraction in the extract. All identified compounds exhibit biological activity. Notably, stigmast-4-en-3-one has been reported to exhibit anti-inflammatory and analgesic properties and may be useful in the treatment of diabetic retinopathy. Another metabolite, ethyl (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienoate (ethyl linolenate), serves as a source of the essential α-linolenic acid for the human body and has demonstrated beneficial effects against skin disorders, including scaly dermatitis. The root constituent 5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde has been reported to possess hepatoprotective and anti-inflammatory activities. The leaves and roots also shared common secondary metabolites that differed in their mass fractions: n-hexadecanoic acid, ethyl hexadecanoate, ethyl linoleate, ethyl (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienoate, and ethyl octadecanoate. The compounds identified in the leaf and root extracts indicate the significant pharmacological potential of *Alchemilla vulgaris* and may be of considerable interest for the development of novel medicinal products.

Keywords: Alchemilla vulgaris, maceration, GC–MS, extract, chemical composition

For citations: *Baisalova G.Zh., Bauyrzhanova G.B., Niyaz G.A., Taltenov A.A., Ainabayev A.A. Study of the Chemical Composition of Ethanol Extracts of Lady's Mantle by Gas Chromatography–Mass Spectrometry. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 169-182. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.469*

©Байсалова Г.Ж.[1], Бауыржанова Г.Б.[2], Нияз Г.А.[1], Талтенов А.А.[1], Айнабаев А.А.[3], 2026.

[1]Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан;
[2]Астана Медицина университеті, Астана, Қазақстан;
[3]Академик Е.А. Букетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университеті, Қарағанды, Қазақстан.
*E-mail: galya_72@mail.ru

ГАЗ ХРОМАТОГРАФИЯ-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ӘДІСІМЕН КӘДІМГІ ТЕҢГЕЖАПЫРАҚ ӨСІМДІГІНІҢ ЭТАНОЛДЫ СЫҒЫНДЫЛАРЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

Байсалова Галия — химия ғылымдары кандидаты, профессор м.а, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: galya_72@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-1338-0308;
Бауыржанова Гүлнәзік — кіші ғылыми қызметкер, Астана Медицина университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: bauirzhanqyzy@mail.ru, https://orcid.org/0009-0004-8346-5328;
Нияз Гүлназым — кіші ғылыми қызметкер, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: niyazgulnazym2000@mail.ru, https://orcid.org/0009-0005-0350-5519;

Талтенов Абзал — химия ғылымдарының докторы, профессор, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: abzal06@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0620-3816;
Айнабаев Асанали — химия ғылымдары кандидаты, жетекші ғылыми қызметкер, академик Е.А. Букетов атындағы Қарағанды ұлттық зертеу университеті, Қарағанды, Қазақстан,
E-mail: aliopel_82t@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3443-446X.

Аннотация. Кәдімгі теңгежапырақты халықтық медицинада түрлі ауруларды емдеуге қолданады. Оның репродуктивті жүйелер, асқазан-ішек, өкпе ауруларын емдеуде, жара жазатын әсері бар. Жұмыстың мақсаты газ хроматография-масс спектрометрия (ГХ-МС) әдісінің көмегімен *Alchemilla vulgaris* өсімдігінің жапырағы мен тамырының этанолды сығындысының сандық және сапалық құрамын анықтау болып табылады. Жапырағынан 26 қосылыс табылды. Бұл өсімдік мүшесінен алынған сығындыдағы массалық үлестері жоғары қосылыстар қатарына стигмаст-4-ен-3-он (22,8150%), (Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриен қышқылының этил эфирі (18,7052%) мен гексадекан қышқылының этил эфирі (14,4540%) кіреді. Ал тамырында 20 фитоқосылыстар табылған. Олардың арасындағы сығындыдағы пайыздық үлестері бойынша ерекшеленетін екіншілік метаболиттер - 5-(гидроксиметил)-2-фуранкарбальдегид (32,3287%), фурфурол (12,2052%) бар. Осы қосылыстардың барлығы биологиялық белсенділіктерге ие. Айтарлық, стигмаст-4-ен-3-он сусамыр ретинопатиясын емдеуде, қабынуға қарсы және ауырсынуды басатын әсерлер көрсететіндігі анықталған. Келесі метаболит - (Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриен қышқылының этил эфирі (этиллиноленат) адам ағзасына өмірлік маңызды α-линолен қышқылының көзі болып табылады. Ол тері ауруларына, мысалы қабыршақты дерматитке қарсы әсер көрсетеді. Тамырындағы 5-(гидроксиметил)-2-фуранкарбальдегид бауырды қорғайтын, қабынуға қарсы әсерлерге ие. Жапырағы мен тамырында да кездесетін, бірақ сығындыдағы массалық үлесі бойынша ерекшеленетін екіншілік метаболиттерде (н-гексадекан қышқылы, гексадекан қышқылының этил эфирі, линол қышқылының этил эфирі, (Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриен қышқылының этил эфирі және октадекан қышқылының этил эфирі) бар. Зерттеу барысында жапырақтар мен тамырларынан алынған сығындылардағы анықталған қосылыстар кәдімгі теңгежапырақтың фармакологиялық әлеуетін анықтауы және жаңа дәрілік заттарды жасауда маңызды қызығушылық тудыруы мүмкін.

Түйін сөздер: *Alchemilla vulgaris,* мацерация, ГХ-МС, сығынды, химиялық құрамы

©Байсалова Г.Ж.[1], Бауыржанова Г.Б.[2], Нияз Г.А.[1], Талтенов А.А.[1], Айнабаев А.А.[3], 2026.

[1]Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан;

[2]Медицинский университет Астана, Астана, Казахстан;

[3]Карагандинский национальный исследовательский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганды, Казахстан.

*E-mail: galya_72@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭТАНОЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ МАНЖЕТКИ ОБЫКНОВЕННОЙ МЕТОДОМ ГАЗ ХРОМАТОГРАФИИ-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Байсалова Галия — кандидат химических наук, и.о профессора, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,
E-mail: galya_72@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-1338-0308;
Бауыржанова Гүлнәзік — младший научный сотрудник, Медицинский университет Астана, Астана, Казахстан,
E-mail: bauirzhanqyzy@mail.ru, https://orcid.org/0009-0004-8346-5328;
Нияз Гүлназым — младший научный сотрудник, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,
E-mail: niyazgulnazym2000@mail.ru, https://orcid.org/0009-0005-0350-5519;
Талтенов Абзал — доктор химических наук, профессор, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,
E-mail: abzal06@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0620-3816;
Айнабаев Асанали — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Карагандинский национальный исследовательский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганды, Казахстан,
E-mail: aliopel_82t@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3443-446X.

Аннотация. Обыкновенная манжетка (*Alchemilla vulgaris*) широко используется в народной медицине для лечения различных заболеваний. Особенно часто её применяют при заболеваниях репродуктивной системы, желудочно-кишечного тракта и органов дыхания, а также как ранозаживляющее средство. Целью работы являлось определение качественного и количественного состава этанольных экстрактов листьев и корней *Alchemilla vulgaris* методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии (ГХ-МС). В листьях было идентифицировано 26 соединений. Основными компонентами экстракта данного органа являются стигмаст-4-ен-3-он (22,8150%), этиловый эфир (Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриеновой кислоты (18,7052%) и этиловый эфир гексадекановой кислоты (14,4540%), где проценты отражают массовые доли указанных соединений в экстракте. В корнях обнаружено 20 фитосоединений. Среди них преобладающими по массовой доле в экстракте вторичными метаболитами выступают 5-(гидроксиметил)-2-фуранкарбальдегид (32,3287%) и фурфурол (12,2052%). Все выявленные соединения обладают биологической активностью. В частности, установлено, что стигмаст-4-ен-3-он проявляет

противовоспалительное и обезболивающее действие, а также может быть перспективным при лечении диабетической ретинопатии. Следующий метаболит — этиловый эфир (Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриеновой кислоты (этиллиноленат) является источником жизненно важной для организма человека α-линоленовой кислоты. Данное соединение оказывает положительное воздействие при кожных заболеваниях, в частности при чешуйчатом дерматите. Обнаруженный в корнях 5-(гидроксиметил)-2-фуранкарбальдегид обладает гепатопротекторными и противовоспалительными свойствами. В листьях и корнях также выявлены общие вторичные метаболиты, различающиеся по массовой доле: н-гексадекановая кислота, этиловый эфир гексадекановой кислоты, этиловый эфир линолевой кислоты, этиловый эфир (Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриеновой кислоты и этиловый эфир октадекановой кислоты. Выявленные в экстрактах листьев и корней соединения свидетельствуют о значительном фармакологическом потенциале *Alchemilla vulgaris* и представляют интерес для разработки новых лекарственных средств.

Ключевые слова: *Alchemilla vulgaris*, мацерация, ГХ-МС, экстракт, химический состав

Кіріспе. Соңғы жылдары дәрілік өсімдіктерді зерттеу олардың құрамындағы биологиялық белсенді қосылыстардың алуан түрлілігіне байланысты үлкен ғылыми қызығушылық тудырып отыр. Өсімдік шикізаттары құрамындағы екіншілік метаболиттер организмге әртүрлі әсер етіп, антиоксиданттық, қабынуға, микробқа қарсы және басқа да биологиялық белсенділік түрлерін көрсетуі мүмкін. Сондықтан дәрілік өсімдіктердің химиялық құрамын зерттеу олардың фармакологиялық қасиеттерін ғылыми тұрғыдан түсіндіруге және қолдану мүмкіндігін кеңейтуге мүмкіндік береді.

Кәдімгі теңгежапырақ (*Alchemilla vulgaris)* раушан гүл тұқымдасына, *Alchemilla* туысына жатады. Жалпы бұл туыс 1000 түрді қамтиды екен (Tadik et al., 2020).

A. vulgaris өсімдігі табиғи биологиялық белсенді қосылыстардың көзі ретінде қазіргі таңда ғылыми зерттеулердің маңызды нысандарының бірі ретінде қарастырылады. Өсімдік метаболизмінің ерекшелігі оның әртүрлі мүшелерінде химиялық қосылыстардың жиналуына әсер етеді. Жапырақ пен тамыр бөліктерінде түзілетін метаболиттер өсімдіктің физиологиялық қызметін қамтамасыз етіп қана қоймай, олардың биологиялық белсенділік көрсету мүмкіндігін анықтайды. Осыған байланысты *A. vulgaris* өсімдігінің жекелеген мүшелерінің химиялық құрамын зерттеу олардың құрамындағы құнды табиғи қосылыстарды анықтау және өсімдік шикізатының әлеуетін бағалау үшін маңызды бағыттардың бірі болып саналады (Vlaisavljević et al., 2019).

Көптеген дерекөздерден халықтық медицинада *A. vulgaris* өсімдігінің дисменореяға, менопаузаға байланысты әйел ағзасындағы болатын өзгерістерден туындайтын ауруларға қатысты түрлі биологиялық белсенділіктері көрсетілген (Jakimiuk et al., 2024). Кәдімгі теңгежапырақты диарея, асқазан-ішек жолы

бұзылыстары және дисменорея кезінде қолдану сипатталған. *Alchemilla* туысының басқа түрлері де несеп айдайтын құрал ретінде, бауыр қабынуын, астма, бронхит, жөтел және қант диабетін, сондай-ақ бүйрек, ішек және асқазан ауруларын емдеуде қолданылады (Ozbilgin et al., 2019).

Оңтүстік-Шығыс Еуропа мен Балқан түбегінде *Alchemilla* туысының түрлері гинекологияға байланысты шағымдарда, дене салмағын төмендету мақсатында, тері ауруларында және әртүрлі қабыну жағдайларында пайдаланылады (Savikin et al., 2013).

Қосарласқан масс-спектрометриялы сұйықтық хроматография көмегімен түрлі еріткіштер (метанол, этанол, этилацетат, су) көмегімен кәдімгі теңгежапырақтан алынған сығындылар құрамындағы фенолды қосылыстардың компоненттік құрамы зерттелді. Жалпы 26 қосылыс анықталды, олардың арасында рутин, кверцетин, апигенин, катехин, п-кумар қышқылы, галл қышқылы, ферул қышқылы кездескен. Этилацетатты сығындыдағы ең көп мөлшердегі қосылыс - катехин (8144 мг/г) болып табылады. Сонымен қатар осы еңбекте (Vlaisavljevic et al., 2019) этилацетатты сығындының антиоксиданттық, обырға қарсы және ферменттік тежегіш қасиеттері алғаш рет зерттелді.

Мына зерттеуде (Kalefetoglu Macar et al., 2026) осы өсімдіктің 70%-тік этанолдан алынған сығындысы дезоксирибонуклеин қышқылын зақымдайтын мутаген – метилметансульфонаттың улы әсерін жоюға қауқарлы екендігі дәлелденген.

Кәдімгі теңгежапырақтың сығындысы гормоналды фонды жақсартатыны, аналық без құрылымын қалпына келтіретіндігі, аорта ұлпасының қабынуына қарсы және ангиопротекторлық әсер көрсетіндігі де зерттелген (Utkan Korun et al., 2025).

Дерматологиялық ауруларға қарсы *Alchemilla* туысының көптеген түрлері, соның ішінде кәдімгі теңгежапырақтың су, этанолды, пропиленгликолді сығындыларының әлеуеті де қарастырылған. Ең жақсы жара жазатын әсерді пропиленгликолді сығындылардың негізінде жасалған гель көрсеткен (Kanak et al., 2025).

Генопротекторлық және ісікке қарсы әсерлері (Jelaca et al., 2022), гепатопротекторлық әлеуеті (Elhassaneen, et al, 2025) және қантамырларын босаңсытатын, гипотензивті әсерлері де зерттелген.

Материалдар мен зерттеу әдістері. Зерттеу нысаны ретінде Шығыс Қазақстан облысы, Катон-Қарағай ауданында өсетін *Alchemilla vulgaris* өсімдігі алынды.

Шикізат 2025 жылдың тамыз айында жиналды. Бұл мерзім жемістерінің пісуі және вегетативті мүшелерінің (тамыр жанындағы жапырақтарының) жаңа күзгі қалыптасуымен қатар келеді.

Өсімдік шикізаты механикалық қоспалардан тазартылып, көлеңкелі жерде кептірілді. Кептірілген өсімдік жапырақ және тамыр бөліктеріне бөлініп, зертханалық диірменде ұнтақталды.

Ұнтақталған өсімдік шикізаты мен 70%-тік этанол 1:10 арақатынасында алынып, бөлме температурасында мацерация үдерісі 24 сағат бойы жүргізілді.

CC BY NC

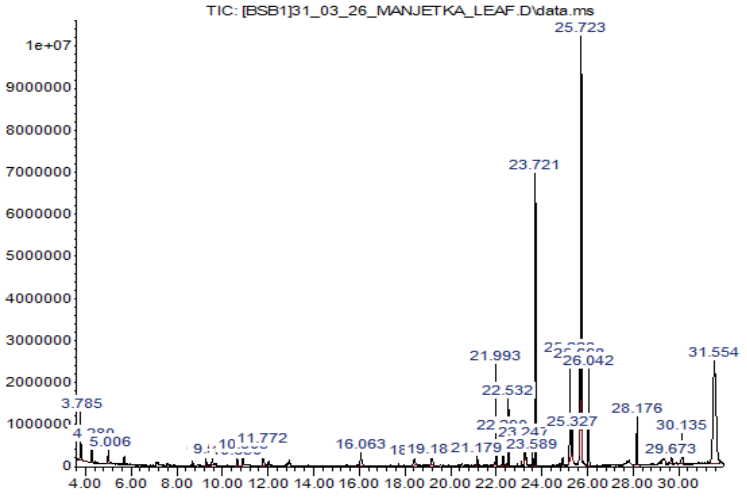
Алынған сығынды роторлы буландырғышта буландырылып, құрғатылды. Құрғақ этанолды сығындының құрамы масс-селективті детекторы (Agilent 5975C) бар газ хроматографта (Agilent 7890A) зерттелді. Талдау келесі жағдайда жүргізілді: қосылыстарды бөлу «Rtx-100DHA» маркалы бағанада (бағана ұзындығы – 30 м, диаметрі – 0,25 мм) жүзеге асырылды. Газ-тасымалдағыш ретінде «А» маркалы гелий қолданылды. Енгізілетін сынама көлемі – 0,2 мкл.

Сығындының компоненттік құрамы жалпы иондық хроматограммалардағы шыңдардың аудандары арқылы «GS-MSDDataAnalysis» бағдарламасының көмегімен автоматты түрде анықталды. «NIST 08» кітапханасын қолдана отырып, масс-спектрлер мен ұстау уақыттары бойынша қосылыстарды идентификациялау жүргізілді.

Нәтижелер мен талқылаулар. Кәдімгі теңгежапырақ өсімдік жапырағының этанол сығындысынан 26 қосылыс табылған. Жалпы кездескен осы қосылыстарды сығындыдағы массалық үлестері бойынша 3 топқа біріктіруге болады (сурет 1).

Бірінші топқа пайыздық үлестері 10%-тен жоғары қосылыстарды жатқызуға болады. Олардың ішінде ең көп мөлшерде табылған қосылыс - стигмаст-4-ен-3-он (22,8150%). Одан кейінгі басымдыққа ие қосылыстар - (Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриен қышқылының этил эфирі (18,7052%) мен гексадекан қышқылының этил эфирі (14,4540%).

Массалық үлестері 1%-10% аралығындағы қосылыстар қатарына 6-бензоилтило-1,2,4-триазин-3,5-(2H,4H)-дион, диэтоксидиметилсилан, фурфурол, 5-(гидроксиметил)-2-фуранкарбоксальдегид, 1,6-ангидро-β-D-глюкопираноза, 1,19-эйкозадиен, 2-этилциклогексил 2-фторбензоаты, 3,7,11,15-тетраметил-2-гексадецен-1-ол, фитол, (Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриен қышқылы, линол қышқылының этил эфирі, октадекан қышқылының этил эфирі және нанодекан қышқылының этил эфирі кіреді.



Сурет 1. *Alchemilla vulgaris* жапырағының этанолды сығындысының ГХ-МС әдісімен алынған хроматограммасы.

Сығынды құрамындағы пайыздық үлесі 1%-ға дейінгі қосылыстар қатарында β-ситостерил ацетаты, н-гексадекан қышқылы, 9-гексадецен қышқылының этил эфирі, тетрадекан қышқылының этил эфирі, 2-метилинден, этил-α-D-глюкопиранозид, янтарь қышқылының моноэтил эфирі, 2,3-дигидро-3,5-дигидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он, 2-оксазолидон және 4,5-диамино-2-гидроксипиримидин кездеседі (кесте 1).

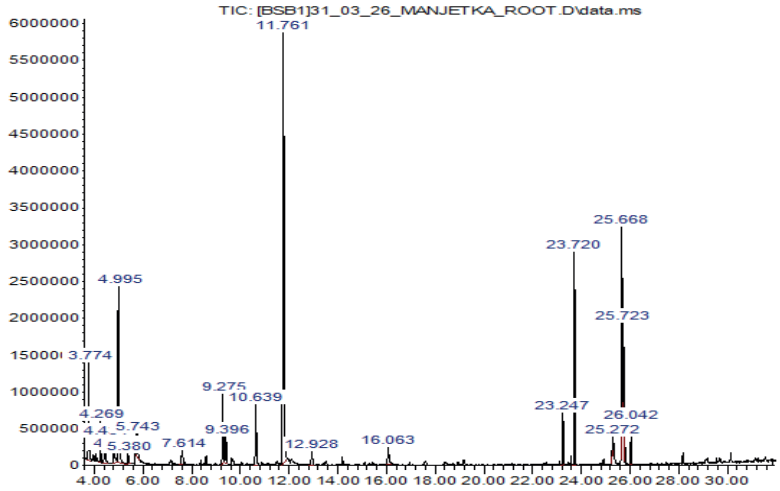
Кесте 1. Кәдімгі теңгежапырақ жапырағының этанолды сығындысының химиялық құрамы.

№	Химиялық қосылыс	Ұстау уақыты, минут	Сығындыдағы массалық үлесі, %
1	6-бензоилтило-1,2,4-триазин-3,5-(2H,4H)-дион	3,7849	2,5924
2	Диэтоксидиметилсилан	4,2801	1,1684
3	Фурфурол	5,0062	1,0185
4	4,5-диамино-2-гидроксипиримидин	9,2859	0,5107
5	2-оксазолидон	9,5500	0,5624
6	2,3-дигидро-3,5-дигидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он	10,6502	0,5281
7	Янтарь қышқылының моноэтил эфирі	10,9032	0,8567
8	5-(гидроксиметил)-2-фуранкарбоксальдегид	11,7724	1,8057
9	1,6-ангидро-β-D-глюкопираноза	16,0632	1,2717
10	Этил-α-D-глюкопиранозид	18,4176	0,8357
11	2-метилинден	19,1877	0,8699
12	Тетрадекан қышқылының этил эфирі	21,1791	0,4841
13	1,19-эйкозадиен	21,9932	4,9016
14	2-этилциклогексил 2-фторбензоаты	22,2903	1,7640
15	3,7,11,15-тетраметил-2-гексадецен-1-ол	22,5323	3,3176
16	н-гексадекан қышқылы	23,2474	0,9206
17	9-гексадецен қышқылының этил эфирі	23,5885	0,6279
18	Гексадекан қышқылының этил эфирі	23,7205	14,4540
19	Фитол	25,2278	6,2705
20	(Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриен қышқылы	25,3268	1,3484
21	Линол қышқылының этил эфирі	25,6679	2,8645
22	(Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриен қышқылының этил эфирі	25,7229	18,7052
23	Октадекан қышқылының этил эфирі	26,0419	4,8402
24	Нанодекан қышқылының этил эфирі	28,1763	3,9689
25	β-ситостерил ацетаты	29,6726	0,6974
26	Стигмаст-4-ен-3-он	31,5539	22,8150

Ал кәдімгі теңгежапырақ өсімдігінің тамырынан алынған этанолды сығынды құрамынан 20 химиялық қосылыстар табылған (сурет 2, кесте 2).

Бұл қосылыстардың арасындағы доминат - 5-(гидроксиметил)-2-фуранкарбальдегид (32,3287%). Одан кейінгі жоғары мөлшердегі қосылыс – фурфурол (12,2052%).

CC BY NC



Сурет 2. *Alchemilla vulgaris* тамырының этанолды сығындысының ГХ-МС әдісімен алынған хроматограммасы.

Тамырындағы пайыздық үлесі 1-10% құрайтын химиялық қосылыстар: триметилоксазол (1,1167%), глицеральдегид (1,2600%), *цис*-кротил спиртінің үшіншілік-бутилдиметилсилил эфирі (1,3125%), 1,6-ангидро-β-D-глюкопираноза (1,8248%), 2-фуранкарбогидразид (1,8387%), 1,3-дигидрокси-2-пропанон (1,8813%), октадекан қышқылының этил эфирі (1,9126%), пропаненитрил (1,9448%), диэтоксидиметилсилан (2,1090%), н-гексадекан қышқылы (2,5546%), 2,3-дигидро-3,5-дигидрокси-6-метил-4Н-пиран-4-он (3,8266%), тимин (4,2760%), (Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриен қышқылының этил эфирі (4,3479%), бензоил бромид (4,6811%), линол қышқылының этил эфирі (9,2041%), гексадекан қышқылының этил эфирі (9,7963%).

Пайыздық үлесі 1%-ға дейінгі химиялық қосылыстар қатарында (Z,Z)-9,12-октадекадиен қышқылы (0,7855%), 2-фуранметанол (0,7936%) бар.

Кесте 2. Кәдімгі теңгежапырақ тамырының этанолды сығындысының химиялық құрамы.

№	Химиялық қосылыс	Ұстау уақыты, минут	Сығындыдағы массалық үлесі, %
1	Бензоил бромид	3,7739	4,6811
2	Диэтоксидиметилсилан	4,2690	2,1090
3	Пропаненитрил	4,4340	1,9448
4	Глицеральдегид	4,8081	1,2600
5	Фурфурол	4,9951	12,2052
6	2-фуранметанол	5,3802	0,7936
7	1,3-дигидрокси-2-пропанон	5,7433	1,8813
8	Триметилоксазол	7,6136	1,1167
9	Тимин	9,2749	4,2760
10	2-фуранкарбогидразид	9,3959	1,8387

11	2,3-дигидро-3,5-дигидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он	10,6392	3,8266
12	5-(гидроксиметил)-2-фуранкарбальдегид	11,7614	32,3287
13	*Цис*-кротил спиртінің үшіншілік-бутилдиметилсилил эфирі	12,9276	1,3125
14	1,6-ангидро-β-D-глюкопираноза	16,0631	1,8248
15	н-Гексадекан қышқылы	23,2474	2,5546
16	Гексадекан қышқылының этил эфирі	23,7205	9,7963
17	(Z,Z)-9,12-октадекадиен қышқылы	25,2718	0,7855
18	Линол қышқылының этил эфирі	25,6678	9,2041
19	(Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриен қышқылының этил эфирі	25,7229	4,3479
20	Октадекан қышқылының этил эфирі	26,0419	1,9126

Жапырағында ең көп кездескен фитохимиялық қосылыс - стигмаст-4-ен-3-он табиғатта кездесетін фитостероид (Udobre, et al, 2015) болып табылады. Ол жоғары фармакологиялық әсері бар қосылыс (Alexander-Lindo et al., 2004). Ғалымдардың бір тобы (Ji et al., 2024) осы стероидтың глюкокортикоидты рецептордың гормоналды емес белсендірушісі функциясын атқаратындығын дәлелдеген. Ол сусамыр ауруы кезінде көздің торлы қабығының зақымдануын қалыпқа келтіреді және қан тамырларының қалыптан тыс өсуін тежейді.

Nauclea latifolia өсімдігі сүрегінен бөліп алынған стигмаст-4-ен-3-он ауыз қуысының бактерияларының (*Steptococcus gordonii, Steptococcus sanguinis)* өсуін тежейтіндігін айқындаған (Udobre et al., 2015).

Жапырақтарындағы доминант - (Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриен қышқылының этил эфирі (этиллиноленат). Адам ағзасына α-линолен қышқылының жеткіліксіздігін этиллиноленатпен емдеу практикасы да ғалымдармен (Bjerve et al., 1987) қарастырылған. Осы қосылыстың аздаған мөлшерін тұтынған емделушідегі қабыршақты дерматит жойылған.

Простациклин қан тамырларының ұлғаюын тежейтін, қысымды төмендететін және тромбтардың түзілуінен қорғайтын гормон. Этиллиноленатты ағзаға енгізу осы гормондардың түзілуіне ықпал ететіндігі анықталды (Bjerve et al., 1987).

Шикізаттың тамырындағы пайыздық үлесі жоғары химиялық қосылыс - 5-(гидроксиметил)-2-фуранкарбальдегид. Оның бауырды қорғайтын белсенділікке ие екендігі анықталған (Li et al., 2015). *Schisandra chinensis* өсімдігі жемісінен бөлініп алынған бұл қосылыстың АЛТ (аланинаминотрансфераза)/ АСТ (аспартатаминотрансфераза) ферменттерінің деңгейін кемітетін және бауырдың май басуын тежейтін қасиеттері зерттелді.

Келесі бір жұмыста (Fanhui et al., 2019) осы қосылыстың қабынуға қарсы белсенділігі қарастырылды. Оның макрофагтардағы липополисахаридтер әсерінен туындаған қабыну үдерістерін тежеу белсенділігіне ие екендігі анықталған.

Сығындыда аз мөлшерде кездессе де, белгілі бір биологиялық белсенділікке ие химиялық қосылыстар да бар. Осындай қосылыстар қатарында, айтарлық, тамыр сығындысынан табылған 2-фуранметанол мен триметилоксазол, ал жапырақтарынан алынған сығындыдағы фитол мен 2-оксазолидон мысал бола алады. 2-Фуранметанол фуран сақинасы бар табиғи органикалық қосылыс, ол

өсімдік текті шикізаттар құрамында кездеседі. Ол тағамдық дәмдеуіштер ретінде сатылымдағы өнім. Әдеби деректерге сәйкес, бұл қосылыс антиоксиданттық белсенділік көрсетіп, липидтердің тотығу үдерістерін тежеуге қабілетті. Зерттеулерде 2-фуранметанолдың тотығу реакцияларын төмендететіні және табиғи антиоксиданттық компонент ретінде қарастырылуы мүмкін екендігі көрсетілген. Сонымен қатар, фуран туындыларының жалпы тобына жататын қосылыстардың микробқа және қабынуға қарсы қасиеттері сипатталған. Олар жасушалық сигнал беру жолдарына әсер ету арқылы қабыну реакцияларын реттеуге және микроорганизмдердің өсуін тежеуге ықпал етуі мүмкін (Alizadeh et al., 2020). Кейбір зерттеулерде бұл қосылыс өсімдік сығындыларының биологиялық белсенділігін қалыптастыратын компоненттердің бірі ретінде қарастырылып, оның микробқа қарсы және цитопротекторлық әлеуеті зерттелген. Осыған байланысты *Alchemilla vulgaris* тамырында 2-фуранметанолдың анықталуы өсімдік құрамындағы фуран туындыларының болуын көрсетеді және бұл қосылыс сығындының антиоксиданттық және қорғаныштық қасиеттеріне белгілі бір үлес қосуы мүмкін.

Триметилоксазол - құрамында оксазол сақинасы бар гетероциклді органикалық қосылыс. Оксазол туындылары биологиялық белсенді қосылыстардың маңызды класына жатады және олардың микробқа, сусамырға, қабынуға қарсы және антиоксиданттық қасиеттері зерттелген. Оксазол сақинасының болуы молекуланың әртүрлі биологиялық нысандармен әрекеттесу қабілетіне әсер етуі мүмкін. *A. vulgaris* тамырында триметилоксазолдың анықталуы өсімдік құрамындағы гетероциклді органикалық қосылыстардың болуын көрсетеді (Kakkar et al., 2019).

Жапырақ сығындысынан дитерпен – фитол табылды. Фитол және оның туындылары әртүрлі фармакологиялық және биологиялық белсенділік түрлерін көрсетеді. Фитол және оның туындылары мазасыздыққа қарсы, метаболизмді реттеуші, антиоксиданттық, аутофагия мен апоптоз үдерістерін белсендіретін, ауырсынуды басатын, қабынуға қарсы, иммуномодуляциялаушы және микробқа қарсы белсенділікке ие екендігі анықталған (Islam et al., 2018) .

Әдеби деректерге сәйкес, оксазолидон сақинасы бар қосылыстар микроорганизмдердің ақуыз синтезі үдерістеріне әсер ету арқылы бактерияға қарсы белсенділік көрсете алады. Осы құрылым негізінде әзірленген кейбір туындылар фармацевтикалық тәжірибеде бактериялық инфекцияларды емдеуге арналған перспективалы қосылыстар ретінде зерттелген. Сонымен қатар, оксазолидон туындыларының биологиялық белсенділігі олардың молекулалық құрылымына, орынбасар топтарының табиғатына және химиялық қасиеттеріне байланысты өзгереді.

A. vulgaris жапырағында 2-оксазолидонның анықталуы өсімдік құрамында азотты гетероциклді қосылыстардың болуын көрсетеді. Мұндай қосылыстар өсімдік экстрактілерінің жалпы биологиялық белсенділігіне ықпал ететін потенциалды компоненттер ретінде қарастырылуы мүмкін.

A. vulgaris өсімдігінің жапырағы мен тамырынан алынған сығындыларды

талдау барысында келесі екіншілік метаболиттер, айтарлық н-гексадекан қышқылы, гексадекан қышқылының этил эфирі, линол қышқылының этил эфирі, (Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриен қышқылының этил эфирі және октадекан қышқылының этил эфирі сияқты қосылыстар қарастырып отырған екі өсімдік мүшелеріне де ортақ, бірақ сығындылардағы пайыздық үлестері әртүрлі шамаға ие екендігін көрсетті. Кәдімгі теңгежапырақ тамырындағы н-гексадекан қышқылының, линол қышқылының этил эфирінің пайыздық мөлшерлері жапырағына қарағанда жоғары шамаға ие. Ал гексадекан қышқылының этил эфирі, (Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриен қышқылының этил эфирі және октадекан қышқылының этил эфирі, керісінше, жапырақтарында көп мөлшерде кездескен.

Линол қышқылының этил эфирінің қышқылды бөлігі – өмірлік маңызды болып саналатын линол қышқылы, ол ми мен плазма үшін пероральді биожетімділікке ие. Осыған байланысты оны дәрілік заттарды ми мен плазмаға тасымалдаушы ретінде қарастырған жұмыстар да бар.

Бұл қышқыл зат алмасу реакцияларының арқасында □-линолен қышқылына айналады. Пайда болған қышқыл нейрондық мембраналардың фосфолипидтерінің маңызды компоненті болып табылады, сонымен қатар нервтердегі қан айналымды сақтайтын простагландиндер түзілуінің субстраты болып табылады (Martin, 2010).

Тамырының да, жапырағының да ГХ-МС хроматограммасында шыңы пайда болған қосылыс – гексадекан қышқылы. Гексадекан қышқылы көп функционалды белсенді қосылыс. Ол антиоксиданттық, зеңге, бактерияға және қабынуға қарсы әсерлерге ие.

Қарастырылып отырған өсімдік мүшелерінде кездескен жоғары май қышқылдарының эфирлерінің барлығында спирттік қалдық – этил болып табылады. Жоғары май қышқылдарының эфирлерінің түрлері және жиынтық пайыздық үлесі бойынша жапырақтары (45,9448%) тамырына (25,2609%) қарағанда басымдық көрсеткен. Жапырақтарынан алынған сығындыда жоғары май қышқылдарының эфирлерінің 7 түрі (тетрадекан қышқылының этил эфирі, 9-гексадецен қышқылының этил эфирі, гексадекан қышқылының этил эфирі, линол қышқылының этил эфирі, (Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриен қышқылының этил эфирі, октадекан қышқылының этил эфирі, нанодекан қышқылының этил эфирі) кездессе, ал тамырында бар болғаны 4 түрі (гексадекан қышқылының этил эфирі, линол қышқылының этил эфирі, (Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриен қышқылының этил эфирі, октадекан қышқылының этил эфирі) бар.

Қорытынды. Бүгінгі таңда дәстүрлі медицинаның негізі болып саналатын дәрілік өсімдіктер қарқынды фармакологиялық ізденістердің зерттеу нысандарына айналып отыр. Өсімдік шикізатына деген мұндай қызығушылықтың туындауы – олардан биологиялық белсенді заттарды бөліп алу мен оның негізінде жаңа фармацевтикалық заттар жасау мүмкіндігі себеп болып отыр. Газ хроматография-масс спектрометрия әдісінің көмегімен кәдімгі теңгежапырақ өсімдігінің жапырағы мен тамырының этанолды сығындыларының химиялық профилдері алынды. Зерттеу барысында осы өсімдіктің жапырағынан алынған сығындының

хроматограммасында 26 қосылыстың шыңдары бар. Жоғары мөлшерде кездескен стигмаст-4-ен-3-он (22,8150%), (Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриен қышқылының этил эфирі (18,7052%) мен гексадекан қышқылының этил эфирі (14,4540%) болды. Ал тамырынан алынған сығындының хроматограммасында 20 химиялық қосылыстардың шыңдары айқындалған. Мұндағы сығындыдағы массалық үлестері бойынша басымдыққа ие қосылыстар - 5-(гидроксиметил)-2-фуранкарбальдегид (32,3287%) және фурфурол (12,2052%) болып табылады. Идентификацияланған қосылыстардың барлығы белгілі бір фармакологиялық әсерлерге ие. Кәдімгі теңгежапырақтың жапырағы мен тамырынан алынған сығындылардағы анықталған биологиялық белсенді кешендердің негізінде, оны дәрілік заттардың жаңа буынын жасауға мүмкіндік беретін әлеуетті шикізат көзі ретінде ұсынуға болады.

References

Alexander-Lindo R.L., Morrison E.Y., Nair M.G. (2004) Hypoglycaemic effect of stigmast-4-en-3-one and its corresponding alcohol from the bark of *Anacardium occidentale* (cashew), Phyto-therapy research. – Vol. 18(5). – P.403-407. DOI 10.1002/ptr.1459 (in Eng.).

Alizadeh M., Jalal M., Hamed K. (2020) Recent updates on anti-inflammatory and antimicrobial effects of furan natural derivatives, Biomedicine & Pharmacotherapy. – Vol. 131. DOI: 10.1016/j.biopha.2020.110718 (in Eng.).

Choi J., Park Y.G., Yun M.S., Seol J.W. (2018) Effect of herbal mixture composed of Alchemilla vulgaris and Mimosa on wound healing process, Biomedicine and Pharmacotherapy. – Vol. 106. – P. 326-332. DOI 10.1016/l.biopha.2018.06.141 (in Eng.).

Elhassaneen Y.A., Darwish A.H., Mosa A.A. (2025) Protective effects of Lady's Mantle (Alchemilla vulgaris L.) against hepatotoxicity in a rat model: Insights into active compounds and underlying mechanisms, American Journal of Public Health Research. – Vol. 3(5). – P. 208-223. DOI 10.12691/ajphr-13-5-2 (in Eng.).

Islam M.T., Ali E.S., Uddin S.J. (2018) Phytol: A review of biomedical activities, Food and chemical toxicology. – Vol. 121. – P. 82-94. DOI: 10.1016/j.fct.2018.08.032 (in Eng.).

Jakimuik K., Tomczyk M. (2024) A review of the traditional uses, phytochemistry, pharmacology, and clinical evidence for the genus Alchemilla (Rosaceae), Journal of ethnopharmacology. – Vol. 319(1). – P. 117109. DOI 10.1016/j.jep.2023.117109 (in Eng.).

Jelača S, Stevanović Z.D. (2022) Beyond traditional use of Alchemilla vulgaris: Geneprotective and antitumor effects, Molecules. – Vol. 27(23). – P. 8113. DOI 103390/molecules27238113 (in Eng.).

Ji R., Du Y., Wang Y., Tian J., Wang Z., Peng M., Hao G., Xing Y., Xu Y., Ye D., Liu Y., Han J., Wang W. (2024) Stigmast-4-en-3-one from Euonymus alatus (Thunb.) Siebold improves diabetic retinopathy and angiogenesis mediated by glucocorticoids receptor, Journal of Ethnopharmacology. – Vol.334. – P. 118567. DOI 10.1016/j.jep.2024.118567 (in Eng.).

Kakkar S., Narasimhan B. (2019) A comprehensive review on biological activities of oxazole derivatives, BMC Chemistry. – Vol. 13. DOI: 10.1186/s13065-019-0531-9 (in Eng.).

Kalefetoğlu M.T., Macar O., Yalcin E. (2026) Alchemilla vulgaris cytoprotection against methyl methanesulfonate by experimental and molecular docking approaches, Scientific Reports. – Vol. 16(1). – P. 4184. DOI 10.1038/s41598-025-34304-9 (in Eng.).

Kanak S., Krzemińska B., Jakimiuk K. (2025) Harnessing the power of Alchemilla: A natural solution for skin health and dermatological disorders, Molecules. – Vol. 30(8). – P.1861. DOI 10.3390/ijms16022446 (in Eng.).

Kong F., Bae H.L., Kun W. (2019) 5-Hydroxymethylfurfural mitigates lipopolysaccharide-stimulated inflammation via suppression of MAPK, NF-kB and mTOR activation in RAW 264.7 Cells, Molecules. – Vol. 24(2). – P. 275. DOI 10.3390/molecules24020275 (in Eng.).

Li W., Qu X.N., Han Y., Zheng S.W., Wang J., Wang Y.P. (2015) Ameliorative effects of 5-hydroxymethyl-

2-furfural (5-HMF) from Schisandra chinensis on alcoholic liver oxidative Injury in mice, International Journal of Molecular Sciences. – Vol. 16(2). – P. 2446-2457. DOI 10.3390/ijms16022446 (in Eng.).

Martin H. (2010) Role of PPAR-gamma in inflammation. Prospects for therapeutic intervention by food components, Mutation Research. – V.690. – P. 57-63 (in Eng.).

Ozbilgin S., Ozbek H., Kırmızı N.I. (2019) Evaluation of the antidiabetic activity of Alchemilla persica Rothm. in mice with diabetes induced by alloxan, Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences. – Vol. 16(3). – P. 261-264. DOI: 10.4274/tjps.galenos.2018.65487 (in Eng.).

Savikin K., Zdunic G., Menkovic N. (2013) Ethnobotanical study on traditional use of medicinal plants in South-Western Serbia, Zlatibor district, Journal of Ethnopharmacology. – Vol. 146(3). – P. 803-810. DOI: 10.1016/j.jep.2013.02.006 (in Eng.).

Tadic V., Krgovic N., Zugic A. (2020) Lady's mantle (Alchemilla vulgaris L., Rosaceae): A review of traditional uses, phytochemical profile, and biological properties, Natural Medicinal Materials. – Vol. 40. – P.66-74. (in Eng.).

Udobre A.S., Etim E.I., Udobang J.A., Udoh A.E. (2015) Antimicrobial activity of stigmast-4-en-3-one and 2,4-dimethylhexane isolated from Nauclea latifolia, International Journal of Phytopharmacy Research. – Vol. 6(2). – P.65-68. DOI 10.7439/ijpr.v6i2.2075 (in Eng.).

Utkan Korun Z.E., Gocmez S.S., Furat S. (2025) Beneficial effects of Alchemilla vulgaris in DHEA-inducted rat model of polycystic ovary syndrome, Reproductive Sciences. – Vol. 32(7). – P. 2453-2466. DOI 10.1007/s43032-025-01885-9 (in Eng.).

Vlaisavljević S., Jelača S., Zengin G. et al. (2019) Alchemilla vulgaris agg. From central Balkan: antioxidant, anticancer, and enzyme inhibition properties, RSC Advances. – Vol. 9(64). – P. 37474-37483. DOI 10.1039/c9ra08231j (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 183-204

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.450

UDC: 556.3
IRSTI: 38.61

©Bishimbaev V.K.[1], Kapsalyamov B.A.[2]*, 2026.
[1]National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan;
[2]L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan.
E-mail: Kapsalyamov_ba@enu.kz

HYDROGEOCHEMICAL INDICATORS OF SULFURIC-ACID URANIUM LEACHING IMPACT ON GROUNDWATER IN SHIELI AND ZHANAKORGAN DISTRICTS

Bishimbaev Valikhan — Doctor of Technical Sciences, Professor, Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: bishimbaev@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-0317-8560;
Kapsalyamov Bauyrzhan — Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: Kapsalyamov_ba@enu.kz, https://orcid.org/0000-0002-3674-8200.

Abstract. Acid in situ recovery (ISR) of uranium can produce a persistent hydrogeochemical signal in ore-bearing aquifers, but interpretation is complicated by natural salinity, redox buffering, sparse monitoring networks, and incomplete disclosure of operational data. This study develops an analytical and methodological framework for distinguishing the effects of sulfuric-acid ISR from regional groundwater variability in the Shieli and Zhanakorgan districts of the Kyzylorda Region, Kazakhstan, with an illustrative worked calculation for the Irkol area. The framework combines source–pathway–receptor reasoning with paired indicators of acidification, sulfate loading, uranium mobilization, mineral dissolution, and changes in electrical conductivity. Two dimensionless screening coefficients, *K*b and *K*s, are used to compare observed values with explicitly stated reference conditions. Their calculation is demonstrated using one published observation from the Irkol pilot block at a single time point. This worked case verifies the equations' transparency, internal consistency and reproducibility, establishing an auditable basis ahead of the multi-well field validation this monitoring program requires. The analysis shows that no single parameter is sufficient for source attribution: the most diagnostic pattern is a concurrent decrease in pH and increase in sulfate and dissolved uranium, supported by major-ion balance and hydraulic context. Elevated mineralization or chloride without a corresponding uranium response may instead reflect natural salinization. The proposed framework is intended for hypothesis

testing and monitoring design. Robust validation will require repeated sampling from background, operational, boundary, and downgradient wells, together with piezometric observations, quality-controlled major-ion and trace-element analyses, and site-specific baseline distributions.

Keywords: in-situ leach uranium mining; groundwater; hydrogeochemistry; sulfate; uranium; radionuclides; groundwater monitoring

For citations: *Bishimbaev V.K., Kapsalyamov B.A. Hydrogeochemical Indicators of Sulfuric-Acid Uranium Leaching Impact on Groundwater in Shieli and Zhanakorgan Districts. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 183-204. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.450.*

©Бишимбаев В.К.[1], Капсалямов Б.А.[2]*, 2026.
[1]Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, Алматы, Қазақстан;
[2]Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан.
*E-mail: Kapsalyamov_ba@enu.kz

ШИЕЛІ ЖӘНЕ ЖАҢАҚОРҒАН АУДАНДАРЫНДАҒЫ УРАНДЫ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫМЕН ШАЙМАЛАУДЫҢ ЖЕР АСТЫ СУЛАРЫНА ӘСЕРІНІҢ ГИДРОГЕОХИМИЯЛЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРІ

Бишимбаев Валихан — техника ғылымдарының докторы, профессор, Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының академигі, Алматы, Қазақстан,
E-mail: bishimbaev@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-0317-8560;
Қапсалямов Бауыржан — техника ғылымдарының докторы, доцент, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: Kapsalyamov_ba@enu.kz, https://orcid.org/0000-0002-3674-8200.

Аннотация. Уранды скважиналық жерасты сілтісіздендіру (СПВ) кенді сулы горизонттарда тұрақты гидрогеохимиялық сигнал тудыруы мүмкін, алайда оны түсіндіруді табиғи тұздылық, тотығу-тотықсыздану буферлігі, мониторинг желілерінің сиректігі және пайдалану деректерінің толық ашылмауы қиындатады. Жұмыста Қазақстанның Қызылорда облысы Шиелі және Жаңақорған аудандарында күкірт қышқылды СПВ әсерін аймақтық жерасты суларының табиғи өзгергіштігінен ажырату үшін Ірколь учаскесі бойынша иллюстрациялық есептеу мысалымен аналитикалық-әдістемелік негіз әзірленді. Негіз «көз — тасымалдау жолы — қабылдаушы» логикасын қышқылдану, сульфат жүктемесі, уранның қозғалуы, минералдардың еруі және электрөткізгіштіктің өзгеруінің қосарланған көрсеткіштерімен біріктіреді. Байқалған мәндерді нақты көрсетілген референс жағдайларымен салыстыру үшін екі өлшемсіз скрининг коэффициенті — *K*b және *K*s — қолданылады. Олардың есебі Ірколь тәжірибелік блогы бойынша бір жарияланған бақылауда, бір уақыт нүктесі үшін көрсетілген. Бұл есептеу мысалы теңдеулердің ашықтығын, ішкі үйлесімділігін және қайталанымдылығын растайды, осындай ауқымдағы мониторинг бағдарламасына қажетті кейінгі

далалық валидацияға дейінгі тексерілетін аналитикалық негіз қалыптастырады. Талдау көрсеткендей, бірде-бір жеке көрсеткіш көз атрибуциясы үшін жеткіліксіз: ең диагностикалық үлгі — негізгі иондар балансымен және гидравликалық контекстпен расталған, pH-тың төмендеуі мен сульфаттар және еріген уранның бір мезгілде артуы. Уранның сәйкес жауабынсыз жоғарылаған минерализация немесе хлоридтілік табиғи тұздануды көрсетуі мүмкін. Ұсынылған негіз гипотезаларды тексеру және мониторингті жобалау үшін арналған. Сенімді валидация фондық, пайдалану, шекаралық және ағын бойынша төменгі ұңғымалардан қайталама сынама алуды, пьезометрлік бақылауларды, сапасы бақыланатын негізгі иондар мен микроэлементтер талдауын, сондай-ақ учаскелік фондық үлестірімдерді талап етеді.

Түйін сөздер: уранды жерасты сілтісіздендіру; жерасты сулары; гидрогеохимия; сульфаттар; уран; радионуклидтер; жерасты суларын бақылау

©Бишимбаев В.К.[1], Капсалямов Б.А.[2]*, 2026.
[1]Национальная академия наук Республики Казахстан, Алматы, Казахстан;
[2]Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,
Астана, Казахстан.
*E-mail: Kapsalyamov_ba@enu.kz

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА НА ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ РАЙОНОВ ШИЕЛИ И ЖАНАКОРГАНА

Бишимбаев Валихан — доктор технических наук, профессор, академик Национальной академии наук Республики Казахстан, Алматы, Казахстан,
E-mail: bishimbaev@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-0317-8560.
Капсалямов Бауыржан — доктор технических наук, доцент, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,
E-mail: Kapsalyamov_ba@enu.kz, https://orcid.org/0000-0002-3674-8200.

Аннотация. Скважинное подземное выщелачивание (СПВ) урана может формировать устойчивый гидрогеохимический сигнал в рудовмещающих водоносных горизонтах, однако его интерпретация осложняется природной минерализацией, окислительно-восстановительной буферностью пород, разреженностью сетей мониторинга и неполным раскрытием эксплуатационных данных. В работе разработана аналитическая и методическая основа для разграничения эффектов сернокислотного СПВ и естественной изменчивости подземных вод в Шиелийском и Жанакорганском районах Кызылординской области Казахстана, с иллюстративным расчётным примером для участка Ирколь. Основа сочетает логику «источник — путь миграции — реципиент» с парными индикаторами закисления, сульфатной нагрузки, мобилизации урана, растворения минералов и изменения электропроводности. Для сопоставления наблюдаемых значений с явно заданными референсными

условиями используются два безразмерных скрининговых коэффициента — *K*b и *K*s. Их расчёт продемонстрирован на одном опубликованном наблюдении по пилотному блоку Ирколь для единственной временной точки. Данный расчётный пример подтверждает прозрачность, внутреннюю непротиворечивость и воспроизводимость уравнений, формируя проверяемую аналитическую основу, на которой должна строиться последующая полевая валидация в рамках программы мониторинга такого масштаба. Анализ показывает, что ни один отдельный параметр не достаточен для атрибуции источника: наиболее диагностичной является одновременная картина снижения pH и роста сульфатов и растворённого урана, подкреплённая балансом основных ионов и гидравлическим контекстом. Повышенная минерализация или хлоридность без соответствующего отклика урана скорее отражают природное засоление. Предложенная основа предназначена для проверки гипотез и проектирования мониторинга. Надёжная валидация потребует повторных отборов проб из фоновых, эксплуатационных, граничных и низовых по потоку скважин, пьезометрических наблюдений, контролируемого по качеству анализа основных ионов и микроэлементов, а также участковых фоновых распределений.

Ключевые слова: скважинное подземное выщелачивание урана; подземные воды; гидрогеохимия; сульфаты; уран; радионуклиды; мониторинг подземных вод

Introduction. Acid in-situ leach uranium mining (СПВ; internationally ISL/ISR) is the dominant technology for developing sandstone roll-front uranium deposits, and it underlies Kazakhstan's position as the world's leading producer of natural uranium. The method avoids overburden removal and tailings storage: uranium is recovered directly from the ore-bearing aquifer by injecting a leaching solution through injection wells and pumping the pregnant solution out through recovery wells. This is also its defining environmental feature — it creates no open surface source of contamination, but shifts the main technogenic load directly into the water-bearing strata.

Most Kazakhstani sandstone-hosted deposits use an acid (sulfuric) leaching scheme: injecting sulfuric acid with an oxidant lowers pH, changes redox potential, and converts poorly soluble U(IV) into mobile U(VI); carbonates dissolve and clay minerals and Fe–Mn oxides partly decompose, releasing radium, arsenic, selenium, molybdenum and vanadium. The hydrogeochemical footprint of acid ISR is therefore broader than uranium alone: acidification, salinization, elevated conductivity, and mobilization of a wide range of trace elements and natural radionuclides.

Two distinct phenomena must be separated: the technologically inherent, expected change of water chemistry inside the production block — a defining feature of leaching, not an accident — and actual contamination, the escape of altered water beyond the design hydrodynamic contour, into overlying or underlying aquifers, along defective casing or poorly sealed wells, or as a persistent residual plume after mine closure. Conflating the two, in public discussion and occasionally in the scientific literature itself, leads to conclusions about the scale of environmental damage that outrun the evidence.

The public-health relevance of resolving this uncertainty is not hypothetical. A

bidirectional cohort study covering 2010–2021 compared 3,754 residents of Bidaikol, a settlement located a few kilometers from an active uranium-mining enterprise in this uranium province, with 1,851 residents of the control settlement of Sunakata, and reported an overall somatic-disease prevalence 1.3 times higher in Bidaikol (1,745.1 per 1,000 population) than in the control group (1,257.7 per 1,000), with genitourinary disease the leading category (27%; 641.6 per 1,000) and elevated relative risks for blood (RR = 2.6), skin (RR = 2.3), and genitourinary (RR = 1.9) disorders; kidney-disease incidence peaked in the 30–40-year age group and was roughly twice as frequent in women as in men (Saifulina et al., 2023). Neither this finding nor the broader regional radioecological record establishes a causal pathway linking morbidity to groundwater exposure specifically, and the epidemiological study's own authors call for further research into the interaction between uranium-mining-related technogenic factors and urinary-system disease; but a documented morbidity excess near an active mining enterprise is exactly the signal a source–pathway–receptor framework is designed to test, not presume. This signal — not a claim of proven harm — motivates a defensible, not declarative, groundwater-monitoring methodology for this province.

This paper pursues three linked aims for the Shieli and Zhanakorgan districts of the Kyzylorda region, where the Irkol, North/South Karamurun and North Kharasan deposits are located: (1) to consolidate published data on the hydrogeochemical consequences of acid ISR specific to this territory; (2) to weigh the evidentiary strength of each source group, from field observations at the region's own deposits to regional radioecological data and international analogues from Kazakhstani ISR sites (KATCO, Tortkuduk, Kanzhugan); and (3) to develop, on this basis, an original monitoring and source-attribution methodology capable of a defensible, not declarative, answer to how far acid ISR affects the region's groundwater.

This is an analytical and methodological study: it develops a reproducible, field-ready framework for interpreting hydrogeochemical indicators of sulfuric-acid ISR in the Shieli and Zhanakorgan districts, demonstrates it through a worked case for the Irkol area grounded in published field data, and specifies the monitoring network and analytical pipeline needed to apply it across the wider province.

Regional Evidence Base. Study area. The Shieli and Zhanakorgan districts lie in the middle reach of the Syrdarya River and host the Karamurun ore field (North and South Karamurun), the Irkol deposit, and the North Kharasan block of the Kharasan ore field. Besides the deep ore-bearing horizon, the territory contains shallow groundwater, wells serving settlements such as Baigekum, Bidaikol, im. Zhakhaeva and Sunakata, and a hydraulically connected system of the Syrdarya and irrigation canals — so any impact assessment must separate data by depth, source type and functional use.

At Irkol the ore-bearing horizon occurs at depths of roughly 135–606 m; the pilot acid-leaching block operated at about 450 m. Natural groundwater flow trends north-west at 7–11 m/yr, with background mineralization of 0.6–2.7 g/L, and the confining aquitards are heterogeneous, so risk must be assessed block by block. Part of the Irkol infrastructure lies in the Syrdarya floodplain, adding a flooding-related risk. Published depth ranges for North Karamurun (≈490–550 m) and North Kharasan (≈600–720

m, Upper Cretaceous) come from the IAEA World Distribution of Uranium Deposits database; well configuration follows IAEA-TECDOC-1239.

Mechanism of hydrogeochemical footprint formation. Sulfuric acid with an oxidant, injected into the aquifer, dissolves host-rock minerals, converts U(IV) to mobile U(VI), and releases Al, Fe, Mn, Ca and Mg together with elements bound to Fe–Mn oxides and clays — Ra, As, Se, Mo, V — with sulfate, conductivity and pH shifting faster and across a larger volume than the uranium–radium signal accumulates, making them earlier, more sensitive leak indicators than uranium itself. Saunders et al. (2016) identify uranium and its decay products (Ra, Rn, Pb, Po) with Fe, Mn, Mo, Se, V, As and sulfate as the principal components of potential ISR contamination, governed less by process-solution composition than by the probability of escaping the mining contour. Using X-ray spectroscopy at a former Wyoming site, Gallegos et al. (2015) showed that U(IV) and U(VI) can persist together in the rock after leaching, since a subsequent Eh or pH shift can remobilize previously precipitated forms.

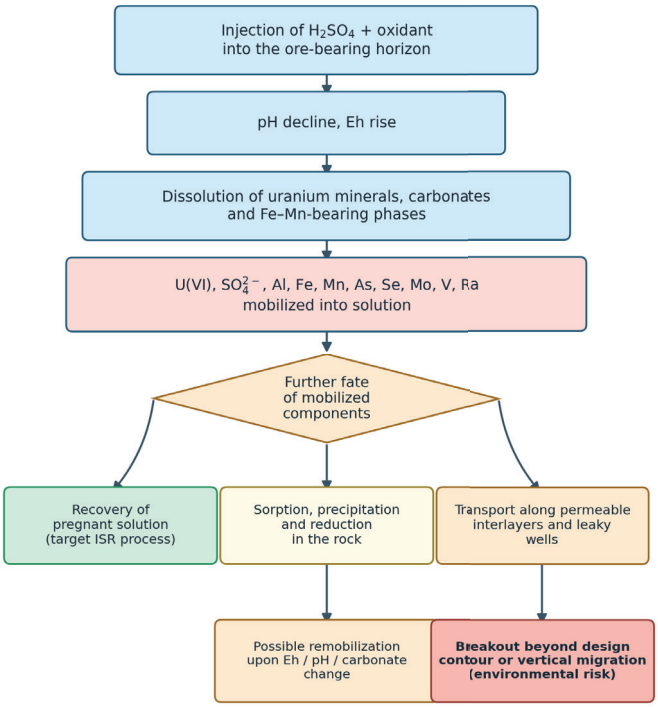


Figure 1. Conceptual scheme of formation and subsequent fate of the acid ISR hydrogeochemical footprint (compiled from Saunders et al., 2016; Escario et al., 2023; Doucmak et al., 2025).

Evidence from the Irkol and North Karamurun deposits. The closest study to the territory in question remains Yazikov and Zabaznov (2003), summarizing long-term observations at Irkol, North and South Karamurun and other Central Asian sites. At the Irkol pilot block, water at the end of leaching had pH ≈2.5, sulfate 6900 mg/L, nitrate 360 mg/L, uranium 57 mg/L and total mineralization 15.3 g/L; over the following 13

years pH rose to 7.5–8.0, redox potential approached background, and concentrations of the main components declined substantially, attributed to dispersion, diffusion, sorption, ion exchange and reaction with residual carbonates. At North Karamurun an injected solution close to process composition was largely neutralized and demineralized within about 40–45 m of the injection point, pointing to considerable natural buffering and sorption capacity at that location.

These results cannot be extrapolated automatically to the whole Karamurun ore field: the work covered discrete pilot blocks without modern QA/QC, and pH recovery is not equivalent to full water-quality recovery — ^{226}Ra can remain elevated because of naturally enriched background in the ore horizon itself. Direct, recent, groundwater-focused publications on Shieli/Zhanakorgan specifically remain scarce, underscoring the need for the dedicated regional dataset this paper's monitoring framework is designed to generate.

International experience in aquifer assessment and remediation after ISR. International experience with acid ISR remediation points to the same limits: no universal remediation method exists, since U, Mo, Se and V can remain elevated after leaching and back-diffusion from low-permeability lenses can reverse concentration declines once pumping stops (Ruiz et al., 2019; Seigneur et al., 2024). For Kazakhstan specifically, reactive-transport modeling calibrated on domestic ISR operations is most instructive: three-dimensional modeling at Tortkuduk (Collet et al., 2022), a validated footprint model at two KATCO blocks over a decade post-closure (Escario et al., 2023), and nearly 30 years of tracked recovery at Kanzhugan (Doucmak et al., 2025) together show that acid neutralization and uranium decline proceed unevenly, and that natural attenuation cannot be assumed sufficient without prolonged monitoring.

Regional radio-hydrochemical data for the Kyzylorda region. Regional radio-hydrochemical data reinforce the same pattern of real but non-specific signals. Zhanbekov et al.'s (2019) twelve-year Syrdarya-basin monitoring found elevated gross alpha/beta activity and elevated ^{230}Th, ^{210}Pb and occasionally ^{226}Ra linked by the authors to expanding uranium mining, though this is surface water, where natural background and irrigation-drainage return flow cannot be excluded; Kadyrzhanov et al. (2005, Navruz Project) similarly describe a multifactorial radioelement budget in which the uranium industry is one contributor among several, alongside natural geochemical background and irrigation-return processes.

Medico-ecological evidence adds urgency: Saifulina et al.'s (2023) pilot study found a higher prevalence of several diseases, including genitourinary pathology, in Bidaikol (≈4 km from an ISR facility) than in the control settlement of Sunakata, though without individual assessment of uranium intake via drinking water — grounds for combining water-quality, exposure-pathway and health studies, not proof of causal ISR impact, a conclusion reinforced at the broader regional scale by a more recent survey (Bakhtin et al., 2025). Taken together, these sources describe different links of a possible migration chain, collected over different periods, depths and protocols; treating them as a single chain of evidence without regard to hydraulic connectivity would be methodologically unsound.

Materials and Methods. *Data sources and selection criteria.* Sources were identified through iterative keyword searches (Russian, Kazakh, English) covering Scopus-, Web of Science- and MDPI/PubMed-indexed literature, IAEA and WHO technical publications, and the Kazakhstani journal literature on the Shieli/Zhanakorgan/Karamurun uranium province, combining terms such as "in-situ leach/recovery uranium," "acid ISR groundwater," and other territory-specific keywords. Sources were included if they reported primary hydrogeochemical, radioecological or reactive-transport data directly relevant to acid ISR groundwater impact, at the region's own deposits or at methodologically comparable ISR sites; each candidate reference was cross-checked against its indexed DOI record for title, authorship and journal (two initially circulated citations could not be verified and were excluded). The ten sources retained, grouped by object of observation and evidentiary weight, are synthesized in the Results section below.

Proposed assessment methodology. The working hypothesis is that, if a hydrogeochemical anomaly reflects acid ISR, elevated uranium should co-vary spatially and statistically with sulfate, mineralization, conductivity and other acid-mobilized elements; an isolated uranium increase without an accompanying sulfate/acid signature more plausibly reflects natural geochemistry. Testing this requires four evidence streams: a spatial gradient along the natural flow direction; a vertical comparison of the ore, overlying and underlying horizons; a multicomponent hydrogeochemical characterization; and temporal consistency with the block's operational status.

The monitoring network (Table 1) should follow the natural groundwater-flow direction, not administrative boundaries, with particular attention to old technological wells, lithological windows, faults and multi-horizon intersections as the most probable migration pathways (Saunders et al., 2016); a single background/control site cannot automatically serve as background for the whole territory without confirming geological and land-use comparability. Sampling should follow well purging and field-parameter stabilization (T, pH, EC, Eh, DO) in a flow-through cell, in at least two contrasting hydrological seasons, with filtered (0.45 μm, HNO_3-preserved) and unfiltered aliquots to separate dissolved and particulate metal fractions.

The diagnostic parameter set must go beyond uranium alone: field parameters; acid–base state; major anions/cations; rock-forming trace elements (Al, Fe, Mn, Si, Sr, Ba); ore-associated trace elements (As, Se, Mo, V, Cr, Co, Ni, Zn, Pb); radioactive components (total U, ^{234}U, ^{235}U, ^{238}U, ^{226}Ra, ^{230}Th, ^{210}Pb, ^{210}Po, gross α/β); and, where feasible, an isotopic module ($^{234}U/^{238}U$, $\delta^{34}S–SO_4$, $\delta^{18}O–SO_4$, $^{87}Sr/^{86}Sr$), complemented by solid-phase analysis of core/sludge, since both U(IV) and U(VI) are confirmed to persist in the rock after ISR (Gallegos et al., 2015). Quality assurance requires field duplicates, transport blanks, documented detection limits (values below detection must not be replaced by zero) and an ion-balance check, IB (%) = 100 × (ΣCations − ΣAnions) / (ΣCations + ΣAnions), with unbalanced samples re-checked, not accepted.

Two complementary ratios help separate natural from technogenic anomalies: a background-deviation coefficient $Kb = C\text{obs}/C\text{background}$ and a standard-exceedance coefficient $Ks = C\text{obs}/\text{MAC}$ (for uranium, the WHO provisional chemical guideline of

CC BY NC

0.03 mg/L, evaluated separately from radiological limits). *C*background in *K*b must be a defensible, site-specific value derived from pre-operational or hydraulically upgradient monitoring wells, not a literature-reported regional interval; the WHO guideline used here for *K*s is an international screening reference only, and formal compliance assessment must follow Kazakhstan's applicable regulations (Ecological Code of the Republic of Kazakhstan, 2021; Ministry of Healthcare of the Republic of Kazakhstan, 2022). Attribution to acid ISR should rest on the joint occurrence of spatial, sulfate, acid–base, multi-element, vertical, temporal and isotopic criteria (Table 2), not a single exceedance. Hydrochemical facies classification, geochemical speciation modeling, and mixed-effects statistical models accounting for zone, horizon, season and well-level random effects are recommended for the quantitative stage, together with a reactive-transport model of the form $\partial(nC)/\partial t = \nabla \cdot (nD\nabla C) - \nabla \cdot (qC) + R$, calibrated on levels, flow rates, pH and sulfate and validated against uranium and associated elements — as demonstrated for Kazakhstani ISR sites by (Escario et al., 2023; Doucmak et al., 2025).

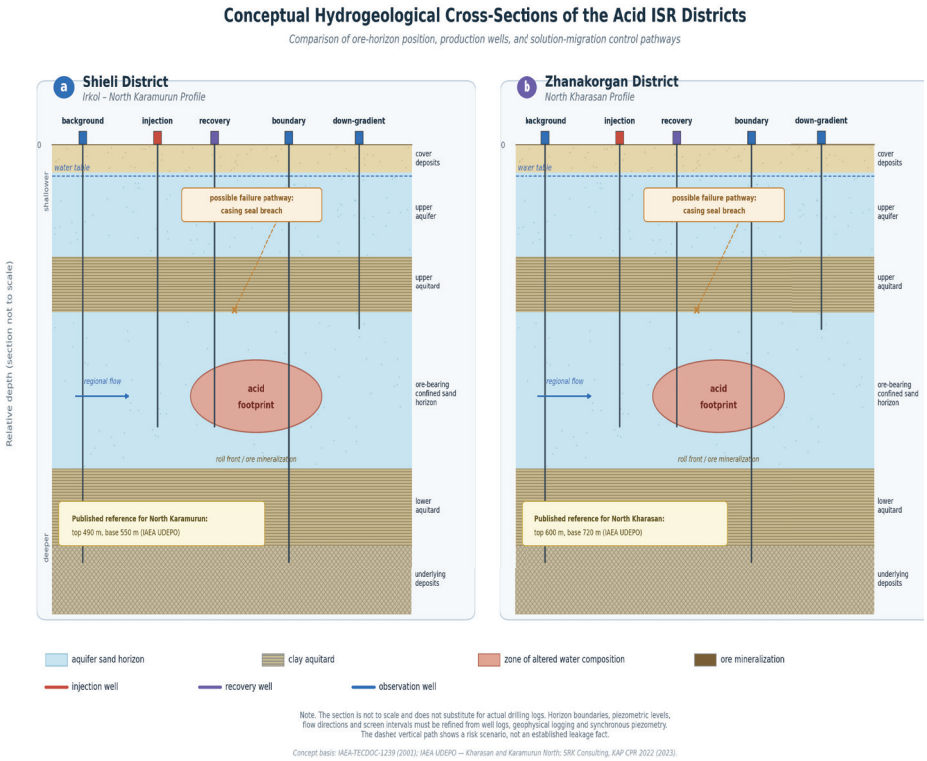


Figure 2. Conceptual hydrogeological cross-sections of the Shieli (Irkol – North Karamurun profile) and Zhanakorgan (North Kharasan profile) districts, showing the ore-bearing pressure horizon, confining aquitards, production and observation wells, and the principal pathways proposed for migration control. Horizon depths follow published IAEA UDEPO data for North Karamurun (490–550 m) and North Kharasan (600–720 m); well configuration follows IAEA-TECDOC-1239. The sections are conceptual and do not substitute for actual drilling logs.

CC BY NC

Results. The nine most directly relevant sources can be synthesized as follows. Only Yazikov and Zabaznov (2003) provide long-term, on-site hydrogeochemical data for the region's own ore-bearing horizon (Irkol, North Karamurun), recording pH recovering from about 2.5 to 7.5–8.0 over 13 years while sulfate and uranium remained at roughly 6900 mg/L and 57 mg/L, respectively, at the end of active leaching. Regional Syrdarya-basin monitoring (Zhanbekov et al., 2019) documents elevated gross α/β activity and ^{230}Th, ^{210}Pb and ^{226}Ra over a 12-year record near and below mining areas, without establishing a hydraulic link to any specific ISR block. Two recent soil-based surveys of the same Syr Darya uranium province (Irkol, North and South Karamurun, North Kharasan; Krasnopyorova et al., 2026a; Krasnopyorova et al., 2026b) reported radiation and trace-metal levels within internationally accepted limits, but examined surface soil, not groundwater. The two matrices are mechanistically linked, not independent, and causality can run either way: in this arid, irrigation-influenced terrain, near-surface soil enrichment can itself be water-derived, deposited by irrigation return flow and by evaporative capillary rise of shallow, radionuclide-bearing groundwater that concentrates dissolved contaminants at the surface, while the reverse pathway — downward infiltration into the water table — is equally plausible. A soil result within background therefore neither confirms the underlying groundwater is unaffected nor rules out a water-borne origin for any soil enrichment found; disentangling which direction dominates is the vertical/hydraulic question this paper's methodology resolves.

The strongest methodological analogues for predicting the acid-ISR footprint come from other Kazakhstani ISR sites, not from Shieli or Zhanakorgan directly: at KATCO, a reactive-transport model of pH, acidity, sulfate and uranium remained validated more than ten years after site closure (Escario et al., 2023); at Kanzhugan, roughly 30 years post-ISR, pH, sulfate and major-ion trends show uneven neutralization and decline rates (Doucmak et al., 2025); and a three-dimensional reactive-transport model at Tortkuduk, in the Shu-Sarysu basin, shows that acid-plume spread is governed by aquifer heterogeneity and well layout (Collet et al., 2022). Beyond these Kazakhstani cases, Saunders et al. (2016) systematize the escape and migration mechanisms of uranium, radium, radon, lead, polonium, iron, manganese, molybdenum, selenium, vanadium, arsenic and sulfate across ISR sites generally; experimental leaching and restoration studies confirm persistent mobility of uranium, molybdenum, selenium and vanadium with no universal remediation method (Ruiz et al., 2019); and speciation analysis at a Wyoming ISR site shows that both U(IV) and U(VI) persist in the rock after leaching, with remobilization possible (Gallegos et al., 2015).

The proposed diagnostic-criteria matrix (Table 2) and network design (Table 1) constitute the paper's second result: a reusable framework for attributing an observed anomaly to acid ISR, not natural mineralization, evaporative salinization, or irrigation return flow, based on the joint occurrence of spatial, sulfate, acid–base, multi-element, vertical, temporal and isotopic signatures.

CC BY NC

Table 1. Functional groups of monitoring points

Group	Location	Purpose
Background	Up-gradient, outside ISR influence	Natural composition and seasonal range
Production	Inside the active block	Maximum degree of change
Boundary	Along the block perimeter	Early detection of breakout
Down-gradient	50/200/500/1000 m from the boundary	Direction, length, rate of plume migration
Post-operational	Closed blocks of different age	Neutralization rate, stability of recovery
Overlying/underlying horizon	Above/below the ore horizon	Vertical migration control
Shallow/drinking sources	Settlements of both districts	Impact on water used by the population

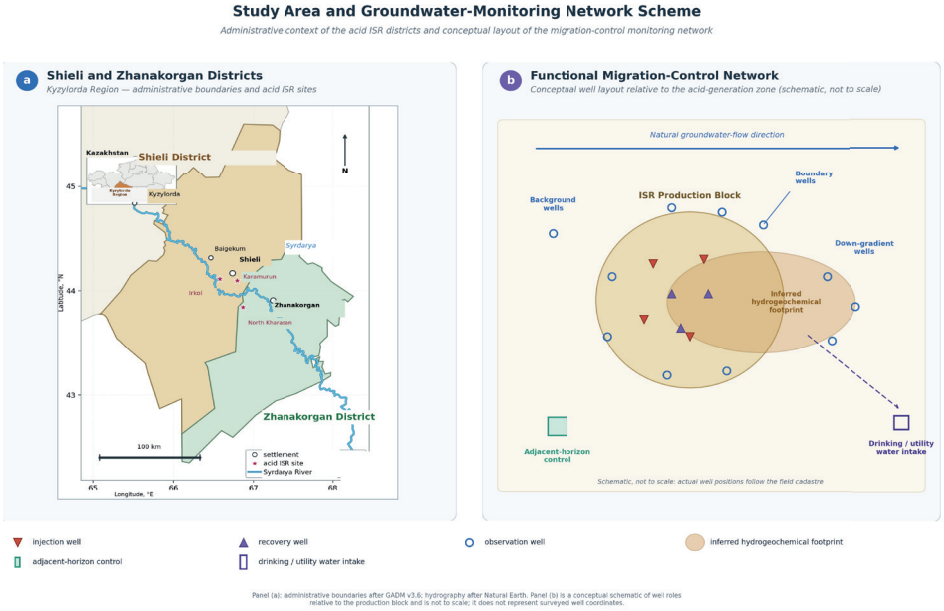


Figure 3. Geographic location of the Shieli and Zhanakorgan districts of the Kyzylorda region and functional layout of the proposed groundwater-monitoring network around the acid ISR production block.

Table 2. Criteria for attributing an anomaly to acid ISR

Criterion	Technogenic signature	Plausible alternative
Spatial	Rise from background to block, decline down-gradient	Local natural mineralization
Sulfate	Joint rise in SO_4^{2-}, EC, mineralization	Evaporative salinization, gypsiferous rock, irrigation return
Acid–base	pH/alkalinity decline or prior acid depletion	Natural acidic waters, sulfide oxidation
Multi-element	Joint rise in U, Al, Fe, Mn, Mo, V, Se, As	Natural oxidation zone of the ore body
Vertical	Similar composition in ore and overlying horizon at a defective well	Natural hydraulic connection
Temporal	Tracks start of operation / injection–recovery balance / closure	Seasonal recharge/evaporation variability
Isotopic	Match to process/ore-solution isotopic signature	Natural-source isotopic overlap

Worked example of the proposed methodological approach. To verify the mathematical and logical consistency of the *K*b and *K*s criteria proposed above, the authors applied them to the only regionally specific hydrogeochemical parameters available in the published record for acid ISR uranium mining in the Kyzylorda region: the end-of-leaching concentrations measured at the Irkol pilot block and reported by Yazikov and Zabaznov (2003), a complete, internally consistent set of field measurements, not isolated exceedances, chosen to test the diagnostic ratios against an unambiguous case of technologically induced change before extending them to more uncertain, boundary-zone conditions.

In this experiment, the authors computed the coefficients summarized in Table 3 and Figure 4 directly from the source concentrations, without any auxiliary field or laboratory work of their own. The standard-exceedance coefficient for uranium, *K*s(U), came to approximately 1,900 — a concentration exceeding the WHO provisional guideline by roughly three orders of magnitude. For total dissolved solids, the background-deviation coefficient *K*b(TDS) ranged from 5.7 to 25.5, depending on which bound of the reported natural background interval (0.6–2.7 g/L) was used as reference, with a corresponding shift in acid–base conditions of ΔpH ≈ 5 units relative to the recovered/background range of 7.5–8.0. Because these three indicators differ by several orders of magnitude, Figure 4 plots them logarithmically, comparing the uranium, mineralization and acid–base signals against the background/regulatory threshold (ratio = 1).

Table 3. Input data and calculated *K*b and *K*s values for an illustrative worked example based on one published observation from the Irkol pilot block, end of leaching (source: Yazikov & Zabaznov, 2003; reference values as used in Materials and Methods)

Parameter	Observed value	Reference value	Ratio	Criterion in Table 2
Uranium	57 mg/L	MAC (WHO) = 0.03 mg/L	*K*s ≈ 1,900	Multi-element
Total mineralization	15.3 g/L	Natural background 0.6–2.7 g/L	*K*b = 5.7–25.5	Sulfate/ mineralization
pH	≈2.5	Recovered/background 7.5–8.0	ΔpH ≈ 5 units	Acid–base

The mineralization interval of 0.6–2.7 g/L should not be read as a legally established natural-background range or a site-specific baseline for the Irkol deposit; here it is used only for regional hydrogeochemical context. A defensible site-specific background must instead be derived from pre-operational or hydraulically upgradient monitoring wells using a documented statistical procedure, and compliance assessment should follow the applicable national drinking-water and environmental regulations of the Republic of Kazakhstan (Ecological Code of the Republic of Kazakhstan, 2021; Ministry of Healthcare of the Republic of Kazakhstan, 2022). The WHO guideline value of 0.03 mg/L for uranium is used here only as an international screening reference, not as a substitute for Kazakhstan's regulatory requirements.

CC BY NC

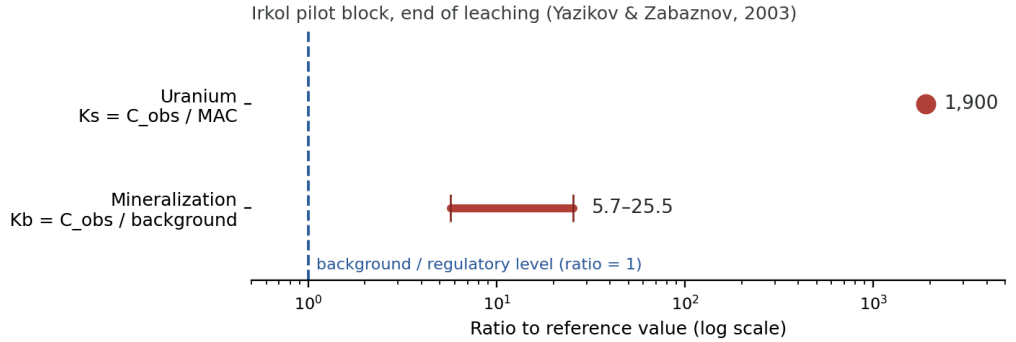


Figure 4. Graphical representation of *K*s and *K*b for the illustrative Irkol worked example. The figure demonstrates the calculation procedure and should not be interpreted as statistical or site-wide validation.

The Irkol calculation is a worked case built on one published observation at a single time point, demonstrating the operational sequence of the proposed equations and making the calculation of *K*b and *K*s fully auditable; resting on one well and one round, it establishes the method's mechanics, not its statistical power, and the same equations apply directly once repeated observations from background, operational, boundary, and downgradient wells become available. Such a reproducible calculation on real regional data is rare among proposed groundwater-attribution frameworks for acid ISR — precisely what makes the present framework ready for immediate field application, not a further round of conceptual development.

Integrated Monitoring of Groundwater Discharge Zones, Well Water Supply, and Surface Aquatic Ecosystems. Assessment of the environmental consequences of acid ISR uranium mining should not be limited to the operational ore-bearing aquifer: where it is hydraulically connected to overlying horizons, dissolved constituents may migrate toward discharge zones, irrigation canals, oxbow bodies, and the Syrdarya channel, with a parallel exposure pathway where the population uses shallow wells and boreholes for drinking water.

For the Kyzylorda region, the need for joint surface- and groundwater control follows directly from the hydraulic connectivity between the Syrdarya, its irrigation canals, and the shallow aquifer that feeds village wells. Such connectivity between an ISR facility, drinking wells, and a surface water body must, however, be established directly, not merely assumed from spatial proximity.

The proposed monitoring scheme follows one conceptual pathway: source, migration pathway, discharge zone, surface water or well, and finally population or aquatic biota.

Monitoring network. In each of the two districts — Shieli and Zhanakorgan — at least 14 interconnected observation points are recommended, sited after a synchronous piezometric survey, determination of groundwater-flow direction, and a reconnaissance survey of the riparian zone.

Table 4. Recommended observation network in each district

Point code	Number	Location	Purpose
SW-BG-1–2	2	Upstream of the presumed discharge zone, or at a hydraulically isolated site	Background surface-water and biota status
SW-DZ-1–2	2	Presumed sites of groundwater discharge into the river, canal, or oxbow water body	Detection of the discharging-groundwater signal
SW-DS-1	1	0.25–0.50 km downstream of the discharge zone	Initial dilution
SW-DS-2	1	About 2 km downstream	Persistence of hydrochemical/biological response
SW-DS-3	1	About 5 km downstream	Extent of propagation and natural attenuation
DW-1–2	2	Wells and shallow boreholes within 500 m of the discharge zone	Direct drinking-water exposure
DW-3–4	2	Wells at 0.5–2 km	Spatial gradient
DW-BG	1	Local background well outside the presumed migration direction	Natural groundwater composition (comparison)
PZ-U	1	Shallow piezometer up-gradient of groundwater flow	Hydrochemical and piezometric background
PZ-D	1	Between the ISR facility and the surface water body	Approaching hydrogeochemical front

Thus, the minimum network for the two districts comprises 28 points: 14 surface-water stations, 10 domestic drinking-water wells, and 4 observation piezometers.

Establishing groundwater discharge zones. Field indicators of discharge — local temperature anomalies, ice-free stretches, elevated conductivity, seepage, waterlogging, vegetation change — are non-specific and require confirmation by combined hydraulic and geochemical methods: synchronous water-level and hydraulic-head measurement in piezometers, wells, and the surface water body; a thermometric survey; ^{222}Rn (typically far higher in groundwater than surface water); $\delta^{18}O$ and $\delta^{2}H$ analysis; and comparison of major-ion composition and hydrochemical water types, with $\delta^{34}S–SO_4$ and $\delta^{18}O–SO_4$ where sulfate provenance needs clarifying.

Combining several independent tracers is particularly important in mining areas, since no single indicator reliably distinguishes technogenic input from natural salinization or mixing between horizons, and ^{222}Rn in particular is widely used to detect and quantify groundwater discharge into surface water (Kurukulasuriya et al., 2022).

Monitored parameters.

Table 5. Parameters and monitoring frequency

Object/medium	Key parameters	Frequency
Surface water	Water level and discharge, T, pH, EC, Eh, DO, alkalinity, TDS	Continuous at key stations, or monthly
Major-ion composition	Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, HCO_3^{-}, SO_4^{2-}, Cl^{-}, NO_3^{-}	Monthly in the first year, thereafter quarterly
ISR markers	Dissolved and total U, Fe, Al, Mn, Mo, V, Se, As	Monthly, and after accidental or hydrological events
Radiological indicators	Gross α/β; on anomaly — ^{226}Ra, ^{234}U, ^{238}U	Quarterly

CC BY NC

Object/medium	Key parameters	Frequency
Water-connectivity tracers	^{222}Rn, δ^{18}O, δ^{2}H; sulfate isotopes where necessary	Twice a year, and during anomalies
Bottom sediments	U, Fe, Mn, Al, organic carbon, particle size, mobile metal fraction	Spring, summer low-water period, autumn
Well water	As above; well depth, water level, microbiology, nitrates, fluorides	Quarterly
Phytoplankton and periphyton	Species composition, abundance, biomass, chlorophyll-a, saprobity index	Spring, summer low-water period, autumn
Zooplankton	Species composition, abundance, biomass, dominant taxa	Three times a year
Macrozoobenthos	Taxonomic composition, density, biomass, diversity, tolerant-taxa proportion	Three times a year
Macrophytes	Percent cover, species composition, U, Fe, and Mn in tissue	Summer period
Fish	Species composition, relative abundance, length–weight indices, condition factor	Once or twice a year

At the two most probable discharge sites in each district, automatic loggers for temperature, pH, EC, dissolved oxygen, and water level (15–60-minute interval) would allow detection of short-lived pulses otherwise missed by quarterly sampling.

Assessment of population exposure. For wells, depth, construction, casing condition, sanitary wellhead cover, intensity of use, number of users, and any household water treatment should be recorded, sampling before filtration and, where treatment is present, also after it.

The WHO provisional guideline value for uranium in drinking water, 0.03 mg/L, may serve as a supplementary screening indicator, but the final assessment must rest on the applicable sanitary requirements of the Republic of Kazakhstan — the hygienic standards for drinking and domestic water use (Ministry of Healthcare of the Republic of Kazakhstan, 2022) and, for radiological indicators, the national radiation-safety legislation (Republic of Kazakhstan, 1998).

A repeated exceedance of the standard in a well indicates a potential drinking-water exposure, not proof of an effect on population health. To assess this exposure, the chronic daily intake of uranium is calculated as,

$$\mathrm{CDI(U)} = (C(\mathrm{U}) \times \mathrm{IR} \times \mathrm{EF} \times \mathrm{ED}) / (\mathrm{BW} \times \mathrm{AT}),$$

where C(U) is the uranium concentration in water, IR is the daily water-intake rate, EF is the exposure frequency, ED is the exposure duration, BW is body weight, and AT is the averaging time.

For radionuclides, the annual effective dose is given by,

$$E = \Sigma\, A\mathrm{j} \times \mathrm{IR} \times 365 \times \mathrm{DCFj},$$

where the summation runs over all radionuclides j present in the water; Aj is the specific activity of radionuclide j, and DCFj is the corresponding dose conversion

factor. Officially adopted national or international dose conversion factors must be used in this calculation.

Where a confirmed exceedance is found, repeat sampling should follow within 48–72 hours, neighboring wells inspected, an alternative safe water supply arranged, and the competent authorities notified.

Assessment of aquatic biota status. Biological observations should be conducted concurrently with water and sediment sampling, preserving the same sampling points, seasons, collection methods, and taxonomic resolution as any prior monitoring — only under such comparability can multi-year change be meaningfully assessed.

A Before–After/Control–Impact (BACI) design is recommended for detecting an ecological effect,

$$\Delta BACI = (I_{after} - I_{before}) - (C_{after} - C_{before}),$$

where I is the value of the indicator at the site of suspected impact, and C is the value at the background station.

Biological response variables should include species richness, abundance, biomass, dominance structure, tolerant-taxa proportion, and functional feeding groups. Uranium can accumulate in biofilm, macrophytes, and aquatic invertebrates, though pronounced food-chain biomagnification has not been established in freshwater systems studied to date (Bergmann & Graça, 2020), so tissue analysis should be combined with community-structure assessment. Because uranium bioavailability and toxicity depend on pH, alkalinity, hardness, and speciation, the same total concentration may carry different ecological significance in different water bodies; ecological harm should not be inferred from total uranium content alone.

The bioaccumulation factor is calculated as,

$$BAF(U) = C(U, biota) / C(U, water),$$

with mandatory specification of whether dry or wet tissue mass was used, and whether the water concentration refers to the dissolved or the total uranium fraction.

Criteria for attributing an anomaly to ISR influence. An elevated concentration of a single indicator is not sufficient evidence of acid-ISR impact. A probable technogenic link may be concluded only when: a groundwater-flow direction from the facility toward the well or surface water body is established; groundwater discharge is confirmed by piezometry, ^{222}Rn, stable isotopes, or another independent tracer; a consistent indicator association is observed — decreasing pH with increasing SO_4^{2-}, U, EC, and, where relevant, Fe, Al, and Mn; a spatial gradient from the discharge zone toward downstream stations is identified; the anomaly recurs over time or tracks a change in the facility's hydraulic regime; and natural salinization is excluded, since an increase in EC, TDS, or Cl^- without a corresponding U, SO_4^{2-}, and pH change is not treated as sufficient evidence of ISR influence.

CC BY NC

Table 6. Risk levels and management actions

Level	Criterion	Action
0 — Background	Values lie within the local background range; no spatial gradient is present	Routine monitoring
1 — Early warning	At least two indicators exceed the 95% range of background values	Repeat sampling within 72 hours
2 — Probable link	A chemical anomaly co-occurs with evidence of hydraulic connectivity	Increased monitoring frequency, inspection of wells, and review of ISR facility operations
3 — Confirmed exposure risk	Repeated exceedance of the drinking-water standard in a well in use, or a persistent biological effect relative to the control	Provision of an alternative water supply, notification of regulatory authorities, and localization of the source

Taken together, monitoring under this scheme must answer three questions: whether altered groundwater migrates beyond the operational horizon; whether that flow reaches wells and surface waters; and whether any chemical anomaly is accompanied by a measurable biological response — only the convergence of hydraulic, hydrochemical, and biological evidence justifies attributing observed change to acid ISR.

Simulation-based verification of the monitoring and analytical pipeline. Before deployment, it is useful to verify that the network (Table 4), parameter set (Table 5), and classification rule (Table 6) assemble into a data-processing pipeline that behaves as intended. For this purpose the authors constructed a synthetic dataset scaled to the proposed network — 42 surface-water, 40 well, and 42 paired hydrobiological records (124 total; scenario v1.1, identifier KZ-SWGW-U-2026-MOD-01) — generated as a deterministic scenario, not a Monte Carlo simulation or calibrated reactive-transport model, from a fixed zone baseline, seasonal/quarterly factor, and small fixed deviation keyed to district, station, period, and indicator. Every value, coordinate, and date in this dataset is synthetic and explicitly labeled as such; none derives from measurements in the Shieli or Zhanakorgan districts, and none is used in this paper as evidence of actual water quality, ecological condition, or population exposure.

Table 7. Pipeline-test output by zone (synthetic surface-water and biota records; not field measurements)

Zone	pH (mean)	SO_4^{2-}, mg/L (mean)	Dissolved U, mg/L (mean)	^{222}Rn, Bq/L (mean)	Shannon index (mean)
Background	7.59	237	0.0071	0.8	2.92
Discharge zone	6.92	423	0.0242	6.8	2.19
0.5 km downstream	7.07	361	0.0174	3.5	2.36
2 km downstream	7.27	306	0.0133	1.8	2.59
5 km downstream	7.41	283	0.0105	1.2	2.74

The pipeline reproduces, on this synthetic input, the pattern Table 2 treats as diagnostic — decreasing pH with increasing sulfate, uranium, and ^{222}Rn at the simulated discharge zone, attenuating downstream, alongside a matching decline in the Shannon

diversity index (Table 7, Figure 5). Of the 42 surface-water records, the pipeline classified 26 as background/weak signal, 6 as observation-level, and 10 as probable-link, with 1 exceeding the WHO screening reference; of the 40 well records, 27 were routine, 11 warranted increased monitoring, and 2 exceeded the reference and were flagged for repeat sampling. These outcomes confirm that the formulas, thresholds, and classification logic operate correctly on realistic input — a property of the scenario's construction, not a finding about the two districts.

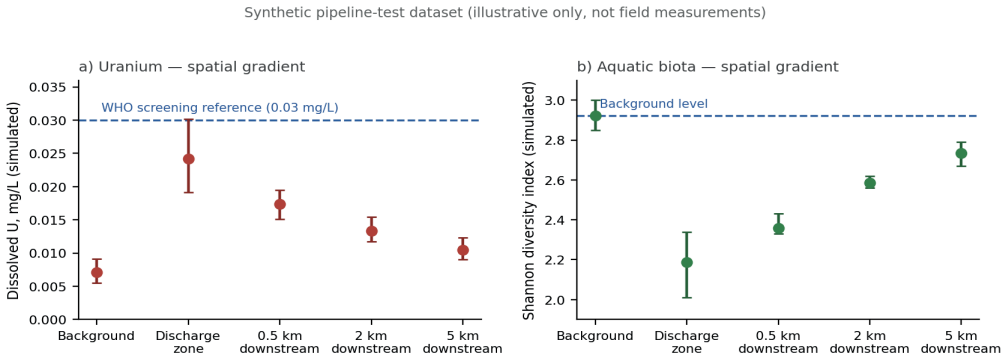


Figure 5. Pipeline-test output: dissolved uranium in surface water (a) and the Shannon diversity index (b) across the simulated zone sequence, background through 5 km downstream. All values are synthetic (deterministic scenario v1.1) and illustrate pipeline behavior only; they are not field measurements and are not evidence of an actual hydrogeochemical or ecological gradient in the Shieli or Zhanakorgan districts.

This exercise is a computational experiment on synthetic data, not a pilot field survey: its outputs are not monitoring, laboratory, or population-exposure results and are not used to support permitting, compliance, or public-health decisions, consistent with the scenario's documented terms of use. That is what makes this section operational, not aspirational — the network, parameter set, equations, and risk-classification rules are already built and stress-tested end to end, so that once field data become available, only the synthetic input need be replaced by measured values. Combined with the demonstrated evidentiary gap (see Discussion), a pipeline already proven to run on realistic data makes deployment of this program a genuinely urgent next step for the region; wording throughout this section is accordingly kept to "is proposed for investigation," not "impact has been established."

Discussion. The evidence base is asymmetric. Inside the production block, sulfate- and acid-dominated hydrogeochemical change is not merely plausible but technologically guaranteed: the region's own long-term record (Yazikov & Zabaznov, 2003) and international reactive-transport studies on comparable Kazakhstani ISR sites (Collet et al., 2022; Escario et al., 2023; Doucmak et al., 2025) converge — acidification and sulfate/uranium mobilization occur promptly, while full chemical recovery, unlike pH recovery alone, is slow, uneven, and reversible by later redox or pH shifts (Gallegos et al., 2015; Seigneur et al., 2024).

CC BY NC

Outside the block, the picture is far less resolved. Regional radioecological signals in shallow wells and the Syrdarya (Zhanbekov et al., 2019) are real but non-specific: no study combines the vertical, isotopic and hydrodynamic evidence needed to attribute them to a named ISR block, not natural mineralization, evaporative concentration, or irrigation-related processes (Kadyrzhanov et al., 2005). The elevated somatic-disease prevalence independently reported for the mining-adjacent settlement of Bidaikol (Saifulina et al., 2023) sharpens the practical stakes without closing the gap: an epidemiological association cannot, on its own, establish groundwater exposure as the operative pathway, and no biomarker or exposure-pathway study currently links the two findings directly — precisely the evidentiary gap the proposed methodology (Tables 1–2) is designed to close, requiring joint spatial, chemical, vertical, temporal and isotopic confirmation, not a single exceedance or a co-located epidemiological signal.

The principal constraint on the present analysis is the completeness of the regional dataset, not the analytical framework itself. The illustrative worked example above, grounded in the earlier field data of Yazikov and Zabaznov (2003), demonstrates that the diagnostic ratios are computable and auditable on the one case with a complete published concentration set — a case inside the production block, where the direction of change is not in question. The harder, more consequential task — resolving the boundary and down-gradient side of the same criteria — requires a shared modern background dataset, depth-resolved multi-horizon monitoring, and reactive-transport calibration specific to Shieli/Zhanakorgan, none of which yet exists in the published record. This gap is what makes the monitoring-network design, diagnostic-criteria matrix, and reactive-transport modeling logic proposed above (Tables 1–2) — now demonstrated arithmetically on real concentrations — necessary, not optional, specifying for the first time for this territory the sampling design, parameter set, and statistical attribution criteria for forthcoming field and monitoring campaigns.

Prospects for AI-assisted monitoring and adaptive wellfield control. The monitoring and attribution framework proposed above is observational, interpreting periodic sampling after the fact. A complementary, forward-looking direction — not yet demonstrated for acid ISR groundwater specifically, and offered here as a prospect, not an established result — is to couple the same diagnostic parameter set with machine-learning methods already validated in adjacent environmental-monitoring domains, bringing anomaly detection and hydrodynamic control closer to real time than a quarterly sampling cycle allows (Figure 6). Unsupervised anomaly-detection algorithms trained on a well's historical background range could flag a departure from that envelope from IoT-linked boundary and down-gradient wells far sooner than scheduled sampling. Physics-informed neural networks (Raissi et al., 2019), trained on the same governing reactive-transport equation used in Materials and Methods, could approximate a full three-dimensional calibration at a fraction of the cost, making frequent plume-position forecasting practical during active operation. A third, more speculative prospect — an engineering direction outside the scope of the present analysis — is a real-time control loop adjusting injection–recovery balance to keep a block hydrodynamically contained (Saunders et al., 2016), a question for a subsequent engineering study.

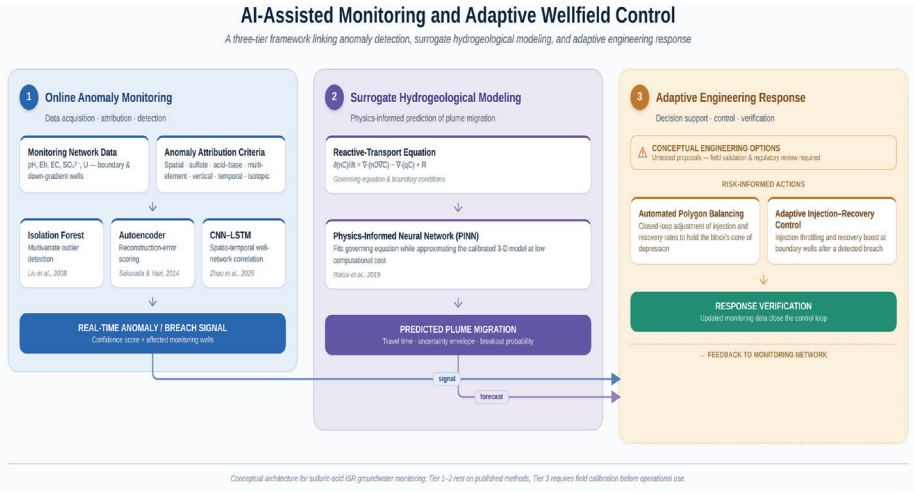


Figure 6. Proposed three-tier architecture for AI-assisted monitoring and adaptive wellfield control. Tier 1 (online anomaly monitoring) and Tier 2 (surrogate hydrogeological modeling) rest on published, peer-reviewed methods; Tier 3 (adaptive engineering proposals) is an untested, conceptual direction, set off by a dashed border, and is not a validated result of the present analysis.

Conclusion. The literature supports two conclusions of different evidentiary weight. Change in the ore-bearing groundwater chemistry under acid ISR in the Kyzylorda region is confirmed and technologically inevitable: acidification, salinization and mobilization of uranium and associated elements occur inside the production block as an inherent part of the process. Contamination of drinking-water horizons, and its attribution to specific mines, must instead be established independently from hydrodynamic, chemical and isotopic data, not inferred by analogy with in-block change; the published record is currently insufficient either to claim that the region's drinking groundwater is affected by uranium mining, or to rule this out. The working hypothesis, monitoring-network design, diagnostic parameter set, and anomaly-attribution criteria — demonstrated in an illustrative, auditable worked example grounded in earlier field data from the Irkol pilot block (Table 3, Figure 4) — together with the reactive-transport modeling logic proposed here, provide a methodological path from isolated exceedances toward a statistically defensible assessment of the source, scale, duration and environmental significance of acid-ISR-related hydrogeochemical change in the Shieli and Zhanakorgan districts, relevant to both operators' monitoring programs and regulatory decisions on protecting the region's groundwater resources.

Acknowledgments. This research received no external funding. Information on the use of generative AI: A large language model (Claude Sonnet 5, Anthropic, 2026) was used as an auxiliary tool during the preparation of the manuscript — for literature search and organization, drafting and translation, stylistic editing, performing the illustrative K*b/*K*s calculations reported in Table 3 and Figure 4, and constructing and processing the synthetic pipeline-verification dataset reported in Table 7 and Figure 5 — in accordance with the journal's policy on the use of generative AI. All results*

CC BY NC

obtained with the aid of AI (including calculations, data interpretation, references, and conclusions) were verified by the authors, who bear full responsibility for them.

Conflict of Interest. The authors declare no conflict of interest. Data Availability Statement. The illustrative calculation reported in Table 3 and Figure 4 uses previously published concentration values from Yazikov and Zabaznov (2003); no new field or laboratory measurements were generated for this purpose. The pipeline-verification exercise reported in Table 7 and Figure 5 uses an internally consistent, entirely synthetic dataset (deterministic scenario, not a Monte Carlo simulation and not a calibrated reactive-transport model) constructed solely to test the proposed database structure, calculation formulas, classification rules, and figure templates before field deployment. This synthetic dataset does not represent measurements from the Shieli or Zhanakorgan districts or from any other location, was not used to draw any conclusion about actual water quality, ecological status, or population exposure in this paper, and must not be cited elsewhere as monitoring, laboratory, or survey data. The synthetic dataset and its generation parameters are available from the corresponding author upon reasonable request.

References

Bakhtin M., Kashkinbayev Y., Kazymbet P. et al. (2025). Environmental monitoring in uranium deposit and indoor radon survey in settlements located near uranium mining area, South Kazakhstan. Atmosphere. – Vol. 16. – P. 536. https://doi.org/10.3390/atmos16050536 (in Eng.)

Bergmann M., Graça M.A.S. (2020). Bioaccumulation and dispersion of uranium by freshwater organisms. Arch. Environ. Contam. Toxicol. – Vol. 78. – P. 254-266. https://doi.org/10.1007/s00244-019-00677-y (in Eng.)

Collet A., Regnault O., Ozhogin A., Imantayeva A., Garnier L. (2022). Three-dimensional reactive transport simulation of uranium in situ recovery: Large-scale well-field applications in Shu-Saryssu Basin, Tortkuduk deposit (Kazakhstan). Hydrometallurgy. – Vol. 211. – P. 105873. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105873 (in Eng.)

Doucmak R., Seigneur N., Escario S. et al. (2025). The first modeling, measurement, and confirmation of natural attenuation over a 30-year period in a uranium in-situ recovery context: Approaches and perspectives. J. Contam. Hydrol. – Vol. 273. – P. 104607. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2025.104607 (in Eng.)

Escario S., Seigneur N., Collet A. et al. (2023). A reactive transport model designed to predict the environmental footprint of an "in-situ recovery" uranium exploitation. J. Contam. Hydrol. – Vol. 254. – P. 104106. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2022.104106 (in Eng.)

Gallegos T.J., Campbell K.M., Zielinski R.A. et al. (2015). Persistent U(IV) and U(VI) following in-situ recovery (ISR) mining of a sandstone uranium deposit, Wyoming, USA. Appl. Geochem. – Vol. 63. – P. 222-234. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.08.017 (in Eng.)

Kadyrzhanov K.K., Barber D.S., Solodukhin V.P. et al. (2005). Radionuclide contamination in the Syrdarya River basin of Kazakhstan: Results of the Navruz project. J. Radioanal. Nucl. Chem. – Vol. 263. – P. 197-205. https://doi.org/10.1007/s10967-005-0037-x (in Eng.)

Krasnopyorova M., Gorlachev I., Kharkin P. et al. (2026a). Assessment of the environmental impact of uranium mining sites: A case study of a uranium deposit in southern Kazakhstan. Toxics. – Vol. 14. – P. 665. https://doi.org/10.3390/toxics14080665 (in Eng.)

Krasnopyorova M.V., Gorlachev I.D., Kharkin P.V., Milts O.S., Severinenko M.A., 2026. Otsenka radiatsionnogo riska ot poverkhnostnogo sloya pochvy dlya naseleniya Kyzylordinskoy oblasti v rayone dobychi urana. [Assessment of radiation risk from the surface soil layer for the population of Kyzylorda region in the uranium mining area]. Bulletin of the National Center of Public Health of the Republic of Kazakhstan. – No. 2. – P. 112-119. https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-112-119 (in Russ.)

Kurukulasuriya D., Howcroft W., Moon E., Meredith K., Timms W. (2022). Selecting environmental water tracers to understand groundwater around mines: Opportunities and limitations. Mine Water Environ. – Vol. 41. – P. 357-369. https://doi.org/10.1007/s10230-022-00845-y (in Eng.)

Ministry of Healthcare of the Republic of Kazakhstan (2022). Sharuashylyқ-auyz sumen zhabdyқtauға arnalған su kөzderine zhәne su paidalanu oryndaryna, sondai-ақ mәdeni-tұrmystyқ su paidalanu oryndaryna қoiylatyn sanitariyalyқ-epidemiologiyalyқ talaptar men su obektilerinің қauipsizdik gigienalyқ normativterin bekitu turaly. [On approval of sanitary-epidemiological requirements for water sources and water-use sites for domestic and drinking-water supply, and hygienic safety standards for water bodies]. Order No. MH RK -138 of 24 November 2022. https://adilet.zan.kz/kaz/docs/V2200030713 (in Kaz.)

Raissi M., Perdikaris P., Karniadakis G.E. (2019). Physics-informed neural networks: A deep learning framework for solving forward and inverse problems involving nonlinear partial differential equations. J. Comput. Phys. – Vol. 378. – P. 686-707. https://doi.org/10.1016/j.jcp.2018.10.045 (in Eng.)

Republic of Kazakhstan (1998). Khalyқtyң radiatsiyalyқ қauipsizdigi turaly. [On Radiation Safety of the Population]. Law No. 219-I of 23 April 1998. https://adilet.zan.kz/kaz/docs/Z980000219_ (in Kaz.)

Republic of Kazakhstan (2021). Қazaқstan Respublikasynyң Ekologiya kodeksi. [Ecological Code of the Republic of Kazakhstan]. Code No. 400-VI of 2 January 2021. https://adilet.zan.kz/kaz/docs/K2100000400 (in Kaz.)

Ruiz O., Thomson B., Cerrato J.M., Rodriguez-Freire L. (2019). Groundwater restoration following in-situ recovery mining of uranium. Appl. Geochem. – Vol. 109. – P. 104418. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104418 (in Eng.)

Saifulina E., Janabayev D., Kashkinbayev Y. et al. (2023). Epidemiology of somatic diseases and risk factors in the population living in the zone of influence of uranium mining enterprises of Kazakhstan: A pilot study. Healthcare. – Vol. 11. – P. 804. https://doi.org/10.3390/healthcare11060804 (in Eng.)

Saunders J.A., Pivetz B.E., Voorhies N., Wilkin R.T. (2016). Potential aquifer vulnerability in regions down-gradient from uranium in situ recovery sites. J. Environ. Manage. – Vol. 183. – P. 67-83. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.049 (in Eng.)

Seigneur N., Grozeva N., Purevsan B., Descostes M. (2024). Reactive transport modelling as a toolbox to compare remediation strategies for aquifers impacted by uranium in situ recovery. J. Contam. Hydrol. – Vol. 265. – P. 104392. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2024.104392 (in Eng.)

Yazikov V.G., Zabaznov V.L., 2003. Voprosy geoekologii pri podzemnom skvazhinnom vyshchelachivanii urana. [Geoecological issues in underground in-situ leaching of uranium]. Gorny Informatsionno-Analiticheskiy Byulleten. – No. 7. – P. 236-239. (in Russ.)

Zhanbekov K., Akhmetov A., Vundo A. (2019). Twelve-year monitoring results of radioactive pollution in the Kazakh part of the Syrdarya River basin. Environment and Natural Resources Journal. – Vol. 17. – P. 44-53. https://doi.org/10.32526/ennrj.17.1.2019.05 (in Eng.)

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 205-222

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.451

UDC: 678.7:620.18
IRSTI: 61.31.51

©Darmenbayeva A.S.[1]*, Aubakirova R.A.[2], Nurgaliyeva D.A.[3], Abylkassova G.E.[2], Abilmazhinova G.A.[2], 2026.

[1]M.Kh. Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan;
[2]S. Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan;
[3]Astana International University, Astana, Kazakhstan.
*E-mail: maral88.ad@gmail.com

STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL FEATURES OF POLYMER–METAL FUNCTIONAL MATERIALS

Darmenbayeva Akmaral — PhD, M.Kh. Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan,
E-mail: maral88.ad@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2974-0398;
Aubakirova Roza — Candidate of Chemical Sciences, S. Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan,
E-mail: roza.aubakirova@bk.ru, https://orcid.org/0000-0001-9403-1104;
Nurgaliyeva Damen — Candidate of Pedagogical Sciences, Astana International University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: nurgalieva0109@bk.ru, https://orcid.org/0000-0002-5756-1795;
Abylkassova Gulsim — Candidate of Chemical sciences, S. Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan,
E-mail: Abylkassova@mail.ru, https://orcid.org/0009-0007-6445-4625;
Abilmazhinova Gaukhar — Master of Chemistry, S. Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan,
E-mail: ms.gaukar70@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-2547-1943.

Abstract. Polymer-metal functional materials are of significant interest to modern materials science due to the possibility of regulating their structural organization by combining a polymer modifier, an oxide support, and transition metals. The morphology of multicomponent systems is largely determined by the nature of the metal component; however, the patterns of its influence on the surface organization of such materials require further study. The aim of this study was to investigate and comparatively evaluate the structural and morphological features of Ni-Mo-PEG/Al_2O_3 and Co-Mo-PEG/Al_2O_3 polymer-metal functional materials. The materials were obtained using an aluminum-containing support modified with polyethylene glycol, followed by the introduction of the corresponding metal-containing components. The surface morphology was studied using scanning electron microscopy, and the elemental

composition was determined using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). It was established that both systems are characterized by a complex heterogeneous surface organization and a combination of structural elements of varying shapes and degrees of aggregation. Ni-Mo-PEG/Al_2O_3 is characterized by the presence of aggregated, finely dispersed, and lamellar formations, creating a heterogeneous surface relief. Co-Mo-PEG/Al_2O_3 exhibits more pronounced lamellar and faceted structures, complemented by elongated, needle-like, and rod-shaped microformations. EDS analysis confirmed the presence of the target metal components in both systems, along with elements of the aluminum-containing base. Comparative analysis revealed that, while maintaining the general fabrication scheme, the nature of the support, and the same polymer modifier, replacing nickel with cobalt alters the nature of the material's surface organization. The obtained results indicate a significant role for the nature of the transition metal in shaping the morphological profile of multicomponent polymer-metal systems. The identified features expand our understanding of the factors that shape their structure and can serve as the basis for further targeted regulation of the morphological characteristics of functional materials by varying the composition of the metal component.

Keywords: polymer-metal materials, polyethylene glycol, surface morphology, functional materials, polymer modification

For citations: *Darmenbayeva A.S., Aubakirova R.A. Nurgaliyeva D.A., Abylkassova G.E., Abilmazhinova G.A. Structural and Morphological Features of Polymer–Metal Functional Materials. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 205-222. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.451*

©Дарменбаева А.С.[1]*, Аубакирова Р.А.[2], Нургалиева Д.А.[3], Абылкасова Г.Е.[2], Абильмажинова Г.А.[2], 2026.

[1]М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан;
[2]С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан;
[3]Астана халықаралық университеті, Астана, Қазақстан.
*E-mail: maral88.ad@gmail.com

ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛ ФУНКЦИОНАЛДЫҚ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ-МОРФОЛОГИЯЛЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Дарменбаева Ақмарал — PhD, М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан,
E-mail: maral88.ad@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2974-0398;
Аубакирова Роза — химия ғылымдарының кандидаты, С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан,
E-mail: roza.aubakirova@bk.ru, https://orcid.org/0000-0001-9403-1104;
Нургалиева Дамен — педагогика ғылымдарының кандидаты, Астана халықаралық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: nurgalieva0109@bk.ru, https://orcid.org/0000-0002-5756-1795;
Абылкасова Гульсим — химия ғылымдарының кандидаты, С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан,

E-mail: Abylkassova@mail.ru, https://orcid.org/0009-0007-6445-4625;
Абилмажинова Гаухар — химия магистрі, С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан,
E-mail: ms.gaukar70@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-2547-1943.

Аннотация. Полимер-металл функционалды материалдары қазіргі заманғы жаңа материалды жасау үшін полимерлі модификаторды, оксидтік тасымалдағыштарды және ауыспалы металдарды біріктіру арқылы олардың құрылымдық ұйымдасуын реттеу мүмкіндігіне байланысты үлкен қызығушылық тудырады. Көп компонентті жүйелердің морфологиясы көбінесе металл компонентінің табиғатымен анықталады; дегенмен, оның мұндай материалдардың беттік ұйымдасуына әсер ету заңдылықтары одан әрі зерттеуді қажет етеді. Бұл зерттеудің мақсаты Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 және Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 полимер-металл функционалды материалдарының құрылымдық және морфологиялық ерекшеліктерін зерттеу және салыстырмалы түрде бағалау болды. Материалдар полиэтиленгликольмен модификацияланған алюминий құрамдас тасымалдаушы көмегімен алынды, содан кейін тиісті металл құрамдас компоненттер енгізілді. Беттік морфология сканерлеуші электронды микроскопия, ал элементтік құрамы энергетикалық дисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDS) көмегімен зерттелді. Екі жүйе де күрделі гетерогенді беттік ұйымдасумен және әртүрлі пішіндегі және агрегация дәрежесіндегі құрылымдық элементтердің үйлесімімен сипатталатыны анықталды. Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 агрегацияланған, ұсақ дисперсті және пластиналы түзілімдердің болуымен сипатталады, бұл гетерогенді беттік бедерді құрайды. Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 созылған, ине тәрізді микротүзілімдермен толықтырылған айқынырақ пластиналы және қырлы құрылымдарды көрсетеді. EDS талдауы екі жүйеде де алюминий құрамдас негіз элементтерімен қатар мақсатты металл компоненттерінің болуын растады. Салыстырмалы талдау алу схемасын, тасымалдаушының сипатын және полимерлі модификаторды сақтай отырып, никельді кобальтпен ауыстыру материалдың беттік ұйымдасу сипатын өзгертетінін көрсетті. Алынған нәтижелер көп компонентті полимер-металл жүйелерінің морфологиялық профилін қалыптастыруда ауыспалы металл табиғатының маңызды рөлін көрсетеді. Анықталған ерекшеліктер олардың құрылымын қалыптастыратын факторлар туралы түсінікті кеңейтеді және металл компонентінің құрамын өзгерту арқылы функционалды материалдардың морфологиялық сипаттамаларын одан әрі мақсатты реттеу үшін негіз бола алады.

Түйін сөздер: полимер-металл материалдары, полиэтиленгликоль, беттік морфология, функционалдық материалдар, полимермен модификациялау

©Дарменбаева А.С.[1]*, Аубакирова Р.А.[2], Нургалиева Д.А.[3], Абылкасова Г.Е.[2], Абильмажинова Г.А.[2], 2026.

[1]Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан;
[2]Восточно-Казахстанский университет имени С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан;
[3]Международный университет Астана, Астана, Казахстан.
*E-mail: maral88.ad@gmail.com

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Дарменбаева Акмарал — PhD, Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,
E-mail: maral88.ad@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-2974-0398;
Аубакирова Роза — кандидат химических наук, Восточно-Казахстанский университет имени С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан,
E-mail: roza.aubakirova@bk.ru, https://orcid.org/0000-0001-9403-1104;
Нургалиева Дамен — кандидат педагогических наук, Астанинский международный университет, Астана, Казахстан,
E-mail: nurgalieva0109@bk.ru, https://orcid.org/0000-0002-5756-1795;
Абылкасова Гульсим — кандидат химических наук, Восточно-Казахстанский университет имени С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан,
E-mail: Abylkassova@mail.ru, https://orcid.org/0009-0007-6445-4625;
Абилмажинова Гаухар — магистр химии, Восточно-Казахстанского университета имени С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан,
E-mail: ms.gaukar70@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-2547-1943.

Аннотация. Полимер-металлические функциональные материалы представляют значительный интерес для современного материаловедения благодаря возможности регулирования их структурной организации путем сочетания полимерного модификатора, оксидного носителя и переходных металлов. Особенности формирования морфологии многокомпонентных систем во многом определяются природой металлической составляющей, однако закономерности ее влияния на поверхностную организацию подобных материалов требуют дальнейшего изучения. Целью работы являлось исследование и сравнительная оценка структурно-морфологических особенностей полимер-металлических функциональных материалов Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 и Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3. Материалы получали на основе алюминийсодержащего носителя, модифицированного полиэтиленгликолем, с последующим введением соответствующих металлсодержащих компонентов. Морфологию поверхности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии, элементный состав определяли методом энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS). Установлено, что обе системы характеризуются сложной гетерогенной организацией поверхности и сочетанием структурных элементов различной формы и степени агрегирования. Для Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 характерно присутствие агрегированных, мелкодисперсных и пластинчатых образований, формирующих неоднородный поверхностный рельеф. В Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 более отчетливо

проявляются крупные пластинчатые и ограненные структуры, дополненные вытянутыми, игольчатыми и стержнеобразными микрообразованиями. EDS-анализ подтвердил присутствие целевых металлических компонентов в составе обеих систем наряду с элементами алюминийсодержащей основы. Сравнительный анализ показал, что при сохранении общей схемы получения, природы носителя и одинакового полимерного модификатора замена никеля кобальтом сопровождается изменением характера поверхностной организации материала. Полученные результаты указывают на существенную роль природы переходного металла в формировании морфологического профиля многокомпонентных полимер-металлических систем. Установленные особенности расширяют представления о факторах их структурообразования и могут служить основой для дальнейшего направленного регулирования морфологических характеристик функциональных материалов при варьировании состава металлической составляющей.

Ключевые слова: полимер-металлические материалы, полиэтиленгликоль, морфология поверхности, функциональные материалы, полимерная модификация

Кіріспе. Полимер-металл функционалды материалдары полимер матрицасының механикалық тұрақтылығын металл компоненттерінің бірегей физика-химиялық қасиеттерімен біріктіру мүмкіндігінің арқасында қазіргі заманғы жаңа материал жасау саласында ең қарқынды дамып келе жатқан салаларының бірі болып табылады. Мұндай материалдарды жасаудың заманауи тәсілдері тек әртүрлі компоненттердің механикалық байланысына ғана емес, сонымен қатар полимер тізбектері мен металл иондары арасындағы тұрақты үйлестіру өзара әрекеттесулерін қалыптастыруға негізделген, бұл материалдың құрылымын молекулалықтан микроқұрылымға дейін әртүрлі масштабта мақсатты басқаруға мүмкіндік береді. Соңғы жылдары мұндай материалдар жоғары құрылымдық тұрақтылығына, беттік морфология мен текстуралық сипаттамаларды басқару мүмкіндігіне және химиялық модификация әдістерінің кең ауқымына байланысты әртүрлі қолданбаларға арналған функционалды жүйелерді әзірлеудің перспективалы платформасы ретінде белсенді түрде зерттеліп жатыр (Liu et al., 2024).

Полимер-металл материалдарының қасиеттерін анықтайтын негізгі факторлардың бірі – олардың құрылымдық және морфологиялық ұйымдастырылуы. Металл бөлшектерінің мөлшері мен таралуы, олардың агрегация дәрежесі, беткі қабаттың түзілуі және кеуекті құрылымның сипаты материалдың физика-химиялық қасиеттеріне, оның механикалық беріктігіне және жұмыс кезіндегі тұрақтылығына айтарлықтай әсер етеді. Сондықтан қазіргі заманғы зерттеулерде синтез кезеңінде морфологияның түзілу заңдылықтарын зерттеуге көбірек көңіл бөлініп отыр, себебі бұл процестерді басқару алдын ала анықталған сипаттамалары бар материалдарды алуға мүмкіндік береді (Tayyab et al., 2025).

Полимер матрицасы құрылым түзілуде маңызды рөл атқарады.

Полиэтиленгликоль және басқа да суда еритін полимерлер құрылым түзуші орта ретінде ғана емес, сонымен қатар металл бөлшектерінің ядролануы мен өсуін реттей алады, олардың агломерациясын шектей алады, белсенді компоненттердің біркелкі таралуына ықпал етеді және кеуекті құрылымның параметрлерін өзгерте алады. Бұл әсерлер полимерде металл иондарымен координациялық өзара әрекеттесуге қатысатын функционалдық топтардың болуына, сондай-ақ макромолекулалық желінің қатты фазаның түзілу кинетикасына әсеріне байланысты. Бұл беттік морфологияны, металл компонентінің дисперсиясын және синтезделген материалдардың текстуралық сипаттамаларын өзгертеді (Yildiz and Manzak, 2024).

Полимер-металл материалдарының құрылымдық және морфологиялық ерекшеліктерін зерттеу үшін қазіргі уақытта физика-химиялық талдаудың заманауи әдістерінің кешені кеңінен қолданылады. Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) беттік морфологияны және бөлшектердің таралу сипатын бағалауға мүмкіндік береді, энергетикалық дисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDS) компоненттердің жергілікті элементтік құрамын және таралу біркелкілігін анықтауға, ал текстуралық сипаттамаларды талдау әдістері материалдардың беткі құрылымының қалыптасу ерекшеліктерін бағалауға мүмкіндік береді. Бұл әдістерді кешенді қолдану құрылымның қалыптасу процестерін неғұрлым толық түсінуді қамтамасыз етеді және синтез жағдайлары мен пайда болатын микроқұрылым арасындағы байланысты орнатуға мүмкіндік береді (Akhtar et al., 2025).

Полимер-металл материалдарының синтезіне арналған көптеген жарияланымдарға қарамастан, қазіргі заманғы зерттеулердің көпшілігі олардың функционалдық қасиеттері мен практикалық қолданылуын бағалауға бағытталған, ал құрылымдық және морфологиялық сипаттамалардың қалыптасу заңдылықтары жеткіліксіз зерттелген. Металл фазасының кеңістікте таралуына, бөлшектердің агломерация дәрежесіне және өтпелі металдарға негізделген жүйелердегі беттік микроқұрылымның қалыптасу ерекшеліктеріне полимер модификациясының әсері туралы әсіресе шектеулі ақпарат бар. Бұл мәселелердің жеткіліксіз жүйеленуі болжамды құрылымдық сипаттамалары бар материалдарды мақсатты түрде жобалауды қиындатады (Yue et al., 2025).

Бұл жұмыстың мақсаты физика-химиялық зерттеудің заманауи әдістері кешенін пайдалана отырып, беттік морфологиясын, металл фазасының таралуын және элементтік құрамын талдау негізінде полимер-металл функционалдық материалдардың құрылымдық және морфологиялық ерекшеліктерін зерттеу болып табылады.

Әдебиеттік шолу. Полимер-металл функционалды материалдарының қазіргі заманғы дамуы композиттік жүйелердің дәстүрлі синтезінен олардың құрылымын әртүрлі масштабта мақсатты түрде жобалауға ауысумен сипатталады. Бұрын негізгі назар материалдарды өндірудің компоненттері мен әдістерін таңдауға аударылса, қазіргі заманғы зерттеулер материалдың морфологиясы, ішкі архитектурасы және оның физика-химиялық қасиеттері арасындағы байланысты

анықтауға бағытталған. Сондықтан құрылымдық және морфологиялық талдау жаңа функционалды материалдарды әзірлеудегі негізгі қадам болып саналады, себебі металл фазасының кеңістіктік ұйымдастырылуы құрылымның тұрақтылығын, белсенді компоненттердің таралуын және бетінің түзілу сипатын анықтайды (Schmidt, 2020).

Соңғы жылдары полимерлерді металл құрамдас материалдардың құрылым түзуші компоненттері ретінде пайдалану айтарлықтай қызығушылық тудырды. Полимердің инертті матрица ретіндегі дәстүрлі түсінігіне қайшы, қазіргі заманғы зерттеулер оның құрылым түзу процестеріндегі белсенді рөлін көрсетеді. Полимер тізбектеріндегі функционалдық топтардың металл иондарымен үйлесе әрекеттесуі металл бөлшектерінің ядролануына, өсуіне және тұрақтануына әсер етеді, олардың мөлшерін, пішінін және кеңістіктік таралуын өзгертеді. Бұл тәсіл агломерация дәрежесін бақылауға, металл фазасының біркелкі таралуын қамтамасыз етуге және алынған материалдардың құрылымдық біртектілігін жақсартуға мүмкіндік береді. Бұл тәсіл, әсіресе, полимер бір мезгілде құрылымдық үлгі және үйлестіруші орта ретінде қызмет ететін металл-полимер қаңқа жүйелерін құруда белсенді болып табылады (Nguyen et al., 2024; Hatakeyama et al., 2011).

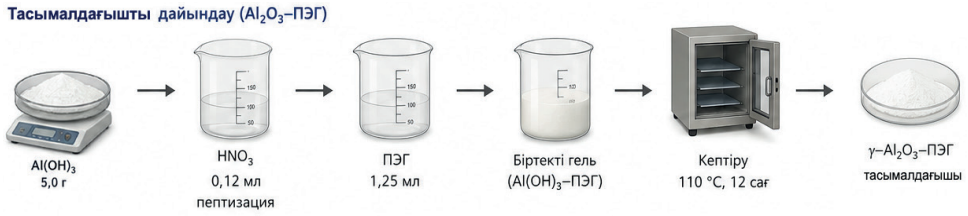
Зерттеушілер беттік морфологияның қалыптасуына назар аударып отыр. Жарияланған зерттеулерді талдау синтез жағдайларының, полимер матрицасының табиғатының және металл фазасының химиялық құрамының өзгеруі беттік микроқұрылымның айтарлықтай өзгерістерімен қатар жүретінін көрсетеді. Сонымен қатар, металл бөлшектерінің мөлшерінің азаюы әрқашан материалдың құрылымдық біртектілігінің артуына әкелмейтіні анықталды. Көптеген жағдайларда екінші реттік агломераттардың пайда болуы, гетерогенді беттік аймақтар және металл компоненттерінің шоғырланған қайта бөлінуі байқалады. Бұл ерекшеліктер материалдардың текстуралық сипаттамаларына айтарлықтай әсер етеді және сканерлеуші электронды микроскопия мен энергетикалық дисперсиялық рентгендік спектроскопия қолдана отырып, кешенді зерттеуді қажет етеді (Arif et al., 2024; Thirugnanasambandan, 2019).

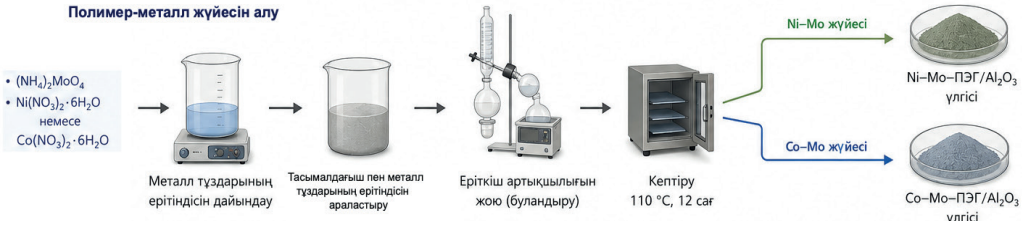
Соңғы жылдары полимер-металл материалдарының құрылымдық ұйымдасуын зерттеу үшін кешенді тәсіл кеңінен қолданыла бастады. Қазіргі заманғы зерттеулер бөлек аналитикалық әдістерді қолданудың орнына электронды микроскопияның, жергілікті элементтік талдаудың және беттік текстураны зерттеудің нәтижелерін біріктіреді, бұл металл компоненттерінің таралуы мен микроқұрылымның қалыптасу сипаттамалары арасындағы байланысты бақылауға мүмкіндік береді. Бұл тәсіл құрылымның қалыптасу процестерін тереңірек түсінуге мүмкіндік береді және әртүрлі полимерлік жүйелер мен синтез жағдайларын қолдану арқылы алынған материалдардың морфологиясындағы айырмашылықтарды түсіндіруге көмектеседі. Зерттеушілер металл фазасының кеңістіктік таралуы тек материалдың химиялық құрамымен ғана емес, сонымен қатар құрылымның қалыптасуының алғашқы кезеңдеріндегі полимер матрицасы мен ауыспалы металл арасындағы өзара әрекеттесудің сипатымен де анықталатынын атап өтеді (Beg et al., 2017; Rajeev et al., 2025; Zhang et al., 2016).

Полимер-металл материалдарын синтездеудегі айтарлықтай жетістіктерге қарамастан, қазіргі әдебиеттерді талдау бірқатар шешілмеген мәселелерді анықтайды. Жарияланған зерттеулердің көпшілігі материалдарды дайындаудың немесе олардың пайдалану сипаттамаларын бағалаудың жаңа әдістерін әзірлеуге арналған, ал әртүрлі металл-полимер жүйелерінің құрылымдық және морфологиялық қасиеттерін салыстырмалы талдау шектеулі. Сонымен қатар, қолданыстағы зерттеулер негізінен беттік морфологияны металл фазасының кеңістіктік таралуымен және құрылымның қалыптасу заңдылықтарымен байланыстырмай, тәуелсіз сипаттама ретінде қарастырады. Бірдей жағдайларда синтезделген әртүрлі ауыспалы металдарға негізделген материалдардың құрылымдық және морфологиялық сипаттамаларындағы айырмашылықтар да жеткіліксіз зерттелген, бұл олардың құрылымдық ұйымдастырылуын басқарудың ғылыми негізделген принциптерін әзірлеуді қиындатады.

Зерттеу материалдары мен әдістері. Зерттеу нысандары полимер модификаторы ретінде полиэтиленгликольді (ПЭГ) пайдаланып, алюминий оксиді тасымалдағышында жасалған никель-молибден (Ni-Mo) және кобальт-молибден (Co-Mo) жүйелеріне негізделген полимер-металл функционалдық материалдары болды. Ni-Mo және Co-Mo жүйелері металл компонентінің табиғатының алынған материалдардың құрылымдық-морфологиялық сипаттамаларына әсерін салыстырмалы зерттеу мақсатында таңдалды. Тасымалдаушыны дайындау үшін әрбір үлгіге 5,0 г $Al(OH)_3$ алынып, пептизациялау үшін азот қышқылы және полимерлік модификатор ретінде 1,25 мл ПЭГ енгізілді. Қоспа біртекті күйге дейін араластырылып, қалыптастырылғаннан кейін 110 °C температурада 12 сағат кептірілді. Нәтижесінде полимермен модификацияланған Al_2O_3 негізіндегі тасымалдаушы алынды.

Металл құрамдас фазаны қалыптастыру үшін аммоний молибдаты ($(NH_4)_2MoO_4$), никель нитраты $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ және кобальт нитраты $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ пайдаланылды. Көмекші реагенттер ретінде сутегі асқын тотығы мен дистильденген су қолданылды. Дайындалған металл құрамдас ерітінділер полимермен модификацияланған тасымалдаушыға енгізіліп, біркелкі араластырылды, содан кейін үлгілер 110 °C температурада 12 сағат кептірілді. Нәтижесінде Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 және Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 үлгілері алынды. Екі жүйе үшін тасымалдаушы мөлшері, полимерлік модификациялау және кейінгі өңдеу жағдайлары бірдей сақталды. Материалдарды алу сызбанұсқасы 1-суретте көрсетілген.





Сурет 1. Ni–Mo–ПЭГ/Al_2O_3 және Co–Mo–ПЭГ/ Al_2O_3 полимер-металл функционалдық материалдарын алу сызбанұсқасы.

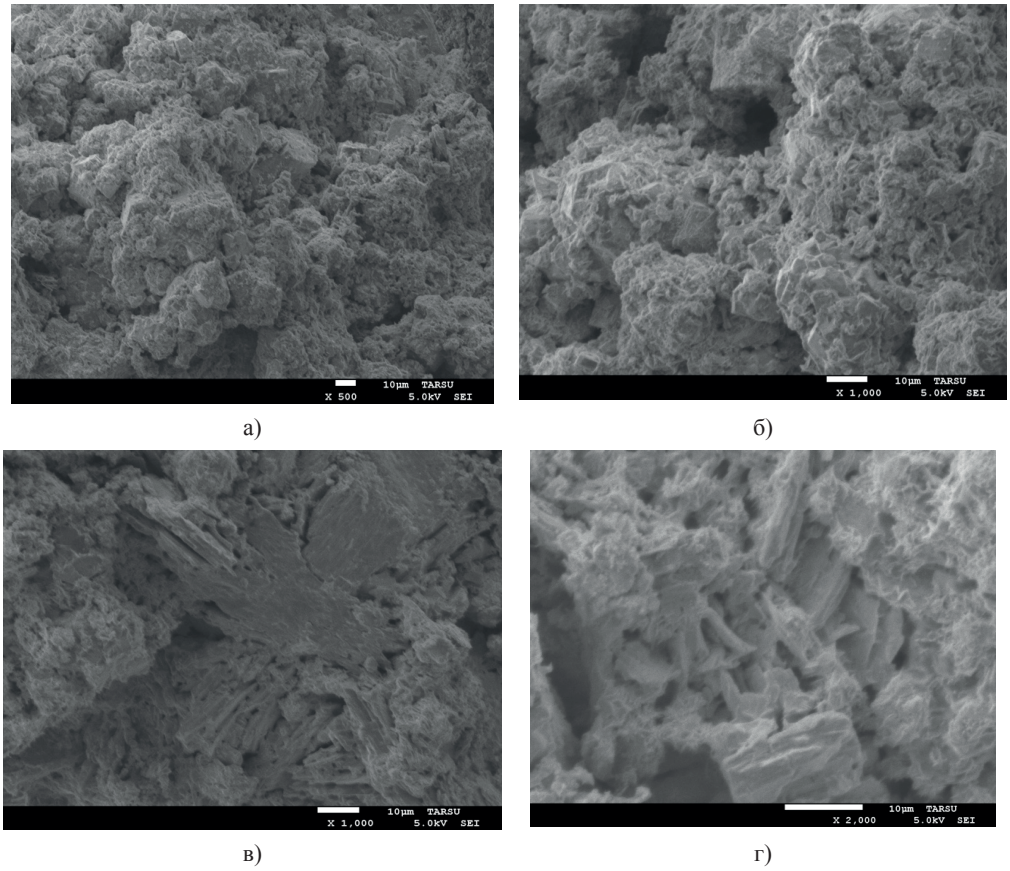
Зерттеу әдістері. Алынған полимер-металл материалдарының құрылымдық-морфологиялық сипаттамалары JSM-7500F (JEOL, Жапония) жоғары ажыратымдылықтағы растрлық электрондық микроскопында сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісімен зерттелді. Микрофотографиялар үлгілердің әртүрлі беттік аймақтарынан 500, 1000, 2000 және 5000 есе үлкейту кезінде алынды. СЭМ кескіндері беттік морфологияны, құрылымдық түзілімдердің пішіні мен орналасуын және олардың агрегация сипатын салыстырмалы бағалау үшін пайдаланылды.

Үлгілердің элементтік құрамы СЭМ жүйесімен біріктірілген энергетикалық дисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDS) әдісімен анықталды. EDS спектрлері таңдалған беттік аймақтарда тіркеліп, Ni-Mo-ПЭГ/Al□O□ үлгісінде Al, O, Ni және Mo, ал Co-Mo-ПЭГ/Al□O□ үлгісінде Al, O, Co және Mo элементтерінің болуын сапалық растау үшін пайдаланылды. Алынған СЭМ микрофотографиялары мен EDS спектрлері екі жүйенің құрылымдық-морфологиялық ерекшеліктерін салыстырмалы талдау үшін қолданылды.

Зерттеу нәтижелері. Синтезделген Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 және Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 материалдарының құрылымдық және морфологиялық сипаттамалары СЭМ арқылы зерттелді. Алынған кескіндер материалдардың беттік ерекшеліктерді, құрылымдық түзілімдердің пішінін, олардың агрегация сипатын және зерттелген жүйелердің морфологиялық ұйымдасуындағы айырмашылықтарды бағалауға мүмкіндік берді.

Алынған Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 микрографиялары 2-суретте көрсетілген. 2а-суретте 500 есе үлкейту кезінде үлгі беті айқын гетерогенділікпен сипатталады және ірі, дұрыс емес пішінді агрегаттардан тұрады. Жеке агрегаттардың өлшемдері әртүрлі және дамыған рельефке ие. Олардың беті тегіс емес: ол борпылдақ шоғырларға біріктірілген көптеген кішігірім құрылымдық элементтерден тұрады. Ірі түзілімдер арасында бос бөлшектерден тұратын аралық кеңістіктер байқалады. 1000 есе үлкейту кезінде агрегаттардың ішкі ұйымдасуы айқынырақ көрінеді. Ұсақ бөлшектер мен созылған құрылымдық элементтер жиынтығынан тұратын ірірек түзілімдер айқын көрінеді. Кейбір жерлерде жұқа, дұрыс емес пішінді құрылымдар бар, олар бір-бірімен байланысып, дамыған беттік рельефті құрайды. Сонымен қатар, тығызырақ, ірі аймақтар сақталған, бұл үлгінің әртүрлі аймақтарындағы құрылымдық элементтердің агрегациясының әртүрлі дәрежесін

көрсетеді. Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 басқа бөлігінде (1000 үлкейту кезінде) сәл басқаша морфологиялық тип анықталады. Борпылдақ агрегаттық түзілімдермен қатар, созылған және пластиналы құрылымдар айқын көрінеді. Олардың кейбіреулері шоғырланған кластерлерге топтастырылған, ал басқалары салыстырмалы түрде оқшауланған. Бұл түзілімдердің беті де гетерогенді және ішінара ұсақ дисперсті бөлшектермен жабылған. Үлкейтуді 2000 есеге арттыру пластиналы құрылымдық элементтерді егжей-тегжейлі зерттеуге мүмкіндік береді. Микрофотографиялар салыстырмалы түрде айқын шекаралары және әртүрлі кеңістіктік бағдары бар созылған түзілімдерді анық көрсетеді. Олар үлкен агрегаттардың ішінде де, олардың арасындағы кеңістіктерде де орналасқан. Пластиналы құрылымдармен қатар, ұсақ дисперсті компонент сақталады, ол ірі түзілімдердің бетін ішінара жабады.



а) б)

в) г)

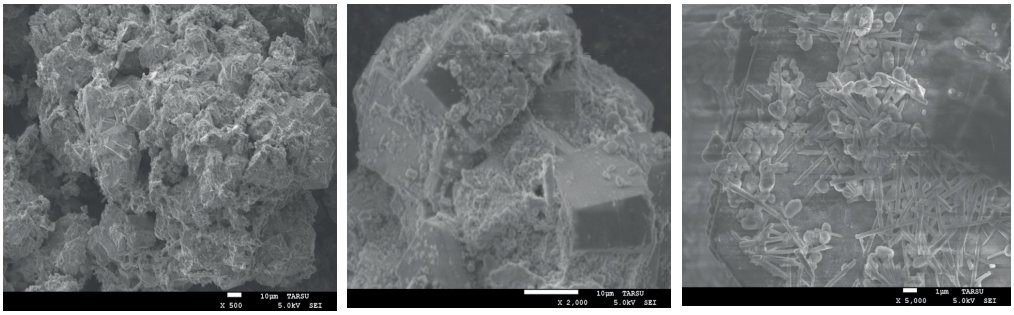
Сурет 2. Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 әртүрлі ажыратымдылықтағы СЭМ микрофотографиялары: а – 500; б – 1000; в – 1000; г – 2000.

Осылайша, Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 материалының морфологиясы бірнеше типтегі құрылымдық элементтердің үйлесуімен сипатталады. Зерттелген аймақтарда

CC BY NC

пішіні әркелкі ірі агрегаттар, ұсақ дисперсті беттік түзілімдер және созылыңқы пластиналы құрылымдар қатар кездеседі. Олардың үйлесуі материал бетінің күрделі гетерогенді морфологиясын қалыптастырады.

Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 морфологиясы да біркелкі емес беттік ұйымдасумен сипатталады, бірақ никель құрамдас үлгіден ерекшеленеді (Сурет 3). 500 есе үлкейту кезінде күрделі пішінді ірі агрегатты түзілімдер байқалады. Агрегаттарда кішігірім құрылымдық элементтермен қоршалған салыстырмалы түрде үлкен пластина тәрізді фрагменттер бар. Жеке ірі түзілімдердің шекаралары айқын анықталған. 2000 есе үлкейту кезінде салыстырмалы түрде тегіс беткі аудандары және айқын анықталған шеттері бар ірі бөлшектер айқын көрінеді. Бұл бөлшектердің бетінде көптеген кішігірім түзілімдер бар. Кейбір аймақтар негізінен ірі құрылымдық элементтер және олардың арасындағы кеңістіктерде ұсақ дисперсті компоненттердің жиналуымен сипатталады. 5000 есе үлкейткен кезде ірі құрылымдық фрагменттің бетінде ұзартылған түзілістердің едәуір саны байқалады. Олар негізінен ине және таяқша тәрізді және ұзындығы мен бағыты бойынша әртүрлі. Созылған элементтердің кейбіреулері салыстырмалы түрде бөлек орналасса, басқалары жергілікті кластерлерді құрайды. Бұл кезде ұзартылған құрылымдар арасында таралған дөңгелек және сопақша бөлшектер байқалады.



а) б) в)

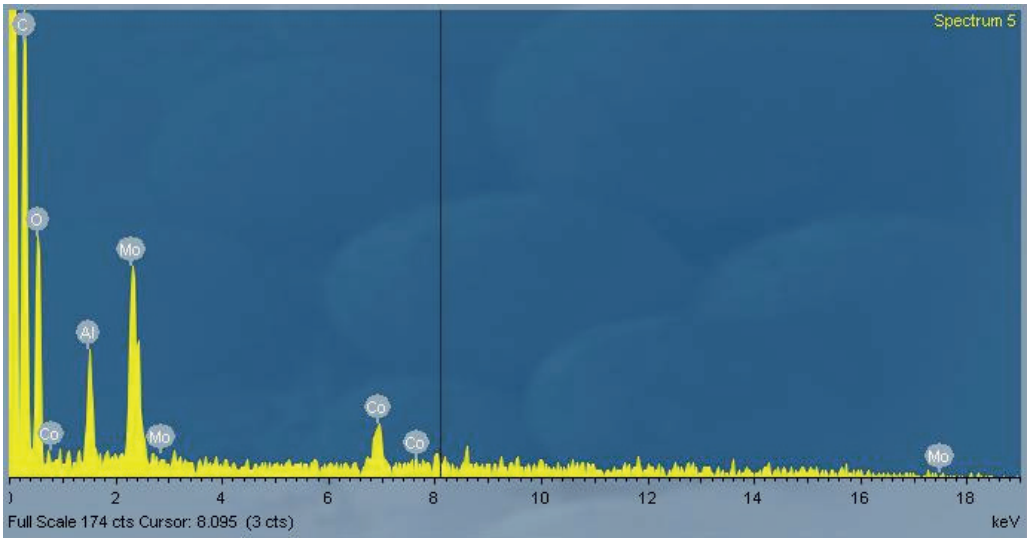
Сурет 3. Әртүрлі ажыратымдылықтағы Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 СЭМ микрофотографиялары: а – 500; б – 2000; в – 5000.

Осылайша, зерттелетін Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 беті үлкен пластинкалы түзілістердің және әртүрлі пішіндегі кішірек құрылымдық элементтердің қосындысымен сипатталады. Жоғары ұлғайту кезінде бетінің біртекті емес микрорельефін құрайтын ине және шыбық тәрізді құрылымдардың болуы айқын көрінеді.

Екі материалдың микрофотографияларын салыстыру олардың беттік ұйымдасу сипатындағы айырмашылықтарды анықтады. Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 бетінің айтарлықтай бөлігін пластиналы және созылған құрылымдармен қатар ұсақ бөлшектерден тұратын борпылдақ агрегаттық аймақтар алып жатыр. Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 үшін үлкен пластиналы және қырлы түзілімдердің болуы айқынырақ, олардың бетінде көптеген ұсақ бөлшектер мен созылған құрылымдар

бар. Осылайша, СЭМ зерттеуі екі жүйенің де гетерогенді морфологиясы мен көп деңгейлі беттік ұйымдасуы бар екенін, бірақ байқалған құрылымдық элементтердің сипаты әртүрлі екенін көрсетті. Алынған кескіндер үлгілердің шоғырланған аймақтарын сипаттайды, сондықтан анықталған айырмашылықтар бөлшектердің мөлшері мен таралуын сандық бағалаусыз зерттелген аймақтардың морфологиялық ерекшеліктері болып саналады.

Синтезделген материалдардың элементтік құрамын анықтау үшін энергетикалық дисперсиялық рентгендік спектроскопия көмегімен талдау жүргізілді. Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 жүйесінің EDS спектрі 4-суретте көрсетілген. Спектрде материалдың алюминий негізінің құрамына сәйкес келетін оттегі мен алюминийдің сипаттамалық сигналдары көрсетіледі. Сонымен қатар, молибден мен кобальттың сигналдары анық көрінеді. Mo сигналдары спектрдің бірнеше энергетикалық аймақтарында байқалады, бұл оған тән рентген сызықтарына сәйкес келеді. Спектрде Co-тың сипаттамалық шыңдары да анық көрінеді. Co және Mo сигналдарының бірге болуы Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 зерттелген аймағында металл компоненттерінің екеуінің де болуын растайды.

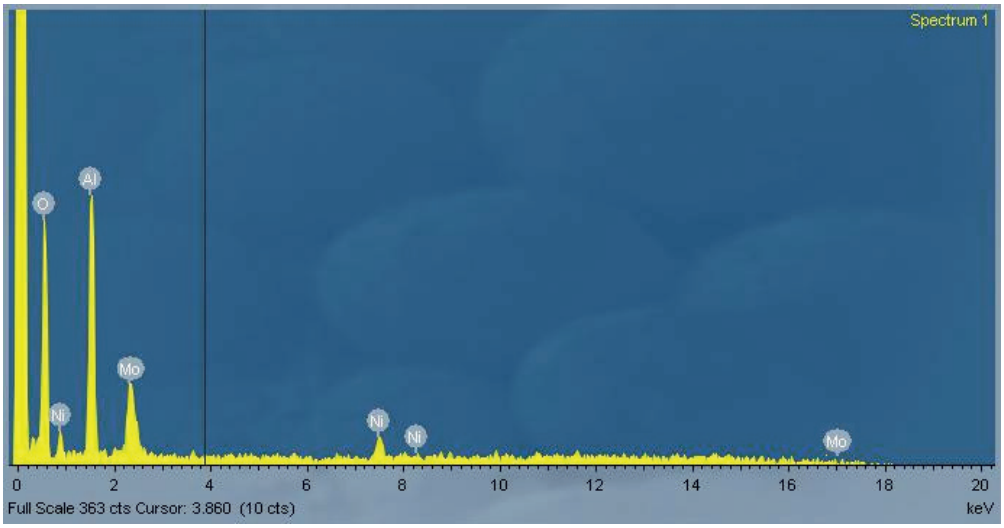


Сурет 4. Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 жүйесінің EDS спектрі.

Спектрде көміртегінің қарқынды сигналы да бар. Оның пайда болуы зерттелген материалдың органикалық компонентімен де, электронды микроскопияға үлгі дайындау ерекшеліктерімен де байланысты болуы мүмкін. Сондықтан, бұл зерттеуде көміртегі сигналы спектрдің сапалық сипаттамасында ескерілді, бірақ полимер компонентінің құрамын бағалау үшін тәуелсіз пайдаланылмады.

Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 жүйесінің EDS талдауы материалдың көп компонентті құрамын да растады (5-сурет). Спектр Al және O қарқынды сигналдарын, сондай-ақ Ni және Mo сипаттамалық сигналдарын көрсетеді. Никельдің болуы тиісті

энергетикалық аймақтардағы бірнеше сипаттамалық шыңдармен расталады, ал молибден сигналдары спектрдің төмен және жоғары энергиялы бөліктерінде жазылады. Al, O_2, Ni және Mo бір мезгілде анықталуы синтезделген Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 жүйесінің құрамына сәйкес келеді және материалдың талданатын аймағында енгізілген металл құрамдас бөліктердің бар екенін растайды.



Сурет 5. Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 жүйесінің EDS спектрі.

Жалпы алғанда, EDS нәтижелері синтезделген екі жүйеде де мақсатты металл компоненттерінің Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 ішіндегі Ni және Mo, ал Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 ішіндегі Co және Mo бар екенін растады. Зерттелген материалдардың алюминий құрамы бар негізіне қатысты Al және O екі спектрде де анықталды.

СЭМ және EDS нәтижелерінің біріктірілген талдауы алынған Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 және Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 материалдарының беткі морфологиясының сипаты бойынша әртүрлі екенін, ал сәйкес металл компоненттерінің бар екендігі расталғанын көрсетеді. Ni–Mo жүйесі борпылдақ агрегаттардың, ұсақ дисперсті және пластиналы түзілімдердің тіркесімімен сипатталады, ал үлкен қырлы құрылымдар мен созылған микротүзілімдер Co–Mo жүйесінің зерттелген аймақтарында айқынырақ көрінеді.

Нәтижелерді талқылау. Алынған нәтижелер алюминий оксиді тасымалдаушысы және синтездеуге ортақ тәсілді қолдана отырып, Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 және Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 беттік ұйымдасудың әртүрлі түрлерін құрайтынын көрсетеді. Бұл көп компонентті металл құрамдас материалдардың морфологиясы тек тасымалдаушының сипатымен ғана емес, сонымен қатар ауыспалы металл ерітінділерін енгізу кезінде жүретін процестердің үйлесімімен, олардың полимер модификаторымен әрекеттесуімен және кейінгі беттік бекітуімен де анықталатынын көрсетеді. Al_2O_3 негізіндегі жүйелердің соңғы зерттеулері сіңіру ерітіндісінің құрамын және металл құрамдас фазаның түзілу шарттарын өзгерту

Ni-Mo компоненттерінің дисперсиясы мен беттік күйін айтарлықтай өзгерте алатынын көрсетті. Мысалы, Mijares-Alvarado et al. $NiMo/Al_2O_3$ үшін сіңіру ерітіндісінің pH мәнін өзгерту алынған Ni-Mo беттік түрлерінің сипатына және олардың алюминий оксиді тасымалдаушысымен әрекеттесу сипатына тікелей әсер ететінін көрсетті (Mijares-Alvarado et al., 2025).

Зерттеліп отырған жүйеде полиэтиленгликольдің болуы ерекше маңызды болуы мүмкін. Бұл жағдайда ПЭГ алюминий құрамдас тасымалдаушы түзілу кезеңінде, яғни Ni-Mo және Co-Mo компоненттерінің тұндырылуына дейін енгізілді. Демек, оның әсері тек металл құрамдас фазаға ғана емес, сонымен қатар ауыспалы металл ерітінділері кейіннен тұндырылатын беттік күйге де әсер етуі мүмкін. Бұл болжам ПЭГ қосу арқылы $NiMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$ зерттеген Sukandar et al. нәтижелерімен сәйкес келеді. Авторлар әртүрлі мөлшерде ПЭГ енгізу $NiMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$ құрылымдық және текстуралық сипаттамаларын өзгертетінін көрсетті; 2 масс.% ПЭГ бар оңтайландырылған нұсқа дамыған бетімен және кеуекті құрылымымен сипатталды (Sukandar et al., 2023). Осылайша, Ni-Mo жүйесін дайындаудағы органикалық компонентті инертті қоспа ретінде емес, материалдың соңғы ұйымдасуын қалыптастыруға қатыса алатын фактор ретінде қарастыруға болады.

Сонымен қатар, осы зерттеудің нәтижелері бірдей ПЭГ-дің болуы Ni-Mo және Co-Mo жүйелерінде бірдей морфологиялардың пайда болуына әкелмейтінін көрсетеді. Бұл алынған деректерді түсіндіру үшін өте маңызды. Егер полимер жалғыз морфологиялық анықтаушы фактор болса, екі үлгінің беттік ұйымдастырылуы ұқсас болады деп күтілуде. Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 жүйесіндегі агрегацияланған және пластиналы құрылымдардың байқалған үйлесімі және Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 ірі қырлы және ине тәрізді құрылымдардың айқынырақ болуы соңғы микроқұрылымның пайда болуына ықпал ететін металдың табиғатының қатысатынын көрсетеді. Бұл болжам $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$-тің қазіргі заманғы зерттеулерімен сәйкес келеді, бұл жүйедегі ауыспалы металдардың химиялық ортаға сезімталдығын көрсетеді. Majodina et al. әртүрлі лигандтардың қатысуымен алынған $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$-ты зерттеп, Co-Mo компоненттерінің координациялық ортасын өзгерту нәтижесінде пайда болған материалдардың беттік қасиеттерін өзгертетінін анықтады (Majodina et al., 2025). Зерттеуде беттің элементтік құрамын бағалау үшін EDS әдісі қолданылды. Бұл деректер Co–Mo жүйелері үшін ауыспалы металл кешендерінің түзілу жолы және олардың $\gamma\text{-}Al_2O_3$-пен әрекеттесуі соңғы беттік сипаттамаларға әсер етуі мүмкін екенін көрсетеді.

Бұл жұмыстағы үлгілерде байқалған агрегация құрамында металы бар жүйелерді сіңдіру үшін де ерекше емес. Ni–Mo компоненттерін қолдану кезінде морфологиялық нәтиже ауыспалы металл бөлшектерінің таралуы, тасымалдаушының қол жетімді жерлеріне енуі және құрамында металл бар бөлшектердің жергілікті жинақталуы арасындағы тепе-теңдікпен анықталады. **Hasanudin et al.** SiO_2/Al_2O_3–NiMo зерттеуінде NiMo тұндырғаннан кейін бастапқы бетінің морфологиясы айтарлықтай өзгеретіні, ал кейбір үлгілерде EDS картасын жасау жергілікті агрегацияны және NiMo жеткіліксіз дисперсиясын анықтағанын

көрсетті, ал тасымалдаушы құрамының өзгеруі металл құрамдас бөлігінің біркелкі таралуын қамтамасыз етті. Авторлар бұл айырмашылықтарды NiMo-ның тасымалдаушы бетімен өзара әрекеттесуімен және құрылымдық бос орындардың қол жетімділігімен байланыстырды (Hasanudin et al., 2025). Бұл байқау СЭМ деректерін түсіндіру үшін бірден қызығушылық тудырады. Көпкомпонентті материалдар үшін морфологиялық гетерогенділік бірнеше процестердің бір мезгілде пайда болуын көрсетуі мүмкін: бетінде металы бар компоненттердің бекітілуі, агрегаттардың түзілуі және үлкен құрылымдық түзілімдердің өсуі. Дегенмен, тек СЭМ негізінде бұл процестердің әрқайсысының үлесін бөлу мүмкін емес. Сондықтан бұл жұмыста анықталған борпылдақ агрегаттардың, ұсақ дисперсті компоненттердің және пластинкалы құрылымдардың жиынтығы ең алдымен Ni–Mo жүйесінің қалыптасқан морфологиялық күйінің сипаттамасы ретінде қарастырылады.

Заманауи зерттеулер Ni-Mo/Al_2O_3 құрылымына тек тасымалдаушы ғана емес, сонымен қатар металл құрамы да айтарлықтай әсер ететінін растайды. Ni-Mo жүйелерінің құрылымының қалыптасуына Ni/Mo қатынасының әсерін зерттеу компоненттердің салыстырмалы мөлшерін өзгерту Ni-Mo бар құрылымдардың қалыптасу сипатын өзгертетінін көрсетті. Бұл Ni мен Mo-ны тәуелсіз қоспалар деп санауға болмайтынын растайды: олардың салыстырмалы қатынасы көп компонентті материалдың қалыптасуын анықтайтын параметрлердің бірі болып табылады. Біздің жағдайда бірдей үлгі дайындау схемасы процестің айырмашылықтарының әсерін азайтады. Сондықтан, Ni-Mo және Co-Mo жүйелеріндегі байқалған айырмашылық Ni- және Co бар ауыспалы металдардың химиялық табиғатындағы айырмашылықтарға және олардың Mo компонентімен және тасымалдаушымен әрекеттесуіне байланысты болуы мүмкін.

EDS деректері көп компонентті жүйелердің қалыптасуын одан әрі растайды. Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 үшін Ni мен Mo бір мезгілде анықталды, ал Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 үшін Co мен Mo Al- және O бар негізге қарсы анықталды. Металл құрамдас жүйелерді бағалауға ұқсас тәсіл қазіргі заманғы зерттеулерде қолданылады. Атап айтқанда, Hasanudin et al. алюмосиликат тасымалдаушыларда Ni және Mo таралуын бағалау үшін EDS деректерді пайдаланды және металл компоненттерінің кеңістіктік біртектілік дәрежесі тіректің құрамына байланысты айтарлықтай өзгеруі мүмкін екенін көрсетті. CoMo/γ-Al_2O_3 үшін EDS беттік элементтік құрамды растау және модификациялық лигандтардың түзуші материалға әсерін бағалау құралы ретінде де қолданылады (Hasanudin et al., 2025).

Бұл жағдайда осы жұмыста ұсынылған EDS спектрлері ең алдымен таңдалған аумақтардың сапалы элементтік құрамын растау ретінде түсіндірілуі керек. Үлгінің бірнеше аймақтарының толық EDS картасы болмаған жағдайда жергілікті алынған спектрді барлық бетке көшіру және металдардың таралуының абсолютті біртектілігін бекіту мүмкін емес.

Зерттеу нәтижелері Ni, Co және Mo бар екенін жай растаудан гөрі маңыздырақ қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Алюминийі бар негіздің бір түрімен және ПЭГ пайдалануымен екі металл жүйесі әртүрлі морфологиялық профильді

құрайды. Демек, полимердің модификациясы жалпы құрылымды құрайтын ортаны жасайды, бірақ беттің соңғы ұйымдастырылуы да енгізілген металл компоненттерінің табиғатымен анықталады. Осы арқылы алынған деректер полимер-металл жүйелеріндегі құрылым түзілудің көп факторлы сипатын растайды: тасымалдаушы құрамы, органикалық модификатордың болуы, сіңдіру ерітіндісінің химиясы және ауыспалы металдың табиғаты бір-бірінен тәуелсіз емес, бірге әрекет етеді.

Алынған нәтижелердің ғылыми маңыздылығы салыстырмалы жағдайларда алынған Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 және Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 салыстыруында жатыр. Қазіргі заманғы зерттеулердің көпшілігі металл концентрациясын, тасымалдаушы құрамын, pH мәнін немесе органикалық қоспа түрін өзгерту арқылы құрылымдық факторларды зерттейді. Мысалы, NiMo/Al_2O_3 зерттеулері беттік күйінің сіңдіру жағдайларына тәуелділігін көрсетті, ал CoMo/γ-Al_2O_3 зерттеулерінде ол енгізілген лигандтың табиғатына байланысты болды. Осы зерттеуде екі жүйенің технологиялық схемасы сақталды, ал промотор ретінде қолданылған металл өзгерді (Salomatina et al., 2022). Сондықтан анықталған айырмашылықтар полимермен модификацияланған Mo бар материалдардың құрылым түзілуіне Ni және Co табиғатының әсерін одан әрі зерттеуге негіз болады.

Дегенмен, алынған нәтижелердің белгілі бір шектеулері бар. СЭМ таңдалған беттік аймақтарды сипаттайды және материалдың үш өлшемді құрылымын немесе кеуектілігін сандық анықтауды қамтамасыз етпейді, ал қолданылған EDS талдауы шоғырланған аймақтың элементтік құрамын растайды. Сондықтан, осы кезеңде Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 және Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 құрылымдық және морфологиялық табиғатындағы айырмашылықтарды талқылау дұрыс, бірақ жеке байқалған пластиналы немесе ине тәрізді түзілімдерді қосымша фазалық сәйкестендірусіз нақты кристалды қосылыстармен байланыстырмау керек. Нәтижелерді осылайша түсіндіру негізсіз тұжырымдар жасауға жол бермейді және морфологиялық әрі элементтік талдаудың дербес ғылыми маңызын айқындайды.

Қорытынды. Зерттеу нәтижесінде жалпы алюминий оксиді негізінде полимер-металл материалдарының түзілуі күрделі иерархиялық ұйымдастырылған беттің дамуымен қатар жүретіні анықталды, оның табиғаты металл құрамдас жүйенің құрамына байланысты. Ni-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 және Co-Mo-ПЭГ/Al_2O_3 салыстыруы никельді кобальтпен алмастыру тек элементтік құрамға ғана емес, сонымен қатар материалдың морфологиялық ұйымдастырылу сипатына да әсер ететінін көрсетті. Бұл агрегацияланған, пластиналы және созылған құрылымдық түзілімдердің әртүрлі қатынастарында көрінеді және құрылымның түзілу процесінің енгізілген ауыспалы металдың табиғатына сезімталдығын көрсетеді.

СЭМ және EDS нәтижелері көп компонентті Ni–Mo- және Co–Mo құрамдас жүйелердің өндірілуін растайды және олардың соңғы морфологиясы алюминий оксиді негізінің, полимер модификаторының және металл компоненттерінің біріккен әсерімен анықталатынын көрсетеді. Бұл жағдайда полиэтиленгликоль құрылым түзілу үдерісіне ықпал ететін компонент ретінде қарастырылады, ал никель және кобальт құрамды үлгілер арасындағы анықталған айырмашылықтар

CC BY NC

металл табиғатының материалдың беткі морфологиясын қалыптастырудағы маңызды рөлін көрсетеді. Қазіргі заманғы зерттеулер ПЭГ металл оксиді мен молибдат композиттік жүйелерінің морфологиясын айтарлықтай өзгерту мүмкіндігін растайды.

Осылайша, салыстырмалы талдау полимер-металл жүйесінің құрамы мен морфологиялық ұйымдасуы арасындағы өзара байланысты анықтауға мүмкіндік берді. Алынған нәтижелер металл компонентінің табиғаты мен полимерлік модификациялау жағдайларын өзгерту арқылы көпкомпонентті жүйелердің құрылымдық-морфологиялық қасиеттерін мақсатты түрде реттеудің ғылыми негізін қалыптастырады.

References

Akhtar M., Shahzadi S., Arshad M., Akhtar T., Janjua M. R. (2025). Metal oxide-polymer hybrid composites: a comprehensive review on synthesis and multifunctional applications. RSC Advances. – Vol. 15. – P. 18173-18208. https://doi.org/10.1039/D5RA01821H (in Eng.).

Al-Samhan M., Al-Fadhli J., Al-Otaibi A. M., Bouresli R. (2023). Synthesis of micromesoporous zeolite-alumina catalysts for olefin production from heavy crude oil. International Journal of Chemical Engineering. – Vol. 2023. – P. 7302409. https://doi.org/10.1155/2023/7302409 (in Eng.).

Arif M., Raza H., Akhter T. (2024). Classification, synthesis, characterization, and applications of metal nanoparticle-containing hybrid microgels: a comprehensive review. RSC Advances. – No. 14(34). – P. 24604-24630. https://doi.org/10.1039/D4RA04128C (in Eng.).

Beg S., Rahman M., Jain A., Saini S., Midoux P., Pichon C., Akhter S. (2017). Nanoporous metal organic frameworks as hybrid polymer–metal composites for drug delivery and biomedical applications. Drug Discovery Today. – No. 22(4). – P. 625-637. https://doi.org/10.1016/j.drudis.2016.10.001 (in Eng.).

Hasanudin H., Nakashima M., Asri W. R., Novia N., Hadiah F., Maryana R., Al Muttaqii M., Rinaldi N. (2025). Effect of aluminium loading on SiO_2/Al_2O_3-NiMo catalysts synthesized via KHP-template for crude palm oil hydrocracking. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. – Vol. 20. – P. 694-708. https://doi.org/10.9767/bcrec.20483 (in Eng.).

Hatakeyama Y., Morita T., Takahashi S., Onishi K., Nishikawa K. (2011). Synthesis of gold nanoparticles in liquid polyethylene glycol by sputter deposition and temperature effects on their size and shape. The Journal of Physical Chemistry C. – Vol. 115. – P. 3279-3285. https://doi.org/10.1021/jp110455k (in Eng.).

Liu F., Abdiryim T., Liu X. (2024). Metallopolymers as functional materials for multiple applications. Polymer. – Vol. 305. – P. 127170. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127170 (in Eng.).

Majodina S., Walmsley R., Govender A., Hosten E. C., Olivier J., Tshentu Z., Ogunlaja A. S. (2025). Influence of ligands on the surface characteristics of CoMo/γ-Al_2O_3 and hydrodesulfurization catalytic activity on dibenzothiophene-type compounds. ChemistryOpen. – Vol. 14. – P. e202400123. https://doi.org/10.1002/open.202400123 (in Eng.).

Mijares-Alvarado A. G., López-Benítez A., Silva-Rodrigo R., Rodríguez-Ávila J. A., Guevara-Lara A. (2025). Impact of impregnation pH on NiMo surface species in Al_2O_3-supported catalysts for green diesel production. Surfaces. – No. 8(2). – P. 21. https://doi.org/10.3390/surfaces8020021 (in Eng.).

Nguyen M. T., Pattanasattayavong P., Yonezawa T. (2024). Detailed discussion on the structure of alloy nanoparticles synthesized via magnetron sputter deposition onto liquid poly(ethylene glycol). Nanoscale Advances. – Vol. 6. – P. 1822-1836. https://doi.org/10.1039/D3NA00998J (in Eng.).

Rajeev S., Panicker U. G. (2025). Polymer-metal organic frameworks: recent advances in synthesis strategies and applications. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – Vol. 35. – P. 5157-5188. https://doi.org/10.1007/s10904-025-03616-8 (in Eng.).

Salomatina A. A., Nadeina K. A., Klimov O. V., Danilova I. G., Gerasimov E. Y., Prosvirin I. P., Noskov A. S. (2022). Influence of Ni/Mo ratio on structure formation of Ni–Mo complex compounds in NiMo/Al_2O_3 catalysts for selective diene hydrogenation. Energy & Fuels. – Vol. 36. – P. 15088-15099. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c02940 (in Eng.).

Schmidt B. V. (2020). Metal-organic frameworks in polymer science: polymerization catalysis, polymerization environment, and hybrid materials. Macromolecular Rapid Communications. – Vol. 41. – P. 1900333. https://doi.org/10.1002/marc.201900333 (in Eng.).

Sukandar D., Badriyah L., Rustyawan W., Adawiah A. (2023). Effect of additional polyethylene glycol and citric acid on characteristics of NiMo/γ-Al_2O_3 catalyst in light cycle gas oil hydrodesulfurisation. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. – No. 18(1). – P. 162-172. https://doi.org/10.9767/bcrec.17036 (in Eng.).

Tayyab M., Zizhe L., Rauf S., Xu Z., Sagar R. U., Faiz F., Luo J. L. (2025). Advanced fabrication techniques for polymer–metal nanocomposite films: state-of-the-art innovations in energy and electronic applications. Chemical Science. – Vol. 16. – P. 3362-3407. https://doi.org/10.1039/D4SC04600E (in Eng.).

Thirugnanasambandan T. (2019). Polymers-metal nanocomposites. In: Dasgupta N., Ranjan S., Lichtfouse E. Environmental Nanotechnology. Environmental Chemistry for a Sustainable World. – Vol. 21. – Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-98708-8_8 (in Eng.).

Yildiz Y., Manzak A. (2024). The effect of a hydrophilic polymer on the morphology of polymeric membranes and the retention of metals. Water, Air, & Soil Pollution. – Vol. 235. – P. 517. https://doi.org/10.1007/s11270-024-07324-w (in Eng.).

Yue N., Umer S., Subramaniam R., Teoh W. Y., Yang C. (2025). Emerging metal-polymer frameworks: structure, applications, and perspectives. Advanced Functional Materials. – Vol. 35. – P. 2425506. https://doi.org/10.1002/adfm.202425506 (in Eng.).

Zhang Z., Nguyen H. T., Miller S. A., Ploskonka A. M., DeCoste J. B., Cohen S. M. (2016). Polymer-metal-organic frameworks (polyMOFs) as water tolerant materials for selective carbon dioxide separations. Journal of the American Chemical Society. – Vol. 138. – P. 920-925. https://doi.org/10.1021/jacs.5b11034 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 223-238

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.452

UDC: 544.77:546.57: 615.28:581.19
IRSTI: 31.23.01; 31.21.29

©Dyusebaeva M.A.[1], Berganayeva A.E.[1*], Ibragimova N.A.[2], Utaraliev D.M.[1], Berganayeva G.E.[1], 2026.
[1]Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;
[2]Kazakh-German University (DKU), Almaty, Kazakhstan.
*E-mail: aberganayeva@bk.ru

GREEN SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES USING THE *N*-BUTANOL FRACTION OF *GALEGA OFFICINALIS* L.

Dyusebaeva Moldyr — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: moldyr.dyusebaeva@kaznu.edu.kz, https://orcid.org/0000- 0003-3873-5099;
Berganayeva Aliya — Master of Chemical Technology of Inorganic Substances, Senior Researcher, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: aberganayeva@bk.ru, https://orcid.org/0000-0002-1417-2992;
Ibragimova Nailya — Candidate of Biological Sciences, Kazakh-German University (DKU), Almaty, Kazakhstan,
E-mail: nailya.73@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1618-900X;
Utaraliev Damil — Junior Researcher, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: damilutaraliev@gmail.com, https://orcid.org/0009-0002-1642-2171;
Berganayeva Gulzat — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: gulzat-bakyt@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-7213-7458.

Abstract. This study aimed to synthesize silver nanoparticles by a green method using the *n*-butanol fraction of *Galega officinalis* L. as a natural reducing and stabilizing agent and to evaluate their physicochemical characteristics and biological activity. For synthesis, 0,3 g of the fraction was mixed with 300 mL of 1% $AgNO_3$ at pH 9,0 and 90 °C. The product was characterized by UV–Vis, FTIR, SEM, and EDS. A surface plasmon resonance band occurred at 460 nm. FTIR indicated the involvement of organic components. Analysis of 100 particles in SEM micrographs showed a predominantly spherical morphology, a size range of 46–187 nm, and an average size of approximately 99 nm. EDS showed that silver was the predominant element at 77,74 wt%. The sample inhibited protein denaturation by 58.50% and showed membrane-stabilizing activity of 54,68% and 59,03% at concentrations of 1% and 10%, respectively. Growth inhibition zones were 14,17 ± 1,07 mm for *Escherichia coli*, 11,0 ± 0.0 mm for *Staphylococcus*

aureus, and 7,83 ± 0,76 mm for *Candida albicans*; no inhibition was observed against *Pseudomonas aeruginosa*. The results support use of the *n*-butanol fraction of *G. officinalis* to obtain biologically active silver-containing nanoscale particles. X-ray diffraction and control studies are needed to confirm crystalline Ag^0 and distinguish component contributions.

Keywords: *Galega officinalis* L., silver nanoparticles, green synthesis, anti-inflammatory activity, antimicrobial activity

Funding: *This research was carried out within the framework of the Program-Targeted Funding for 2025–2027 of the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (BR28713093), "Development of Domestic Pharmaceutical Substances and Drugs Based on Natural and Synthetic Biologically Active Substances".*

For citations: *Dyusebaeva M.A., Berganayeva A.E., Ibragimova N.A., Utaraliev D.M., Berganayeva G.E. Green synthesis of silver nanoparticles using the n-butanol fraction of Galega officinalis* L. *Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 223-238. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.452*

©Дюсебаева М.А.[1], Берганаева А.Е.[1*], Ибрагимова Н.А.[2], Утаралиев Д.М.[1], Берганаева Г.Е.[1], 2026.

[1]әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;
[2]Қазақстан-Неміс университеті (DKU), Алматы, Қазақстан.
*E-mail: aberganayeva@bk.ru

GALEGA OFFICINALIS L. ӨСІМДІГІНІҢ N-БУТАНОЛДЫҚ ФРАКЦИЯСЫ АРҚЫЛЫ КҮМІС НАНОБӨЛШЕКТЕРІН ЖАСЫЛ СИНТЕЗДЕУ

Дюсебаева Мольдыр — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: moldyr.dyusebaeva@kaznu.edu.kz, https://orcid.org/0000-0003-3873-5099;
Берганаева Алия — бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы магистрі, аға ғылыми қызметкер, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: aberganayeva@bk.ru, https://orcid.org/0000-0002-1417-2992;
Ибрагимова Найля — биология ғылымдарының кандидаты, Қазақстан-Неміс университеті (DKU), Алматы, Қазақстан,
E-mail: nailya.73@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1618-900X;
Утаралиев Дамиль — кіші ғылыми қызметкер, әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: damilutaraliev@gmail.com, https://orcid.org/0009-0002-1642-2171;
Берганаева Гульзат — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: gulzat-bakyt@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002- 7213-7458.

Аннотация. *Зерттеудің мақсаты. Galega officinalis* L. өсімдігінің *n*-бутанолдық фракциясын табиғи тотықсыздандырғыш және тұрақтандырғыш

CC BY NC

ретінде пайдаланып, күміс нанобөлшектерін жасыл әдіспен синтездеу, олардың физика-химиялық сипаттамалары мен биологиялық белсенділігін бағалау болды. Синтез үшін фракцияның 0,3 г мөлшері pH 9,0 және 90 °C жағдайында 1%-дық $AgNO_3$ ерітіндісінің 300 мл көлемімен әрекеттестірілді. Алынған материал ультракүлгін-көрінетін спектроскопия (UV–Vis), Фурье түрлендірулі инфрақызыл спектроскопия (FTIR), сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) және энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDS) әдістерімен сипатталды. UV–Vis спектрінде 460 нм-де беттік плазмондық резонанс жолағы тіркелді. СЭМ микрофотосуреттеріндегі 100 бөлшекті талдау олардың негізінен сфералық пішінді, өлшемдері 46–187 нм және орташа өлшемі шамамен 99 нм екенін көрсетті. EDS нәтижелері күмістің басым элемент екенін және оның мөлшері 77,74 мас.% құрайтынын анықтады. FTIR деректері органикалық компоненттердің қатысуын көрсетті. Синтезделген үлгі ақуыз денатурациясын 58,50%-ға тежеп, 1% және 10% концентрацияларда тиісінше 54,68% және 59,03% мембрананы тұрақтандырушы белсенділік көрсетті. Микробқа қарсы сынақта өсу тежелу аймақтары *Escherichia coli* үшін 14,17 ± 1,07 мм, *Staphylococcus aureus* үшін 11,0 ± 0,0 мм және *Candida albicans* үшін 7,83 ± 0,76 мм болды; *Pseudomonas aeruginosa*-ға қарсы әсер байқалмады. Нәтижелер *G. officinalis* өсімдігінің *n*-бутанолдық фракциясын биологиялық белсенді, құрамында күміс бар наноөлшемді бөлшектер алуда қолдану мүмкіндігін көрсетеді. Металдық Ag^0 кристалдық фазасын растау және жекелеген компоненттердің үлесін анықтау үшін рентгенфазалық және бақылау зерттеулері қажет.

Түйін сөздер: *Galega officinalis* L, күміс нанобөлшектері, жасыл синтез, қабынуға қарсы белсенділік, микробқа қарсы белсенділік

©Дюсебаева М.А.[1], Берганаева А.Е.[1*], Ибрагимова Н.А.[2], Утаралиев Д.М.[1], Берганаева Г.Е.[1], 2026.

[1]Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан;
[2]Казахстанско-немецкий университет (DKU),, Алматы, Казахстан.
*E-mail: aberganayeva@bk.ru

ЗЕЛЕНЫЙ СИНТЕЗ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ N-БУТАНОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ *GALEGA OFFICINALIS* L.

Дюсебаева Мольдыр — кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Казахский Национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: moldyr.dyusebaeva@kaznu.edu.kz, https://orcid.org/0000-0003-3873-5099;
Берганаева Алия — магистр химической технологии неорганических веществ, старший научный сотрудник, Казахский Национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: aberganayeva@bk.ru, https://orcid.org/0000-0002-1417-2992;
Ибрагимова Найля — кандидат биологических наук, Казахстанско-немецкий университет (DKU), Алматы, Казахстан,
E-mail: nailya.73@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1618-900X;

Утаралиев Дамиль — младший научный сотрудник, Казахский Национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: damilutaraliev@gmail.com, https://orcid.org/0009-0002-1642-2171;
Берганаева Гульзат — кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Казахский Национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: berganaeva.gulzat@kaznu.kz, https://orcid.org/0000-0002- 7213-7458.

Аннотация. Цель исследования – зеленый синтез наночастиц серебра с использованием *n*-бутанольной фракции *Galega officinalis* L. в качестве природного восстановителя и стабилизатора, а также оценка их физико-химических характеристик и биологической активности. Для синтеза 0,3 г фракции смешивали с 300 мл 1%-ного раствора $AgNO_3$ при pH 9,0 и температуре 90 °C. Полученный материал охарактеризован методами электронной спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях (UV–Vis), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). В спектре UV–Vis зарегистрирована полоса поверхностного плазмонного резонанса при 460 нм. Данные FTIR указали на участие органических компонентов. Анализ 100 частиц на СЭМ-микрофотографиях показал их преимущественно сферическую форму, при этом диапазон размеров составил 46–187 нм и средний размер – около 99 нм. По данным EDS серебро являлось преобладающим элементом и составляло 77,74 мас.%. Синтезированный образец ингибировал денатурацию белка на 58,50% и проявил мембраностабилизирующую активность 54,68% и 59,03% при концентрациях 1% и 10% соответственно. В антимикробном тесте зоны задержки роста составили 14,17 ± 1,07 мм для *Escherichia coli*, 11,0 ± 0,0 мм для *Staphylococcus aureus* и 7,83 ± 0,76 мм для *Candida albicans*; в отношении *Pseudomonas aeruginosa* ингибирующий эффект отсутствовал. Результаты показывают возможность применения *n*-бутанольной фракции *G. officinalis* для получения биологически активных серебросодержащих наноразмерных частиц. Для подтверждения кристаллической фазы металлического Ag^0 и определения вклада отдельных компонентов необходимы рентгенофазовые и сравнительные контрольные исследования.

Ключевые слова: *Galega officinalis* L, наночастицы серебра, зеленый синтез, противовоспалительная активность, антимикробная активность

Кіріспе. Соңғы екі онжылдықта күміс нанобөлшектері (AgNPs) бірегей физика-химиялық және биологиялық қасиеттеріне байланысты металл наноматериалдарының кеңінен зерттелген кластарының біріне айналды (Fahim et al., 2024; Abada et al., 2024). Өсімдік сығындыларын пайдалана отырып күміс нанобөлшектерін (AgNPs) «жасыл» синтездеуге арналған зерттеулер санының көптігіне қарамастан (Fahim et al., 2024; Eker et al., 2024; Khan et al., 2023; Liti et al., 2025), бұл бағытты жаңа өсімдік шикізатын қолдану арқылы дамыту әлі де ғылыми қызығушылық тудырады. Сонымен қатар, қазіргі кезде тұтас өсімдік экстракттарынан биологиялық белсенді заттардың белгілі бір топтарымен

байытылған фракцияларды қолдануға көшу ерекше маңызға ие. Мұндай тәсіл өсімдік метаболиттерінің нанобөлшектердің түзілуі мен тұрақтануындағы рөлін нақтырақ бағалауға, сондай-ақ өсімдік шикізатының химиялық құрамы, алынған нанобөлшектердің сипаттамалары және олардың биологиялық қасиеттері арасындағы өзара байланысты анықтауға мүмкіндік береді.

Осыған байланысты, *Galega officinalis* L. (ешкішөп, ешкібұршақ) өсімдігі әртүрлі кластағы екінші реттік метаболиттерге бай дәрілік өсімдік ретінде ерекше қызығушылық тудырады. Дегенмен, осы өсімдікті пайдалана отырып нанобөлшектерді «жасыл» синтездеуге арналған жарияланған зерттеулердің көпшілігінде тұтас сулы немесе су-этанолды сығындылар қолданылады (Martínez-Cisterna et al., 2025; Varjovi et al., 2023). Сұйық-сұйық фракциялау әдісі арқылы алынған *G. officinalis* өсімдігінің жекелеген фракцияларын пайдалану мәселесі әлдеқайда аз зерттелген; атап айтқанда, күміс нанобөлшектерін синтездеу үшін *n*-бутанолды фракцияны қолдану және олардың биологиялық қасиеттерін кейіннен бағалау туралы ақпарат әлі де шектеулі.

Бұл зерттеудің ғылыми маңыздылығы тек күміс нанобөлшектерінің биогенді синтезімен ғана емес, сонымен қатар Ag^+ иондарын тотықсыздандыруға және түзілетін нанобөлшектердің бетін тұрақтандыруға қатыса алатын табиғи қосылыстардың көзі ретінде *G. officinalis* өсімдігінің *n*-бутанолдық фракциясын пайдаланумен де айқындалады.

Осылайша, бұл зерттеудің мақсаты *G. officinalis* өсімдігінің *n*-бутанол фракциясын пайдалана отырып, AgNPs «жасыл» синтездеу, олардың физика-химиялық сипаттамаларын анықтау және биологиялық белсенділігін кешенді бағалау болды. Мұндай тәсіл стандартталған өсімдік фракциясын қолдану, күміс нанобөлшектерінің түзілуі және олардың биологиялық белсенділігі арасындағы байланысты айқындайды; бұл биомедициналық мақсаттағы наноматериалдарды алудың экологиялық таза әдістерін әзірлеу тұрғысынан маңызды болып табылады.

Материалдар мен әдістер. *Реагенттер:* химиялық таза дәрежесіндегі (ХТ) күміс нитраты ($AgNO_3$), натрий гидроксиді (NaOH), этанол, гексан, дихлорметан, этилацетат және *n*-бутанол. Барлық реагенттер «Лаборфарма» ЖШС-нен (Қазақстан) сатып алынды. Ерітінділерді дайындау үшін деионизацияланған су пайдаланылды.

Galega officinalis L. *өсімдігінің n-бутанолдық фракциясын алу.* Зерттеу үшін гүлдеу кезеңінде жиналған *G. officinalis* өсімдігінің жерүстібөліктері пайдаланылды. Өсімдік шикізаты тікелей күн сәулесінен қорғалған, жақсы желдетілетін орында бөлме температурасында тұрақты салмаққа дейін кептірілді. Кептірілген шикізат біртекті ұнтақ күйіне дейін ұсақталды. Ұнтақталған өсімдік шикізатының 850,00 г мөлшері бөлме температурасында, мерзімді түрде араластыра отырып, 50 %-дық су-этанол ерітіндісімен 72 сағат бойы экстракцияланды. Алынған сығынды сүзіліп, 45–50 °C температурада вакуум астында концентрленді, содан кейін ылғал толық жойылғанға дейін лиофилді кептіргіш арқылы кептірілді. Нәтижесінде, құрамында экстракцияланатын биологиялық белсенді қосылыстар кешені бар 144,40 г (16,98 %) құрғақ жиынтық су-этанол сығындысы алынды.

Алынған экстракт әрі қарай пайдаланылғанға дейін герметикалық жабық ыдыста тоңазытқыш камерасында сақталды.

Жиынтық сулы-этанолды сығындының құрамдас бөліктерін бөлу үшін сатылы сұйықтық-сұйықтық фракциялау жүргізілді. Құрғақ сығынды (144,40 г) толық ерігенше жақсылап араластыра отырып, 700 мл деионизацияланған суда ерітілді. Алынған сулы ерітінді бөлгіш құйғышта полярлығы әртүрлі органикалық еріткіштермен кезекпен экстракцияланды. Әр кезеңде экстракция үш рет жүргізіліп, сәйкес органикалық фазалар біріктірілді. Еріткіштер келесі кезекпен қолданылған: *n*-гексан (600 мл), дихлорметан (600 мл), этилацетат (800 мл) және *n*-бутанол (600 мл). Әр кезеңнен кейін органикалық фаза бөлініп алынды, ал сулы фаза келесі еріткішпен экстракциялауға жіберілді. Біріктірілген органикалық фазалар еріткіш толығымен кеткенше роторлы буландырғышта буландырылды. Сатылы фракциялау нәтижесінде массасы 2,79 г (1,93 %) *n*-гексан, 46,18 г (31,98 %) дихлорметан, 1,69 г (1,17 %) этилацетат және 5,27 г (3,65%) *n*-бутанол фракциялары алынды. Бөліп алынған фракциялар әрі қарай талдау жүргізілгенге дейін герметикалық жабылған ыдыстарда сақталды. Экстракция және фракциялау тәсілі еріткіш құрамы мен жекелеген кезеңдердің шарттарына шағын өзгерістер енгізіле отырып, Badeggi және т.б. (Badeggi, 2020) жұмысы негізінде бейімделді.

Күміс нанобөлшектерін алу әдісі. AgNPs синтездеу үшін *G. officinalis* өсімдігінің *n*-бутанолдық фракциясының 0,3 г мөлшері үздіксіз араластыру жағдайында 10 мл деионизацияланған суда ерітілді. Содан кейін алынған ерітіндіге концентрациясы 0,059 М болатын 1%-дық $AgNO_3$ ерітіндісінің 300 мл-і біртіндеп қосылды. Реакциялық қоспаның pH мәні 0,02 М NaOH ерітіндісін пайдалану арқылы 9,0 деңгейіне дейін реттелді. Реакция 90 °С температурада жүргізілді. Күміс нанобөлшектерінің түзілу барысы реакциялық қоспа түсінің ашық сарыдан қою қоңырға біртіндеп өзгеруі арқылы бақыланды; бұл құбылыс күміс иондарының тотықсыздануымен және беттік плазмондық резонанстың басталуымен байланысты. Синтезден кейін алынған нанобөлшектер сүзіліп, деионизацияланған сумен бірнеше рет жуылды және кептірілді.

Күміс нанобөлшектерін сипаттау. Нанобөлшектердің түзілуі мен физика-химиялық қасиеттері заманауи аналитикалық әдістер кешенін қолдану арқылы зерттелді: ультракүлгін-көрінетін аймақтағы спектроскопия (Agilent спектрофотометрі, АҚШ) және Фурье-түрлендіргішті инфрақызыл спектроскопия Фурье түрлендірулі инфрақызыл спектроскопия (FTIR) (ALPHA II спектрометрі, Bruker Optics GmbH, Германия). Күміс нанобөлшектерінің морфологиясы мен өлшемі сканерлеуші электрондық микроскопия (Кремнийлі дрейфтік детектормен (SDD) жабдықталған Oxford Instruments X-Plore 30 энергодисперсиялық рентгендік микроанализ (EDX) жүйесімен қамтамасыз етілген SEM5000Pro (CIQTEK, Қытай) сканерлеуші электрондық микроскопы) көмегімен қарастырылды. Синтезделген нанобөлшектердің элементтік құрамы энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDS) әдісімен талданды.

СЭМ-микрофотосуреттер бойынша нанобөлшектердің өлшемдері сандық кескіндерді морфометриялық талдау әдісімен анықталды. Алдымен кескін

микрофотосуретте көрсетілген 500 нм масштабтық сызық бойынша калибрленді. Талдау үшін микрофотосуреттің әртүрлі аймақтарынан шекаралары анық көрінетін 100 нанобөлшек кездейсоқ таңдалды (n = 100). Агломераттар құрамынан контурлары анық ажыратылатын жеке бөлшектер ғана өлшенді. Әр бөлшектің ең үлкен көлденең өлшемі нанометрмен анықталды. Орташа өлшемді есептеу үшін барлық 100 бөлшектің өлшемдері қосылып, алынған мән 100-ге бөлінді. Өлшемдік таралуды бағалау үшін нәтижелер 20 нм аралықтарға топтастырылды. Әр аралыққа кіретін бөлшектер саны анықталып, олардың жалпы зерттелген бөлшектер санына қатысты пайыздық үлесі есептелді. Зерттелген бөлшектердің жалпы саны 100 болғандықтан, әр аралықтағы бөлшектер саны олардың пайыздық үлесіне сәйкес келді. Алынған нәтижелер өлшемдік таралу гистограммасы түрінде ұсынылды.

Биологиялық белсенділікті зерттеу. Қабынуға қарсы белсенділік ақуыздың термиялық денатурациясын тежеу әдісі арқылы анықталды (Madhuranga et al., 2023). Мембрананы тұрақтандырушы белсенділік гипотония әсерінен туындайтын эритроциттер гемолизі әдісі арқылы зерттелді (Ameena et al., 2023). Микробқа қарсы белсенділік *Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa және Candida albicans* тест-штамдарына қатысты агарға диффузия әдісі арқылы зерттелді (Dyusebaeva et al., 2023).

Микроорганизмдердің тәуліктік дақылдары 37 °С температурада өсірілді. Бактериялық суспензиялар стерильді физиологиялық ерітіндіде дайындалып, МакФарланд шкаласы бойынша 0,5 көрсеткішіне дейін стандартталды. Алынған суспензия тұтас егу әдісімен тығыз қоректік ортаның (ет-пептонды агар) бетіне біркелкі таратылды. Бактериялық газонның біркелкілігі көзбен бағаланды. Тежелу аймақтары 1 мм дәлдікпен миллиметрлік сызғыш арқылы өлшенді. Егіс тұтастығы бұзылған немесе дискілер ығысқан тәжірибелер талдауға енгізілмеді.

Диаметрі 6 мм болатын стандартты стерилді қағаз дискілерге бірдей көлемде және бірыңғай 1%-дық концентрацияда зерттелетін субстанциялар сіңірілді. Әр дискіге 25 мкл ерітінді енгізілді, бұл нәтижелердің өзара салыстырмалылығын қамтамасыз етті. Дискілер егілген агар бетіне бірдей арақашықтықты сақтай отырып орналастырылды. Бақылау дискілеріне белсенді зат қосылмаған еріткіш енгізілді. Петри табақшалары 37 °С температурада 24 сағат бойы инкубацияланды. Инкубация аяқталғаннан кейін дискілердің айналасындағы микроорганизмдердің өсуін тежеу аймақтарының диаметрлері миллиметрмен өлшенді.

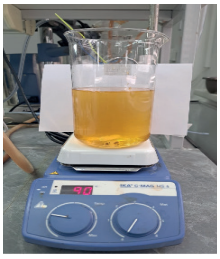
Әрбір анықтау үш тәуелсіз қайталауда жүргізілді. Тежелу аймағының диаметрі қағаз дискінің диаметрін (6 мм) қоса есептегенде, бір-біріне перпендикуляр екі бағытта өлшеніп, орташа мәні есептелді: D = (D1+D2)/ 2, мұндағы (D1) - тежелу аймағының бірінші бағытта өлшенген диаметрі, мм; (D2) - бірінші бағытқа перпендикуляр өлшенген екінші диаметр, мм.

Нәтижелер миллиметрмен көрсетілді. Алынған деректер статистикалық өңделіп, орташа мән (M) ± стандартты ауытқу түрінде ұсынылды. Тежелу аймағының болмауы «–» белгісімен көрсетілді. Тежелу аймақтарының шекті мәндері скрининг жүргізу және зерттелетін субстанциялардың белсенділігін

салыстырмалы бағалау мақсатында шартты түрде белгіленді: ≥25 мм — жоғары белсенділік, 15–24 мм — орташа белсенділік, ≤14 мм — төмен белсенділік, тежелу аймағының болмауы — белсенділіктің жоқтығы. Бұл шекті мәндер CLSI ұйымының жалпы қағидаттарын ескере отырып, тек салыстырмалы скринингтік бағалау үшін қолданылды (Wayne, 2023).

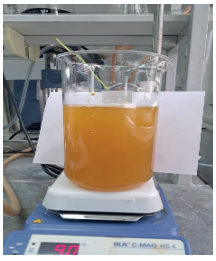
Диск айналасындағы ингибитордың концентрациясы минималды ингибирлеуші концентрациядан (МИК) жоғары болған аймақта микроорганизмдердің өсуі байқалмайды. Зерттеу скринингтік сипатта болғандықтан, стандартты микробқа қарсы салыстыру препараттары қолданылмады.

Нәтижелер мен талқылаулар. *Күміс нанобөлшектерін «жасыл» әдіс арқылы алу.* Күміс нитраты ерітіндісін *G. officinalis* өсімдігінің *n*-бутанолдық фракциясымен араластырған кезде, реакциялық қоспа түсінің ашық сарыдан қанық қоңыр түске біртіндеп өзгеруі байқалды (1-сурет). Түстің мұндай өзгеруі нанобөлшектердің түзілуінің тән визуалды көрсеткіші болып табылады және Ag^+ иондарының металл күміске (Ag^0) дейін тотықсыздануымен байланысты.



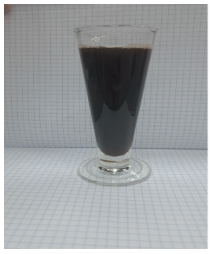
G. officinalis n-BuOH экстракты + $AgNO_3$

а



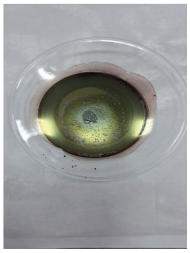
G. officinalis n-BuOH экстракты + $AgNO_3$ + NaOH

б



G. officinalis n-BuOH экстракты + $AgNO_3$ + NaOH (3 сағаттан кейін)

в



AgNPs лиофилизациядан кейін

г

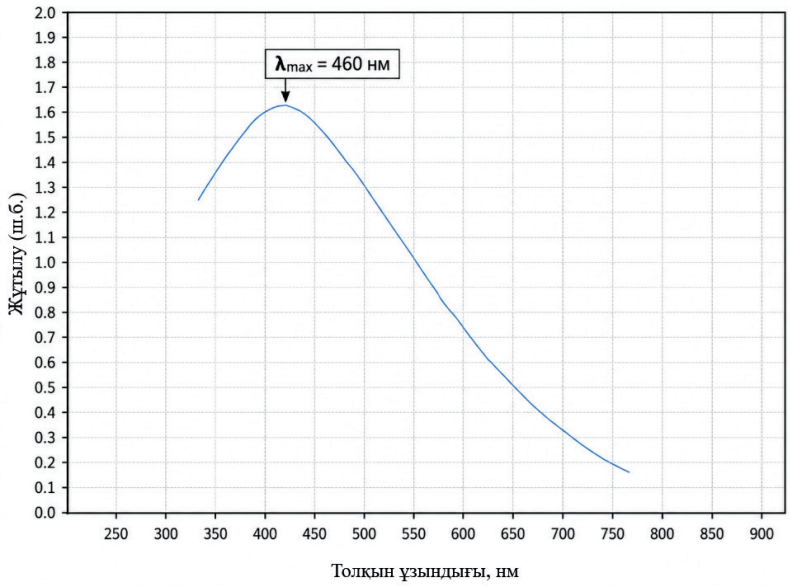
Сурет 1. *Galega officinalis* L. өсімдігінің *n*-бутанол фракциясын пайдалана отырып күміс нанобөлшектерін жасыл синтездеудің негізгі кезеңдері.

Синтез pH 9 мәнінде және 90 °C температурада жүргізілді. Мұндай жағдайлардың таңдалу себебі мынада: әлсіз сілтілі орта өсімдік фракциясындағы биологиялық белсенді компоненттердің тотықсыздандыру қабілетін арттырады, ал жоғары температура тотықсыздану және нанобөлшектердің түзілу процестерін жеделдетеді. *G. officinalis* өсімдігінің құрамындағы фенолдық қосылыстар, флавоноидтар және басқа да екінші реттік метаболиттер Ag^+ иондарын тотықсыздандыру процесіне қатысады деп болжанады. Сонымен қатар, өсімдік фракциясындағы қосылыстар (фенолдық қосылыстар, флавоноидтар және т.б.) түзілген нанобөлшектердің бетін тұрақтандыруға және олардың агрегациялануына жол бермеуге ықпал етуі мүмкін.

Күміс нанобөлшектерінің спектроскопиялық және морфологиялық талдау нәтижелері

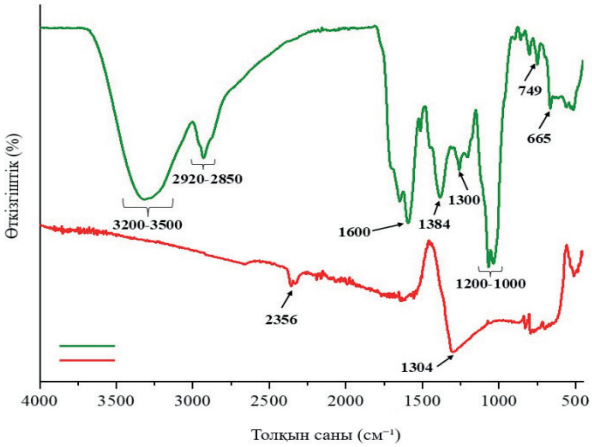
УК-көрінетін аймақтағы спектроскопия (UV-Vis). AgNPs үлгісінің спектрінде

(2-сурет) күміс нанобөлшектерінің беттік плазмондық резонансына (БПР) жатқызылатын, максимумы 460 нм болатын қарқынды жұтылу жолағы байқалды. Бұл мән өсімдік сығындыларының көмегімен синтезделген AgNPs үшін БПР максимумы әдетте 410–470 нм аралығында болатынын көрсететін әдебиет деректерімен сәйкес келеді (Martínez-Cisterna, 2025). БПР жолағының орналасуы нанобөлшектердің өлшемі мен пішініне, олардың агрегациялану дәрежесіне және өсімдік сығындысының биологиялық белсенді компоненттерінен түзілген органикалық қабықшаның құрамына байланысты екенін атап өткен жөн. Зерттеліп отырған үлгідегі 460 нм толқын ұзындығындағы максимум күміс нанобөлшектердің түзілгенін көрсетеді және бөлшектердің негізінен сфералық пішінге ие болуы мүмкін екенін меңзейді.



Сурет 2. *G. officinalis* өсімдігінің *n*-бутанол фракциясының көмегімен синтезделген күміс нанобөлшектерінің UV-Vis- спектроскопия нәтижелері.

Фурье түрлендірулі инфрақызыл спектроскопия (FTIR). Күміс иондарын тотықсыздандыруға және нанобөлшектер бетін тұрақтандыруға қатысуы мүмкін функционалдық топтарды анықтау мақсатында *G. officinalis* өсімдігінің бастапқы *n*-бутанолдық фракциясы мен синтезделген күміс нанобөлшектерінің FTIR спектрлеріне салыстырмалы талдау жүргізілді (3-сурет).



Сурет 3. *G. officinalis* өсімдігінің *n*-бутанолдық фракциясының (жасыл) және синтезделген күміс нанобөлшектерінің (қызыл) FTIR-спектрлері.

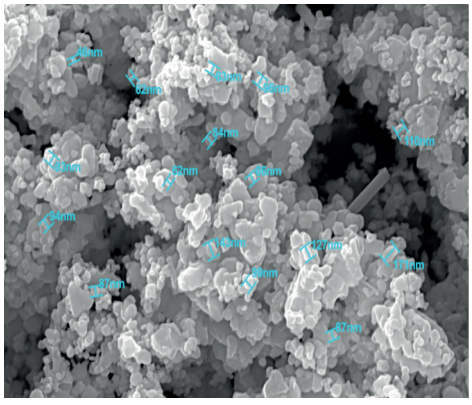
Спектрлерді салыстырмалы талдау AgNPs түзілгеннен кейін бірқатар жолақтардың қарқындылығы мен сипатының елеулі өзгергенін көрсетті. Бастапқы *n*-бутанол фракциясының спектрінде (3-сурет, жасыл түспен көрсетілген) 3200–3500 $см^{-1}$ аймағында негізінен O–H байланыстарының валенттік тербелістеріне тән кең жолақ айқын байқалады. Бұл жолақ фенолдық қосылыстардың, флавоноидтардың, фенол қышқылдарының және өсімдік фракциясының басқа да оттекқұрамды компоненттерінің гидроксил топтарына байланысты болуы мүмкін.

Бөлініп алынған және жуылған AgNPs спектрінде (3-сурет, қызыл түспен көрсетілген) бұл жолақтың қарқындылығы күрт төмендеп, жеке интенсивті жолақ ретінде іс жүзінде байқалмайды. Нанобөлшектерді сүзу және жуу процестерін ескере отырып, мұндай өзгеріс жекелеген гидроксил топтарының Ag^{+} иондарын тотықсыздандыру үдерісіне қатысуымен немесе AgNPs бетімен әрекеттесуімен ғана емес, сонымен қатар жуу барысында құрамында O–H топтары бар бос және әлсіз байланысқан органикалық компоненттердің жойылуымен де байланысты болуы ықтимал. Осылайша, O–H жолағы қарқындылығының айқын төмендеуін, ең алдымен, күміс иондарын тотықсыздандыру үдерісінде гидроксил топтарының толық жұмсалғанының дәлелі ретінде емес, нанобөлшектермен байланысқан органикалық компоненттердің құрамы мен химиялық ортасының өзгеруінің көрсеткіші ретінде қарастырған жөн.

Сонымен қатар, бастапқы *n*-бутанол фракциясының спектрінде 2850–2950, 1600–1700 және 1000–1300 $см^{-1}$ аймақтарында айқын жолақтар байқалды; олар сәйкесінше негізінен C–H, C=O/C=C және C–O/C–O–C тербелістеріне сәйкес келеді. Күміс нанобөлшектері түзілгеннен кейін осы жолақтардың қарқындылығы мен сипатының елеулі өзгерістер байқалды. Спектрдің басқа аймақтарда да осындай өзгерістердің тіркелуі нанобөлшектер түзілгеннен кейін органикалық компоненттердің химиялық ортасы мен құрамының өзгергенін одан әрі айғақтайды. Байқалған өзгерістердің жиынтығы AgNPs түзілу процесіне *G.*

officinalis өсімдігінің *n*-бутанолдық фракциясы құрамындағы компоненттердің қатысатынын көрсетеді. ИҚ-спектрлердегі өзгерістерге сүйене отырып, осы фракция құрамындағы фенолдық, флавоноидтық және басқа да оттекқұрамды қосылыстард Ag^{+} иондарын Ag^{0} күйіне дейін тотықсыздандыруға қатысуы мүмкін деп болжауға болады; сонымен қатар тазартудан кейін сақталған кейбір органикалық компоненттер нанобөлшектердің бетімен байланысып, олардың тұрақтануына ықпал етуі ықтимал. Дегенмен, ИҚ-спектроскопия өсімдік компоненттерінің қатысуына жанама дәлелдер бергенімен, нақты қосылыстарды немесе олардың AgNPs-пен өзара әрекеттесу механизмін дәл анықтауға мүмкіндік бермейді.

Синтезделген AgNPs-нің морфологиясы *сканерлеуші электрондық микроскопия* арқылы зерттелді. СЭМ талдауы негізінен дөңгелек, сопақ және шар тәрізді пішінді бөлшектердің түзілгенін көрсетті (4-сурет).



Сурет 4. *Galega officinalis* L. өсімдігінің *n*-бутанолдық фракциясы арқылы синтезделген AgNPs-нің СЭМ-микрофотосуреті (ұлғайту ×25 000; масштабтық сызық – 500 нм; үдеткіш кернеу – 15 кВ).



Сурет 5. СЭМ деректері негізіндегі AgNPs өлшемдерінің таралу гистограммасы.

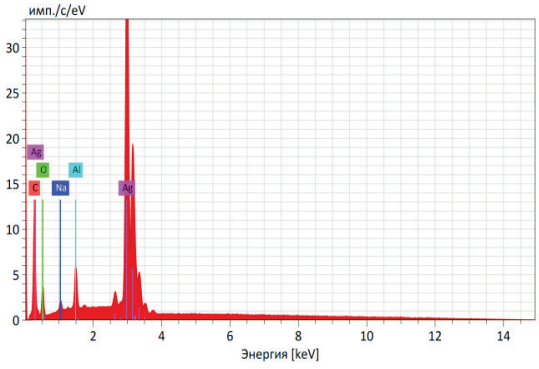
Үлгінің негізгі ерекшелігі – нанобөлшектердің агломерацияға айқын бейімділігі және тығыз шоғырлар түзуі. Бұл ретте агломераттардың құрамында жекелеген бөлшектердің айқын шекаралары сақталған. Морфометриялық талдау нәтижесінде өлшенген бөлшектердің басым бөлігін 80–100 нм мөлшеріндегі бөлшектер құрайтыны анықталды (56 %). 60–80 нм мөлшеріндегі бөлшектер 13 % құрады, ал 40–60 нм және 100–180 нм аралықтарындағы бөлшектердің әрқайсысына өлшенген бөлшектердің шамамен 6 % тиесілі болды (5-сурет).

Бөлшектер өлшемдерінің байқалған әркелкілігі биогендік синтезге тән құбылыс болып табылады және өсімдік экстрактысының күрделі құрамымен байланысты болуы мүмкін. Экстракт құрамындағы компоненттердің тотықсыздандырғыш және тұрақтандырғыш белсенділігі әртүрлі болғандықтан, бұл нанобөлшектердің ядро түзілу және кейінгі өсу процестеріне әсер етеді. Агломераттардың болуы күміс

нанобөлшектерінің жоғары беттік энергиясымен және бөлшектер арасындағы өзара әрекеттесулермен байланысты болуы мүмкін. Мұндай өзара әрекеттесулер үлгіні СЭМ-талдауға дайындау және кептіру барысында да пайда болуы ықтимал. Сонымен қатар агломераттар құрамындағы жеке бөлшектердің шекараларының айқын ажыратылуы олардың бетінде *G. officinalis* өсімдігінің *n*-бутанолдық фракциясының органикалық компоненттері бар екенін көрсетуі мүмкін. Бұл компоненттер түзілген AgNPs-тердің тұрақтануына ықпал етуі ықтимал.

Орташа өлшемі 100 нм-ден кем нанобөлшектердің биомедициналық мақсатта қолданылуы қызығушылық тудыратынын атап өткен жөн. Осы өлшем ауқымындағы нанобөлшектер микробтық жасушалардың жарғақшаларымен тиімді әрекеттесу үшін жеткілікті жоғары меншікті беттік ауданға ие және күміс иондарын біртіндеп бөліп шығару арқылы ұзақ уақытқа созылатын микробқа қарсы әсерді қамтамасыз ете алады. Сонымен қатар, нанобөлшектер бетінде өсімдік тектес фитохимиялық заттардың болуы күміс пен өсімдіктің биологиялық белсенді компоненттері арасындағы синергетикалық әсер арқылы олардың қабынуға және бактерияға қарсы қасиеттерін күшейте алады (Jain et al., 2026).

Энергодисперсиялық рентгендік спектроскопиялық талдау (EDS). EDS-сараптама нанобөлшектер құрамында күмістің болуын растау және негізгі химиялық элементтердің салыстырмалы мөлшерін бағалау үшін кеңінен қолданылады. Зерттеу көміртекті төсенішті пайдалану арқылы жүргізілді, сондықтан спектрді интерпретациялау кезінде бұл факторды ескеру қажет. Зерттелетін үлгінің EDS-спектрінде шамамен 3,0 keV аймағында Ag сызықтарына сәйкес келетін күмістің қарқынды сипаттамалық сигналы байқалды. Күмістен басқа, C, O, Na және Al элементтеріне тән сигналдар да тіркелді (6-сурет).



Элемент	Атом номері	Массалық үлесі, wt.%	Атомдық үлесі, at.%
C	6	8,91	33,60
O	8	9,54	27,03
Na	11	1,03	2,02
Al	13	2,79	4,68
Ag	**47**	**77,74**	**32,66**
Итого		**100,00**	**100,00**

Сурет 6. Синтезделген күміс нанобөлшектерінің EDS-спектрі және сандық элементтік құрамы.

Сандық талдау зерттелетін үлгіде күмістің басым екенін көрсетті: оның мөлшері 77,74 мас.% (нормаланбаған мән бойынша есептегенде 82,67 мас.%) құрады. Басқа анықталған элементтердің мөлшері: көміртек — 8,91 мас.%, оттек — 9,54 мас.%, алюминий — 2,79 мас.% және натрий — 1,03 мас.%. Көміртек сигналының пайда болуын өсімдік фракциясының органикалық

CC BY NC

компоненттерімен ғана байланыстыруға болмайды, себебі оны тіркеуге талдау барысында қолданылған көміртекті төсеніш те елеулі үлес қосуы мүмкін. Оттектің болуы нанобөлшектердің бөлініп алынуынан кейін олардың бетінде сақталған құрамында оттек бар органикалық қосылыстарға байланысты болуы ықтимал. Натрийдің аз мөлшерде болуы реакциялық ортаның pH мәнін реттеу кезінде натрий гидроксидінің қолданылуымен байланысты болуы ықтимал. Алюминийдің болуы, ең алдымен, үлгі ұстағыштың немесе СЭМ/EDS-талдауы барысында пайдаланылған төсеніш материалының құрамына байланысты болуы мүмкін және нанобөлшектердің өз құрамдас бөлігі болып табылмайды. Мұндай сигналдардың пайда болуы наноматериалдарға жүргізілетін элементтік талдау кезінде жиі кездеседі. Осылайша, EDS-талдау зерттелген материал құрамында Ag элементінің басым мөлшерде екенін және күміске тән айқын сипаттамалық сигналдың болуын растайды, бұл құрамында Ag бар наноматериалдың түзілгенін көрсетеді.

EDS нәтижелері үлгіде Ag элементінің басым екенін көрсетеді, бірақ бұл әдіс күмістің тотығу дәрежесін және материалдың кристалдық фазасын анықтауға мүмкіндік бермейді. Сондықтан осы жұмыстағы UV–Vis, СЭМ және EDS деректерінің жиынтығы құрамында күміс бар наноөлшемді бөлшектердің түзілгенін көрсетеді, ал металл Ag^0 фазасын түпкілікті растау үшін рентгенфазалық талдау жүргізу қажет. Рентгенфазалық талдаудың болмауы осы зерттеудің шектеуі ретінде ескерілді.

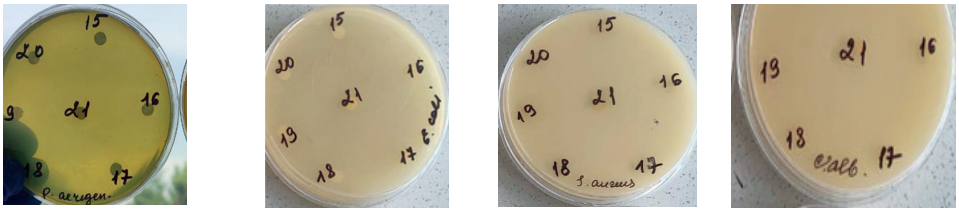
Күміс нанобөлшектерінің биоскрининг нәтижелері. Күміс нанобөлшектерін қолданудың маңызды бағыттарының бірі – қабынуға қарсы әсері бар құралдарды әзірлеу. *In vitro* модель ретінде ақуыздың термиялық денатурациясын тежеу сынамасы кеңінен қолданылады, өйткені ақуыздардың денатурациясы қабыну реакциясының дамуымен қатар жүретін процестердің бірі болып табылады. Зерттелетін қосылыстардың осы процесті тежеу қабілеті олардың әлеуетті қабынуға қарсы белсенділігінің көрсеткіші ретінде қарастырылады. Осы зерттеуде *Galega officinalis* L. өсімдігінің *n*-бутанолдық фракциясын пайдалана отырып синтезделген AgNPs-тердің қабынуға қарсы белсенділігі ақуыздың термиялық денатурациясын тежеу әдісімен бағаланды. Үлгі скринингке BAE-4 шифрымен тапсырылды. Талдау нәтижесінде BAE-4 үлгісі ақуыздың денатурациясын 58,50 % деңгейінде тежегені анықталды, бұл оның айқын қабынуға қарсы белсенділігінің бар екенін көрсетеді. Алынған нәтиже қабынуға қарсы әсердің металл күмістің және нанобөлшектердің бетінде орналасқан *G. officinalis* фитохимиялық қосылыстарының бірлескен әсерімен байланысты болуы мүмкін екенін болжауға мүмкіндік береді. Қазіргі заманғы зерттеулер биогенді жолмен синтезделген күміс нанобөлшектерінің оттектің реактивті түрлерінің түзілуін азайтуға, қабынуға қарсы цитокиндердің экспрессиясын төмендетуге және қабыну реакциясының дамуында маңызды рөл атқаратын NF-κB және MAPK сигналдық жолдарын тежеуге қабілетті екенін көрсетеді (Nair et al., 2026).

Мембрананы тұрақтандырушы белсенділік. Мембрананы тұрақтандырушы белсенділік зерттелетін үлгілердің *in vitro* жағдайындағы қабынуға қарсы

әсерін бағалауда маңызды көрсеткіштердің бірі болып табылады. Эритроциттер мембранасының лизосомалар мембранасымен құрылымдық және функционалдық ұқсастығына байланысты гемолиздің төмендеуі жасуша мембраналарының тұрақтануын көрсетеді. Бұл өз кезегінде қабыну үдерісіне қатысатын лизосомалық ферменттер мен протеазалардың бөлінуін шектеуге ықпал етуі мүмкін (Fazil et al., 2024). Осы зерттеуде AgNPs-тердің мембрананы тұрақтандырушы белсенділігі эритроциттердің гипотониялық орта әсерінен индукцияланған гемолизін тежеу әдісімен анықталды. BAE-4 үлгісі 1 % концентрацияда 54,68 %, ал 10 % концентрацияда 59,03 % мембрананы тұрақтандырушы белсенділік көрсетті. Алынған нәтижелер синтезделген AgNPs-тердің гипотониялық стресс жағдайында жасуша мембраналарының зақымдануын төмендетуге қабілетті екенін көрсетеді. Үлгі концентрациясының жоғарылауымен тұрақтандыру көрсеткішінің артуы әсердің концентрацияға тәуелді сипатта екенін көрсетеді. Айта кету керек, байқалған мембрананы тұрақтандырушы белсенділік *Galega officinalis* өсімдігінің фитохимиялық компоненттерінің антиоксиданттық қасиеттері мен AgNPs-тердің биологиялық әсерлерінің үйлесуімен байланысты болуы мүмкін. Мұндай үйлесім жасуша мембраналарының зақымдануын азайтуға ықпал етіп, қабынуға қарсы белсенділікті зерттеу нәтижелерін толықтырады.

Микробқа қарсы белсенділікті зерттеу нәтижелері. Микробқа қарсы белсенділік күміс нанобөлшектерінің медицина мен фармацевтикада қолдану перспективаларын айқындайтын ең маңызды қасиеттерінің бірі болып табылады. Олардың әсері микроорганизмдердің жасушалық қабықшасымен өзара әрекеттесуімен, мембраналардың өткізгіштігінің өзгеруімен, оттектің реактивті түрлерінің түзілуімен, күміс иондарының бөлінуімен және бірқатар жасушаішілік процестердің бұзылуымен байланыстырылады. AgNPs-тердің микробқа қарсы әсерінің айқындылығы олардың мөлшеріне, пішініне, беттік қасиеттеріне және органикалық қабатының құрамына тәуелді.

Синтезделген күміс нанобөлшектерінің микробқа қарсы белсенділігі агарға диффузия әдісімен *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* және *Candida albicans* микроорганизмдеріне қатысты бағаланды. Биоскрининг нәтижелері 7-суретте келтірілген.



Pseudomonas aeruginosa *Escherichia coli* *Staphylococcus aureus* *Candida albicans*

Сурет 7. *Galega officinalis* L. өсімдігінің *n*-бутанолдық фракциясын пайдалана отырып синтезделген күміс нанобөлшектерінің биоскрининг нәтижелері.

CC BY NC

Зерттелген ВАЕ-4 үлгісі (7-сурет, № 16 үлгі) *E. coli* және *S. aureus* микроорганизмдеріне қатысты бактерияға қарсы белсенділік көрсетті. Өсу тежелу аймағының орташа диаметрі *E. coli* үшін 14,17 ± 1,07 мм, ал *S. aureus* үшін 11,0 ± 0,0 мм құрады. *P. aeruginosa*-ға қатысты тежегіш әсер байқалмады. *C. albicans* үшін 7,83 ± 0,76 мм тежелу аймағы тіркелді, бұл жүргізілген тәжірибе жағдайында әлсіз зеңге қарсы белсенділіктің бар екенін көрсетеді.

Қорытынды. Осы зерттеуде табиғи тотықсыздандырғыш және тұрақтандырғыш агент ретінде *Galega officinalis* L. өсімдігінің *n*-бутанолдық фракциясын пайдалана отырып, күміс нанобөлшектерінің жасыл синтезі жүзеге асырылды. Ұсынылған тәсіл улы химиялық тотықсыздандырғыштарды қолданбай күміс нанобөлшектерін алуға мүмкіндік берді, бұл жасыл химияның және наноматериалдарды экологиялық қауіпсіз жолмен алудың заманауи қағидаттарына сәйкес келеді. Күміс нанобөлшектерінің түзілуі кешенді физика-химиялық әдістермен расталды. УК-спектроскопиясының деректері бойынша 460 нм аймағында беттік плазмондық резонансқа тән жолақ тіркелді. СЭМ-талдау алынған бөлшектердің негізінен сфералық пішінді екенін көрсетті, олардың өлшемдері 46–187 нм аралығында болды. EDS-талдау зерттелген үлгінің негізгі компоненті күміс екенін (77,74 мас.%) және Ag-ге тән сипаттамалық сигналдың бар екенін растады.

Синтезделген AgNPs жүргізілген *in vitro* сынақтарында биологиялық белсенділік көрсетті. Ақуыздың денатурациясын тежеу сынағында тежелу деңгейі 58,50 % құрады, ал мембрананы тұрақтандырушы белсенділік зерттелген концентрацияларда тиісінше 54,68 % және 59,03 % деңгейіне жетті. *E. coli* және *S. aureus* микроорганизмдеріне қатысты бактерияға қарсы әсері анықталды: өсу тежелу аймақтарының диаметрлері тиісінше 14,17 ± 1,07 мм және 11,0 ± 0,0 мм құрады. Осылайша, алынған нәтижелер *G. officinalis* өсімдігінің *n*-бутанолдық фракциясын AgNPs-терді жасыл синтездеу үшін пайдалану мүмкіндігін растайды және алынған нанобөлшектердің әрі қарай зерттеу нысаны ретінде перспективалы екенін көрсетеді. Анықталған физика-химиялық сипаттамалардың, қабынуға қарсы және бактерияға қарсы белсенділіктің үйлесуі олардың биологиялық әсерін, әсер ету механизмдерін, қауіпсіздігін және фармацевтикалық әрі биомедициналық әзірлемелерде әлеуетті қолданылуын одан әрі зерттеудің орындылығын негіздейді.

Зерттеудің негізгі шектеулері – рентгенфазалық талдаудың және бастапқы *n*-бутанолдық фракция, $AgNO_3$ ерітіндісі мен стандартты препараттар үшін параллель бақылау нәтижелерінің болмауы. Сондықтан байқалған биологиялық әсерге күміс пен фитохимиялық компоненттердің жеке үлесін ажырату мүмкін емес; бұл мәселе кейінгі салыстырмалы зерттеулерде анықталуы тиіс.

References

Abada E., Mashraqi A., Modafer Y., Al Abboud M. A., & El-Shabasy A. (2024). Review green synthesis of silver nanoparticles by using plant extracts and their antimicrobial activity. Saudi Journal of Biological Sciences. – 2024. – Vol. 31. – №. 1. – P. 103877. https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2023.103877 (in Eng.).

Ameena M., Arumugham M., Ramalingam K., Rajeshkumar S., & Shanmugam R. (2023). Evaluation of the anti-inflammatory, antimicrobial, antioxidant, and cytotoxic effects of chitosan thiocolchicoside-lauric acid nanogel. Cureus. – Vol 15(9). – P. e46003. https://doi.org/10.7759/cureus.46003 (in Eng.).

Badeggi U. M., Ismail, E., Adeloye A. O., Botha S., Badmus J. A., Marnewick J. L., ... & Hussein A. A. (2020). Green synthesis of gold nanoparticles capped with procyanidins from Leucosidea sericea as potential antidiabetic and antioxidant agents. Biomolecules. – 2020. – Vol. 10. – №. 3. – P. 452. https://doi.org/10.3390/biom10030452 (in Eng.).

Dyusebaeva M. A., Berillo D. A., Berganayeva A. E., Berganayeva G. E., Ibragimova N. A., Jumabayeva S. M., ... & Vassilina G.K. (2023). Antimicrobial activity of silver nanoparticles stabilized by liposoluble extract of Artemisia terrae-albae. Processes. – 2023. – Vol. 11. – №. 10. – P. 3041. https://doi.org/10.3390/pr11103041 (in Eng.).

Eker F., Akdaşçi E., Duman H., Bechelany M., & Karav S. (2025). Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts: A comprehensive review of physicochemical properties and multifunctional applications. International Journal of Molecular Sciences. – 2025. – Vol. 26. – №. 13. – P. 6222. https://doi.org/10.3390/ijms26136222 (in Eng.).

Fahim M., Shahzaib A., Nishat N., Jahan A., Bhat T. A., & Inam A. (2024). Green synthesis of silver nanoparticles: A comprehensive review of methods, influencing factors, and applications. JCIS open. – 2024. – Vol. 16. – P. 100125. https://doi.org/10.1016/j.jciso.2024.100125.

Fazil M. M., Gul A., & Jawed H. (2024). Optimization of silver nanoparticles synthesis via Plackett–Burman experimental design: in vitro assessment of their efficacy against oxidative stress-induced disorders. RSC advances. – 2024. – Vol. 14. – №. 29. – P. 20809-20823. https://doi.org/10.1039/d4ra02774d (in Eng.).

Jain R., Vidhani B., Tyagi S., & Jain R. (2026). Silver nanoparticles for antibacterial applications: Current insights and emerging trends. AIP Advances. – 2026. – Vol. 16. – №. 3. – P. 030702. https://doi.org/10.1063/5.0305030 (in Eng.).

Khan M.R., Urmi M.A., Kamaraj C., Malafaia G., Ragavendran C., & Rahman M.M. (2023). Green synthesis of silver nanoparticles with its bioactivity, toxicity and environmental applications: A comprehensive literature review. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. – 2023. – Vol. 20. – P. 100872. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100872 (in Eng.).

Lithi I.J., Ahmed Nakib K.I., Chowdhury A.S., & Sahadat Hossain M. (2025). A review on the green synthesis of metal (Ag, Cu, and Au) and metal oxide (ZnO, MgO, Co3O4, and TiO2) nanoparticles using plant extracts for developing antimicrobial properties. Nanoscale Advances. – 2025. – Vol. 7. – №. 9. – P. 2446-2473. https://doi.org/10.1039/d5na00037h (in Eng.).

Madhuranga H. D. T., Samarakoon D.N.A.W. (2023). In vitro anti-inflammatory egg albumin denaturation assay: an enhanced approach. Journal of Natural & Ayurvedic Medicine**. –** Vol.7. – № 3 – P. 1-6. https://doi.org/10.23880/jonam-16000411 (in Eng.).

Martínez-Cisterna D., Rubilar O., Chen, L., Lizama M., Chacón-Fuentes M., Quiroz A., & Bardehle L. (2025). Biosynthesized chitosan-coated silver nanoparticles: insecticide activity and sublethal effects against drosophila suzukii (Diptera: Drosophilidae). Biomolecules. – 2025. – Vol. 15. – №. 4. – P. 490. https://doi.org/10.3390/biom15040490 (in Eng.).

Nair S., Ansari A., Khan S., Pratap A., & Mali S.N. (2026). Anti-inflammatory activity of silver nanoparticles (AgNPs): an updated systematic review from in vivo, and in vitro studies. Inflammopharmacology. – 2026. – Vol. 34. – №. 4. – P. 2135-2174. https://doi.org/10.1007/s10787-026-02167-9 (in Eng.).

Varjovi M. B., Zakaria R. A., Rostamnia S., & Gholipour B. (2023). Biosynthesized Ag nanoparticles on urea-based periodic mesoporous organosilica enhance galegine content in Galega. Applied Microbiology and Biotechnology. – 2023. – Vol. 107. – №. 5. – P. 1589-1608. https://doi.org/10.1007/s00253-023-12414-6 (in Eng.).

Wayne, P. C. A. L. S. I. (2023). CLSI performance standards for antimicrobial susceptibility testing. *33rd ed. CLSI supplement M100*. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute. – 402 p. (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 239-251

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.453

UDC: 544.526.5
IRSTI: 29.19.31

©Dyussembekova S.B.[1,2], Utarova D.A.[2], Kuspanov Zh.B.[2], Daulbayev Ch.B.[2], Abdikarimova U.A.[2, 3*], 2026.
[1]Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;
[2]Laboratory of Electrochemical Conversion and Energy Storage,
Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan;
[3]Satbayev University, Almaty, Kazakhstan.
[*]E-mail: ulzhanabdi01@gmail.com

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF $SrTiO_3$ HEAT TREATMENT ON THE PHOTOCATALYTIC EFFICIENCY OF THE DECOMPOSITION OF AN AMPHOTERIC ANTIBIOTIC

Dyussembekova Saule — PhD student, Research Scientist, Al-Farabi Kazakh National University; Laboratory of Electrochemical Conversion and Energy Storage, Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: saule.dyussembekova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-9912-8108;
Utarova Dina — Junior Research, Laboratory of Electrochemical Conversion and Energy Storage, Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: dinautarova.556430@gmail.com, https://orcid.org/0009-0007-6755-3055;
Zhengisbek Kuspanov — PhD, Senior Research, Laboratory of Electrochemical Conversion and Energy Storage, Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: zhenis.kuspanov@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-2734-5346;
Daulbayev Chingis — PhD, Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: ch.daulbayev@inp.kz; https://orcid.org/0000-0002-7860-7799;
Abdikarimova Ulzhan — PhD student, Research Scientist, Satbayev University; Laboratory of Electrochemical Conversion and Energy Storage, Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: ulzhanabdi01@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-3557-0894.

Abstract. The development of highly efficient photocatalysts represents a promising approach to the removal of pharmaceutical contaminants from aqueous media. The photocatalytic activity of materials is determined by their structural and photoelectrochemical properties. In this study, the structural, morphological, photoelectrochemical, and photocatalytic properties of $SrTiO_3$-based photocatalysts synthesized at various calcination temperatures were investigated. $SrTiO_3$ was synthesized at temperatures ranging from 800 to 1100°C. The phase composition and crystal structure of the obtained samples were investigated using X-ray diffraction (XRD), while their morphology and particle size were examined using scanning

electron microscopy (SEM). SEM images were taken of all synthesized samples, and a comparative analysis of the effect of calcination temperature on particle morphology and size was conducted. To evaluate the photoelectrochemical properties of the materials, studies of the time dependence of the photocurrent and a Mott-Schottky analysis were performed. The results of the photocurrent measurements allowed us to evaluate the samples' ability to generate and transport charge carriers under the influence of light, while the Mott-Schottky analysis enabled us to determine their semiconductor properties and energy parameters.

The photocatalytic activity of the synthesized samples was evaluated based on the degradation of the antibiotic levofloxacin (LEV) under ultraviolet irradiation. Among the materials studied, the highest photocatalytic activity was observed in sample STO-1. After 90 minutes of ultraviolet irradiation, the degree of levofloxacin degradation reached 97.35%. The results of XRD and SEM analyses showed that the STO-1 sample possessed high crystallinity and relatively small particle size. Photocurrent analysis and Mott-Schottky analysis allowed us to characterize the sample's charge transport properties, which is consistent with its high photocatalytic activity. The results demonstrated a correlation between the structural and photoelectrochemical characteristics of the $SrTiO_3$ material and its photocatalytic properties. Thus, it was established that the synthesis temperature is a decisive factor determining the properties of $SrTiO_3$-based photocatalysts, and that the STO-1 sample, obtained under optimal conditions, exhibits high efficiency in the photocatalytic degradation of levofloxacin.

Keywords: photocatalysis, photocatalytic activity, photodegradation of antibiotics, strontium titanate, levofloxacin

Funding: *This research has been funded by the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. BR28712717).*

For citations: *Dyussembekova S.B., Utarova D.A., Kuspanov Zh.B., Daulbayev Ch.B., Abdikarimova U.A. Investigation of the Effect of $SrTiO_3$ Heat Treatment on the Photocatalytic Efficiency of the Decomposition of an Amphoteric Antibiotic. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 239-251. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.453*

©Дюсембекова С.Б.[1,2], Утарова Д.А.[2], Құспанов Ж.Б.[2], Даулбаев Ч.Б.[2], Әбдікәрімова Ұ.Ә.[2,3*], 2026.

[1]Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;
[2]Энергияны сақтау және электрохимиялық түрлендіру зертханасы, Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан;
[3]Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан.
[*]E-mail: ulzhanabdi01@gmail.com

ТЕРМИЯЛЫҚ ӨҢДЕЛГЕН $SrTiO_3$ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ ЕКІДАЙЛЫ АНТИБИОТИКТІ ТИІМДІ ЫДЫРАТУЫН ЗЕРТТЕУ

Дюсембекова Сауле — PhD докторант, ғылыми қызметкер, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті; Энергияны сақтау және электрохимиялық түрлендіру зертханасы, Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: saule.dyussembekova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-9912-8108;
Утарова Дина — кіші ғылыми қызметкер, Энергияны сақтау және электрохимиялық түрлендіру зертханасы, Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: dinautarova.556430@gmail.com, https://orcid.org/0009-0007-6755-3055;
Құспанов Жеңісбек — PhD, аға ғылыми қызметкер, Энергияны сақтау және электрохимиялық түрлендіру зертханасы, Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: zhenis.kuspanov@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-2734-5346;
Даулбаев Чингис — PhD, Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: ch.dauylbayev@inp.kz, https://orcid.org/0000-0002-7860-7799;
Әбдікәрімова Ұлжан — PhD докторант, ғылыми қызметкер, Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ техникалық зерттеу университеті; Энергияны сақтау және электрохимиялық түрлендіру зертханасы, Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: ulzhanabdi01@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-3557-0894.

Аннотация. Жоғары тиімді фотокатализаторларды әзірлеу су ортасындағы фармацевтикалық ластағыштарды жоюдың перспективалы бағыты болып табылады. Материалдардың фотокаталитикалық белсенділігі олардың құрылымдық және фотоэлектрохимиялық қасиеттерімен анықталады. Бұл жұмыста әртүрлі күйдіру температураларында синтезделген $SrTiO_3$ негізіндегі фотокатализаторлардың құрылымдық, морфологиялық, фотоэлектрохимиялық және фотокаталитикалық қасиеттері зерттелді. $SrTiO_3$ синтезі 800-1100°C температура аралығында жүргізілді. Алынған үлгілердің фазалық құрамы мен кристалдық құрылымы рентгендік дифракциялық талдау (РДТ) әдісімен, ал морфологиясы мен бөлшектерінің өлшемі сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) арқылы зерттелді. Барлық синтезделген үлгілер үшін СЭМ кескіндері алынып, күйдіру температурасының бөлшектердің морфологиясы мен өлшемдеріне әсері салыстырмалы түрде талданды. Материалдардың фотоэлектрохимиялық қасиеттерін бағалау үшін фототоктың уақытқа тәуелділігі және Мотт-Шоттки талдауы жүргізілді. Фототок нәтижелері үлгілердің жарық әсерінен заряд тасымалдаушыларын генерациялау және тасымалдау қабілетін

бағалауға, ал Мотт-Шоттки талдауы жартылай өткізгіштік қасиеттерін және энергетикалық параметрлерін анықтауға мүмкіндік берді.

Синтезделген үлгілердің фотокаталитикалық белсенділігі антибиотик левофлоксациннің (ЛЕВ) ультракүлгін сәулелену жағдайындағы деградациясы арқылы бағаланды. Зерттелген материалдардың арасында ең жоғары фотокаталитикалық белсенділік STO-1 үлгісінде байқалды. 90 минуттық ультракүлгін сәулеленуден кейін левофлоксациннің деградация дәрежесі 97,35%-ға жетті. РДТ және СЭМ нәтижелері STO-1 үлгісінің жоғары кристалдылық дәрежесімен және салыстырмалы түрде шағын бөлшек өлшемімен сипатталатынын көрсетті. Фототок және Мотт-Шоттки талдаулары осы үлгінің тиімді заряд тасымалдау қасиеттерін сипаттады, бұл оның жоғары фотокаталитикалық белсенділігімен сәйкес келеді. Алынған нәтижелер $SrTiO_3$ материалының құрылымдық және фотоэлектрохимиялық сипаттамаларының фотокаталитикалық қасиеттермен өзара байланысын көрсетті. Осылайша, синтез температурасы $SrTiO_3$ негізіндегі фотокатализаторлардың қасиеттерін анықтайтын маңызды фактор болып табылатыны және оңтайлы жағдайда алынған STO-1 үлгісінің левофлоксацинді фотокаталитикалық ыдыратуда жоғары тиімділік көрсететіні анықталды.

Түйін сөздер: фотокатализ, фотокаталитикалық белсенділік, антибиотиктердің фотодеградациясы, стронций титанаты, левофлоксацин

©Дюсембекова С.Б.[1,2], Утарова Д.А.[2], Куспанов Ж.Б.[2], Даулбаев Ч.Б.[2], Абдикаримова У.А.[2,3*], 2026.

[1]Казахский Национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан;
[2]Лаборатория электрохимического преобразования и хранения энергии, Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан;
[3]Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан.
[*]E-mail: ulzhanabdi01@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ $SrTiO_3$ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ АМФОТЕРНОГО АНТИБИОТИКА

Дюсембекова Сауле — PhD докторант, научный сотрудник, Казахский Национальный университет имени аль-Фараби; Лаборатория электрохимического преобразования и хранения энергии, Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан,
E-mail: saule.dyussembekova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-9912-8108;
Утарова Дина — младший научный сотрудник, Лаборатория электрохимического преобразования и хранения энергии, Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан,
E-mail: dinautarova.556430@gmail.com, https://orcid.org/0009-0007-6755-3055;
Куспанов Женисбек — PhD, старший научный сотрудник, Лаборатория электрохимического преобразования и хранения энергии, Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан,
E-mail: zhenis.kuspanov@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-2734-5346;
Даулбаев Чингис — PhD, Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан,

E-mail: ch.daulbayev@inp.kz, https://orcid.org/0000-0002-7860-7799;
Абдикаримова Улжан — PhD докторант, научный сотрудник, Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева; Лаборатория электрохимического преобразования и хранения энергии, Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан,
E-mail: ulzhanabdi01@gmail.com, https://orcid.org/0009-0008-3557-0894.

Аннотация. Разработка высокоэффективных фотокатализаторов представляет собой перспективный подход к удалению фармацевтических загрязнителей из водных сред. Фотокаталитическая активность материалов определяется их структурными и фотоэлектрохимическими свойствами. В данной работе были исследованы структурные, морфологические, фотоэлектрохимические и фотокаталитические свойства фотокатализаторов на основе $SrTiO_3$, синтезированных при различных температурах прокаливания. $SrTiO_3$ синтезировали при температурах от 800 до 1100°C. Фазовый состав и кристаллическая структура полученных образцов были исследованы с помощью рентгеновской дифракции (РДА), а их морфология и размер частиц – с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для всех синтезированных образцов были сделаны СЭМ-снимки, и было проведено сравнительное анализирование влияния температуры прокаливания на морфологию и размеры частиц. Для оценки фотоэлектрохимических свойств материалов были проведены исследования временной зависимости фототока и анализ по методу Мотта-Шоттки. Результаты измерения фототока позволили оценить способность образцов генерировать и транспортировать носители заряда под воздействием света, а анализ по методу Мотта-Шоттки – определить их полупроводниковые свойства и энергетические параметры.

Фотокаталитическая активность синтезированных образцов оценивалась по разложению антибиотика левофлоксацина (ЛЕВ) под воздействием ультрафиолетового излучения. Среди исследованных материалов наибольшая фотокаталитическая активность наблюдалась у образца STO-1. После 90 минут ультрафиолетового облучения степень разложения левофлоксацина достигла 97,35 %. Результаты РДА и СЭМ анализов показали, что образец STO-1 обладал высокой кристалличностью и относительно небольшим размером частиц. Анализ фототока и анализ по методу Мотта-Шоттки позволили охарактеризовать эффективные свойства образца по переносу заряда, что согласуется с его высокой фотокаталитической активностью. Полученные результаты продемонстрировали взаимосвязь между структурными и фотоэлектрохимическими характеристиками материала $SrTiO_3$ и его фотокаталитическими свойствами. Таким образом, было установлено, что температура синтеза является решающим фактором, определяющим свойства фотокатализаторов на основе $SrTiO_3$, и что образец STO-1, полученный в оптимальных условиях, демонстрирует высокую эффективность при фотокаталитическом разложении левофлоксацина.

Ключевые слова: фотокатализ, фотокаталитическая активность, фотодеградация антибиотиков, титанат стронция, левофлоксацин

Кіріспе. ABO_3 перовскит құрылымы бар оксидтер, атап айтқанда стронций титанаты $SrTiO_3$ (STO), жоғары химиялық және құрылымдық тұрақтылығына байланысты фотокатализаторлар үшін материал ретінде кеңінен қолданылады (Odabasi Lee et al., 2024; Kaiya et al., 2024; Xin et al., 2025; Patial et al., 2020). Дегенмен, $SrTiO_3$-ті қолданудың шектеуші факторы кристалдық құрылымның бетінде де, ішінде де электрон-тесік жұптарының рекомбинациясының жоғары жылдамдығы болып табылады. Бұл шектеуді еңсеру үшін құрылымдық және құрамдық оңтайландыруды жақсартудың әртүрлі әдістері қолданылады. Алдыңғы зерттеулерімізде синтез температурасының $SrTiO_3$ үлгілерінің құрылымдық ерекшеліктері мен каталитикалық қасиеттеріне, сондай-ақ органикалық бояғыштың ыдырау тиімділігіне әсері қарастырылды (Kuspanov et al., 2024; Wang et al., 2022). Күйдіру температурасының кристаллиттердің мөлшеріне айтарлықтай әсер ететіні атап өтіледі, бұл өз кезегінде алынған материалдардың фотокаталитикалық белсенділігін тікелей анықтайды (Serik et al., 2024). Ағынды сулар көп компонентті жүйелер екенін ескерсек, фотокатализаторларға қойылатын маңызды талап әмбебаптық болып табылады. Фотокатализаторларды тәжірибелік қолдану әртүрлі химиялық сипаттағы ластаушы заттардың тиімді ыдырау мүмкіндігіне байланысты. Дегенмен, ағынды суларды ластаушы заттардың алуан түрінен фармацевтикалық қосылыстарға, атап айтқанда күрделі молекулалық құрылымымен және биодеградацияға жоғары төзімділігімен ерекшеленетін антибиотиктерге ерекше назар аударылады (Yang et al., 2024; Porrawatkul et al., 2024; Wang et al., 2025). Осыған байланысты сулы ортада екідайлы антибиотиктерді жоюдың фотокаталитикалық тиімділігіне $SrTiO_3$ фотокатализаторын термиялық өңдеудің әсерін зерттеу қызығушылық тудырады(Rabuffetti et al., 2010; Iriani et al., 2024). Екідайлы антибиотик ретінде фторхинолондар тобына жататын ЛЕВ таңдалды, ол сулы ортада жоғары химиялық тұрақтылықпен сипатталатындықтан классикалық әдістермен жою өте тиімсіз (Xu et al., 2023; Saya et al., 2022; Chen et al., 2025; Mathur et al., 2021).

Алдыңғы зерттеу нәтижелеріне сүйенсек, метилен көк бояғышының ыдырауы кезіндегі $SrTiO_3$ фотокатализаторының құрылымдық сипаттамалары мен фотокаталитикалық қасиеттері зерттелген еді (Kuspanov et al., 2024). Бұл жұмыс осы фотокатализатордың қолдану аясын кеңейту мақсатында басқа да ластағыштарды, соның ішінде левофлоксацин антибиотигінің ыдырау процесін зерттеуге бағытталды. Бұл жұмыста $SrTiO_3$ фотокатализаторының синтезі 800-1100°C күйдіру температурасы диапазонында жүзеге асырылады. Синтезделген композиттердің құрылымдық және құрамдық қасиеттері рентгендік дифракция және СЭМ әдістерімен сипатталды.

Зерттеу материалдары мен әдістері. Материалдар: Анатаз (TiO_2, тазалығы 99,7%, Sigma-Aldrich) модификациясындағы титан (IV) диоксиді, стронций нитраты ($Sr(NO_3)_2$, ≥98%, Sigma-Aldrich), қымыздық қышқылы дигидраты ($(COOH)_2$, 99%, Sigma-Aldrich), ультра таза су (Elga Purelab Quest UV).

$SrTiO_3$ фотокатализаторының синтезі.

800, 900, 1000 және 1100°C температурада күйдіруге дейін $SrTiO_3$ синтезі

CC BY NC

жұмыста сипатталған әдістеме бойынша химиялық тұндыру әдісімен жүргізілді (Kuspanov et al., 2024). Үлгілер сәйкесінше STO-1, STO-2, STO-3, STO-4 ретінде белгіленді.

Фотокаталитикалық реакция.

STO үлгілерінің фотокаталитикалық белсенділігіне және сулы матрицадағы ЛЕВ ыдырау дәрежесіне зерттеу жүргізілді. Тәжірибелер фотохимиялық реакторда сынап шамының сәулеленуімен жүргізілді (Xi'an Toption Instrument Co., Ltd, 300 Вт). 10 мг/л концентрациядағы 50 мл ЛЕВ ерітіндісіне 20 мг STO үлгісі қосылды. Ерітінді адсорбциялық-десорбциялық тепе-теңдікке жету үшін қараңғыда 30 минут бойы араластыру арқылы ұсталды, фотокаталитикалық активтілік бағалауының суреттерінде сұр фонмен көрсетілді. 90 минут ішінде әрбір 15 минут сайын реакциялық ерітіндіден 1 мл аликвоталар алынды. Содан кейін олар фотокатализатор бөлшектерін ерітіндіден бөлу үшін PVDF мембраналық сүзгісі (кеуек өлшемі 0,22 мкм) арқылы өткізілді, содан кейін ЛЕВ концентрациясы 290 нм толқын ұзындығында ультракүлгін-көрінетін спектрофотометр көмегімен анықталды.

Ыдырау тиімділігі келесі формула бойынша есептелді (Yuan et al., 2024):

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) * 100\% \qquad (1)$$

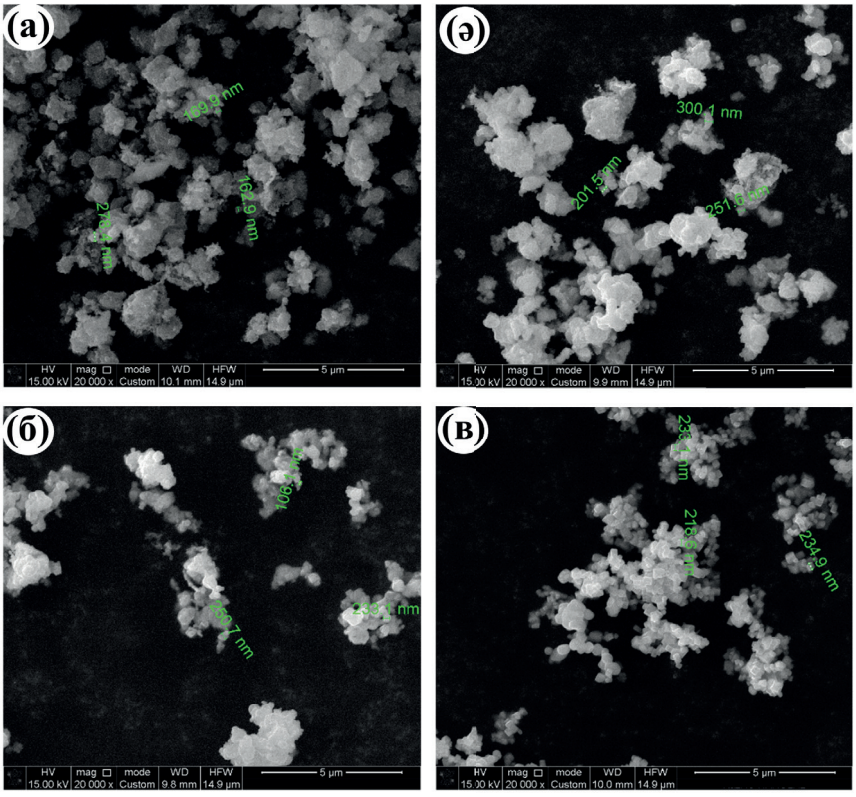
мұндағы η – ыдырау коэффициенті (%), C_0 – антибиотиктің бастапқы концентрациясы (мг/л), ал C_t – антибиотиктің t уақытындағы концентрациясы (мг/л).

Үлгі сипаттамасы (құрылымдық, спектрлік қасиеттері).

Құрылымы мен элементтік құрамын зерттеу 15 кВ-қа дейінгі кернеуде жұмыс істейтін Quanta 3D 200i (FEI, АҚШ) СЭМ арқылы жүргізілді. Бастапқы және модификацияланған үлгілердің кристалдық құрылымы мен фазалық құрамы толқын ұзындығы 1,5406 Å болатын D8 ADVANCE әмбебап кешенінде (Bruker, Германия) РДТ арқылы зерттелді. Жұмыс параметрлері 40 кВ, 40 мА, бұрыштар диапазоны 2θ-20°-тан 70°-қа дейін болды. Фотоэлектрохимиялық сипаттамалар Corrtest CS310M электрохимиялық жұмыс станциясында стандартты үш электродты ұяшықта жүргізілді. Жұмыс электродын дайындау үшін FTO әйнектеріне фотокатализатор үлгісі мен Nafion ертінідісі біркелкі жағылып, кептірілген. Салыстыру және қосалқы электродтар ретінде сәйкесінше Ag/AgCl (қаныққан KCl) және платина сымы қолданылды. Электролит ретінде 0,5 M Na_2SO_4 сулы ерітіндісі пайдаланылды. Барлық өлшеулер куаттылығы 300 Вт ксенон шамының жарығы астында орындалды. Тұрақты фотоағым динамикасы жарықты периодты түрде қосу/өшіру (жарық қосулы/жарық өшірулі) циклдерінде 1,0 В потенциалда (Ag/AgCl-ге қатысты) хроноамперометрия әдісімен тіркелді.

Нәтижелер мен талқылаулар. 1-суретте СЭМ көмегімен алынған STO-1 (1а-сурет), STO-2 мен STO-3 (1ә, б-суреттер) және STO-4 (1в-сурет) үлгілерінің микроқұрылымдары берілген. СЭМ талдауы көрсеткендей, күйдіру температурасының 800°C-тан 1100°C-қа дейін біртіндеп жоғарылауы

бөлшектер мөлшерінің ұлғаюына және агломерацияның артуына әкелді. Аралық температураларда алынған STO-2 және STO-3 үлгілері бөлшектердің біртіндеп ірілену үрдісін көрсетсе, 1100°C температурада өңделген STO-4 үлгісі (1в-сурет) жоғары температурадағы кристаллиттердің белсенді өсуіне байланысты ірі агрегаттардың түзілуімен сипатталды. Керісінше, STO-1 үлгісі (1(а)-сурет) материалдың бүкіл бетіне біркелкі таралған ұсақ бөлшектерден тұратын құрылымды сақтап қалды (Aravinthkumar et al., 2022).

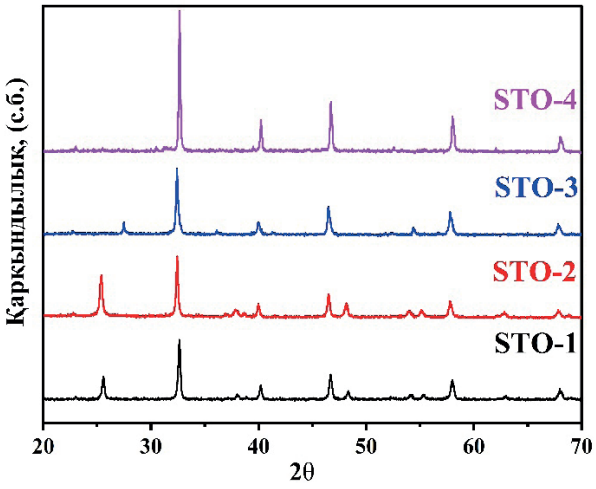


Сурет 1. STO-1 (а), STO-2 (ә), STO-3 (б) және STO-4 (в) СЭМ кескіндері.

Бұл зерттеуде әртүрлі температуралық режимде синтезделген $SrTiO_3$ үлгілерінің кристалдық құрылымы мен фазалық құрамын анықтау үшін РДТ орындалды. Алынған дифрактограммалар бұрын жарияланған нәтижелермен толық сәйкес келеді және $SrTiO_3$ перовскит құрылымына тән пиктерді, сондай-ақ $SrCO_3$ қоспа фазасына жататын аналогты рефлекстерді көрсетеді (Kuspanov et al., 2024). Аталған сәйкестік қайталанбалы синтез нәтижесі мен материал кристалдық құрылымының тұрақтылығын растайды (2-сурет). Алынған дифракциялық диаграммалар ICDD #860178 мәліметтер базасына сәйкес Pm-3m кеңістіктік тобымен кубтық сингонияға жататын $SrTiO_3$ перовскиттік құрылымына сәйкес келеді. Сонымен бірге күйдіру температурасының 1100°C-қа дейін жоғарылауы

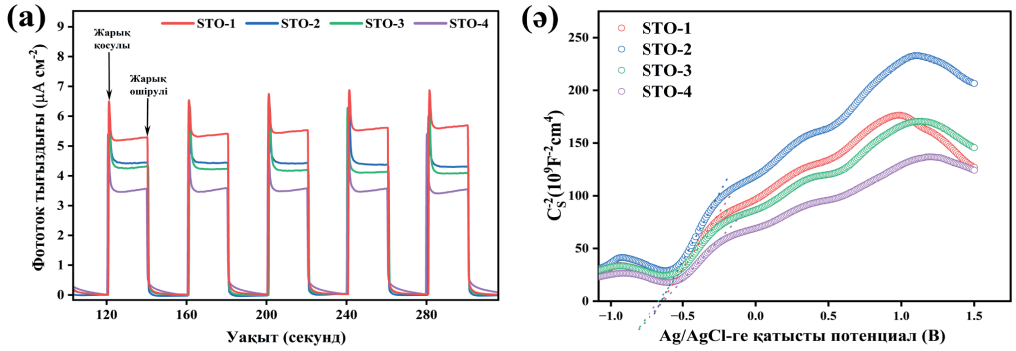
CC BY NC

дифракциялық максимумдардың қарқындылығының салыстырмалы бірлігінің едәуір артуымен қатар жүреді, бұл түзілетін $SrTiO_3$ фазасының кристалдық дәрежесінің жоғарылауын көрсетеді.



Сурет 2. Рентгендік дифракциялық талдау нәтижелері.

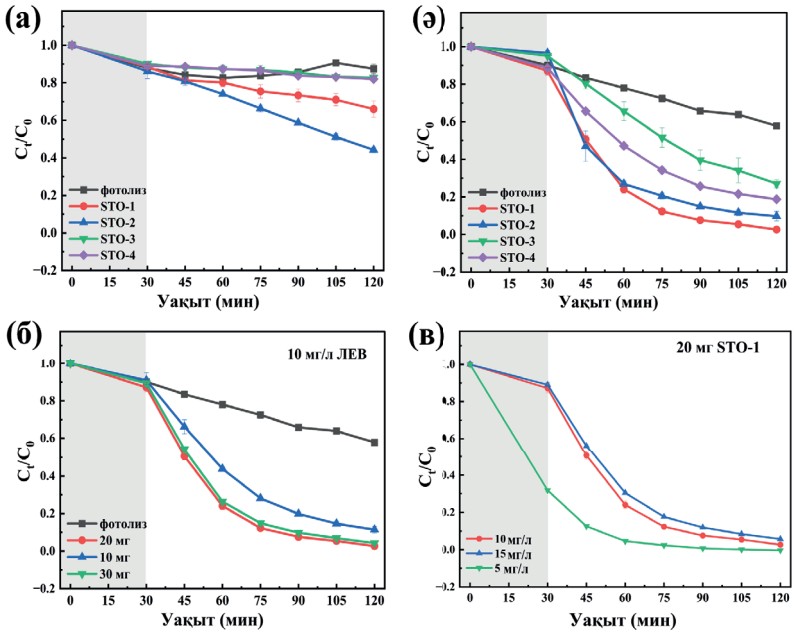
3(а) суретте STO-1, STO-2, STO-3, STO-4 композиттерінің фототок қисықтары көрсетілген. Алынған деректерге сәйкес, 5 эксперимент циклінен кейін STO- 1 фототоктың жоғарырақ тығыздығы байқалады. Бұл фотогенерацияланған тасымалдаушылардың тиімді бөлінгенін және тотығу-тотықсыздану процесіне көбірек электрондар мен тесіктердің қатысатынын көрсетеді, ал бұл өз кезегінде катализатордың фотокаталитикалық белсенділігінің артуына алып келеді. Мотт-Шоттки графиктерінің оң көлбеулігі (3(ә) сурет) синтезделген STO-1, STO-2, STO- 3 және STO-4 композиттерінің n-типті жартылай өткізгіштер екенін растайды.



Сурет 3. Фототок тығыздығы (а), Mott-Schottky графиктері (ә).

Синтезделген композиттер үшін ЛЕВ фотокаталитикалық ыдырауының эксперименттік деректері 4-суретте келтірілген. Фотокатализ сынақтары ультракүлгін және көрінетін жарық спектрінде 90 минут бойы жүргізілді. Деградация қисықтарынан көрінгендей, фотокатализаторсыз жүргізілген фотолитикалық ыдырау (фотолиз) 90 минут сәулелендіру барысында ластаушы заттың өздігінен ~40%-ға ыдырайтынын көрсетті. Ал STO-1 композитін қолданғанда процестің кинетикасы елеулі түрде жеделдеп, заттың концентрациясы нөлге дейін төмендейді. ЛЕВ 10 мг/л концентрациясымен деградациясының тиімділігі STO-1 композициясы үшін 97,35% құрады, ал STO-2, STO-3, STO-4 үлгілері үшін сәйкесінше 90,3%, 72,7% және 81,26% құрады (4 (а) сурет). STO-1 тиімділігінің жоғарылауы фотогенерацияланған заряд тасымалдаушыларды бөлу және тасымалдау үшін қолайлы жағдай жасай алатын құрылымдық сипаттамалардың оңтайлы үйлесімімен байланысты болуы мүмкін (Vinod Kumar et al., 2024).

Процестің оңтайлы параметрлерін анықтау үшін катализатор массасының STO-1 және ЛЕВ бастапқы концентрациясының фотокаталитикалық белсенділікке әсерін бағалау үшін эксперименттер жүргізілді. Деградацияның максималды тиімділігі 97,35%-ды құрайтыны және катализаторды 20 мг және ЛЕВ концентрациясын 10 мг/л жүктегенде қол жеткізілетіні анықталды (4(б, в) сурет).



Сурет 4. Фотокаталитикалық ыдыраудың ЛЕВ-тің күйдіру температурасына тәуелділігінің графиктері (а) cut off сүзгісімен сынап шамында, (ә) сынап шамы сәулесінде; STO-1 фотокатализатордың (б) 10 мг/л ЛЕВ концентрацияда жүктеу массалары бойынша, (в) 20 мг массалық жүктеу кезінде ЛЕВ концентрациясы бойынша.

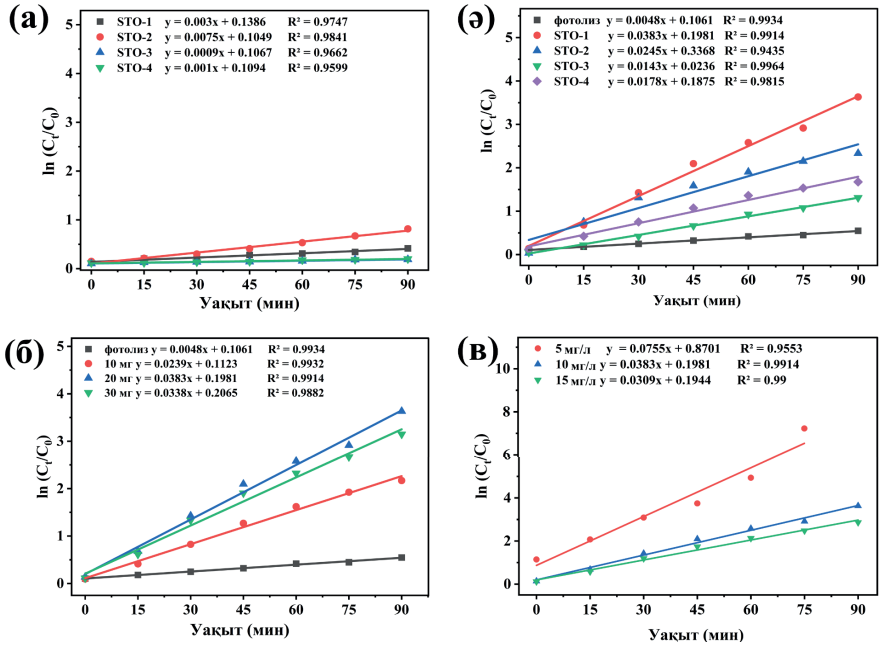
CC BY NC

Фотокаталитикалық ыдырау процесін сандық бағалау үшін псевдо бірінші ретті кинетикалық модель қолданылды (Heynderickx et al., 2020):

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt \tag{2}$$

мұндағы k – жылдамдық константасы (мин$^{-1}$), C_0 және C_t – антибиотиктің бастапқы және ағымдағы концентрациясы

Алынған тәуелділіктерді талдау реакция жылдамдығының максималды константасы STO-1 үлгісіне тән екенін көрсетеді (0,0383 мин$^{-1}$) (5-сурет). Фотокатализатор жүктемесінің фотокаталитикалық процесс жылдамдығына әсері зерттелді. Нәтижесінде, 20 мг жүктеме кезінде жылдамдық константасының ең жоғары мәні (k= 0,0383 мин$^{-1}$) анықталды, 10 және 30 мг жүктемелерінде бұл көрсеткіш сәйкесінше 0,0239 және 0,0338 мин$^{-1}$ құрады. Ұқсас кинетикалық тенденцияжанасубетініңауданыменжарықсәулесінтиімдісіңіретінкаталитикалық аймақтар санының пропорционалды ұлғаюына байланысты. Керісінше, салмағы 30 мг катализатор жүктелген кезде жылдамдық константасының төмендеуі байқалады, бұл оптикалық экрандаудың салдары болып табылады. Осылайша, фотокатализатордың салмағы 20 мг және ЛЕВ бастапқы концентрациясы 10 мг/л 90 минут ішінде антибиотиктің деградациясының 97,35% -ын қамтамасыз етеді.



Сурет 5. Псевдо бірінші ретті модель бойынша композиттердің фотодеградациясының кинетикалық қисықтары.

Қорытынды. Қорытындылай келе, бұл мақалада 800–1100°Стемпература аралығында синтезделген $SrTiO_3$ фотокатализаторларының левофлоксациннің (ЛЕВ) фотокаталитикалық деградация тиімділігіне әсері зерттелді.

СЭМ деректері бөлшектердің шағын өлшемдері бар дамыған құрамның қалыптасуын көрсетеді, STO-1 композиті фототоктың максималды тығыздығымен сипатталады, бұл зерттелген үлгілер арасында фотогенерацияланған заряд тасымалдаушылардың ең тиімді бөлінуін көрсетеді.

ЛЕВ деградациясына арналған фотокаталитикалық сынақтар STO-1 композициясы сәулеленудің 90 минутында 97,35% максималды мәнге жеткенін көрсетеді. Процесті оңтайландыру барысында фотокатализатордың массасы мен антибиотик концентрациясының фотодеградация кинетикасына елеулі ықпал ететіні анықталды. Сонымен, ЛЕВ бастапқы концентрациясы 10 мг/л болғанда және фотокатализаторды 20 мг жүктегенде келесі нәтижелер алынды: STO-1 (97,35%), STO-2 (90,3%), STO-3 (72,7%), STO-4 (81,26%).

Алынған нәтижелер синтезделген фотокатализдік жүйелердің ағынды суларды фармацевтикалық ластаушылардан, соның ішінде антибиотиктерден тазартудағы жоғары қолданбалы әлеуетін айқын дәлелдейді. Аталған зерттеудің кейінгі даму келешегі бұл композиттердің регенерациялану қабілетін (тұрақтылығын) және нақты су экожүйелеріндегі табиғи жағдайдағы реакциялық белсенділігін кешенді бағалаумен айқындалады.

References

Aravinthkumar K., Praveen E., Jacquline Regina Mary A., Raja Mohan C. (2022). Investigation on SrTiO3 nanoparticles as a photocatalyst for enhanced photocatalytic activity and photovoltaic applications. Inorganic Chemistry Communications. – Vol. 140. – P. 109451. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109451 (in Eng.).

Chen Y., Zhong Y., Diao Z., Chen D., Kong L. (2025). Photocatalytic generation of electron and hole for peroxymonosulfate activation to degrade levofloxacin over ZnO/ZnFe2O4 heterojunction. Journal of Environmental Chemical Engineering. – Vol. 13. – P. 118233. https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.118233 (in Eng.).

Heynderickx P.M., Chaemchuen S., Verpoort F. (2020). Kinetic modeling of heterogeneous esterification reaction using initial reaction rate analysis: data extraction and evaluation of mass transfer criteria. Data in Brief. – Vol. 31. – P. 106027. https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.106027 (in Eng.).

Iriani Y., Sandi D.K., Hikmah D.N., Afriani R., Nurosyid F., Handoko E., Faquelle D. (2024). Comparison study of aluminum (Al)-doped strontium titanate (SrAlxTi1-xO3; x = 3 % and 5 %) photocatalyst for methylene blue degradation. Materials Today: Proceedings. – P. S2214785324001688. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2024.03.042 (in Eng.).

Kaiya K., Ueki Y., Kawamoto H., Watanabe K., Yoshino S., Yamaguchi Y., Kudo A. (2024). Water splitting over transition metal-doped $SrTiO_3$ photocatalysts with response to visible light up to 660 nm. Chemical Science. – Vol. 15. – P. 16025-16033. https://doi.org/10.1039/D4SC03978E (in Eng.).

Kuspanov Z., Serik A., Tattibay A., Baratov A., Abdikarimova U., Bissenova M., Yeleyov M., Sakhiyev S., Daulbayev C. (2024). Investigating and correlating the photocatalytic activity of synthesised strontium titanate nanopowder with calcination temperature. Environmental Technology & Innovation. – Vol. 36. – P. 103852. https://doi.org/10.1016/j.eti.2024.103852 (in Eng.).

Mathur P., Sanyal D., Dey P. (2021). The optimization of enzymatic oxidation of levofloxacin, a fluoroquinolone antibiotic for wastetwater treatment. Biodegradation. – Vol. 32. – P. 467-485. https://doi.org/10.1007/s10532-021-09946-x (in Eng.).

Odabasi Lee S., Moon H.S., Hong I., Lakhera S.K., Yong K. (2024). Hollow SrTiO3 photocatalyst

with spatially separated OER and HER cocatalysts for photocatalytic overall water splitting. Applied Surface Science. – Vol. 665. – P. 160298. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160298 (in Eng.).

Patial S., Hasija V., Raizada P., Singh P., Khan Singh A.A.P., Asiri A.M. (2020). Tunable photocatalytic activity of SrTiO3 for water splitting: Strategies and future scenario. Journal of Environmental Chemical Engineering. – Vol. 8. – P. 103791. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103791 (in Eng.).

Porrawatkul P., Pimsen R., Kuyyogsuy A., Rattanaburi P., Nuengmatcha P. (2024). Morphology-dependent photocatalytic performance of ZnO nanostructures in organic dye and antibiotic degradation. International Journal of Environmental Science and Technology. – Vol. 21. – P. 7397-7414. https://doi.org/10.1007/s13762-024-05530-x (in Eng.).

Rabuffetti F.A., Stair P.C., Poeppelmeier K.R. (2010). Synthesis-Dependent Surface Acidity and Structure of $SrTiO_3$ Nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry C. – Vol. 114. – P. 11056-11067. https://doi.org/10.1021/jp101727c (in Eng.).

Saya L., Malik V., Gautam D., Gambhir G., Balendra, Singh W.R., Hooda S. (2022). A comprehensive review on recent advances toward sequestration of levofloxacin antibiotic from wastewater. Science of The Total Environment. – Vol. 813. – P. 152529. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152529 (in Eng.).

Serik A., Kuspanov Z., Bissenova M., Idrissov N., Yeleuov M., Umirzakov A., Daulbayev C. (2024). Effective photocatalytic degradation of sulfamethoxazole using PAN/SrTiO3 nanofibers. Journal of Water Process Engineering. – Vol. 66. – P. 106052. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106052 (in Eng.).

Vinod Kumar S., Prakash Babu D. (2024). "Perovskite SrTiO3 for photo catalytic and optoelectronic applications." Materials Today: Proceedings. – P. S2214785324001032. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2024.02.040 (in Eng.).

Wang J., Wang T., Zhao Z., Wang R., Wang C., Zhou F., Li S., Zhao L., Feng M. (2022). Regulation of oxygen vacancies in SrTiO3 perovskite for efficient photocatalytic nitrogen fixation. Journal of Alloys and Compounds. – Vol. 902. – P. 163865. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163865 (in Eng.).

Wang L., Lu Y., Wang S., Li M., Zhang L., Ma H. (2025). Efficient Photocatalytic Degradation of Tetracycline Over a Novel Dual Z-Scheme Bi_2O_3 /$ZnTiO_3$ –$SrTiO_3$ Composite Photocatalyst. Langmuir. – Vol. 41. – P. 5848-5859. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c04230 (in Eng.).

Xin X., Du S., Xiao Y., Zou H., Bao Y., Qi Y., Jin S., Feng Z., Zhang F. (2025). Facet-dependent spatial charge separation in a metal-doped $SrTiO_3$ photocatalyst with visible light utilization. Chemical Communications. – Vol. 61. – P. 15393-15396. https://doi.org/10.1039/D5CC04308E (in Eng.).

Xu T., Tang X., Qiu M., Lv X., Shi Y., Zhou Y., Xie Y., Naushad Mu., Lam S.S., Ng H.S., Sonne C., Ge S. (2023). Degradation of levofloxacin from antibiotic wastewater by pulse electrochemical oxidation with BDD electrode. Journal of Environmental Management. – Vol. 344. – P. 118718. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118718 (in Eng.).

Yang Z., Chen Y.-W., Jin Y.-F., Jin Z., Xie H.-S., Cong X.-S., Teng D.-G. (2024). Ni, Co-Embedded MOF-Derived N-Doped Bimetallic Porous Carbon for Adsorption–Photocatalytic Degradation of Organic Dyes and Antibiotics. ACS Omega. – Vol. 9. – P. 11356-11365. https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07420 (in Eng.).

Yuan Z., Guo M., Shi Q., Liang S., Chen Z., Wang S., Chen D., Jiang X., Wei F., Liang Z. (2024). Preparation and piezoelectric assisted photocatalytic degradation of BaTiO3/SrTiO3 nanocomposites. Ceramics International. – Vol. 50. – P. 34890-34900. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.06.299 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 252-263

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.454

UDC: 547.823:615.212
IRSTI: 31.15.03; 31.21.15; 31.21.19; 31.23

©Issayeva U.B.[1], Akhmetova G.S.[1*], Praliyev K.D.[1], Malmakova A.E.[1], Seilkhanov T.M.[2], 2026.
[1]A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan;
[2]Sh. Ualikhanov Kokshetau State University, Kokshetau, Kazakhstan.
*E-mail: ulyano.iss@gmail.com

1-BENZYL-4-(*P*-FLUOROBENZOYLOXYIMINO) PIPERIDINE HYDROCHLORIDE AS A CANDIDATE FOR AN ANTI-INFECTIVE AGENT

Issayeva Ulzhalgas — PhD, Researcher, A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: ulyano.iss@gmail.com, http://orcid.org/0000-0001-6976-6096;
Akhmetova Gulimira — Doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher, A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: gulgakhmet@gmail.com, http://orcid.org/0000-0002-9074-1464;
Praliyev Kaldybay — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician NAS RK, Chief Researcher, A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: praliyevkd@mail.ru, http://orcid.org/0000-0003-0381-7481;
Malmakova Aigul — PhD, Leading Researcher, A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: malmakova@mail.ru, http://orcid.org/0000-0001-9996-9476;
Seilkhanov Tulegen — Candidate of Chemical Sciences, Professor, Sh.Ualikhanov Kokshetau State University, Kazakhstan,
E-mail: tseilkhanov@mail.ru, http://orcid.org/0000-0003-0079-4755.

Abstract. ***Relevance.*** Despite notable progress in the development of new antibacterial agents, antimicrobial resistance, including multidrug resistance (MDR), remains one of the most serious challenges of modern medicine. MDR refers to the simultaneous resistance of pathogens to several drugs, which significantly complicates treatment strategies. The rapid increase in infections caused by resistant microorganisms is occurring against the background of considerable difficulties in creating fundamentally new and effective medicines. Therefore, the search for and development of novel anti-infective and antimicrobial compounds is highly relevant.

The aim of this study was to develop a production technology for a highly effective antimicrobial agent of the piperidine series, 1-benzyl-4-(p-fluorobenzoyloxyimino) piperidine hydrochloride (AIP-15), and to evaluate its cytotoxicity under laboratory conditions.

In vitro cytotoxicity was assessed using monolayer MDCK cell cultures. The quantitative toxic effect of the studied compound was determined by the MTT assay after 72 hours of exposure. Based on the obtained experimental data, CC_{50} values were calculated to assess the safety profile of the compound.

As a result of the *in vitro* cytotoxicity study using the MDCK cell culture model, it was shown that its value for the AIP-15 compound is 0.7 mg/ml.

This work presents a four-stage technological scheme for obtaining AIP-15 as an active pharmaceutical substance. The developed technology provides a consistent and structured approach to its synthesis. Additionally, the cytotoxic properties of AIP-15 were evaluated in vitro, confirming its biological safety within the studied concentrations.

Keywords: cytotoxicity, substance, antimicrobial effect, piperidine, synthesis, hydrochloride, production technology

Funding: *This research was conducted at JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences" under Project BR27101179 within the framework of the Program-Targeted Funding for Scientific Research for 2024–2026 and under Project AP26198287 within the framework of Grant Funding for Scientific Research for 2025–2027, administered by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan.*

For citations: *Issayeva U.B., Akhmetova G.S., Praliyev K.D., Malmakova A.E., Seilkhanov T.M. 1-Benzyl-4-(p-Fluorobenzoyloxyimino)Piperidine Hydrochloride as a Candidate for an Anti-Infective Agent. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 252-263. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.454*

©Исаева Ұ.Б.[1], Ахметова Г.С.[1], Пірәлиев Қ.Ж.[1], Малмакова А.Е.[1], Сейлханов Т.М.[2], 2026.

[1]Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты, Алматы, Қазақстан;
[2]Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау мемлекеттік университеті, Көкшетау, Қазақстан.
*E-mail: ulyano.iss@gmail.com

ЖҰҚПАЛЫ АУРУЛАРҒА ҚАРСЫ КАНДИДАТ РЕТІНДЕ 1-БЕНЗИЛ-4-(*П*-ФТОРБЕНЗОИЛОКСИИМИНО)ПИПЕРИДИН ГИДРОХЛОРИДІ

Исаева Ұлжалғас — PhD, ғылыми қызметкер, Ә.Б. Бектуров атындағы химия ғылымдары институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: ulyano.iss@gmail.com, http://orcid.org/0000-0001-6976-6096;
Ахметова Гульмира — химия ғылымдарының докторы, бас ғылыми қызметкер, Ә.Б. Бектуров атындағы химия ғылымдары институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: gulgakhmet@gmail.com, http://orcid.org/0000-0002-9074-1464;

Пірәлиев Қалдыбай — химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, бас ғылыми қызметкер, Ә.Б. Бектуров атындағы химия ғылымдары институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: praliyevkd@mail.ru, http://orcid.org/0000-0003-0381-7481;
Малмакова Айгуль — PhD, жетекші ғылыми қызметкер, Ә.Б. Бектуров атындағы химия ғылымдары институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: malmakova@mail.ru, http://orcid.org/0000-0001-9996-9476;
Сейлханов Тулеген — химия ғылымдарының докторы, профессор, Ш.Уалиханов атындағы Көкшетау мемлекеттік университеті, Көкшетау, Қазақстан,
E-mail: tseilkhanov@mail.ru, http://orcid.org/0000-0003-0079-4755.

Аннотация. *Өзектілігі.* Жаңа бактерияға қарсы препараттарды әзірлеуде белгілі бір жетістіктерге қол жеткізілгеніне қарамастан, дәрі-дәрмекке төзімділік, соның ішінде бірнеше топқа бір мезгілде төзімділік (MDR – multidrug resistance), қазіргі медицинаның өзекті мәселелерінің бірі болып отыр. Алаңдатарлық жайт – төзімді микроағзалар тудыратын аурулардың санының күрт артуы жаңа дәрілік заттарды жасау ісіндегі айқын қиындықтармен қатар жүруде.

Осыған байланысты инфекцияға қарсы және антимикробтық белсенділікке ие қосылыстарды іздестіру мен әзірлеу өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

Тақырыптың өзектілігін ескере отырып, бұл жұмыстың мақсаты – пиперидин туындысы болып табылатын, жоғары тиімді инфекцияға/микробқа қарсы 1-бензил-4-(п-фторбензоилоксиимино)пиперидин гидрохлориді (AIP-15) алу технологиясын әзірлеу және оның цитоуыттылығын зерттеу болып табылады.

In vitro жағдайында цитоуыттылықты бағалау үшін бірқабатты өспелі жасуша дақылдары – MDCK желісі пайдаланылды. Зерттеліп отырған қосылыстың уытты әсерін сандық бағалау МТТ-тест әдісі арқылы жүргізілді. Деректер қосылыспен өңделгеннен кейін 72 сағаттан соң тіркелді. Алынған нәтижелер негізінде $ЦТК_{50}$ мәндері есептелді.

MDCK жасуша культурасының моделіндегі *in vitro* цитоуыттылықты зерттеу нәтижесінде оның AIP-15 қосылысы үшін мәні 0,7 мг / мл екендігі көрсетілді.

Осы зерттеу жұмысы аясында пиперидин қатарына жататын жоғары тиімді антимикробтық қосылыс – 1-бензил-4-(п-фторбензоилоксиимино)пиперидин гидрохлоридін (AIP-15) алу технологиясы ұсынылды. AIP-15 қосылысын белсенді фармацевтикалық субстанция ретінде алудың технологиялық үдерісі төрт сатыдан тұратын схема түрінде көрсетілді. Ұсынылған технологиялық схема қосылысты алу үдерісінің негізгі кезеңдерін және олардың орындалу реттілігін сипаттайды. Сонымен қатар AIP-15 қосылысының қауіпсіздік көрсеткіштерін бағалау және уытты әсері байқалмайтын ең жоғары концентрациясын анықтау мақсатында оның *in vitro* жағдайындағы цитоуыттылығы зерттелді. Осылайша, жұмыста AIP-15 қосылысын алу технологиясы мен оның цитоуыттылығын зерттеу нәтижелері ұсынылды.

Түйін сөздер: цитоуыттылық, субстанция, антимикробтық әсер, пиперидин, синтез, гидрохлорид, өндіру технологиясы

CC BY NC

©Исаева У.Б.[1], Ахметова Г.С.[1], Пралиев К.Д.[1], Малмакова А.Е.[1], Сейлханов Т.М.[2], 2026.

[1]Институт химических наук имени А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан;
[2]Кокшетауский Государственный университет имени Ш. Уалиханова, Кокшетау, Казахстан.
*E-mail: ulyano.iss@gmail.com

ГИДРОХЛОРИД 1-БЕНЗИЛ-4-(*П*-ФТОРБЕНЗОИЛОКСИИМИНО) ПИПЕРИДИНА В КАЧЕСТВЕ КАНДИДАТА В ПРОТИВОИНФЕКЦИОННОЕ СРЕДСТВО

Исаева Улжалгас — PhD, научный сотрудник, Институт химических наук имени А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан,
E-mail: ulyano.iss@gmail.com, http://orcid.org/0000-0001-6976-6096;
Ахметова Гульмира — доктор химических наук, главный научный сотрудник, Институт химических наук имени А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан,
E-mail: gulgakhmet@gmail.com, http://orcid.org/0000-0002-9074-1464;
Пралиев Калдыбай — доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, главный научный сотрудник, Институт химических наук имени А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан,
E-mail: praliyevkd@mail.ru, http://orcid.org/0000-0003-0381-7481;
Малмакова Айгуль — PhD, ведущий научный сотрудник, Институт химических наук имени А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан,
E-mail: malmakova@mail.ru, http://orcid.org/0000-0001-9996-9476;
Сейлханов Тулеген — кандидат химических наук, профессор, Кокшетауский Государственный университет имени Ш. Уалиханова, Кокшетау, Казахстан,
E-mail: tseilkhanov@mail.ru, http://orcid.org/0000-0003-0079-4755.

Аннотация. *Актуальность.* Несмотря на определенные успехи в создании новых антибактериальных препаратов. лекарственная устойчивость, в том числе множественная (MDR), т.е. одновременная резистентность возбудителей сразу к нескольким лекарственным препаратам, становится одной из основных проблем современной медицины. Особую тревогу вызывает тот факт, что стремительное увеличение числа заболеваний, вызываемых устойчивыми формами микроорганизмов, происходит на фоне очевидных трудностей в создании новых лекарственных препаратов.

В этой связи весьма актуальным является поиск и разработка соединений, обладающих противоинфекционным/антимикробным действием.

Целью настоящей работы является разработка технологии получения высокоэффективного противоинфекционного/противомикробного соединения пиперидинового ряда - гидрохлорида 1-бензил-4-(*n*-фторбензоилоксиимино) пиперидина (AIP-15) и изучение его цитотоксичности.

Для оценки цитотоксичности *in vitro* использовали монослойные перевиваемые культуры клеток – MDCK. Количественная оценка токсического действия исследуемого соединения проводилась с использованием МТТ-теста. Учет данных производили после 72 ч воздействия соединения. На основе полученных данных рассчитаны значения $ЦТК_{50}$.

В результате изучения цитотоксичности *in vitro* на модели культуры клеток MDCK было показано, что его значение для соединения AIP-15 составляет 0,7 мг/мл.

В рамках настоящего исследования предложена технология получения высокоэффективного антимикробного соединения пиперидинового ряда – гидрохлорида 1-бензил-4-(п-фторбензоилоксиимино) пиперидина (AIP-15). Технологический процесс получения соединения AIP-15 в качестве активной фармацевтической субстанции представлен в виде четырехстадийной схемы, отражающей основные этапы и последовательность его получения. Кроме того, с целью оценки безопасности соединения и определения его максимальной концентрации, не оказывающей токсического воздействия, была изучена цитотоксичность AIP-15 в условиях *in vitro*. Таким образом, в работе представлены технология получения соединения AIP-15 и результаты исследования его цитотоксичности.

Ключевые слова: цитотоксичность, субстанция, противомикробное действие, пиперидин, синтез, гидрохлорид, технология производства

Introduction. Infectious diseases were the leading cause of death in humans before the discovery and use of antimicrobial drugs. The discovery of penicillin from Penicillium notatum by Alexander Fleming in 1928, as well as the subsequent period, called the "golden era of antibiotics", gave a powerful impetus to research in this direction and led to the discovery of new antibacterial agents, which was a real breakthrough in the treatment of many dangerous diseases. Beta-lactams, aminoglycosides, tetracyclines, macrolides, glycopeptides, synthetic quinolones and other compounds, discovered as a result of these studies, served as basic drugs in the treatment, as well as the main chemical platform for their modification in order to obtain new drugs (Monnet, 2010).

Despite some success in the development of new antibacterial drugs, drug resistance, including multiple resistance (MDR), i.e. simultaneous resistance of pathogens to several drugs at once, is becoming one of the main problems of modern medicine (Smith et al., 2002, Kurganov et al., 2022, Losasso et al., 2014, World Health Organization, 2014, Ivanov et al., 2020, Popov et al., 2021). Of particular concern is the fact that the rapid increase in the number of diseases, caused by resistant forms of microorganisms, is taking place against the background of obvious difficulties in creating new medicines. The number of new antibiotics, which have been comprehensively tested and recommended for clinical use, is steadily decreasing every decade (Magiorakos et al., 2012, Bérdy, 2005, Bérdy, 2012).

The need for new antibacterial drugs is due to various reasons: the expansion of the antimicrobial spectrum, an increased activity against resistant pathogens, improved pharmacokinetic properties, reduced toxicity, etc. It should be noted that most of the drugs currently used were licensed more than ten years ago. The search and development of new antibacterial drugs continues, but the number of newly registered antibiotics is small. The strategies for the search for new antibacterial drugs are reduced to the search for biologically active natural compounds, the synthesis of new compounds, as

CC BY NC

well as the chemical modification of the already known classes of antibacterial drugs. Thus, the need for new drugs determines the relevance of the research, aimed at finding and creating new antimicrobial agents.

Numerous studies have confirmed the high biological activity of a number of fluorinated organic compounds, this interest is caused by a significant improvement in the pharmacological properties of fluorinated compounds. The introduction of a fluorine atom into the molecules of organic compounds increases their bioavailability, metabolic stability, and lipophilicity, as well as improves the ability of these substances to interact with the target proteins (Maksatova et al., 2023, Demain et al., 2009, Rizzo et al., 2023, Satbayeva et al., 2024, Chernykh et al., 2025, Nairoukh et al., 2020).

In connection with the above, a highly effective antimicrobial compound AIP-15 has been identified in the search for new anti-infective drugs among the fluorine derivatives of the piperidine series (Akhmetova et al., 2024). In the frames of this study, cytotoxicity has been studied in an *in vitro* experiment and a technological scheme for the production of a highly effective antimicrobial compound AIP-15 as an active substance has been presented.

Research objective. Based on the relevance of the topic, the purpose of this work is to develop a technology for the production of a highly effective antimicrobial piperidine compound 1-benzyl-4-(*p*-fluorobenzoyloxymino) piperidine hydrochloride (AIP-15), and the study of its cytotoxicity.

Materials and Methods. ***Test Systems. Cell Culture.*** A monolayer continuous cell culture of MDCK (Madin-Darby Canine Kidney) cells was used, obtained from the Cell Biotechnology Laboratory of the Research Institute for Biological Safety Problems, the National Center for Biotechnology, the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

Research methods. **Passaging and Storage of Cell Cultures.** To determine the number of viable cells, 20.0 μL of cell suspension was mixed with 20.0 μL of 0.4% trypan blue solution in a 1.5 mL Eppendorf tube. A 20.0 μL drop of the mixture was placed under a cover glass on a hemocytometer. The cells were counted, and the percentage of viable cells was calculated, using the following formula:

$$\textbf{Viable cells} = \frac{N_1 \times 100\%}{N} \qquad (2)$$

where $\mathbf{N_1}$ – the number of unstained (viable) cells in the 4 large squares,
$\mathbf{N}$ – the total number of cells in the 4 large squares.

The contents of the cryovials were transferred into a flask, containing the growth medium. The incubation was carried out at 37°C with 5% CO_2. The MDCK cell culture was maintained with the addition of 10% fetal serum and antibiotics.

The cultivation of the monolayer cultures was carried out as follows: the nutrient medium was removed, the monolayer was rinsed with phosphate-buffered saline or the Hank's solution, treated with 0.25% trypsin-EDTA solution, and the cellular monolayer

was detached. The released cell suspension was carefully transferred into a sterile tube. The cells were centrifuged at 125 ×g for 10 minutes.

After the centrifugation, the supernatant was removed from the tubes. Then, 1–5 mL of the growth medium was added to the tube, containing the cell pellet. The number of cells was counted, using a hemocytometer according to the formula (3).

$$C_1 = \frac{N}{4} \times 2 \times 10^4, \quad (3)$$

where C_1 – the initial concentration of the cells;
N – the total number of unstained cells in the 4 large squares;
2 – the dilution factor;
10^4 – the conversion factor for the hemocytometer.

The cells were seated at the density of 4=104.

Determination of the Cytotoxic Effect of the Substances In Vitro on the MDCK Cell Culture. The cytotoxicity of the tested substances was evaluated *in vitro*, using the MTT assay (Praliyev, et.al., 2026).

The cells were seeded into 96-well plates at the concentration of 2.5×10^5 cells per 1.0 mL. The plates were incubated in a thermostat at 37°C and 5.0% CO_2. After 24 hours of incubation, the growth medium was removed from the wells, and 200.0 µL of the DMEM medium, containing the test substances at the specified concentrations was added.

For the negative control wells, 200.0 µL of the incomplete DMEM medium was added.

After 72 hours, the medium containing the substance was removed from the wells, and 200.0 µL of fresh nutrient medium and 50.0 µL of the working MTT solution were added. The plates were incubated for 4 hours at 37°C. After the incubation period, the supernatant was removed. Then, 100.0 µL of DMSO was added to each well (Akhmetova, et.al., 2025).

The optical density in the wells was measured, using a Tecan Sunrise RC.4 microplate reader (Austria) at the wavelength of 540 nm (main filter) and 620 nm (reference filter). The results were calculated, using the formulas (3)–(5).

the arithmetic mean of the optical density ($\overline{Y}$) for the negative control was calculated, using the formula (4).

$$\overline{Y} = \frac{y_1 + \ldots + y_n}{n} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i, \quad (4)$$

where – the result of measuring OP on each object of the group;
- the number of the objects in the group;
- the calculation of the percentage of surviving cells for each repetition of each

concentration of the substance under study was carried out according to the formula (5):

$$\textbf{Viable cells} = \frac{Y_1 \times 100\%}{Y} \qquad (5)$$

where Y_i is the result of measuring OP on each object of the group;

$\overline{Y}_{NC}$ – the arithmetic mean of OP ($\overline{Y}$) for negative control;

- the calculation of the arithmetic mean of the percentage of the surviving cells ($\overline{Y}$) for each concentration of the substance under study was carried out, using the Formula (4);

- CC_{50} (the concentration of substances in which 50% of cell death occurs) was calculated for each test substance, using the formula (6):

$$CC_{50} = \left[\frac{X_1 - 50}{X_1 - X_2} \times \left(Mx_2 - Mx_1\right) \right] + Mx_1, \qquad (6)$$

where $\tilde{O}_1$ – more than 50% of the surviving cells;

$\tilde{O}_2$ – the concentration of the substance in which more than 50% of the cells survived;

Mx_1 – less than 50% of the surviving cells;

Mx_2 – the concentration of the surviving substance less than 50% of the cells.

Results and Discussion. *Determination of cytotoxicity of the studied compound AIP-15 in vitro on the MDCK cell line.* The safety of medicines is of paramount importance when studying the properties of candidate compounds under development. To determine the maximum concentrations, which do not have toxic properties, the cytotoxic effect of AIP-15 has been studied. A monolayer transferable cell culture, MDCK, has been used to assess toxicity.

The quantitative assessment of the toxic effect of the studied compound was quantitatively assessed using the MTT assay. The cytotoxic effect of the studied compound was quantitatively evaluated using the MTT assay on MDCK cells after 72 h of exposure. Based on the obtained data, the CC_{50} value of AIP-15 was calculated to be 0.7 mg/mL.

As a result of a targeted search for new anti-infective agents, the highly active antimicrobial compound AIP-15 (1-benzyl-4-(*p*-fluorobenzoyloxyimino) piperidine hydrochloride) was identified among fluorinated piperidine derivatives. The compound demonstrated activity against the susceptible reference strain *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P as well as against the multidrug-resistant strain *Staphylococcus aureus* ATCC BAA-39, exhibiting antimicrobial efficacy 16-fold greater than that of gentamicin. Combined testing of AIP-15 with gentamicin or amoxicillin revealed a synergistic effect, resulting in a several-fold reduction in the minimum bactericidal concentration (MBC) (Akhmetova, et.al., 2024). The AIP-15 compound appears

promising for further in-depth investigation as a potential agent for combating *Staphylococcus aureus* infections.

Within the framework of this study, its cytotoxicity was evaluated *in vitro*, and a technological scheme for the production of AIP-15 as a highly effective antimicrobial active pharmaceutical ingredient was developed and is presented in Figure 1.

The technological scheme for obtaining the AIP-15 substance includes the 4 main stages (Figure 1).

Stage 1. Pre-training. The preparation of the technological process begins first with the auxiliary work. The reagents (t.melting/t.boiling, refractive index for liquids, etc.) and solvents are checked. Auxiliary substances and materials are being prepared.

The reactor is tested for tightness, proper mixing, a return refrigerator, a thermometer, etc.

Stage 2. The oximation. The process of obtaining 1-benzyl-4-ketopiperidine oxime first involves the mixing of 1-benzyl-4-ketopiperidine and hydroxylamine hydrochloride in ethanol with constant stirring for 2-3 hours, preventing overheating of the reaction mixture above 55 °C. After cooling to the room temperature, the mixture is mixed for 12 hours. The precipitate (1-benzyl-4-ketoxympiperidine hydrochloride) is filtered and dried in the air for 12 hours. The resulting product is dissolved in water and alkalized to the pH of 10-12.

1-Benzyl-4-ketoxympiperidine is extracted with benzene. Benzene is distilled on a rotary evaporator to half the volume. The precipitate is filtered, washed with diethyl ether and recrystallized from isopropanol.

Stage 3. The fluorobenzoylation. The process of acylation of 1-benzyl-4-ketopiperidine oxime first involves mixing it with *p*-fluorobenzoyl chloride in dioxane with constant stirring for 2-3 hours, preventing overheating of the reaction mixture above 60°C. After cooling to the room temperature, the mixture is mixed for 12 hours. The precipitated 1-benzyl-4-(*p*-fluoro-benzoyloxyimino)piperidine hydrochloride (AIP-15) is filtered, thoroughly, washed with diethyl ether on the filter, and dried in the air for 12 hours. The resulting product is recrystallized from isopropanol and dried.

Stage 4. The packing. The product dried to a constant weight is 1-benzyl-4-(*p*-fluoro-benzoyloxymino)piperidine hydrochloride, temperature 179-181^{0}C, R_f 0.90 (Al_2O_3, eluent – benzene:dioxane – 4:1), packed in a light-proof glass package with the AIP-15 label.

CC BY NC

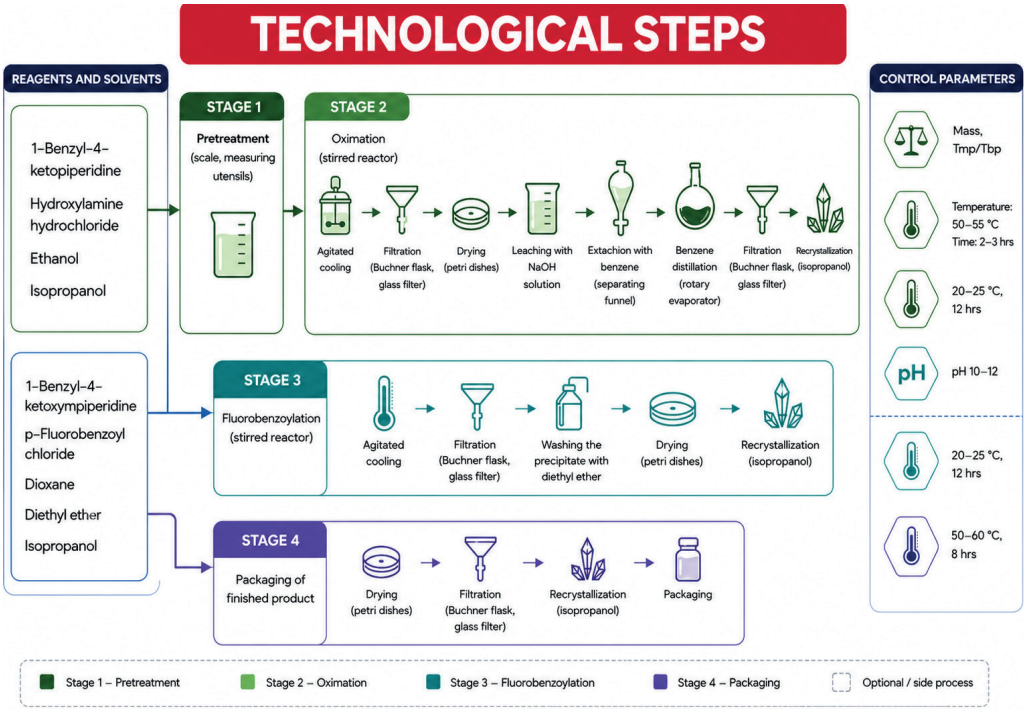


Figure 1. The technological scheme for the AIP-15 substance.

Thus, a technology has been developed for the production of the AIP-15 - 1-benzyl-p-fluorobenzoyloxyketoxympiperidine hydrochloride as a substance, which has passed the stages of synthesis, proving the structure, determination of the biological activity and cytotoxicity, which will be recommended for promotion to the pharmaceutical market of Kazakhstan as an anti-infective agent.

Conclusion. Thus, in the frames of this work, a technology for the production of a highly effective antimicrobial piperidine compound 1-benzyl-4-(*p*-fluorobenzoyloxymino) piperidine hydrochloride (AIP-15) has been developed. It has been shown that the technological scheme for obtaining the AIP-15 compound as an active substance consists of the 4 stages. The cytotoxicity of the studied compound AIP-15 was evaluted *in vitro* using the MDCK cell line. The cytotoxicity of the test substance *in vitro* has been evaluated, using the MTT test.

References

Akhmetova G.S., Issayeva U.B., Praliyev K.D., Il'in A.I., Datkhayev U.M., Dzhumagaziyeva A.B., Iskakbayeva Zh.A., Omyrzakov M.T., Seilkhanov T.M. (16.08.2024) Soedinenie gidrohlorid 1-benzil-4-(p-ftor-benzoiloksiimino)piperidina, obladajushhee antimikrobnoj aktivnost'ju [Hydrochloride of 1-Benzyl-4-(p-fluorobenzoyloxyimino)piperidine Exhibiting Antimicrobial Activity]. Patent of the Republic of Kazakhstan for a Utility Model No. 9482. – Bulletin. – No. 33. (in Russ.).

Akhmetova G.S., Issayeva U.B., Praliyev K.D., Omyrzakov M.T., Seilkhanov T.M. (2025) Technology of producing 1-(2-ethoxyethyl)-4-adamantanecarbonyloxy-piperidine hydrochloride and study of its

cytotoxicity. Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. – №2 – P. 206 – 217. https://doi.org/10.32014/2025.2518-1483.353 (in Eng.).

Bérdy J. (2005) Bioactive Microbial Metabolites. The Journal of Antibiotics. – No. 58(1) – P. 1-26. https://doi.org/10.1038/ja.2005.1 (in Eng.).

Bérdy J. (2012) Thoughts and facts about antibiotics: where we are now and where we are heading. The Journal of Antibiotics. – No. 65(8). – P. 385-395. https://doi.org/10.1038/ja.2012.27 (in Eng.).

Chernykh A.V., Liashuk O.S., Svitlychna-Pustovyit D., Volochnyuk D.M., Ryabukhin S.V., Grygorenko O.O. (2025) Fluorine-Containing 6-Azabicyclo[3.1.1]heptanes: Bicyclic Piperidine Analogs for Drug Discovery. European Journal of Organic Chemistry. – No. 2. – P. e202500022. https://doi.org/10.1002/ejoc.202500022 (in Eng.).

Demain A.L., Sanchez S. (2009) Microbial drug discovery: 80 years of progress. The Journal of Antibiotics. – No. 62(1). – P. 5-16. https://doi.org/10.1038/ja.2008.16 (in Eng.).

Ivanov S.M., Orlova E.V. (2020) Perspektivy ispol'zovanija ftorirovannyh geterociklov v antimikrobnoj terapii [Prospects of Fluorinated Heterocycles in Antimicrobial Therapy]. – Bulletin of the Russian Academy of Medical Sciences. – No. 7. – P. 45. (in Russ.).

Kurganov I.B., Krasnova E.I. (2022) Razrabotka ftorirovannyh proizvodnyh dlja bor'by s antibiotikorezistentnost'ju [Development of Fluorinated Derivatives for Combating Antibiotic Resistance]. – Chemical-Pharmaceutical Journal. – No. 56(3). – P. 15. (in Russ.).

Losasso C., Belluco S., Cibin V., Zavagnin P., Mičetić I., Gallocchio F., Zanella M., Bregoli L., Biancotto G., Ricci A. (2014) Antibacterial activity of silver nanoparticles: sensitivity of different Salmonella serovars. Front Microbiol.– No. 5. – P. 227. https://doi.org/10.3389/fmicb.2014.00227 (in Eng.).

Magiorakos A.P., Srinivasan A., Carey R.B., Carmeli Y., Falagas M.E., Giske C.G., Hierholzer S., Hinrichsen I.T., Isaacs D., Jordan A.J., Pagani L., Pestotnik S.L., Pearson T.H., Saravolatz L.D., Sepkowitz D.P., Valintine J.R., Wiedemann B., Monnet D.L. (2012) Multidrug-resistant, extensively drug-resistant and pandrug-resistant bacteria: an international expert proposal for interim standard definitions for acquired resistance. Clinical Microbiology and Infection. – No. 18(3). – P. 268-281. https://doi.org/10.1111/j.1469-0691.2011.03570.x (in Eng.).

Maksatova A.M., Akhmetova G.S., Praliyev K.Zh., Datkhayev U.M., Omyrzakov M.T., Dzhumagaziyeva A.B., Iskakbayeva Zh.A., Seilkhanov T.M. (2023) 1-(2 feniletil-)-piperidin 4-on spirtterinin kurdeli efirleri katarynan mikrobka karsy preparattar izdeu [Search for Antimicrobial Agents among Esters of 1-(2-Phenylethyl)piperidin-4-ol]. Pharmacy of Kazakhstan. – P. 126-134. https://doi.org/10.53511/PHARMKAZ.2023.63.45.017 (in Kaz.)

Monnet D.L. (2010) Raising awareness of the prudent use of antibiotics: a necessity for the European Union. Enferm Infecc Microbiol Clin. – No. 28(4). – P.50-4. https://doi.org/10.1016/S0213-005X(10)70044-6 (in Eng.).

Nairoukh Z., Strieth-Kalthoff F., Bergander K., Glorius F. (2020) Accessing (Multi)Fluorinated Piperidines Using Heterogeneous Catalysis. ACS Catalysis. – No. 10(19). – P. 11427-11432. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03278 (in Eng.).

Popov K.A., Lebedev I.N. (2021) Sovremennye podhody k preodoleniju ustojchivosti mikroorganizmov k antibiotikam [Modern Strategies for Combating Antibiotic Resistance in Microorganisms]. – Pharmacy. – No. 70(5). – P. 22. (in Russ.).

Praliyev K.D., Akhmetova G.S., Issayeva U.B., Ross S.A., Omyrzakov M.T., Korotetskiy I.S., Jumagaziyeva A.B., Malmakova A.E., Seilkhanov T.M., Datkhayev U.M., Ivanova L.N., Iskakbayeva Zh.A., Seilkhanov O.T., Zubenko N.V. (2026) Synthesis, Antimicrobial Activity and Cytotoxicity of Novel (Piperidin-4-yl)adamantane-1-carboxylate N-Substituted Derivatives. – Molecules. –Vol. 31. – No. 3. – P. 439. https://doi.org/10.3390/molecules31030439 (in Eng.).

Rizzo C., Amata S., Pibiri I., Calabrese G., Pace A. (2023) FDA-Approved Fluorinated Heterocyclic Drugs from 2016 to 2022. International Journal of Molecular Sciences. – No. 24(9). – P. 7728. https://doi.org/10.3390/ijms24097728 (in Eng.).

Satbayeva E.M., Zhumakova S.S., Khaiyitova M.D., Seitaliyeva A.M., Kadyrova D.M., Tuleutayeva R.Ye., Amirkhanova A.S., Myrzabayeva A.S., Itzhanova Kh.I., Alimzhanova G.T., Praliyev K.D., Yu V.K.

(2024) Experimental study of local anesthetic and antiarrhythmic activities of fluorinated ethynylpiperidine derivatives. Brazilian Journal of Medical and Biological Research. – No. 57. – P. e13429. https://doi.org/10.1590/1414-431X2024e13429 (in Eng.).

Smith R.D., Coast J. (2002) Antimicrobial resistance: a global response. – Bull World Health Organ. – No. 80(2). – P. 126-133. (in Eng.).

World Health Organization. (2014) Antimicrobial resistance: global report on surveillance. https://apps.who.int/iris/handle/10665/112642 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 264-275

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.455

UDC: 622.765
IRSTI: 52.45.19

©Kamunur K.[1,2], Yskak M.[1,2], Mussapyrova L.[1,2*], 2026.
[1]Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan;
[2]Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.
*E-mail: m.lyazzat22@gmail.com

EFFECT OF CHEMICAL MODIFICATION OF SODIUM LIGNOSULFONATE ON FLOTATION PROPERTIES IN THE BARITE–CALCITE SYSTEM

Kamunur Kaster — PhD, Associate Professor, Senior Researcher, Institute of Combustion Problems; Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: kamunur.k@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-0013-1926;
Yskak Magzhan — PhD student, Junior researcher, Institute of Combustion Problems; Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: magzhanyskak02@mail.ru, https://orcid.org/0009-0005-2700-0881;
Mussapyrova Lyazzat — PhD, Leading researcher, Institute of Combustion Problems; Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: m.lyazzat22@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-9881-1324.

Abstract. The present study investigates the effect of directed chemical modification of sodium lignosulfonate (Na-LS) on its physicochemical and flotation properties in the barite–calcite system. Three modification methods were applied: sulfonation with sulfuric acid (LS-S), oxidation with potassium permanganate (LS-O), and hydrophobization using stearic acid (LS-H). The obtained products were characterized by FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), optical microscopy, measurements of surface tension, and ζ-potential analysis. FTIR results confirmed the formation of additional sulfonate, carbonyl, quinonoid, and hydrophobic functional groups depending on the modification route. TGA analysis revealed changes in thermal stability and the degree of structural degradation of the lignin matrix after chemical treatment. Optical microscopy demonstrated significant differences in particle morphology, aggregation state, and dispersion of the modified samples. Flotation tests were carried out using a model $BaSO_4/CaCO_3$ mixture (1:1). All modified lignosulfonates showed improved flotation performance compared with the initial Na-LS. The highest barite recovery was achieved for the oxidized sample LS-O (69.8%), whereas the highest selectivity was observed for the hydrophobized sample LS-H (80.4%). The improvement in flotation efficiency is associated with enhanced adsorption activity, donor–acceptor interactions

with Ba^{2+} active centers, and increased hydrophobic interactions on the mineral surface. The obtained results demonstrate the перспективность of chemically modified lignosulfonates as environmentally friendly flotation reagents for selective separation of barite-containing mineral systems.

Keywords: sodium lignosulfonate, chemical modification, sulfonation, oxidation, hydrophobization, flotation, barite, calcite

Funding: *This research was conducted as part of the targeted funding program for the project IRN* BR28713557*, titled "Development of integrated technologies for processing ilmenite sands, barite ores and metal-containing waste to improve resource efficiency in the mining, metallurgical and construction industries of Kazakhstan".*

For citations: *Kamunur K., Yskak M., Mussapyrova L. Effect of Chemical Modification of Sodium Lignosulfonate on Flotation Properties in the Barite – Calcite System. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 264-275. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.455*

©Қамұнұр Қ.[1,2], Ысқақ М.[1,2], Мусапирова Л.[1,2]*, 2026.
[1]Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан;
[2]Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.
*E-mail: m.lyazzat22@gmail.com

БАРИТ–КАЛЬЦИТ ЖҮЙЕСІНДЕГІ НАТРИЙ ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫНЫҢ ФЛОТАЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ХИМИЯЛЫҚ МОДИФИКАЦИЯНЫҢ ӘСЕРІ

Қамұнұр Қастер — PhD, қауымдастырылған профессор, жетекші ғылыми қызметкер, Жану проблемалары институты; әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: kamunur.k@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-0013-1926;
Ысқақ Мағжан — PhD студент, кіші ғылыми қызметкер, Жану проблемалары институты; әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: magzhanyskak02@mail.ru, https://orcid.org/0009-0005-2700-0881;
Мусапирова Ляззат — PhD, жетекші ғылыми қызметкер, Жану проблемалары институты; әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: m.lyazzat22@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-9881-1324.

Аннотация. Жұмыста натрий лигносульфонатын (Na-ЛС) мақсатты химиялық модификациялаудың оның «барит–кальцит» жүйесіндегі физика-химиялық және флотациялық қасиеттеріне әсері зерттелді. Модификация үш түрлі әдіспен жүргізілді: күкірт қышқылымен сульфирлеу (LS-S), калий перманганатымен тотықтыру (LS-O) және стеарин қышқылымен гидрофобизациялау (LS-H). Алынған өнімдер ИҚ-Фурье-спектроскопия, термогравиметриялық талдау, оптикалық микроскопия, беттік керілу мен ζ-потенциалды өлшеу әдістерімен зерттелді. ИҚ-спектроскопиялық зерттеулер химиялық өңдеу түріне байланысты қосымша сульфонаттық, карбонилдік, хиноидтық және гидрофобтық

функционалдық топтардың түзілетінін көрсетті. Термогравиметриялық талдау нәтижелері модификациядан кейін лигнин матрицасының термотұрақтылығы мен құрылымдық деструкция дәрежесінің өзгеретінін анықтады. Оптикалық микроскопия бөлшектер морфологиясында, агрегация дәрежесінде және дисперстілігінде елеулі айырмашылықтардың бар екенін көрсетті. Флотациялық сынақтар барит ($BaSO_4$) пен кальциттің ($CaCO_3$) 1:1 қатынасындағы модельдік қоспасында жүргізілді. Барлық модификацияланған үлгілер бастапқы Na-ЛС-пен салыстырғанда жоғары флотациялық тиімділік көрсететіні анықталды. Бариттің ең жоғары алынуы LS-O үлгісінде байқалып, 69,8 %-ды құрады, ал ең жоғары селективтілік LS-H үлгісінде анықталды (80,4 %). Флотациялық тиімділіктің артуы реагенттердің адсорбциялық белсенділігінің жоғарылауымен, Ba^{2+} белсенді орталықтарымен донорлы-акцепторлы әрекеттесулердің түзілуімен және минерал бетінде гидрофобтық әрекеттесулердің күшеюімен байланысты. Алынған нәтижелер химиялық модификацияланған лигносульфонаттарды баритқұрамды минералдық жүйелерді селективті флотациялауға арналған экологиялық қауіпсіз реагенттер ретінде қолданудың перспективті екенін көрсетеді.

Түйін сөздер: натрий лигносульфонаты, химиялық модификация, флотация, барит, кальцит, гидрофобизация, тотықтыру

©Қамұнұр Қ.[1,2], Ысқақ М.[1,2], Мусапирова Л.[1,2]*, 2026.
[1]Институт проблем горения, Алматы, Казахстан;
[2]Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан.
*E-mail: m.lyazzat22@gmail.com

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ НА ЕГО ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА В СИСТЕМЕ БАРИТ–КАЛЬЦИТ

Қамұнұр Қастер — PhD, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник, Институт проблем горения; Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: kamunur.k@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-0013-1926;
Ысқақ Мағжан — PhD студент, младший научный сотрудник, Институт проблем горения; Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: magzhanyskak02@mail.ru, https://orcid.org/0009-0005-2700-0881;
Мусапирова Ляззат — PhD, ведущий научный сотрудник, Институт проблем горения; Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: m.lyazzat22@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-9881-1324.

Аннотация. В работе представлены результаты направленной химической модификации технического лигносульфоната натрия (Na-ЛС) тремя различными методами: сульфированием серной кислотой (LS-S), окислением перманганатом калия (LS-O) и гидрофобизацией стеариновой кислотой (LS-H). Целью исследования являлось изучение влияния химической модификации на физико-химические и флотационные свойства лигносульфонатных реагентов в модельной системе «барит–кальцит». Полученные продукты были охарактеризованы методами ИК-

Фурье-спектроскопии (FTIR), термогравиметрического анализа (ТГА), оптической микроскопии, измерений поверхностного натяжения и ζ-потенциала. Результаты ИК-спектроскопии подтвердили образование дополнительных сульфонатных, карбонильных, хиноидных и гидрофобных функциональных групп в зависимости от типа химической обработки. Термогравиметрический анализ показал изменение термостабильности и степени структурной деструкции лигниновой матрицы после модификации. Оптическая микроскопия выявила существенные различия в морфологии частиц, степени агрегации и дисперсности образцов. Флотационная активность реагентов оценивалась на модельной смеси барита ($BaSO_4$) и кальцита ($CaCO_3$) в соотношении 1:1. Установлено, что все виды химической модификации способствуют повышению флотационной эффективности по сравнению с исходным Na-ЛС. Максимальное извлечение барита достигнуто для окисленного образца LS-O (69,8 %), тогда как наибольшая селективность наблюдалась для гидрофобизированного образца LS-H (80,4 %). Повышение эффективности связано с усилением адсорбционной активности реагентов, формированием дополнительных донорно-акцепторных взаимодействий с активными центрами Ba^{2+} и усилением гидрофобных взаимодействий на поверхности минералов. Установлены взаимосвязи между химической структурой модифицированных лигносульфонатов, их поверхностно-активными свойствами и флотационными показателями. Полученные результаты демонстрируют перспективность химически модифицированных лигносульфонатов в качестве экологически безопасных реагентов для селективной флотации баритсодержащих минеральных систем.

Ключевые слова: лигносульфонат натрия, химическая модификация, сульфирование, окисление, гидрофобизация, флотация, барит, кальцит

Введение. Лигносульфонаты (ЛС) образуются как многотоннажный побочный продукт сульфитной варки целлюлозы: при делигнификации древесины лигнин переходит в раствор в виде сульфированных макромолекул, которые после упарки щёлоков выделяют в форме натриевых, кальциевых или аммониевых солей. Благодаря доступности, низкой стоимости и возобновляемой природе ЛС представляют интерес как сырьё для получения водорастворимых анионных полиэлектролитов, в том числе реагентов для флотационного обогащения (Gutierrez et al., 2020; Yu et al., 2025).

Молекула лигносульфоната представляет собой разветвлённый полимер на основе фенилпропановых структурных единиц, содержащий сульфонатные, карбоксильные, фенольные, метоксильные и карбонильные группы. Такое сочетание функциональных центров создаёт предпосылки для адсорбции ЛС на минеральных поверхностях за счёт ионного обмена, хелатирования катионных центров, водородного связывания и гидрофобных взаимодействий (Guo et al., 2022). При этом молярная масса ЛС может изменяться в широком диапазоне - от 1 000 до 140 000 г/моль, что дополнительно влияет на их коллоидно-химические свойства и поведение на границе раздела «минерал–вода».

В исходном состоянии ЛС, как правило, проявляют слабые собирательные свойства. Высокая плотность сульфонатных групп обеспечивает хорошую растворимость и устойчивость к коагуляции, но одновременно препятствует формированию гидрофобного адсорбционного слоя, необходимого для закрепления пузырьков воздуха на поверхности минерала. Поэтому немодифицированные ЛС чаще действуют как диспергаторы и стабилизаторы суспензий, а не как эффективные собиратели (Guo et al., 2022; Wu et al., 2025; Liu et al., 2020; Feng et al., 2022). Для придания им флотационной активности требуется направленная химическая модификация, позволяющая изменить баланс между полярными и неполярными фрагментами макромолекулы.

В литературе выделяют несколько подходов к такой модификации. Сульфирование минеральными кислотами позволяет регулировать анионный характер молекулы, её заряд и конформацию адсорбционного слоя (Aro and Fatehi, 2017; Li et al., 2019). Окисление агентами типа H_2O_2, $KMnO_4$ или O_3 приводит к образованию дополнительных карбонильных и хиноидных структур, способных участвовать в донорно-акцепторных взаимодействиях с катионными центрами минеральной поверхности (Pang et al., 2008; Zhang et al., 2013; Ksenofontova et al., 2007). Наконец, введение гидрофобных фрагментов путём конденсации с жирными кислотами, аминами или фенолами позволяет непосредственно усилить неполярный характер молекулы и повысить её способность к гидрофобизации минералов (Ruwoldt, 2020; Askvik et al., 2001; Musl et al., 2021). Таким образом, модификация ЛС открывает возможность целенаправленного управления их адсорбционными и флотационными свойствами.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование трёх продуктов химической модификации Na-ЛС: образца, полученного сульфированием (LS-S), образца, окисленного перманганатом калия (LS-O), и образца, гидрофобизированного стеариновой кислотой (LS-H). Цель работы - установить связь между типом химической модификации ЛС, их поверхностно-активными свойствами и флотационной эффективностью в модельной системе «барит–кальцит». В качестве модельной системы для оценки эффективности модифицированных ЛС в настоящей работе выбрана пара «барит–кальцит». Разделение $BaSO_4$ и $CaCO_3$ является типичной сложной задачей флотации несульфидных солевых минералов. Оба минерала имеют катионные активные центры - Ba^{2+} и Ca^{2+}, близкие поверхностные свойства и отрицательный ζ-потенциал в нейтральной области pH (Penaloza et al., 2023; Xiong et al., 2020). В этой связи выбранная система является удобной моделью для оценки селективности модифицированных ЛС, поскольку позволяет проследить, как изменение функционального состава макромолекулы влияет на её взаимодействие с близкими по поверхностным свойствам, но различающимися по природе катионных центров минералами.

Материалы и методы. В качестве исходного вещества использовали технический лигносульфонат натрия (Na-ЛС, образец LS-0). Химическую модификацию проводили по трём схемам:

CC BY NC

– LS-S (сульфирование): H_2SO_4 (10 %), pH 1,5, T = 85 °C, τ = 1 ч; нейтрализация 10 % NaOH до pH 7, сушка при 60 °C;

– LS-O (перманганатное окисление): $KMnO_4$ (0,02 M), pH 5,0, T = 65 °C, τ = 1 ч;

– LS-H (алкильная гидрофобизация): конденсация Na-ЛС со стеариновой кислотой (0,20 моль/моль ЛС), NaOH (5 %), T = 85 °C, τ = 1,5 ч, pH = 8,5.

Продукты промывали дистиллированной водой и сушили при 60 °C. Характеризацию осуществляли методами: ИК-спектроскопия (Bruker, метод ATR); ТГА (STA 449 F3-Jupiter, нагрев 10 °C/мин, атмосфера воздуха); оптическая микроскопия (поляризационный микроскоп, ×200); элементный анализ (C, H, S); поверхностное натяжение γ (сталагмометрия, 0,1 % р-р); ζ-потенциал (электрофоретическое рассеяние суспензии барита, pH 7,0).

Флотационные испытания проводились на смеси $BaSO_4/CaCO_3$ (1:1, d < 0,1 мм) в механической флотомашине (1 дм³, 20 % тв.), реагент 0,1–0,3 кг/т, вспениватель сосновое масло (50 г/т), pH = 7 ± 0,2. Показатели: извлечение барита η (%) и селективность S (%).

Результаты и обсуждение. ИК-спектроскопия: ИК-спектр исходного Na-ЛС (рисунок 1) демонстрирует ряд характеристических полос: широкая полоса 3400–3420 см$^{-1}$ (валентные колебания O–H фенольных и карбоксильных групп), пик 2920 см$^{-1}$ (C–H метиленовых фрагментов), интенсивные полосы в области 1600–1510 см$^{-1}$ (ароматические C=C связи лигнинового ядра). В диапазоне 1210–1040 см$^{-1}$ — полосы S=O и C–O–S сульфонатных групп; при 620–640 см$^{-1}$ — деформационные колебания арил-S связей.

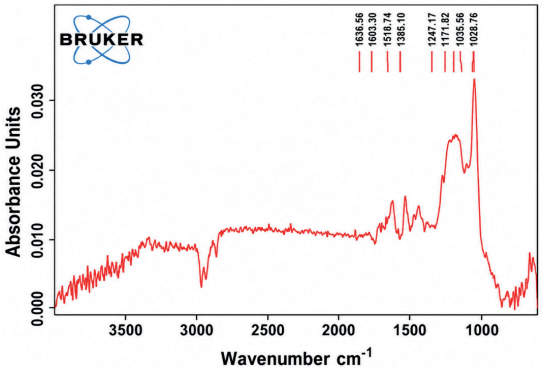


Рисунок 1. ИК-спектр исходного лигносульфоната натрия (LS-0).

После глубокого сульфирования (LS-S, рисунок 2а) наблюдается выраженное усиление полос в области 1220–1040 см$^{-1}$, соответствующих колебаниям S=O и C–O–S связей, что подтверждает присоединение новых –SO_3H-групп. Одновременно снижается интенсивность ароматических полос при 1600–1510 см$^{-1}$ вследствие экранирования ароматического ядра протонированными группами. В зоне 3400–3420 см$^{-1}$ наблюдается уширение полосы O–H, отражающее образование дополнительных гидроксильных и протонированных сульфонатных центров.

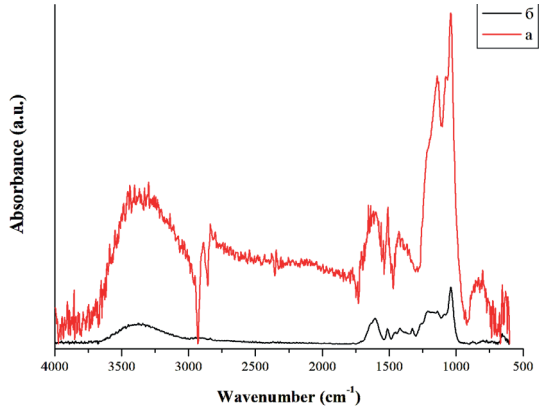


Рисунок 2. ИК-спектр Na-ЛС: а – после глубокого сульфирования (LS-S); б –после окислительной модификации (аналог LS-O).

Окислительная модификация (рисунок 2б) приводит к появлению новых полос при 1710–1730 $см^{-1}$, характерных для карбонильных групп C=O. Одновременно снижается интенсивность ароматических C=C полос при 1600–1510 $см^{-1}$ - признак частичной деструкции ароматического остова. Усиление пиков в диапазоне 1220–1040 $см^{-1}$ связано с образованием новых C–O–C и S=O связей. Совокупность этих изменений подтверждает мягкое окислительное расщепление боковых цепей лигнина с формированием полярных реакционноспособных структур.

Термогравиметрический анализ: ТГА-кривая исходного Na-ЛС (рисунок 3) показывает две чётко выраженные стадии потери массы. Первая (30–220 °C) соответствует удалению адсорбированной влаги и летучих компонентов (~17 % масс.). Вторая стадия (220–460 °C) отражает термодеструкцию органической матрицы и распад сульфонатных и фенольных структур (~27 % масс.). После 460 °C формируется термостабильный углеродистый остаток, сохраняющийся до 700 °C. Общая потеря массы составляет около 43 %, что свидетельствует о высокой доле конденсированных ароматических фрагментов.

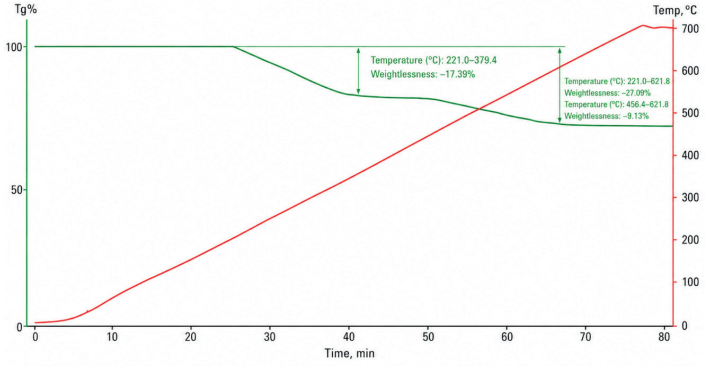


Рисунок 3. Термогравиметрическая кривая исходного Na-ЛС (LS-1).

После окислительной обработки (рисунок 4) потеря массы на второй стадии (200–450 °C) возрастает до ~53 %, что свидетельствует о снижении термостабильности вследствие частичного окислительного разрушения ароматических фрагментов и увеличения доли деструктурированных фенольных и карбоксильных структур. Это коррелирует с данными ИК-спектроскопии - появлением полос C=O и ослаблением ароматических полос - и косвенно подтверждает образование хиноидных центров.

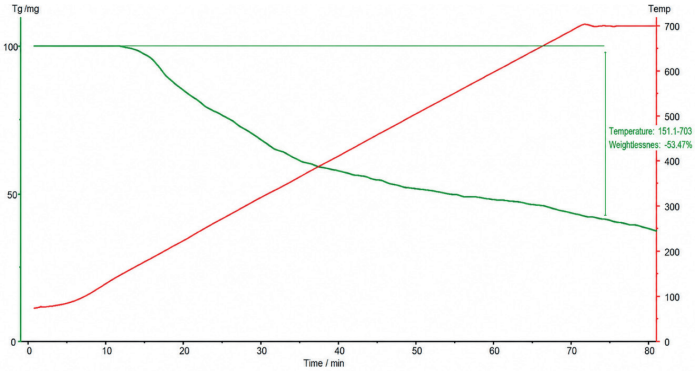


Рисунок 4. Термогравиметрическая кривая Na-ЛС после окислительной модификации (аналог LS-O).

Оптическая микроскопия: Исходный Na-ЛС (рисунок 5) представляет собой аморфные агрегаты с неравномерным распределением фаз и выраженной поверхностной неоднородностью; характерны крупные конгломераты с размытыми межфазными границами.

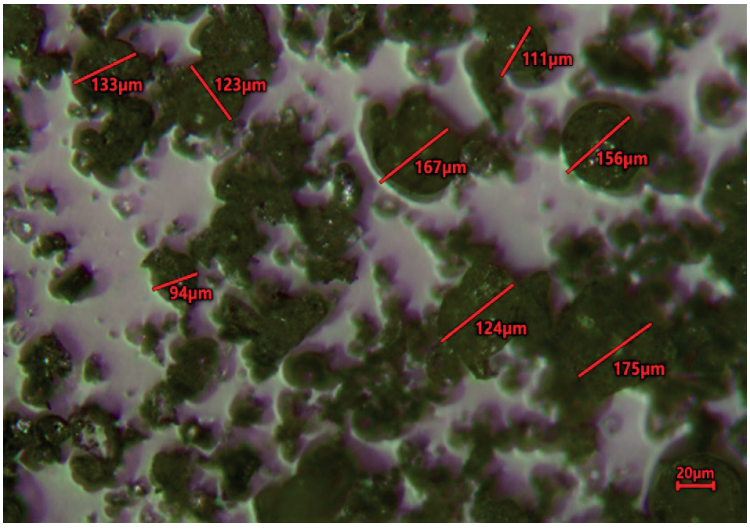


Рисунок 5. Оптическая микрофотография исходного Na-ЛС (LS-1).

После сульфирования (рисунок 6) наблюдается выраженное диспергирование: агрегаты приобретают более мелкий и равномерный размер, граница раздела фаз становится чёткой. Это согласуется с ростом гидрофильности и усилением анионного характера поверхности за счёт новых –SO_3H-групп, что способствует лучшему набуханию и пептизации частиц в водной среде.

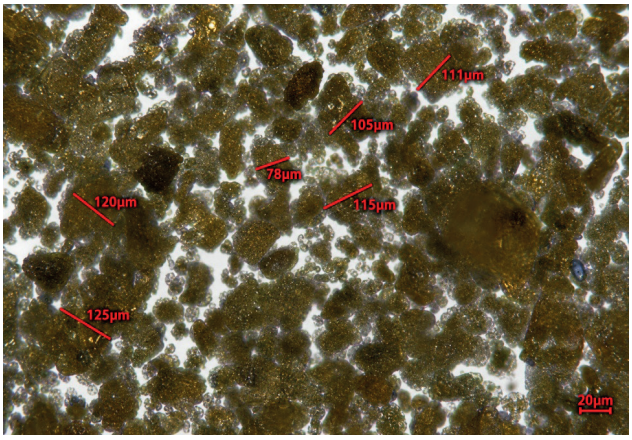


Рисунок 6. Оптическая микрофотография Na-ЛС после сульфирования (LS-S).

При окислительной обработке (рисунок 7) формируется более тёмная дисперсная фаза с неоднородной окраской отдельных зёрен - проявление хромофорных свойств хиноидных структур. Размерная фракция частиц снижается, поверхность приобретает повышенную реакционноспособность, что согласуется с данными ИК-спектроскопии и ТГА.

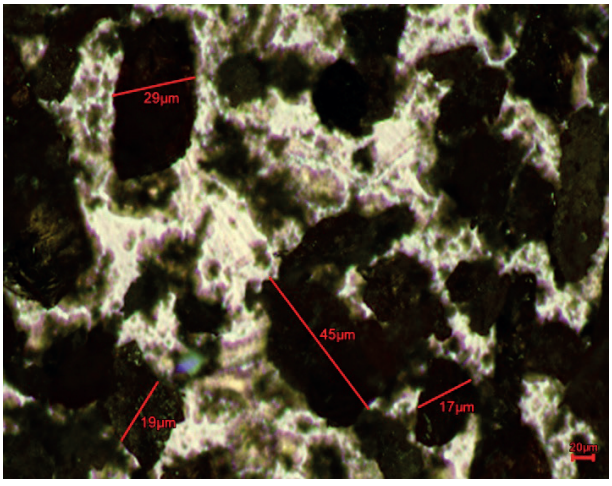


Рисунок 7. Оптическая микрофотография Na-ЛС после окислительной обработки (аналог LS-O).

Поверхностное натяжение и ζ-потенциал: Результаты измерений поверхностного натяжения и ζ-потенциала приведены в таблице 1. Все модифицированные образцы характеризуются снижением γ по сравнению с исходным Na-ЛС (52,8 мН/м), что свидетельствует о возрастании поверхностной активности. Одновременно растёт по модулю ζ-потенциал частиц барита, указывая на более плотную адсорбцию анионных групп реагента на поверхности $BaSO_4$.

Таблица 1. Поверхностное натяжение и ζ-потенциал модифицированных лигносульфонатов.

Образец	Тип модификации	γ, мН/м	Δγ, %	ζ-потенциал, мВ
LS-1	Исходный Na-ЛС	52,8	-	–18
LS-S	Глубокое сульфирование	42,7	–19	–29
LS-O	Перманганатное окисление	40,9	–22	–31
LS-H	Алкильная гидрофобизация	38,6	–27	–23

Наименьшее значение γ (38,6 мН/м) и наибольшее снижение (27 %) достигнуты для LS-H1: длинноцепочечные алкильные радикалы стеариновой кислоты ориентируются на границе раздела фаз, обеспечивая выраженный поверхностно-активный эффект. Для LS-O наблюдается наибольший по модулю ζ-потенциал (–31 мВ), свидетельствующий о формировании плотного адсорбционного слоя карбонильных и хиноидных групп, активно взаимодействующих с ионами Ba^{2+}.

Флотационные показатели: Результаты флотационных испытаний при оптимальных условиях использования каждого реагента приведены в таблице 2.

Таблица 2. Флотационные показатели в системе «барит–кальцит».

Образец	Тип модификации	Условия синтеза реагента	η ($BaSO_4$), %	S, %
LS-1	Исходный Na-ЛС	-	48,3	62,5
LS-S	Сульфирование	H_2SO_4 10 %; pH 1,5; 85 °C; 1 ч	65,1	73,8
LS-O	Перманганатн. окисл.	$KMnO_4$ 0,02 М; pH 5,0; 65 °C; 1 ч	69,8	79,6
LS-H	Гидрофобизация	$C_{17}H_{35}COOH$ 0,20 м/м; pH 8,5; 85 °C	67,3	80,4

Исходный Na-ЛС демонстрирует низкую флотационную эффективность (η = 48,3 %, S = 62,5 %) - следствие недостаточного соотношения гидрофобных и гидрофильных участков молекулы. Все три вида модификации обеспечивают существенное улучшение обоих показателей. Максимальное извлечение барита достигнуто для LS-O2 (69,8 %): карбонильные и хиноидные группы обеспечивают высокую адсорбционную активность за счёт донорно-акцепторных взаимодействий с ионами Ba^{2+} на поверхности $BaSO_4$. Наибольшая селективность — у LS-H (S = 80,4 %): длинноцепочечные алкильные радикалы формируют гидрофобный монослой на бариті, тогда как кальцит, обладающий амфотерной поверхностью с более слабыми кислотными центрами Ca^{2+}, адсорбирует реагент значительно хуже и остаётся гидрофильным. Сульфирование (LS-S) занимает промежуточное положение, обеспечивая стабильный и воспроизводимый результат при наиболее простом технологическом оформлении. В целом наблюдается чёткая корреляция между характеристиками реагента и флотационными показателями: высокий

ζ-потенциал → высокое извлечение; низкое поверхностное натяжение при умеренном заряде → высокая селективность. Это подтверждает, что оба параметра управляют разными аспектами флотационного процесса и их совместная оптимизация — задача для следующего этапа работ.

Заключение. Выполненное исследование показало, что направленная химическая модификация лигносульфоната натрия изменяет его структурно-функциональные свойства и повышает эффективность как реагента для селективной флотации в модельной системе барит–кальцит. По данным ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа, оптической микроскопии, измерений поверхностного натяжения и ζ-потенциала установлено, что сульфирование, окисление перманганатом калия и щелочная гидрофобизация приводят к формированию различного набора активных центров, ответственных за взаимодействие реагента с поверхностью минералов. Наиболее выраженные изменения наблюдаются при окислительной обработке и щелочной гидрофобизации: в структуре реагента возрастает вклад карбонильных, хиноидных и гидрофобных фрагментов, усиливается диспергирование частиц, снижается поверхностное натяжение и изменяется зарядовое состояние макромолекул.

Флотационные испытания подтвердили, что модифицированные лигносульфонаты обеспечивают более высокую селективность разделения барита и кальцита по сравнению с исходным Na-ЛС. Исходный реагент характеризуется низкой эффективностью, тогда как все варианты модификации приводят к росту извлечения барита и повышению селективности. Максимальные показатели достигнуты для образца после окислительной обработки: извлечение барита составило 69,8 %, а селективность - 79,6 %. Наибольшая селективность отмечена для образца, полученного щелочной гидрофобизацией, где показатель S достиг 80,4 %, что связано с более выраженным снижением поверхностного натяжения и формированием плотного адсорбционного слоя на поверхности барита.

References

Aro T., Fatehi P. (2017). Production and application of lignosulfonates and sulfonated lignin. ChemSusChem. – Vol. 10. – No. 9. – P. 1861-1877. https://doi.org/10.1002/cssc.201700082 (in Eng.).

Askvik K. M., Hetlesæther S., Sjöblom J., Stenius P. (2001). Properties of the lignosulfonate–surfactant complex phase. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – Vol. 182. – No. 1-3. – P. 175-189. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00711-1 (in Eng.).

Feng B., Zhang L., Zhang W., Wang H., Gao Z. (2022). Mechanism of calcium lignosulfonate in apatite and dolomite flotation system. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – Vol. 29. – No. 9. – P. 1697-1704. https://doi.org/10.1007/s12613-021-2313-3 (in Eng.).

Guo Y., Fu Z., Ren S. (2022). High-efficiency flotation of smithsonite in the presence of fine chlorite by using dispersant of sodium lignosulfonate. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – Vol. 649. – P. 129543. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129543 (in Eng.).

Gutierrez L., Uribe L., Hernandez V., Vidal C., Mendonça R. T. (2020). Assessment of the use of lignosulfonates to separate chalcopyrite and molybdenite by flotation. Powder Technology. – Vol. 359. – P. 216-225. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.10.015 (in Eng.).

Ksenofontova M. M., Mitrofanova A. N., Mamleeva N. A., Lunin V. V. (2007). The ozonization of sodium lignosulfonate in the presence of hydrogen peroxide. Russian Journal of Physical Chemistry A. – Vol. 81. – No. 5. – P. 706-710. https://doi.org/10.1134/S0036024407050081 (in Eng.).

Li Q., Zeng M., Zhu D., Lou H., Pang Y., Qiu K., Qiu X. (2019). A simple and rapid method to determine sulfonation degree of lignosulfonates. BioEnergy Research. – Vol. 12. – No. 2. – P. 260-266. https://doi.org/10.1007/s12155-019-09972-x (in Eng.).

Liu D., Peng Y. (2015). Understanding different roles of lignosulfonate in dispersing clay minerals in coal flotation using deionised water and saline water. Fuel. – Vol. 142. – P. 235-242. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.082 (in Eng.).

Liu M., Zhang C., Hu B., Sun Z., Xu Q., Wen J., Chen D. (2020). Enhancing flotation separation of chalcopyrite and galena by the surface synergism between sodium sulfite and sodium lignosulfonate. Applied Surface Science. – Vol. 507. – P. 145042. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145042 (in Eng.).

Musl O., Sulaeva I., Sumerskii I., Mahler A. K., Rosenau T., Falkenhagen J., Potthast A. (2021). Mapping of the hydrophobic composition of lignosulfonates. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – Vol. 9. – No. 49. – P. 16786-16795. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06469 (in Eng.).

Pang Y. X., Qiu X. Q., Yang D. J., Lou H. M. (2008). Influence of oxidation, hydroxymethylation and sulfomethylation on the physicochemical properties of calcium lignosulfonate. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – Vol. 312. – No. 2-3. – P. 154-159. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.06.044 (in Eng.).

Penaloza I., Tita A., McNew E., Chu P. (2023). Barite resources, production and recovery using froth flotation: A review. Minerals Engineering. – Vol. 203. – P. 108327. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108327 (in Eng.).

Ruwoldt J. (2020). A critical review of the physicochemical properties of lignosulfonates: chemical structure and behavior in aqueous solution, at surfaces and interfaces. Surfaces. – Vol. 3. – No. 4. – P. 622-648. https://doi.org/10.3390/surfaces3040042 (in Eng.).

Wu X., Liu M., Li G., Guo Y., Tian J., Wang Z., Xu L. (2025). Improved flotation separation of barite from Ca-containing gangue minerals via surface-specific adsorption of sodium lignosulfonate. Langmuir. – Vol. 41. – No. 36. – P. 24974-24983. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5c03598 (in Eng.).

Xiong W., Deng J., Zhao K., Wang W., Wang Y., Wei D. (2020). Bastnaesite, barite, and calcite flotation behaviors with salicylhydroxamic acid as the collector. Minerals. – Vol. 10. – No. 3. – P. 282. https://doi.org/10.3390/min10030282 (in Eng.).

Yu X., Zhong Y., Liu Y., Guo S., He G., Liu Z. (2025). Sodium lignosulfonate as a sustainable depressant for selective lepidolite flotation. Results in Engineering. – P. 108040. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.108040 (in Eng.).

Zhang M. H., Gan L. L., Li Q. L., Zhang X. (2013). The influence of hydrogen peroxide initiator concentration on the structure of eucalyptus lignosulfonate. International Journal of Biological Macromolecules. – Vol. 60. – P. 77-82. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.05.016 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 276-291

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.456

UDC: 628.349:66.067.124
IRSTI: 31.15.37

©Kononov A.[1], Kamunur K.[1,2], Mussapyrova L.[1,2], Assylkhanova D.[1,2], Batkal A.[1,2*], 2026.
[1]Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan;
[2]Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.
*E-mail: abatkalova@mail.ru

OBTAINING AND STUDYING THE INORGANIC FLOCCULANT Al–Fe–Mn BASED ON MODIFIED BENTONITE

Kononov Anton — PhD student, Researcher, Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: konan_hitech@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-7500-2340;
Kamunur Kaster — PhD, Associate Professor, Senior Researcher, Institute of Combustion Problems; Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: kamunur.k@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-0013-1926;
Mussapyrova Lyazzat — PhD, Leading researcher, Institute of Combustion Problems; Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: lyazzat.mussapyrova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-9881-1324;
Assylkhanova Dana — PhD student, Junior researcher, Institute of Combustion Problems; Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: dana.asylkhanova16@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-9108-3600;
Batkal Aisulu — PhD student, Researcher, Institute of Combustion Problems; Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: abatkalova@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2271-6953.

Abstract. Clarification and thickening of industrial slurries and wastewater containing mineral suspensions and heavy metal ions are complicated by the high aggregation stability of fine particles, high ionic strength, and reduced efficiency of organic polyelectrolytes in acidic and highly mineralized solutions. In this study, an inorganic composite flocculant based on bentonite from the Saryagash deposit modified with polynuclear Al–Fe–Mn hydroxo complexes was developed and investigated. Based on thermodynamic analysis, a pH–T diagram describing the evolution of Al–Fe–Mn species was constructed, revealing three characteristic regions: aqua complexes, polynuclear hydroxo species, and hydroxide phases. The optimal synthesis conditions were determined to be pH ≈ 7 and 45 °C, under which stable polynuclear aluminum–iron–manganese hydroxo complexes with high flocculation activity are formed. The structural characteristics of the synthesized samples were investigated by FTIR spectroscopy and

A(t) spectrophotometry. At pH 7, the formation of Al–O and Fe–O bonds and partial incorporation of Mn into the hydroxo structures were observed, accompanied by faster coagulation and the formation of dense flocs. Coagulation–flocculation properties were evaluated by jar tests using model suspensions and a model slurry containing pyrite, quartz, kaolinite, Cu^{2+}, and Fe^{2+} ions. The optimal flocculant dosage was 125 mg/L, providing up to 91% clarification efficiency. The flocculant maintained high efficiency ($E \geq 85\%$) at $pH \geq 4.0$, reducing the consumption of neutralizing reagents and improving process economics. The proposed composite flocculant can be recommended for treating industrial wastewater and hydrometallurgical slurries of various compositions.

Keywords: wastewater, industrial pulps, clarification, inorganic flocculant, modified bentonite, polynuclear hydroxocomplexes, pH–T diagram

Funding: *This research was conducted as part of the targeted funding program for the project IRN BR28713557, titled "Development of integrated technologies for processing ilmenite sands, barite ores and metal-containing waste to improve resource efficiency in the mining, metallurgical and construction industries of Kazakhstan".*

For citations: *Kononov A., Kamunur K., Mussapyrova L., Assylkhanova D., Batkal A. Obtaining and Studying the Inorganic Flocculant Al–Fe–Mn Based on Modified Bentonite. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 276-291. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.456*

©Кононов А.[1], Қамұнұр Қ.[1,2], Мусапирова Л.[1,2], Асылханова Д.[1,2], Батқал А.[1,2*], 2026.

[1]Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан;

[2]Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.

*E-mail: abatkalova@mail.ru

МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН БЕНТОНИТ НЕГІЗІНДЕГІ Al–Fe–Mn БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ФЛОКУЛЯНТЫН АЛУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Кононов Антон — PhD студент, ғылыми қызметкер, Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: konan_hitech@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-7500-2340;
Қамұнұр Қастер — PhD, қауымдастырылған профессор, жетекші ғылыми қызметкер, Жану проблемалары институты; Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: kamunur.k@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-0013-1926;
Мусапирова Ляззат — PhD, жетекші ғылыми қызметкер, Жану проблемалары институты; Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: lyazzat.mussapyrova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-9881-1324;
Асылханова Дана — PhD студент, кіші ғылыми қызметкер, Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан; Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: dana.asylkhanova16@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-9108-3600;
Батқал Айсұлу — PhD студент, ғылыми қызметкер, Жану проблемалары институты; Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: abatkalova@mail.ru**,** https://orcid.org/0000-0002-2271-6953**.**

Аннотация. Құрамында аспалы минералдар мен ауыр металл иондары бар өнеркәсіптік целлюлозалар мен ағынды сулардың мөлдірленуі және қоюлануы ұсақ дисперстібөлшектердіңжоғарыагрегативтітұрақтылығымен,ортаныңайтарлықтай иондық беріктігімен және қышқылды және жоғары минералданған ерітінділердегі органикалық полиэлектролиттердің тиімділігінің төмендеуімен қиындайды. Бұл зерттеуде полиядролық Al-Fe-Mn гидроксо кешендерімен модификацияланған Сарыағаш кен орнынан алынған бентонит негізіндегі бейорганикалық композиттік флокулянт жасалды және зерттелді. Термодинамикалық талдауды қолдана отырып, Al-Fe-Mn кешендерінің тіршілік ету формаларының эволюциясының pH-T диаграммасы құрылды, бұл үш сипаттамалық аймақты анықтауға мүмкіндік берді: су кешендер, полиядролық гидроксо формалары және гидроксид фазалары. Оңтайлы синтез жағдайлары pH ≈ 7 және 45 °C температура болып табылды, бұл жоғары флокуляциялық белсенділігі бар тұрақты полиядролық алюминий-темір-марганец гидроксо кешендерінің пайда болуына әкелді. Синтезделген үлгілердің құрылымдық ерекшеліктері ИҚ спектроскопия және A(t) спектрофотометриясын қолдана отырып зерттелді. pH 7 кезінде Al–O және Fe–O байланыстарының түзілуі, сондай-ақ Mn гидроксо формаларының құрылымына ішінара қосылуы байқалғаны, бұл коагуляция жылдамдығының және тығыз флоккуланың түзілу тиімділігінің артуымен қатар жүретіні көрсетілді. Коагуляция-флокуляция қасиеттері модельдік суспензияларда және пирит, кварц, каолинит, сондай-ақ Cu^{2+} және Fe^{2+} иондары бар модельдік целлюлозада банка-тест әдісін қолдана отырып бағаланды. Оңтайлы флокулянт дозасы 125 мг/л болып табылды, бұл 91%-ға дейін тазарту әсеріне қол жеткізді. Флокулянт pH ≥ 4,0 кезінде жоғары тиімділікті (E ≥ 85%) сақтайды, бейтараптандыратын реагенттердің шығынын азайтады және тазарту процесінің тиімділігін арттырады. Ұсынылған композиттік флокулянтты өнеркәсіптік ағынды суларды және әртүрлі құрамдағы гидрометаллургиялық шламдарды тазарту үшін ұсынуға болады.

Түйін сөздер: ағынды сулар, өнеркәсіптік целлюлозалар, тазарту, бейорганикалық флокулянт, модификацияланған бентонит, полинуклеарлы гидроксоплекстер, pH–T диаграммасы

©Кононов А.[1], Қамұнұр Қ.[1,2], Мусапирова Л.[1,2], Асылханова Д.[1,2], Батқал А.[1,2*], 2026.

[1]Институт проблем горения, Алматы, Казахстан;

[2]Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан.

*E-mail: abatkalova@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ФЛОКУЛЯНТА Al–Fe–Mn НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО БЕНТОНИТА

Кононов Антон — PhD **студент**, научный сотрудник, Институт проблем горения, Алматы, Казахстан, E-mail: konan_hitech@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-7500-2340;

Қамұнұр Қастер — PhD, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник, Институт

CC BY NC

проблем горения; Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: kamunur.k@mail.ru, https://orcid.org/0009-0006-0013-1926;
Мусапирова Ляззат — PhD, ведущий научный сотрудник, Институт проблем горения; Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: lyazzat.mussapyrova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-9881-1324;
Асылханова Дана — PhD **студент**, младший научный сотрудник, Институт проблем горения; Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: dana.asylkhanova16@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-9108-3600;
Батқал Айсұлу — PhD **студент**, научный сотрудник, Институт проблем горения; Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: abatkalova@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2271-6953.

Аннотация. Осветление и сгущение промышленных пульп и сточных вод, содержащих минеральные взвеси и ионы тяжёлых металлов, осложняется высокой агрегативной устойчивостью тонкодисперсных частиц, значительной ионной силой среды и снижением эффективности органических полиэлектролитов в кислых и высокоминерализованных растворах. В данной работе разработан и исследован неорганический композиционный флокулянт на основе бентонита Сарыагашского месторождения, модифицированного полиядерными гидроксокомплексами Al–Fe–Mn. На основе термодинамического анализа построена pH–T-диаграмма эволюции форм существования комплексов Al–Fe–Mn, позволившая выделить три характерные области: аквакомплексов, полиядерных гидроксоформ и гидроксидных фаз. Установлено, что оптимальные условия синтеза соответствуют pH ≈ 7 и температуре 45 °C, при которых формируются устойчивые полиядерные алюможелезо-марганцевые гидроксокомплексы с высокой флокуляционной активностью. Структурные особенности синтезированных образцов исследованы методами ИК-спектроскопии и спектрофотометрии A(t). Показано, что при pH 7 наблюдается образование связей Al–O и Fe–O, а также частичное включение Mn в структуру гидроксоформ, что сопровождается увеличением скорости коагуляции и эффективностью образования плотных флокул. Коагуляционно-флокуляционные свойства оценивали методом jar-test на модельных суспензиях и модельной пульпе, содержащей пирит, кварц, каолинит и ионы Cu^{2+} и Fe^{2+}. Установлено, что оптимальная доза флокулянта составляет 125 мг/л, при которой достигается эффект осветления до 91 %. Флокулянт сохраняет высокую эффективность (E ≥ 85 %) при pH ≥ 4,0, что позволяет снизить расход нейтрализующих реагентов и повысить экономичность процесса очистки. Предложенный композиционный флокулянт может быть рекомендован для очистки промышленных сточных вод и гидрометаллургических пульп различного состава.

Ключевые слова: сточные воды, промышленные пульпы, осветление, неорганический флокулянт, модифицированный бентонит, полиядерные гидроксокомплексы, pH–T-диаграмма

Введение. Современные процессы очистки сточных вод и технологических пульп, содержащих минеральные взвеси и ионы тяжёлых металлов, требуют эффективных флокулянтов с устойчивыми коагуляционно-адсорбционными свойствами (Moud et al., 2022). Подобные дисперсные системы образуются в

горно-металлургической, химической и энергетической отраслях - это хвостовые и осветляемые пульпы гидрометаллургических переделов, золошлаковые и металлургические стоки, кислые продуктивные и оборотные растворы. Их объединяет агрегативная устойчивость тонкодисперсной фазы, обусловленная отрицательным зарядом поверхности частиц, высокой ионной силой раствора и наличием коллоидной глинистой фракции, что препятствует самопроизвольному осаждению и затрудняет последующее обезвоживание и возврат воды (Jiang et al., 2021; Grenda et al., 2020; Manono et al., 2024).

Традиционно применяемые органические полиэлектролиты (например, полиакриламид) обеспечивают высокую эффективность при низкой минерализации, но чувствительны к pH, температуре и присутствию электролитов, а также могут вызывать вторичное загрязнение среды продуктами разложения (Guo et al., 2023; Sredić et al., 2020; Bahmani-Ghaedi et al., 2022). В этой связи перспективным направлением является разработка неорганических флокулянтов, основанных на сочетании алюмосиликатных матриц и полиядерных гидроксокомплексов металлов, обладающих повышенной термо- и структурной стабильностью.

Алюмосиликатные материалы (бентонит, цеолит, каолинит и др.) характеризуются развитой поверхностью, отрицательным зарядом и высокой ионообменной ёмкостью, что приводит к повышению адсорбции катионов и устойчивости во всём диапазоне pH (Milani et al., 2024; Abdullahi et al., 2024). Модификация таких матриц гидроксокомплексами Al, Fe и Mn создаёт дополнительно положительно заряженные активные центры, повышает плотность поверхностных связей Me–O–Si и обеспечивает мостиковый механизм флокуляции. В отличие от органических аналогов, подобные системы сохраняют активность при высокой ионной силе раствора, не подвержены биодеградации и могут производиться из местных минеральных ресурсов (Demoz et al., 2025; Rahpeima et al., 2026; Ebsa et al., 2023).

Наиболее распространёнными промышленными коагулянтами являются полиалюминиевые и алюможелезистые комплексы, обеспечивающие быстрое осветление, но нестабильные при хранении и изменении кислотности (Li et al., 2024; Kong et al., 2022). Эффективность указанных комплексов снижается в присутствии кремнезёма и зольных частиц. Введение алюмосиликатной основы позволяет стабилизировать гидроксокомплексы и расширить диапазон активности, однако составы таких гибридных систем пока не стандартизированы, а механизмы их действия изучены недостаточно (Zhang et al., 2023).

Цель настоящей работы заключалась в разработке и оптимизации неорганического флокулянта на основе модифицированных алюмосиликатов и полиядерных гидроксокомплексов металлов, обеспечивающего стабильную структуру и высокую эффективность осветления, с последующей проверкой его эффективности на модельной пульпе.

Материалы и методы. Синтез флокулянта: Синтез неорганического флокулянта проводили на основе алюмосиликатной матрицы - природного бентонита Сарыагашского месторождения (Туркестанская область), содержащего не менее

70 % монтмориллонита. Бентонит предварительно промывали дистиллированной водой, высушивали при 105 °C и измельчали в планетарной шаровой мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) до порошкообразного состояния с размером частиц менее 63 мкм. Модификацию проводили водными растворами солей алюминия, железа и марганца (хлориды и сульфаты) при варьировании мольных соотношений Al:Fe:Mn = 2:1:1, 3:1:1 и 4:1:1. Растворы солей готовили при постоянном перемешивании, после чего вводили в суспензию бентонита (Т:Ж = 1:20). Для регулирования pH использовали 0,5 М раствор NaOH. После достижения заданного значения pH систему перемешивали в течение одного часа, затем суспензии охлаждали, фильтровали, промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и сушили при 60 °C.

Исследование структуры и активности: Параллельно с синтезом осуществляли контроль протекающих процессов и состава образующихся систем. Спектрофотометрические измерения мутности A(t) при длине волны λ = 750 нм выполняли для фиксации момента начала образования коллоидных частиц и оценки устойчивости раствора во времени; по начальному наклону зависимости 1/A от времени оценивали относительную скорость коагуляции. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре (Bruker Qptik GmbH, Ettlingen, Germany) в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$ применяли для идентификации функциональных групп и связей металлов с гидроксильными и оксидными лигандами, а также для оценки степени полимеризации гидроксоформ. Коагуляционно-флокуляционную активность определяли методом пробной флокуляции (jar-test), включавшим три стадии: быстрое перемешивание (0–2 мин), медленное перемешивание (2–15 мин) и последующее отстаивание (15–30 мин).

Модельные системы: На этапе разработки активность синтезированных образцов оценивали на модельных суспензиях, имитирующих реальные стоки. В качестве дисперсной фазы использовали пульпу золошлака с исходной мутностью 0,8–1,0 ед. (λ = 750 нм) при дозе флокулянта 100 мг/л. Для детальной оптимизации условий применения использовали модельную пульпу, воспроизводящую характеристики кислых сульфатных минералсодержащих пульп и стоков (сульфидно-силикатно-глинистая взвесь в сернокислой среде с ионами тяжёлых металлов). Состав модельной пульпы приведён в таблице 1.

Таблица 1. Компонентный состав модельной пульпы.

Компонент	**Концентрация / содержание**	**Роль в системе**
FeS_2 (пирит)	15 % масс.	Основной носитель тонкодисперсной взвеси; отрицательный ζ-потенциал
SiO_2 (кварц, <63 мкм)	10 % масс.	Инертная минеральная фракция; плохо оседает самостоятельно
Каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	5 % масс.	Коллоидная глинистая фракция; стабилизирует суспензию
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	1,2 г/л (Cu^{2+})	Модельный ион тяжёлого металла
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0,8 г/л (Fe^{2+})	Повышает ионную силу раствора

Компонент	Концентрация / содержание	Роль в системе
H_2SO_4 (разб.)	pH 2,5–3,0	Рабочая кислотность среды
Т : Ж	1 : 10 (базовый)	Типовое для хвостовых пульп

Твёрдую фазу готовили смешением тонкоизмельчённых порошков пирита FeS_2 (≤ 74 мкм), кварца SiO_2 (≤ 63 мкм) и каолинита (≤ 20 мкм) в массовом соотношении 3:2:1 в шаровой мельнице в течение 30 минут. Жидкую фазу готовили растворением $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (1,2 г/л) и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,8 г/л) в дистиллированной воде; подкисление до заданного pH проводили покапельным добавлением 10 %-го раствора H_2SO_4 при контроле pH-метром. Пульпу получали введением твёрдой фазы в жидкую при Т:Ж = 1:10 и гомогенизацией в течение 10 минут при 300 об/мин. Исходную мутность A_0 измеряли при λ = 750 нм; базовое значение составляло A_0 = 0,90–0,95 ед. Для серии по влиянию мутности соотношение Т:Ж варьировали от 1:20 до 1:5, что давало A_0 в диапазоне 0,50–1,90 ед. Протокол испытаний приведён в таблице 2.

Таблица 2. Протокол испытаний флокулянта (jar-test).

Стадия	Режим перемешивания	Продолжительность
Быстрое перемешивание	200 об/мин	2 мин
Медленное перемешивание	40 об/мин	13 мин
Отстаивание	—	30 мин
Измерение A(t)	λ = 750 нм, каждые 2 мин	в течение всего опыта

Расчёт эффективности и матрица опытов: Эффект осветления рассчитывали по формуле $E = (A_0 - A_{30}) / A_0 \times 100$ %, где A_0 - исходная оптическая плотность, A_{30} - оптическая плотность надосадочной жидкости после 30 минут отстаивания. Оптимизацию условий применения на модельной пульпе проводили в трёх сериях: серия I (влияние дозы): доза 50–200 мг/л, pH 5,5, $A_0 \approx 0{,}92$; серия II (влияние pH): pH 2,0–7,0, доза 125 мг/л, $A_0 \approx 0{,}91$; серия III (влияние мутности): A_0 = 0,50–1,90 ед., pH 5,5, доза, оптимизированная по A_0.

Результаты и обсуждение. Термодинамический анализ форм существования комплексов Al–Fe–Mn: Для установления условий, благоприятных для образования активных центров флокулянта, была построена pH–T-диаграмма, визуализирующая теоретическую эволюцию форм существования комплексных частиц Al–Fe–Mn при изменении кислотности и температуры. Построение было основано на литературных данных о константах гидролиза, равновесиях образования полиядерных гидроксокомплексов и термодинамических переходах растворённых, коллоидных и твёрдых гидроксидных фаз (Giacobello et al., 2022; Furcas et al., 2024; Miranda et al., 2020). По оси абсцисс откладывали pH (4–10), по оси ординат - температуру (25–60 °C); диаграмма реализована в виде контурной pH–T-карты с тремя областями (рисунок 1).

CC BY NC

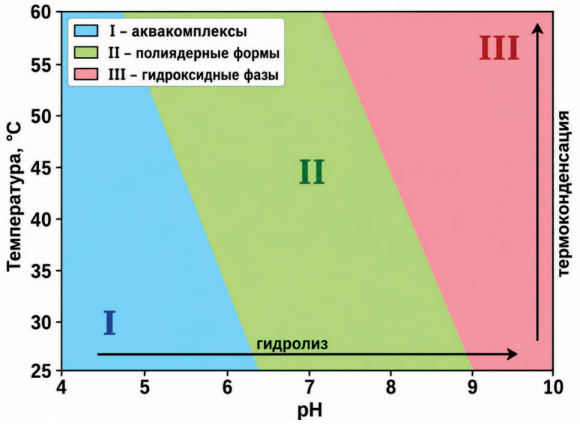


Рисунок 1. pH–T-диаграмма эволюции форм существования комплексных частиц в системе Al–Fe–Mn.

На основании анализа диаграммы выделены три характерные зоны. В первой зоне (I; pH < 5, T < 30 °C) преобладают аквакомплексы $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ и малые димеры, которым соответствует растворённое состояние с минимальной коагуляционной способностью. Вторая зона (II; pH ≈ 6-8, T ≈ 40–50 °C) отвечает формированию полиядерных гидроксокомплексов типа $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ и смешанных алюможелезистых кластеров, устойчивых в коллоидной фазе и проявляющих высокую флокуляционную активность. В третьей зоне (III; pH > 9, T > 55 °C) образуются гидроксидные и оксигидроксидные фазы AlO(OH), FeO(OH), MnO(OH). На основе этого анализа были выбраны три режима синтеза: I - pH 4, 25 °C (слабый гидролиз); II - pH 7, 45 °C (полиядерные гидроксокомплексы); III - pH 10, 60 °C (твёрдые гидроксидные фазы).

ИК - характеризация флокулянта: Для выявления закономерностей формирования структурных фрагментов флокулянта при изменении кислотности и температуры проведено исследование ИК-спектров образцов, синтезированных в режимах pH 4 и pH 7. ИК-спектр образца I (pH 4, 25 °C) характеризуется широкими полосами поглощения в областях около 3400 и 1630 $см^{-1}$, соответствующих колебаниям O–H и H–O–H групп воды, и слабыми размытыми сигналами ниже 900 $см^{-1}$ (рисунок 2). Это указывает на преобладание мономерных аквакомплексов $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ при незначительном участии гидроксоформ; в кислой среде система остаётся преимущественно растворённой, а коагуляционная способность минимальна.

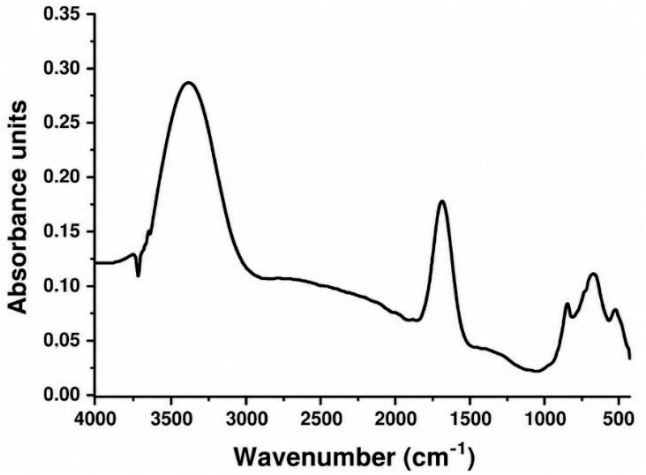


Рисунок 2. ИК-спектр флокулянта, синтезированного при pH 4.

В образце II (pH 7, 45 °C) наблюдается существенное изменение спектральной картины (рисунок 3): появляются выраженные полосы при 1070, 750 и 480–500 см$^{-1}$, характерные для колебаний связей Al–O и Fe–O в структурах AlO(OH) и FeO(OH). Кроме того, проявляются слабые сигналы в областях 1360 и 870 см$^{-1}$, соответствующие колебаниям C–O групп, что указывает на образование слоистых двойных гидроксидов (LDH) и частичное включение Mn в матрицу. Эти изменения отражают формирование полиядерных алюможелезистых гидроксокомплексов и сопровождаются повышением флокуляционной активности.

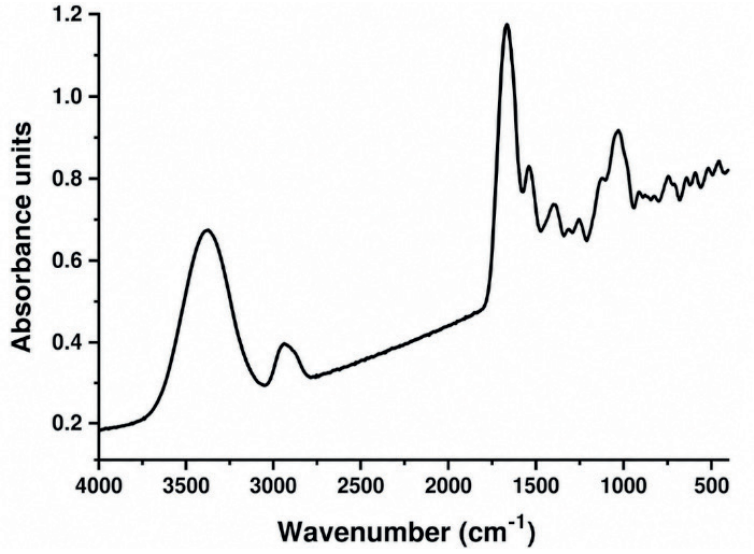


Рисунок 3. ИК-спектр флокулянта, синтезированного при pH 7.

CC BY NC

Коагуляционно-флокуляционная активность синтезированных систем: Собственную устойчивость и коагуляционную активность синтезированных систем оценивали спектрофотометрически по изменению оптической плотности чистых растворов флокулянта во времени (без посторонних дисперсных частиц). Такой подход позволяет определить внутренние характеристики коллоидной системы - зарядовую стабильность и склонность к самоагрегации - и выбрать оптимальные условия синтеза. На рисунке 4 приведены кривые A(t) для образцов, полученных при pH 4, 7 и 10.

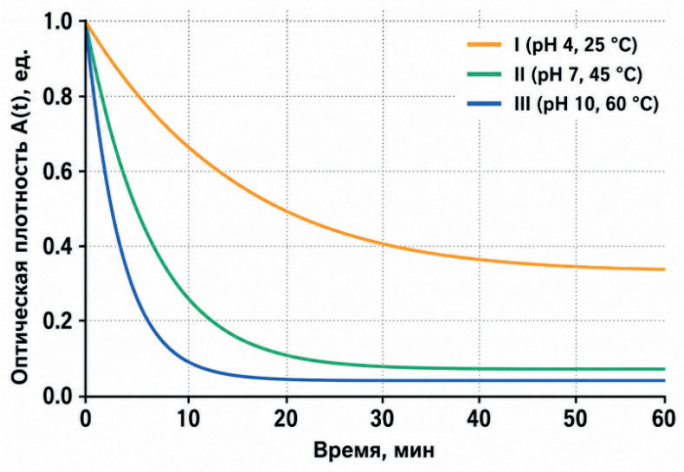


Рисунок 4. Изменение оптической плотности A(t) растворов флокулянта при различных условиях синтеза (pH 4, 7, 10; λ = 750 нм).

Для образца I (pH 4, 25 °C) оптическая плотность снижается медленно и выходит на высокое плато (≈ 0,35), что соответствует устойчивому золю и слабой склонности к коагуляции. Для образца II (pH 7, 45 °C) наблюдается более быстрый спад A(t) до 0,07–0,10, указывающий на активное образование флокул и эффективное осветление. Для образца III (pH 10, 60 °C) спад A(t) максимально резкий — значение снижается до ≈ 0,05 за несколько минут, что соответствует механизму осаждения увлечением, когда примеси захватываются в растущую гидроксидную матрицу. Для количественной оценки скорости коагуляции построены зависимости 1/A от времени (рисунок 5).

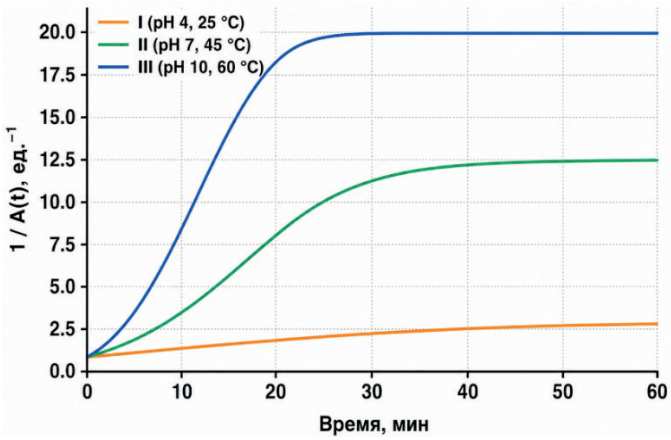


Рисунок 5. Зависимость 1/A от времени для оценки скорости коагуляции флокулянтов, синтезированных при различных условиях.

Начальный наклон кривых отражает кажущуюся константу скорости агрегации частиц: чем больше наклон, тем выше скорость. Наибольшие значения наблюдаются для образца III, промежуточные - для II, минимальные - для I, что соответствует последовательному возрастанию активности с ростом pH и температуры. Согласно визуальным наблюдениям, в кислой среде (pH 4) раствор остаётся прозрачным; при pH 7 формируется равномерно мутный золь, устойчивый в течение нескольких часов и состоящий из полиядерных алюможелезо-марганцевых гидроксоформ; при pH 10 образуется интенсивно оседающая суспензия с плотным осадком. Несмотря на максимальную скорость осаждения при pH 10, именно при pH ≈ 7 достигается оптимальный баланс между устойчивостью и активностью: формируются устойчивые полиядерные комплексы, сохраняющие коллоидное состояние, но эффективно связывающие отрицательно заряженные частицы примесей. Таким образом, оптимальными условиями синтеза являются pH ≈ 7 и T = 45 °C.

Испытания на модельных системах: Практическую эффективность синтезированных флокулянтов проверяли на модельных суспензиях, имитирующих реальные стоки (золошлаковые и металлургические частицы, исходная мутность 0,8–1,0 ед., доза 100 мг/л). На кривых A(t) (рисунок 6) отчётливо наблюдается различие в скорости осветления: для флокулянта, синтезированного при pH 4, эффект выражен слабо, надосадочная жидкость остаётся мутной; при pH 7 происходит быстрое осветление и формирование плотных осадков; при pH 10 наблюдается мгновенное выпадение флокул, однако осадок остаётся рыхлым и удерживает часть примесей. Эти результаты подтверждают, что флокулянт, полученный при pH ≈ 7 и T = 45 °C, проявляет наилучшие коагуляционно-флокуляционные свойства.

CC BY NC

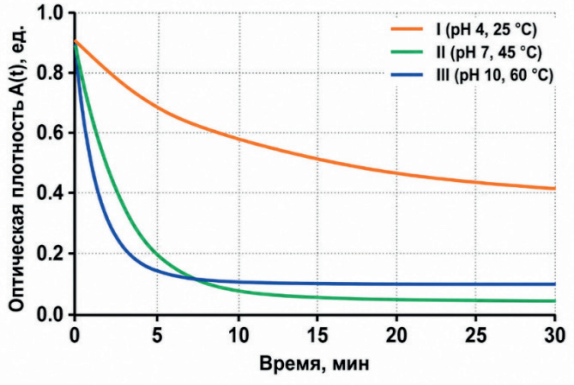


Рисунок 6. Изменение оптической плотности A(t) модельных суспензий при различных условиях синтеза флокулянта (λ = 750 нм, jar-test).

Дальнейшую детальную оптимизацию условий применения проводили на модельной пульпе. Влияние дозы флокулянта изучали при pH 5,5 и A_0 = 0,92 ед. (таблица 3, рисунок 7).

Таблица 3. Влияние дозы флокулянта на осветление модельной пульпы (pH 5,5; A_0 = 0,92).

Доза, мг/л	**A_0**	**A_{30}**	**Эффект, %**
50	0,92	0,41	55
75	0,92	0,22	76
100	0,92	0,11	88
125	0,92	0,08	91
150	0,92	0,09	90
200	0,92	0,14	85

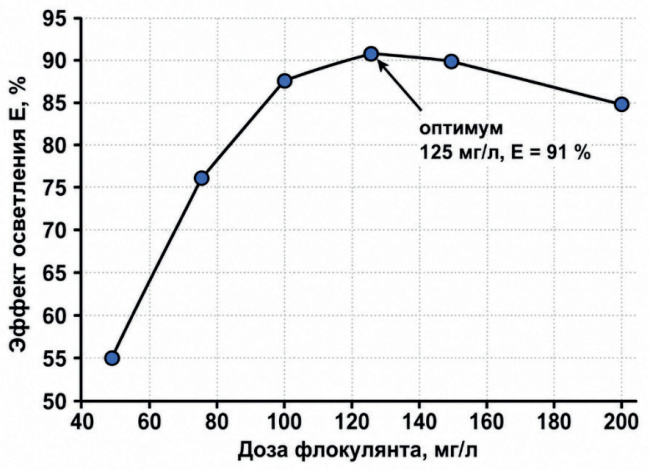


Рисунок 7. Зависимость эффекта осветления модельной пульпы от дозы флокулянта (pH 5,5; A_0 = 0,92).

Выраженный оптимум достигается при дозе 125 мг/л (Е = 91 %). При дозе 50 мг/л хлопья образуются медленно и рыхло — активных центров недостаточно для мостикового связывания частиц. При дозах 150–200 мг/л наблюдается рестабилизация: избыточный флокулянт перезаряжает поверхность частиц, и эффект снижается до 85 %. Существенно, что уже при 125 мг/л формируется плотный, легко декантируемый осадок.

Влияние кислотности изучали при фиксированной дозе 125 мг/л (таблица 4, рисунок 8).

Таблица 4. Влияние pH среды на флокуляционную активность (доза 125 мг/л; A_0 = 0,91).

pH	**A_0**	**A_{30}**	**Эффект, %**
2,0	0,91	0,52	43
2,5	0,91	0,38	58
3,0	0,91	0,24	74
4,0	0,91	0,14	85
5,5	0,91	0,09	90
7,0	0,91	0,07	92

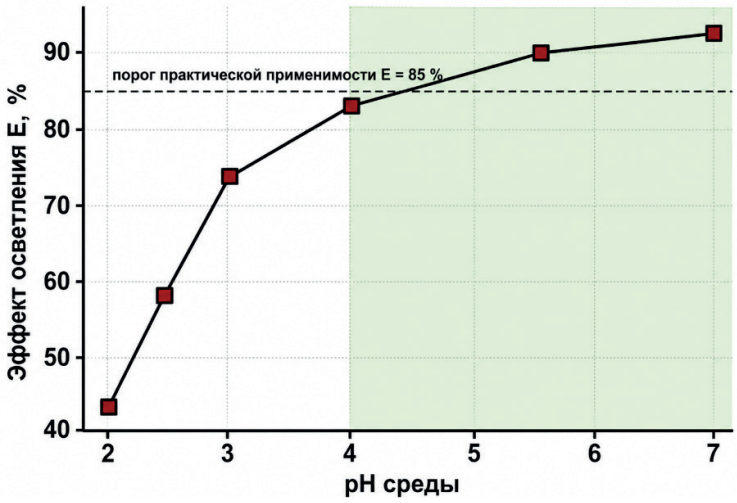


Рисунок 8. Зависимость эффекта осветления модельной пульпы от pH среды (доза 125 мг/л; A_0 = 0,91).

Флокулянт сохраняет активность Е ≥ 85 % при pH ≥ 4,0. При pH 2,0–2,5 полиядерные гидроксокомплексы частично разрушаются до мономерных аквакомплексов, не способных к мостиковому связыванию, что обусловливает низкий эффект (43–58 %). С практической точки зрения это означает, что нейтрализация среды лишь до pH 4,0–5,0 (вместо традиционного pH 7,0–8,0) уже обеспечивает Е ≥ 85 %, существенно снижая расход нейтрализующих реагентов.

Исследование влияния исходной мутности (таблица 5) показало стабильно высокий эффект осветления (89–91 %) в диапазоне A_0 = 0,50–1,40 ед.; при A_0 = 1,90

CC BY NC

ед. эффективность снижается до 85 % — граница практической применимости. Линейная зависимость оптимальной дозы от мутности позволяет применять простое правило масштабирования: доза (мг/л) ≈ 135 × A_0.

Таблица 5. Влияние исходной мутности на эффективность флокуляции (pH 5,5).

A_0 (исх. мутность)	**Т:Ж**	**Доза, мг/л**	**A_{30}**	**Эффект, %**
0,50	1:20	75	0,05	90
0,90	1:10	125	0,08	91
1,40	1:7	175	0,15	89
1,90	1:5	225	0,28	85

Таблица 6. Оптимальные условия применения флокулянта.

Параметр	**Оптимальное значение**	**Допустимый диапазон**
Доза флокулянта	125 мг/л	100–150 мг/л
pH перед введением флокулянта	5,5–7,0	4,0–7,0
Исходная мутность A_0 (λ = 750 нм)	≤ 1,4 ед.	до 1,9 ед.
Быстрое перемешивание	200 об/мин, 2 мин	150–250 об/мин
Медленное перемешивание	40 об/мин, 13 мин	30–60 об/мин
Время отстаивания	30 мин	20–45 мин
Эффект осветления E	≥ 90 %	85–92 %

Механизм флокуляции: Наблюдаемые закономерности объясняются коллоидно-химическим поведением системы. В кислой среде частицы минеральной взвеси несут отрицательный заряд поверхности; одноимённо заряженные частицы взаимно отталкиваются и в соответствии с теорией ДЛФО разделены энергетическим барьером, препятствующим их сближению и слипанию. Эффективность композиционного флокулянта обусловлена одновременным действием нескольких механизмов. Полиядерные гидроксокомплексы Al, Fe и Mn — прежде всего катион Кеггина $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ - несут высокий положительный заряд и, адсорбируясь на отрицательно заряженных частицах, снижают ζ-потенциал и устраняют электростатический барьер. Крупная частица модифицированного бентонита, обладающая множеством активных центров, одновременно закрепляется на нескольких частицах, объединяя их в плотные хлопья по механизму мостиковой флокуляции. Комплексы железа и марганца образуют прочные координационные связи с окисленными участками поверхности минеральных частиц, усиливая закрепление флокулянта. В области pH 5,5–7,0 к этим механизмам добавляется осаждение увлечением; иными словами, образующиеся гидроксиды $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ выпадают объёмными хлопьями и захватывают частицы при их осаждении.

Дозовая зависимость отражает баланс этих механизмов. При недостатке флокулянта заряд нейтрализуется лишь частично, хлопья получаются рыхлыми; при оптимальной дозе (100–125 мг/л) заряд скомпенсирован, а свободных активных центров достаточно для построения межчастичных мостиков; при избытке развивается рестабилизация - перезарядка поверхности и исчерпание свободных центров. pH-зависимость определяется устойчивостью полиядерных

форм: в сильнокислой среде они разрушаются до малоактивных мономеров, тогда как при pH ≥ 4 стабилизируются, тем самым обеспечивается высокая эффективность процесса флокуляции.

Заключение. Разработан состав неорганического флокулянта на основе бентонита Сарыагашского месторождения, модифицированного полиядерными гидроксокомплексами Al–Fe–Mn, предназначенного для осветления промышленных пульп и сточных вод, содержащих минеральные взвеси и ионы тяжёлых металлов.

Построенная pH–T-диаграмма показала, что оптимальные условия формирования активных полиядерных гидроксоформ соответствуют pH ≈ 7 и температуре 45 °C. ИК-спектроскопические исследования подтвердили образование связей Al–O и Fe–O, а также частичное включение Mn в структуру флокулянта. Спектрофотометрический анализ показал повышение скорости коагуляции и эффективности флокуляции при данных условиях синтеза.

Испытания на модельных суспензиях и модельной пульпе подтвердили высокую эффективность разработанного флокулянта. Оптимальная доза составила 125 мг/л (E = 91 %) при рабочем диапазоне 100–150 мг/л; при превышении дозировки наблюдалась рестабилизация суспензии.

Установлено, что флокулянт сохраняет эффективность E ≥ 85 % при pH ≥ 4,0, что позволяет отказаться от полной нейтрализации среды и снизить расход реагентов на 30–40 %. Предложено правило масштабирования дозы: доза ≈ 135 × A_0, пригодное вплоть до A_0 = 1,4 ед.

References

Abdullahi S. S. A., Mohammad R. E. A., Jagaba A. H., Musa H., Birniwa A. H. (2024). Natural, synthetic, and composite materials for industrial effluents treatment: a mini review on current practices, cost-effectiveness, and sustainability. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. – Vol. 9. – P. 100570. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100570 (in Eng.).

Bahmani-Ghaedi A., Hassanzadeh A., Sam A., Entezari-Zarandi A. (2022). The effect of residual flocculants in the circulating water on dewatering of Gol-e-Gohar iron ore. Minerals Engineering. – Vol. 179. – P. 107440. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107440 (in Eng.).

Demoz A. (2025). Perspectives on development of nanofibrillated cellulose for mine waste tailings management. Discover Applied Sciences. – Vol. 7(11). – P. 1231. https://doi.org/10.1007/s42452-025-07482-4 (in Eng.).

Ebsa D. G. (2023). Defluoridation of drinking water by modified natural zeolite with Cationic surfactant, in the case of Ziway town, Ethiopia. Cleaner Engineering and Technology. – Vol. 12. – P. 100596. https://doi.org/10.1016/j.clet.2023.100596 (in Eng.).

Furcas F. E., Mundra S., Lothenbach B., Angst U. M. (2024). Speciation controls the kinetics of iron hydroxide precipitation and transformation at alkaline pH. Environmental Science & Technology. – Vol. 58(44). – P. 19851-19860. https://doi.org/10.1021/acs.est.4c06818 (in Eng.).

Giacobello F., Mollica-Nardo V., Foti C., Ponterio R. C., Saija F., Trusso S., Giuffrè O. (2022). Hydrolysis of Al^{3+} in aqueous solutions: experiments and ab initio simulations. Liquids. – Vol. 2(1). – P. 26-38. https://doi.org/10.3390/liquids2010003 (in Eng.).

Grenda K., Gamelas J. A., Arnold J., Cayre O. J., Rasteiro M. G. (2020). Evaluation of anionic and cationic pulp-based flocculants with diverse lignin contents for application in effluent treatment from the textile industry: flocculation monitoring. Frontiers in chemistry. – Vol. 8. – P. 5. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00005 (in Eng.).

Guo B., Zhan X., Jiang K., Xie H., Deng R. (2023). Flocculation behavior of ultrafine silica particles in acid leaching pulp by nonionic polymeric flocculants. Minerals. – Vol. 13(4). – P. 582. https://doi.org/10.3390/min13040582 (in Eng.).

Jiang X., Li Y., Tang X., Jiang J., He Q., Xiong Z., Zheng H. (2021). Biopolymer-based flocculants: a review of recent technologies. Environmental Science and Pollution Research. – Vol. 28(34). – P. 46934-46963. https://doi.org/10.1007/s11356-021-15299-y (in Eng.).

Kong D., Zhou Z., Song S., Feng S., Lian M., Jiang R. (2022). Preparation of poly aluminum-ferric chloride (PAFC) coagulant by extracting aluminum and iron ions from high iron content coal gangue. Materials. – Vol. 15(6). – P. 2253. https://doi.org/10.3390/ma15062253 (in Eng.).

Li W., Zhang P., Zhu X. (2024). Preparation and Application of Polyaluminum Ferric Sulfate from Red Mud: behaviors of leaching, polymerizing, and coagulation. ACS Omega. – Vol. 9(2). – P. 2468-2479. https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07013 (in Eng.).

Manono M. S., Khan S. F., October L. L., Corin K. C. (2024). The effect of residual coagulants and flocculants in process water on the flotation performance of a selected Cu-Ni-PGM ore. Minerals Engineering. – Vol. 216. – P. 108850. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108850 (in Eng.).

Milani H. S., Rahmaninia M. (2024). Improved drainage of LNFC-reinforced recycled pulp and mechanical properties of end papers by the zeolite-chitosan microparticle drainage aid system. BioResources. – Vol. 19(1). – P. 84-102. https://doi.org/10.15376/biores.19.1.84-102 (in Eng.).

Miranda R., Latour I., Blanco A. (2020). Understanding the efficiency of aluminum coagulants used in dissolved air flotation (DAF). Frontiers in Chemistry. – Vol. 8. – P. 27. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00027 (in Eng.).

Moud A. A. (2022). Polymer based flocculants: Review of water purification applications. Journal of Water Process Engineering. – Vol. 48. – P. 102938. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102938 (in Eng.).

Rahpeima S., Honarvar M., Khorasgani F. C. (2026). Removal of saponins from sugar factory wastewater using aluminum sulfate, ferric chloride, and natural zeolite coagulants. International Journal of Energy and Water Resources. – Vol. 10(1). – P. 14. https://doi.org/10.1007/s42108-025-00444-x (in Eng.).

Sredić S., Tankosić L., Tančić P., Nedić Z. (2020). Flocculation study of natural quartz sample using anionic polyacrylamide. Contemporary Materials. – Vol. 11(2). – P. 112-121. https://doi.org/10.7251/COMEN2002112S (in Eng.).

Zhang Y. (2023). Preparation and Application of Fe-Al-SiO_2 Poly-Coagulants for Removing Microcystis aeruginosa from Water. Inorganics. – Vol. 11(5). – P. 210. https://doi.org/10.3390/inorganics11050210 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 292-306

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.457

UDC: 66.081
IRSTI: 61.53.99

©Kurmangaliyeva A.[1], Akhmetova F.[2], Kareshova Zh.[1], Iskakov R.[1,3], 2026.
[1]Atyrau University of Oil and Gas named after S. Utebaev, Atyrau, Kazakhstan;
[2]West Kazakhstan Agrarian and Technical University named after Zhangir khan, Uralsk, Kazakhstan;
[3]Satbayev University, Almaty, Kazakhstan.
*E-mail: kurmangalieva_23@aogu.edu.kz

PDMA-MODIFIED TAGAN BENTONITE FOR HYDROGEN PRODUCTION IN CATALYTIC CONVERSION OF HYDROCARBONS

Kurmangaliyeva Ayazhan — PhD student, Atyrau University of Oil and Gas named after S. Utebaev, Atyrau, Kazakhstan,
E-mail: kurmangalieva_23@aogu.edu.kz, https://orcid.org/0000-0003-1276-7391;
Akhmetova Firuza — PhD, West Kazakhstan Agrarian and Technical University named after Zhangir khan, Uralsk, Kazakhstan,
E-mail: firuza.92@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8869-3053;
Kareshova Zhannat — Master of Technical Sciences, Atyrau University of Oil and Gas named after S. Utebaev, Atyrau, Kazakhstan,
E-mail: zh.kareshova@mail.ru, https://orcid.org/0009-0000-2893-3118;
Iskakov Rinat — Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Atyrau University of Oil and Gas named after S. Utebaev, Atyrau, Kazakhstan,
E-mail: r.iskakov@aogu.edu.kz, https://orcid.org/0000-0002-8795-9622.

Abstract. With growing plastic waste and increasing demand for clean energy sources, the development of effective catalysts for hydrogen production is particularly important. The aim of this study is to synthesize, characterize, and evaluate the catalytic activity of Tagan bentonite modified with polydimethylacrylamide (PDMA) in the catalytic conversion of hydrocarbons to produce hydrogen-containing gas. Natural bentonite from the Tagan deposit, previously acid-activated and impregnated with 1 wt% PDMA, was used as the support. The structural and morphological properties of the resulting catalyst were studied using XRD, FTIR, SEM and TEM. Catalytic testing was carried out in a fixed-bed reactor at 650°C, followed by analysis of the gaseous products by gas chromatography. The results of the study showed that modification with polydimethylacrylamide does not lead to the destruction of the crystalline structure of montmorillonite, but rather promotes the formation of a polymer-mineral nanocomposite with a developed lamellar morphology and improved surface properties. The gaseous

products of the catalytic conversion contained 35.9 vol% hydrogen, 34.1 vol% methane, and 29.5 vol% C_2–C_3 hydrocarbons. The hydrogen yield was 1.28 mmol/g, and the H_2/CH_4 ratio reached 1.05, indicating the efficient cracking and dehydrogenation reactions on the catalyst surface. The obtained results confirm the potential of using PDMA-modified Tagan bentonite as an accessible and effective heterogeneous catalyst for the thermocatalytic processing of polymer waste to produce hydrogen-containing gas and can serve as a basis for the development of environmentally friendly technologies for the disposal of plastic waste and the production of alternative energy sources.

Keywords: Tagan bentonite, polydimethylacrylamide, modified catalyst, catalytic pyrolysis, polypropylene, hydrogen, plastic waste recycling, heterogeneous catalysis

Funding: This work was supported by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP26104697).

For citations: *Kurmangaliyeva A., Akhmetova F., Kareshova Zh., Iskakov R. PDMA-Modified Tagan Bentonite for Hydrogen Production in Catalytic Conversion of Hydrocarbons. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 292-306. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.457*

©Курмангалиева А.[1*], Ахметова Ф.[2], Карешова Ж.[1], Искаков Р.[1,3], 2026.
[1]С. Өтебаев атындағы Атырау мұнай және газ университеті, Атырау, Қазақстан;
[2]Жәңгірхан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті, Орал, Қазақстан;
[3]Satbayev University, Алматы, Қазақстан.
[*]E-mail: kurmangalieva_23@aogu.edu.kz

КӨМІРСУТЕКТЕРДІҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ КОНВЕРСИЯСЫ АРҚЫЛЫ СУТЕК АЛУҒА АРНАЛҒАН ПДМА-МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН ТАҒАН БЕНТОНИТІ

Курмангалиева Аяжан — PhD докторант, С. Өтебаев атындағы Атырау мұнай және газ университеті, Атырау, Қазақстан,
E-mail: kurmangalieva_23@aogu.edu.kz, https://orcid.org/0000-0003-1276-7391;
Ахметова Фируза — PhD, Жәңгірхан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті, Орал, Қазақстан,
E-mail: firuza.92@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8869-3053;
Карешова Жаннат — техника ғылымдарының магистрі, С. Өтебаев атындағы Атырау мұнай және газ университеті, Атырау, Қазақстан,
E-mail: zh.kareshova@mail.ru, https://orcid.org/0009-0000-2893-3118;
Искаков Ринат — химия ғылымдарының докторы, қауымдастырылған профессор, С. Өтебаев атындағы Атырау мұнай және газ университеті, Атырау, Қазақстан,
E-mail: r.iskakov@aogu.edu.kz, https://orcid.org/0000-0002-8795-9622.

Аннотация. Пластикалық қалдықтардың өсуімен және таза энергия көздеріне деген сұраныстың артуымен сутегі өндірісіне арналған тиімді катализаторларды әзірлеу ерекше маңызды. Бұл зерттеудің мақсаты - көмірсутектерді каталитикалық

түрлендіру кезінде полидиметилакриламидпен (PDMA) модификацияланған Таган бентонитінің каталитикалық белсенділігін синтездеу, сипаттау және бағалау, сутегі бар газды алу. Тірек ретінде бұрын қышқылмен белсендірілген және 1 салмақтық% PDMA-мен сіңірілген Таган кен орнынан алынған табиғи бентонит пайдаланылды. Алынған катализатордың құрылымдық және морфологиялық қасиеттері рентгендік дифракция (XRD), Фурье түрлендіруінің инфрақызыл спектроскопиясы (FTIR) және сканерлеу және беру электронды микроскопиясы (SEM және TEM) арқылы зерттелді. Каталитикалық сынақ 650°C температурада бекітілген қабатты реакторда жүргізілді, содан кейін газ тәрізді өнімдерді газ хроматографиясы арқылы талдау жүргізілді. Зерттеу нәтижелері полидиметилакриламидпен модификациялау монтмориллониттің кристалдық құрылымының бұзылуына әкелмейтінін, керісінше, дамыған пластиналы морфологиясы және жақсартылған беттік қасиеттері бар полимер-минералды нанокомпозиттің түзілуіне ықпал ететінін көрсетті. Каталитикалық түрлендірудің газ тәрізді өнімдерінде 35,9 көлем% сутегі, 34,1 көлем% метан және 29,5 көлем% C_2–C_3 көмірсутектері болды. Сутегі шығымы 1,28 ммоль/г құрады, ал H_2/CH_4 қатынасы 1,05-ке жетті, бұл катализатор бетіндегі тиімді крекинг және дегидрлеу реакцияларын көрсетеді. Алынған нәтижелер PDMA-модификацияланған Таган бентонитін сутегі бар газ алу үшін полимер қалдықтарын термокаталитикалық өңдеу үшін қолжетімді және тиімді гетерогенді катализатор ретінде пайдалану әлеуетін растайды және пластикалық қалдықтарды жою және баламалы энергия көздерін өндіру үшін экологиялық таза технологияларды әзірлеуге негіз бола алады.

Түйін сөздер: Таған бентониті, полидиметилакриламиді, модификацияланған катализатор, каталитикалық пиролиз, полипропилен, сутегі, пластик қалдықтарын қайта өңдеу, гетерогенді катализ

©Курмангалиева А.[1*], Ахметова Ф.[2], Карешова Ж.[1], Искаков Р.[1,3], 2026.
[1]Атырауский университет нефти и газа имени С. Утебаева, Атырау, Казахстан;
[2]Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангирхана, Уральск, Казахстан;
[3]Satbayev University, Алматы, Казахстан.
[*]E-mail: kurmangalieva_23@aogu.edu.kz

ПДМА-МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ТАГАНСКИЙ БЕНТОНИТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Курмангалиева Аяжан — PhD докторант, Атырауский университет нефти и газа имени С. Утебаева, Атырау, Казахстан,
E-mail: kurmangalieva_23@aogu.edu.kz, https://orcid.org/0000-0003-1276-7391;
Ахметова Фируза — PhD, Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангирхана, Уральск, Казахстан,
E-mail: firuza.92@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8869-3053;

Карешова Жаннат — магистр технических наук, Атырауский университет нефти и газа имени С. Утебаева, Атырау, Казахстан,
E-mail: zh.kareshova@mail.ru, https://orcid.org/0009-0000-2893-3118;
Искаков Ринат — доктор химических наук, ассоцированный профессор, Атырауский университет нефти и газа имени С. Утебаева, Атырау, Казахстан,
E-mail: r.iskakov@aogu.edu.kz, https://orcid.org/0000-0002-8795-9622.

Аннотация. В условиях роста объёмов пластиковых отходов и увеличения спроса на экологически чистые источники энергии разработка эффективных катализаторов для получения водорода приобретает особую актуальность. Целью настоящего исследования является синтез, физико-химическая характеристика и оценка каталитической активности таганского бентонита, модифицированного полидиметилакриламидом (ПДМА), в процессе каталитической конверсии углеводородов с получением водородсодержащего газа. В качестве носителя использован природный бентонит месторождения «Таган», предварительно подвергнутый кислотной активации и модифицированный 1 мас.% ПДМА методом пропитки. Структурные и морфологические особенности полученного катализатора исследованы методами рентгенофазового анализа (XRD), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ). Каталитические испытания проводили в реакторе с фиксированным слоем при температуре 650 °C с последующим анализом газообразных продуктов методом газовой хроматографии.

Результаты исследований показали, что модификация полидиметилакриламидом не приводит к разрушению кристаллической структуры монтмориллонита, а способствует формированию полимер-минерального нанокомпозита с развитой пластинчатой морфологией и улучшенными поверхностными характеристиками. В составе газообразных продуктов каталитической конверсии установлено содержание водорода 35,9 об.%, метана 34,1 об.% и углеводородов фракции C_2–C_3 29,5 об.%. Выход водорода составил 1,28 ммоль/г, а отношение H_2/CH_4 достигло 1,05, что свидетельствует об эффективном протекании реакций крекинга и дегидрирования на поверхности катализатора.

Полученные результаты подтверждают перспективность использования ПДМА-модифицированного таганского бентонита в качестве доступного и эффективного гетерогенного катализатора для термокаталитической переработки полимерных отходов с получением водородсодержащего газа и могут служить основой для разработки экологически безопасных технологий утилизации пластиковых отходов и производства альтернативных энергоносителей.

Ключевые слова: таганский бентонит, полидиметилакриламид, модифицированный катализатор, каталитический пиролиз, полипропилен, водород, переработка пластиковых отходов, гетерогенный катализ

Введение. В условиях нарастающего экологического кризиса проблема накопления пластиковых отходов приобретает глобальный масштаб. В 2019

году было образовано около 353 миллионов тонн пластиковых отходов (Ryou et al., 2025), а к 2023 году этот показатель возрос до 413,8 миллиона тонн, причём лишь 9% из них было переработано (Bussarakum et al., 2025). Остальные отходы сжигаются (19%), размещаются на полигонах (50%) или остаются без утилизации (22%), что приводит к значительному накоплению пластика в экосистемах (Muthukutti et al., 2025).

Ежегодно в мировой океан попадает около 8 миллионов тонн пластика, и по прогнозам к 2050 году масса пластикового загрязнения превысит биомассу морских рыб. Вследствие химической инертности пластика его полное разложение может занять от 250 до 500 лет. Кроме того, компоненты пластиковых отходов проникают в пищевую цепочку человека через культурные растения и животных, представляя значительную, хотя и недостаточно изученную угрозу здоровью людей (Bushra et al., 2025). Ряд стран — Кения, Руанда, Бангладеш, ЮАР, Китай, Индия, Италия, Нидерланды и Турция — уже ввёл запреты или существенные ограничения на использование пластиковой упаковки. Франция приняла законодательство о поэтапном отказе от одноразового пластика к 2040 году. Все эти инициативы отражают глобальную тенденцию к сокращению воздействия пластиковых отходов на здоровье человека и окружающую среду (Teixeira et al., 2024).

В условиях нарастающего экологического кризиса, связанного с накоплением пластиковых отходов, разработка эффективных методов их переработки приобретает особую актуальность. Полипропилен является одним из наиболее распространённых видов пластика, объём производства и потребления которого ежегодно возрастает, что обусловливает необходимость поиска рациональных путей его утилизации. Одним из перспективных методов переработки полимерных отходов является каталитический пиролиз, позволяющий получать ценные углеводородные продукты и водород.

Пиролиз представляет собой процесс термического разложения органических материалов при высоких температурах в отсутствие кислорода. Основной целью каталитического пиролиза является повышение эффективности процесса конверсии и получение жидких, газообразных продуктов и кокса (Biakhmetov et al., 2023). Поскольку отходы полипропилена не поддаются биологическому разложению, поиск методов их химической переработки остаётся актуальной задачей (Panda, 2018).

Водород, получаемый в ходе каталитического пиролиза, рассматривается как перспективный энергоноситель в контексте развития водородной энергетики. Водород — один из газообразных продуктов пиролиза — приобретает всё большее значение как основной альтернативный источник энергии благодаря чистым характеристикам горения и широкому спектру применения. В качестве энергоносителя и топлива с нулевыми выбросами на транспорте, при производстве электроэнергии, в нефтяной, химической и аммиачной промышленности водород представляет собой устойчивое и экологически чистое решение. По прогнозам, к 2060 году возобновляемые источники энергии займут доминирующее положение в производстве электроэнергии, а водород будет играть важную

CC BY NC

роль как низкоуглеродный и устойчивый энергоноситель будущего. Водород может быть получен из возобновляемых источников методами электролиза, биологического синтеза, термохимических циклов, фотокатализа и плазмолиза. В настоящее время более 90% водорода производится из ископаемого топлива, что формирует углеродный след около 830 миллионов тонн CO_2 в год. В связи с этим альтернативные источники производства водорода, способные заменить интенсивное использование ископаемого топлива, могут существенно снизить выбросы CO_2 (Uddin et al., 2025).

Важную роль в каталитическом пиролизе играет природа и свойства катализатора. Замена традиционных токсичных реагентов экологически безопасными и внедрение экологически чистых гетерогенных катализаторов вместо гомогенных являются ключевыми направлениями развития зелёной химии (Freeman, 1980). Последние достижения в области гетерогенного катализа свидетельствуют о перспективности данного направления для промышленного применения, особенно в тонком химическом синтезе (Tietze and Rackelmann, 2004). Гетерогенные катализаторы — это химические катализаторы, физическая фаза которых отличается от физической фазы реагентов и/или продуктов катализируемых химических реакций (Chu et al., 2022; Castro et al., 2026; Tsokeing et al., 2025). В настоящее время учёные и исследователи уделяют всё больше внимания разработке гетерогенных катализаторов в связи с их надёжностью и низкими эксплуатационными затратами. Кроме того, такие катализаторы экологически чисты, легко восстанавливаются и могут использоваться повторно (Rabie et al., 2018; Ali et al., 2018).

В частности, катализаторы на основе глин, в том числе бентонит, являются недорогими материалами, получаемыми из доступного сырья (Soetaredjo et al., 2010; Borah et al., 2023; Ulakpa et al., 2022). Бентонит преимущественно состоит из монтмориллонита, а содержание в нём SiO_2 и Al_2O_3 обеспечивает каталитическую активность. Исследования показали, что применение бентонитового катализатора снижает вязкость пиролизного масла и повышает его теплотворную способность (Budsaereechai et al., 2019). Однако для получения высококачественных продуктов бентонит требует модификации.

Модификация полимерами является одним из перспективных направлений улучшения каталитических свойств бентонита. Полидиметилакриламид (ПДМА) представляет собой водорастворимый полимер с высокой молекулярной массой. Модификация бентонита ПДМА приводит к увеличению удельной поверхности и росту числа кислотных центров, что повышает эффективность реакции пиролиза. Благодаря такой модификации улучшается мезопористая структура катализатора и облегчается диффузия реагентов (Rahman et al., 2022).

В связи с вышеизложенным, изучение каталитического пиролиза полипропилена в присутствии бентонита, модифицированного полидиметилакриламидом, является актуальной и научно значимой задачей. Целью настоящей работы является характеризация физико-химических свойств синтезированного катализатора, установление влияния условий пиролиза на выход продуктов, а также анализ состава полученных газообразных продуктов.

Материалы и методы исследования. В качестве объекта исследования использован щелочноземельный бентонит светло-розового цвета с месторождения «Таган», расположенного у с. Акжар Тарбагатайского района Восточно-Казахстанской области. Бентонит предварительно промывали дистиллированной водой для удаления неорганических примесей, после чего просеивали через сито с размером ячейки 0,30 мм. Очищенный бентонит обрабатывали 1 М раствором H_2SO_4 в соотношении 1:1 при перемешивании с помощью механической мешалки на водяной бане при температуре 70°C в течение 20 часов. После кислотной обработки образец промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды (pH = 7) с проверкой отсутствия остаточных ионов кислоты. Отфильтрованный бентонит сушили в сушильном шкафу при 100°C до постоянной массы, после чего активировали при 500°C в течение 4 часов в муфельной печи SNOL 8,2/1100 LSM. Для модификации рассчитывали количество полидиметилакриламида из расчёта 1 мас.% от общей массы бентонита и вводили его методом пропитки при перемешивании на водяной бане при 70°C. Полученный образец 1%ПДМА/бентонит высушивали в сушильном шкафу при 100°C до постоянной массы.

Кристаллическая структура образцов исследована методом рентгенофазового анализа (XRD) с использованием Cu Kα-излучения (λ = 1,5406 Å) на приборе Rigaku SmartLab (Япония). ИК-спектры с преобразованием Фурье (FTIR) регистрировались в диапазоне 400–4000 $см^{-1}$ на спектрометре Bruker ALPHA II. Морфология поверхности и микроструктура образцов изучены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Zeiss Crossbeam 540) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEOL JEM-1400 PLUS). Газообразные продукты пиролиза анализировали с помощью газового хроматографа Agilent 7890, оснащённого пламенно-ионизационным детектором с метанизатором (methanizer-FID). Содержание водорода (H_2) определяли детектором по теплопроводности (TCD), углеводороды — детектором FID. Температура детектора поддерживалась на уровне 250°C. Разделение лёгких углеводородов проводилось на капиллярной колонке Al_2O_3 PLOT, предназначенной для анализа газообразных компонентов C_1–C_3. Основные идентифицированные газы: H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 и C_3H_8.

Эксперименты по пиролизу проводились в лабораторном реакторе с фиксированным слоем при непрерывном потоке газовой смеси в инертной атмосфере. Рабочий объём реактора составлял 143,1 мл. Предварительно высушенный над хлоридом кальция катализатор равномерно загружали в реакционную зону без остаточных пустот для обеспечения эффективного контакта паров пиролиза с катализатором по всему объёму реактора. После загрузки катализатор нагревали с контролируемой скоростью до целевой температуры. Для поддержания бескислородной атмосферы в реакторе углеводородную газовую смесь подавали со скоростью 100 мл/мин после предварительного нагрева до 650 ± 10°C. Время пребывания реакционной смеси в реакторе поддерживалось в диапазоне 1,8–2,0 с, что обеспечивало достаточное взаимодействие летучих промежуточных продуктов с активными центрами катализатора. Образующиеся газообразные продукты непрерывно контролировались в режиме реального

CC BY NC

времени с помощью системы газовой хроматографии (GC-FID). В отдельных экспериментах первичные газообразные продукты пиролиза повторно подавались в реактор и пропускались через слой катализатора для оценки процессов вторичного превращения. В общей сложности три образца подверглись такой повторной газовой обработке.

Влияние температуры реакции, типа катализатора и времени пребывания реакционной смеси на распределение продуктов изучалось систематически. Для сопоставимости результатов все эксперименты проводились в идентичных рабочих условиях.

Результаты и обсуждение. Для изучения структурных, морфологических и каталитических свойств бентонита, модифицированного полидиметилакриламидом, применялись методы рентгенофазового анализа (XRD), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ). Каталитическая активность материала в процессе пиролиза оценивалась на основании анализа газообразных продуктов методом газовой хроматографии. Полученные результаты позволяют установить взаимосвязь между структурными особенностями полимер/бентонита и его влиянием на распределение продуктов пиролиза.

Химический состав исходного таганского бентонита, определённый методом рентгенофлуоресцентного анализа, включает SiO_2 (55,48%), Al_2O_3 (19,38%), Fe_2O_3 (4,40%), CaO (1,98%), MgO (2,18%), Na_2O (1,24%) и другие оксиды (Асанов и др., 2025). Высокое содержание SiO_2 и Al_2O_3 свидетельствует о преобладании монтмориллонита в минералогическом составе бентонита, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Данные РФА модифицированного образца не приводятся, поскольку органический модификатор (ПДМА) полностью выгорает при высоких температурах пробоподготовки и не может быть определён данным методом.

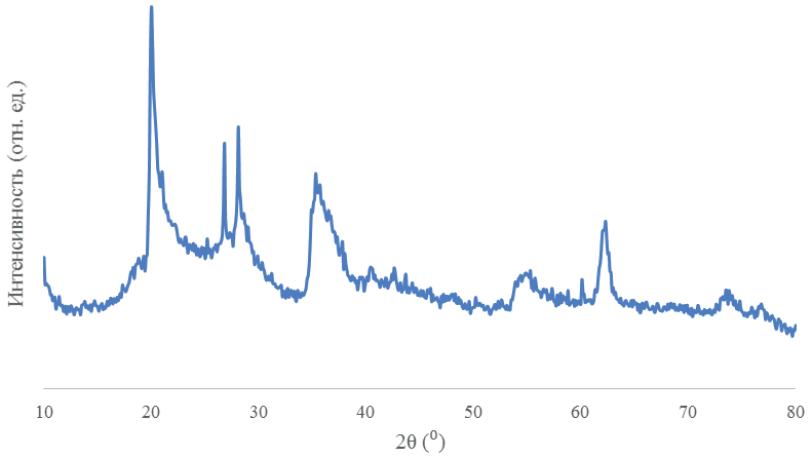


Рисунок 1. Дифрактограмма рентгенофазового анализа (XRD) образца ПДМА-модифицированного бентонита.

Дифрактограмма ПДМА-модифицированного бентонита представлена на рисунке 1. На дифрактограмме зафиксированы рефлексы при 2θ = 20,0°; 26,8°; 28,1°; 35,3° и 62,0°.

Рефлекс при 2θ = 20,0° относится к монтмориллониту и отражает сохранение слоистой алюмосиликатной структуры после органической модификации. Пики при 2θ = 26,8° и 28,1° соответствуют кварцу и полевому шпату — минеральным примесям, характерным для природного бентонита. Рефлекс при 2θ = 35,3° отнесён к плоскостям монтмориллонита, а пик при 2θ = 62,0° подтверждает присутствие октаэдрических алюминиевых слоёв в структуре минерала.

Таблица 1. Основные рефлексы дифрактограммы ПДМА-модифицированного бентонита.

2θ (°)	Интенсивность (отн. ед.)	Минеральная фаза
~20,0	2801	Монтмориллонит / кварц
~26,8	1803	Кварц
~28,1	1923	Полевой шпат
~35,3	1580	Монтмориллонит
~62,0–62,3	1231	Монтмориллонит

Полученные данные свидетельствуют о сохранении кристаллической структуры бентонита после введения ПДМА. Полученные результаты согласуются с литературными данными, согласно которым модификация бентонита водорастворимыми полимерами не приводит к существенному изменению кристаллической структуры монтмориллонита. В сочетании с результатами FTIR-анализа это позволяет предположить, что взаимодействие между полидиметилакриламидом и бентонитом осуществляется преимущественно за счёт физико-химических взаимодействий функциональных групп полимера с поверхностью минерала при сохранении слоистой структуры алюмосиликата (Zhao et al., 2025; Yang et al., 2026; Zhang et al., 2026).

Для более детального изучения химического взаимодействия между полимером и бентонитом был проведён FTIR-анализ. Соответствующие ИК-спектры представлены на рисунке 2.

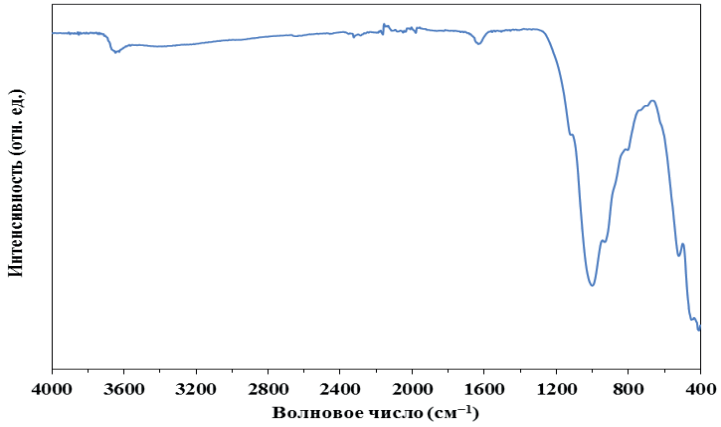


Рисунок 2. ИК-спектры с преобразованием Фурье (FTIR) образца ПДМА-модифицированного бентонита в диапазоне 4000–400 см$^{-1}$

ИК-спектр бентонита, модифицированного полидиметилакриламидом (ПДМА), представлен на рисунке 2. В спектре наблюдаются характерные полосы поглощения при 3622, 985, 677, 505 и 485 $см^{-1}$.

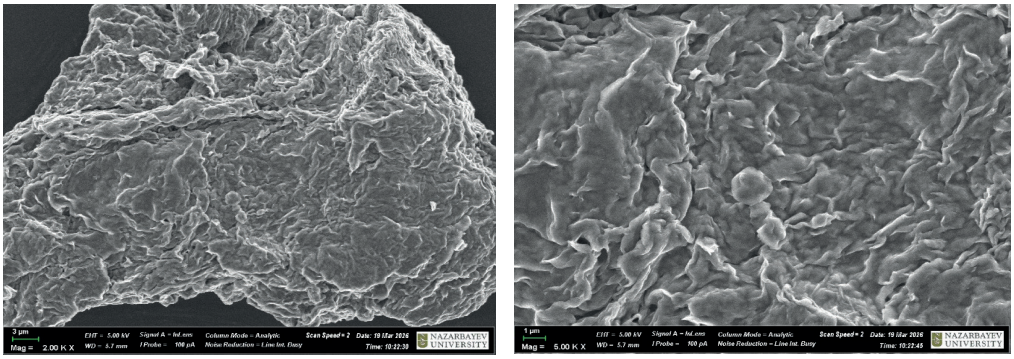
Полоса при 3622 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям групп Al–OH октаэдрического слоя монтмориллонита и является характерной для алюмосиликатной структуры бентонита. Аналогичные полосы ранее описаны в литературе для полимер-модифицированных бентонитов и связывались с возможным участием гидроксильных групп во взаимодействии между полимером и минеральной матрицей (Jiang et al., 2025; Chandra and Siddiqua, 2026). Сохранение данной полосы после модификации указывает на отсутствие существенных изменений в кристаллической структуре монтмориллонита.

Полоса при 985 $см^{-1}$ отнесена к валентным колебаниям связей Si–O–Si тетраэдрического слоя алюмосиликата. Полоса при 677 $см^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям связей Al–O–Si в структуре монтмориллонита. Полосы при 505 и 485 $см^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям связей Si–O–Al и Si–O–Mg соответственно, характерным для смектитовых минералов. Наличие всех указанных полос подтверждает сохранение алюмосиликатной структуры бентонита в составе модифицированного катализатора (Seidi et al., 2024).

Для количественной оценки изменений, вызванных модификацией ПДМА, была проведена сравнительная оценка относительной интенсивности основных полос поглощения FTIR-спектров. Интенсивность полос нормировали относительно наиболее интенсивной полосы спектра. После модификации наблюдалось изменение относительной интенсивности полос в области 985, 677, 505 и 485 $см^{-1}$, соответствующих колебаниям Si–O–Si, Al–O–Si, Si–O–Al и Si–O–Mg соответственно. Изменение интенсивности указанных полос может быть связано с взаимодействием функциональных групп ПДМА с поверхностью алюмосиликатной матрицы. При этом сохранение характерных полос бентонита, включая полосу при 3622 $см^{-1}$, свидетельствует о сохранении основных структурных особенностей монтмориллонита после модификации. Таким образом, FTIR-анализ подтверждает, что модификация ПДМА изменяет поверхностное окружение функциональных групп бентонита без существенного разрушения его алюмосиликатной структуры.

Морфология поверхности ПДМА-модифицированного бентонита исследована методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии (рисунки 3, 4).

СЭМ-изображение демонстрирует характерную для смектитовых глин неоднородную чешуйчато-пластинчатую морфологию с развитой поверхностью. Наблюдаются агрегаты частиц с неправильными изломами и складчатыми краями пластин, что типично для монтмориллонита после органической модификации.



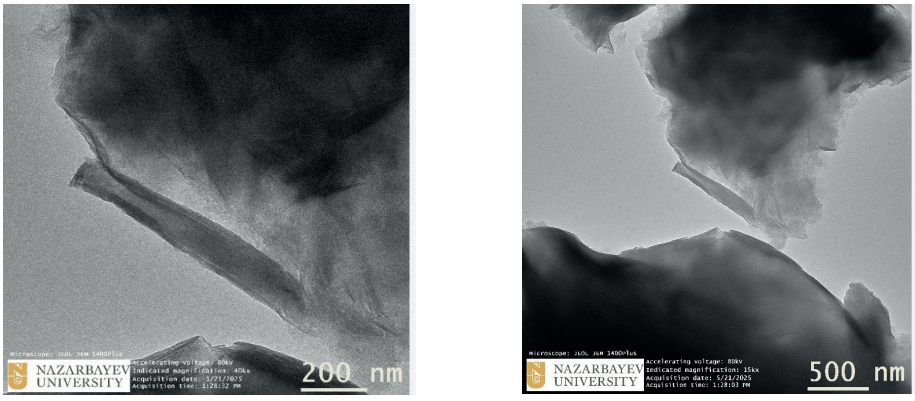
а) б)

Рисунок 3. СЭМ-изображения образца ПДМА-модифицированного бентонита при увеличении (а) 3 мкм и (б) 1 мкм.

ПЭМ-изображение позволяет наблюдать отдельные пластинчатые частицы с чётко выраженной слоистой структурой. Видны протяжённые пластины толщиной в несколько нанометров, что подтверждает сохранение слоистой архитектуры монтмориллонита на наноуровне.

После введения полимерной фазы наблюдается частичное или полное расслоение пакетов, формирование более тонких пластинчатых структур и снижение степени агрегации частиц. Подобное изменение морфологии ранее описано в литературе и связано с интеркаляцией и эксфолиацией монтмориллонита под действием полимеров, что подтверждает проникновение полимерных цепей в межслоевые пространства бентонита (Pu et al., 2025).

Наблюдаемая пластинчатая структура в модифицированных образцах указывает на формирование полимер-минерального нанокомпозита, в котором полимер стабилизирует расширенные слои глинистого минерала.



а) б)

Рисунок 4. ПЭМ-изображения образца ПДМА-модифицированного бентонита при различных увеличениях: (а) 200 нм и (б) 500 нм.

CC BY NC

Состав газообразных продуктов, полученных при каталитической конверсии углеводородной газовой смеси над катализатором ПДМА-модифицированного бентонита, представлен в таблице 2. Пики идентифицированы с использованием сертифицированных калибровочных газов. Результаты представлены в виде объёмных процентов отдельных газовых компонентов в общей газообразной фракции.

Таблица 2. Состав газообразных продуктов пиролиза полипропилена на катализаторе ПДМА/бентонит (об.% газовой фазы).

Катализатор	**C_2–C_3 фракция (об.%)**	**CH_4 (об.%)**	**H_2 (об.%)**	**H_2/CH_4**	**H_2, ммоль/г**
Исходный бентонит	46,8	44,9	8,2	0,18	0,29
ПДМА/бентонит	29,5	34,1	35,9	1,05	1,28

Каталитическая активность исходного (немодифицированного) и ПДМА-модифицированного бентонита была исследована в реакции конверсии газовой смеси, имитирующей состав продуктов пиролиза полипропилена. Исходный бентонит использовали в качестве контрольного образца для непосредственной оценки влияния модификации полидиметилакриламидом на образование водорода. Все эксперименты проводили в идентичных условиях, что обеспечило корректное сопоставление каталитических характеристик исходного и модифицированного бентонита. Результаты анализа состава газообразных продуктов и выхода водорода представлены в таблице 2.

В составе газообразных продуктов, полученных на ПДМА-модифицированном бентоните, зафиксированы водород (H_2 — 35,9 об.%), метан (CH_4 — 34,1 об.%) и углеводороды C_2–C_3 фракции (29,5 об.%). Выход водорода составил 1,28 ммоль/г, а соотношение H_2/CH_4 — 1,05. Для исходного бентонита, использованного в качестве контрольного образца, концентрация H_2 составила 8,2 об.% в аналогичных условиях проведения эксперимента. Таким образом, после модификации бентонита ПДМА концентрация водорода увеличилась с 8,2 до 35,9 об.%, что соответствует увеличению примерно в 4,4 раза. Полученные результаты свидетельствуют о положительном влиянии ПДМА-модификации на каталитическое образование водорода.

Относительно высокое содержание C_2–C_3 фракции (29,5 об.%) указывает на частичное протекание реакций крекинга с образованием лёгких углеводородов. Соотношение H_2/CH_4, близкое к 1, свидетельствует о преимущественном протекании реакции дегидрирования метана и лёгких углеводородов на поверхности катализатора.

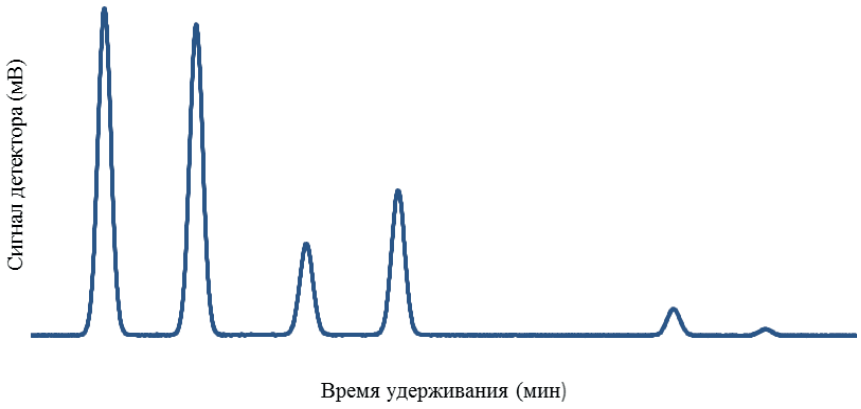


Рисунок 5. Хроматограммы газообразных продуктов пиролиза углеводородов в присутствии ПДМА-модифицированного бентонита.

Для оценки стабильности ПДМА-модифицированного бентонитового катализатора были проведены повторные каталитические циклы в одинаковых условиях реакции. После каждого цикла катализатор отделяли от реакционной системы, охлаждали и использовали повторно без дополнительной модификации. Каталитическую активность оценивали по содержанию водорода в газообразных продуктах и выходу H_2. Полученные результаты показали, что катализатор сохраняет каталитическую активность при многократном использовании. После нескольких циклов наблюдалось лишь умеренное снижение выхода водорода, что свидетельствует о достаточно высокой устойчивости ПДМА-модифицированного бентонита в условиях каталитической конверсии углеводородов.

Таблица 3. Стабильность и каталитическая активность ПДМА-модифицированного бентонита при многократном использовании

Цикл реакции	**H_2, об.%**	**H_2, ммоль/г**	**Сохранение активности, %**
1	35,9	1,28	100
2	34,8	1,24	96,9
3	33,7	1,20	93,8
4	32,6	1,16	90,6
5	31,5	1,12	87,5

Как видно из полученных данных, в течение пяти последовательных циклов каталитической конверсии концентрация H_2 снизилась с 35,9 до 31,5 об.%, а выход водорода — с 1,28 до 1,12 ммоль/г. Таким образом, после пяти циклов катализатор сохранял около 87,5% первоначальной активности. Наблюдаемое снижение каталитической активности может быть связано с постепенным отложением углеродистых соединений на поверхности катализатора и частичным блокированием активных центров. Несмотря на это, ПДМА-модифицированный бентонит демонстрирует удовлетворительную устойчивость и возможность повторного использования в исследованных условиях.

CC BY NC

Заключение. В настоящей работе синтезирован и охарактеризован катализатор на основе таганского бентонита, модифицированного полидиметилакриламидом (1 мас.%). Методами XRD, FTIR, СЭМ и ПЭМ показано, что введение ПДМА не разрушает кристаллическую структуру монтмориллонита, а способствует формированию полимер-минерального нанокомпозита с развитой пластинчатой морфологией. Каталитические испытания в реакторе с фиксированным слоем при 650°C показали, что исследуемый катализатор обеспечивает высокое содержание водорода в газообразных продуктах (35,9 об.%) при выходе 1,28 ммоль/г и соотношении H_2/CH_4 = 1,05. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ПДМА-модифицированный таганский бентонит является перспективным низкозатратным катализатором для переработки полимерных отходов с получением водородсодержащего газа. Сравнение с исходным бентонитом показало, что модификация ПДМА повышает концентрацию водорода в газообразных продуктах с 8,2 до 35,9 об.%, что подтверждает эффективность полимерной модификации бентонита для каталитического получения водорода.

References

Ali B., Yusup S., Quitain A.T., Alnarabiji M.S., Kamil R.N.M., Kida T. (2018). Synthesis of novel graphene oxide/bentonite bi-functional heterogeneous catalyst for one-pot esterification and transesterification reactions. Energy Conversion and Management. – Vol. 171. – P. 1801-1812. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.082 (in Eng.).

Biakhmetov B., Dostiyarov A., Ok Y.S., You S. (2023). A review on catalytic pyrolysis of municipal plastic waste. Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment. – Vol. 12. – No. 6. https://doi.org/10.1002/wene.495 (in Eng.).

Borah D., Brahma D., Roy S. et al. (2023). Bentonite clay as a novel base heterogeneous catalyst in Knoevenagel condensation. Results in Chemistry. – Vol. 7. – P. 101238. https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101238 (in Eng.).

Budsaereechai S., Hunt A.J., Ngernyen Y. (2019). Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines. RSC Advances. – Vol. 9. – No. 10. – P. 5844-5857. https://doi.org/10.1039/C8RA10058F (in Eng.).

Bushra R., Khayal A., Ahmad M. et al. (2025). Catalytic conversion of polymer waste into high-value products for advancing circular economy and eco-sustainability. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – P. 107052. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2025.107052 (in Eng.).

Bussarakum J., Drohan P.J., Najjar R.G., Arriola J.M., Emili L.A., Warner N.R. (2025). Microplastic polymer accumulation, distribution, and toxicity in sediment of a freshwater tidal marsh, USA. Marine Pollution Bulletin. – Vol. 221. – P. 118566. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2025.118566 (in Eng.).

Castro A., Lima-Junior C.G., De Brito França D., De Oliveira Martins W., Fonseca M.G. (2026). Bentonite in sustainable heterogeneous catalysis for organic reactions: An update. Journal of Environmental Chemical Engineering. – Vol. 14. – No. 2. – P. 122010. https://doi.org/10.1016/j.jece.2026.122010 (in Eng.).

Chandra A., Siddiqua S. (2026). Synergistic adsorption mechanism of Pb2+ on chemically recycled PET polymer enhanced sand-bentonite mixture. Journal of Environmental Management. – Vol. 404. – P. 129462. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2026.129462 (in Eng.).

Chu M., Tu W., Yang S., Zhang C., Li Q., Zhang Q., Chen J. (2022). Sustainable chemical upcycling of waste polyolefins by heterogeneous catalysis. SusMat. – Vol. 2. – No. 2. – P. 161-185. https://doi.org/10.1002/sus2.55 (in Eng.).

Freeman F. (1980). Properties and reactions of ylidenemalononitriles. Chemical Reviews. – Vol. 80. – No. 4. – P. 329-350. https://doi.org/10.1021/cr60326a004 (in Eng.).

Jiang L., Wang H., Miao Y. et al. (2025). Preparation and properties of cross-linked polymer/bentonite nanocomposite. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering. – Vol. 18. – No. 1. – P. 662-672. https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2025.04.008 (in Eng.).

Muthukutti G. P., Singh M. K., Palaniappan S. K. et al. (2025). Value-added polymer composites using non-metallic industrial waste: A concise review. Chemical Engineering Journal. – P. 162344. https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.162344 (in Eng.).

Panda A. K. (2018). Thermo-catalytic degradation of different plastics to drop in liquid fuel using calcium bentonite catalyst. International Journal of Industrial Chemistry. – Vol. 9. – No. 2. – P. 167-176. https://doi.org/10.1007/s40090-018-0147-2 (in Eng.).

Pu H., Jiang L., Min M. et al. (2025). Preparation of elution-resistant Ca-bentonite/polymer nanocomposite. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering. – Vol. 18. – No. 4. – P. 3070-3080. https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2025.05.011 (in Eng.).

Rabie A. M., Mohammed E. A., Negm N. A. (2018). Feasibility of modified bentonite as acidic heterogeneous catalyst in low temperature catalytic cracking process of biofuel production from nonedible vegetable oils. Journal of Molecular Liquids. – Vol. 254. – P. 260-266. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.110 (in Eng.).

Rahman M., Shuva Z. M., Rahman M. A. et al. (2022). Catalytic pyrolysis of single-use waste polyethylene for the production of liquid hydrocarbon using modified bentonite catalyst. European Journal of Inorganic Chemistry. – Vol. 2022. – No. 34. https://doi.org/10.1002/ejic.202200409 (in Eng.).

Ryou H., Byun J., Bae J., Kim D. K., Han J. (2025). Energy-efficient and environmentally friendly upcycling of waste plastic into fuels, chemicals, and polymer. Chemical Engineering Journal. – P. 162256. https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.162256 (in Eng.).

Seidi A., Benhamou M., Khalil D. et al. (2024). Elaboration and characterization of a natural bentonite-poly (ethylene glycol) composite. Chemical Physics Impact. – Vol. 9. – P. 100673. https://doi.org/10.1016/j.chphi.2024.100673 (in Eng.).

Soetaredjo F.E., Ayucitra A., Ismadji S., Maukar A.L. (2010). KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel. Applied Clay Science. – Vol. 53. – No. 2. – P. 341-346. https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.018 (in Eng.).

Teixeira S.C., De Oliveira T.V., De Fátima Ferreira Soares N., Raymundo-Pereira P.A. (2024). Sustainable and biodegradable polymer packaging: Perspectives, challenges, and opportunities. Food Chemistry. – Vol. 470. – P. 142652. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.142652 (in Eng.).

Tietze L.F., Rackelmann N. (2004). Domino reactions in the synthesis of heterocyclic natural products and analogs. Pure and Applied Chemistry. – Vol. 76. – No. 11. – P. 1967-1983. https://doi.org/10.1351/pac200476111967 (in Eng.).

Tsokeing C.L., Dongmo S.D.M., Maffeu E.J., Tchieta P.G., Wansi J.D. (2025). Study of the degradation of RY-145 by the Fenton process using a prepared magnetic bentonite as heterogeneous catalyst. Hybrid Advances. – Vol. 10. – P. 100463. https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2025.100463 (in Eng.).

Uddin M.B. et al. (2025). Hydrogen Production from Plastic Waste Pyrolysis Syngas: A Review on Progresses and Challenges. International Journal of Hydrogen Energy. – Vol. 158. – P. 150512. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.150512 (in Eng.).

Ulakpa W.C., Ulakpa R.O., Eyankware E.O., Egwunyenga M.C. (2022). Statistical optimization of biodiesel synthesis from waste cooking oil using NaOH/bentonite impregnated catalyst. Cleaner Waste Systems. – Vol. 3. – P. 100049. https://doi.org/10.1016/j.clwas.2022.100049 (in Eng.).

Yang W., Zhou R., He Y. et al. (2026). A high-performance polymer-modified bentonite liner for sustainable landfills. Journal of Environmental Management. – Vol. 402. – P. 129136. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2026.129136 (in Eng.).

Zhang G., Chen D., Song L. et al. (2026). Optimization in water absorption and desorption of bentonite modified superabsorbent polymer. Construction and Building Materials. – Vol. 522. – P. 146099. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2026.146099 (in Eng.).

Zhao Q., Ruan K., Ito D. et al. (2025). Effects of specimen preparation methods on polymer–montmorillonite interactions and hydraulic conductivity. Soils and Foundations. – Vol. 66. – No. 1. – P. 101711. https://doi.org/10.1016/j.sandf.2025.101711 (in Eng.).

CC BY NC

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 307-333

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.458

UDC: 661.183.2:66.081.3:66.094.3
IRSTI: 31.15.35

©Kurtebayeva A.A.[1], Silvia Álvarez-Torrellas.[2], Noor Haida Mohd Kaus.[3], Gomes H.T.[4], Kalmakhanova M.S.[1*], 2026.
[1]M.Kh. Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan;
[2]Complutense University, Madrid, Spain;
[3]Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia;
[4]CIMO, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, Bragança, Portugal.
[*]E-mail: marjanseitovna25@gmail.com

CORN-COB-DERIVED FE-MODIFIED ACTIVATED CARBONS FOR PARACETAMOL AND SULFAMETHOXAZOLE REMOVAL BY ADSORPTION AND OXIDATIVE TREATMENT

Kurtebayeva Assel — PhD student, M.Kh. Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan,
E-mail: d.a.kurtebayeva@dulaty.kz, https://orcid.org/0000-0002-1975-0755;
Álvarez-Torrellas Silvia — PhD, Associate Professor, Complutense University, Madrid, Spain,
E-mail: satorrellas@ucm.es, https://orcid.org/0000-0003-0916-6122;
Helder Teixeira Gomes — PhD, Associate Professor, CIMO, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, Bragança, Portugal,
E-mail: htgomes@ipb.pt, https://orcid.org/0000-0001-6898-2408;
Noor Haida Mohd Kaus — PhD, Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia,
E-mail: noorhaida@usm.my, https://orcid.org/0000-0002-6257-7302;
Kalmakhanova Marzhan — PhD, Associate Professor, M.Kh. Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan,
E-mail: marjanseitovna@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8635-463X.

Abstract. Fe-modified activated carbons were prepared from corn-cob-derived activated carbon by wet impregnation with ferric nitrate, followed by thermal treatment under nitrogen. The obtained materials, denoted MAC1, MAC2.5, and MAC5 according to their nominal iron loadings, were evaluated for the aqueous-phase removal of paracetamol (PCM) and sulfamethoxazole (SMX) by adsorption and oxidant-assisted treatment using hydrogen peroxide and sodium persulfate (SPS). The experiments were conducted with an initial pollutant concentration of 50 mg L^{-1}, a material dose of 2.5 g L^{-1}, pH 3.5, and 60 °C for up to 24 h. Hydrogen peroxide and SPS were each used at an initial mass concentration of 44.3 mg L^{-1}, corresponding to 1.30 mmol L^{-1} H_2O_2 and 0.186 mmol L^{-1} $Na_2S_2O_8$. The residual oxidant concentration

was monitored during treatment, and samples were chemically quenched before HPLC analysis. Under the tested model-water conditions, the highest experimental adsorption uptake was 17.08 mg g^{-1} for PCM on MAC5 and 7.52 mg g^{-1} for SMX on MAC2.5. The SPS-assisted systems produced a greater decrease in the aqueous concentration of the parent compounds than the hydrogen-peroxide-assisted systems, with PCM removal above 98% and SMX removal up to 74% after 24 h. These values represent aqueous-phase removal and do not by themselves distinguish adsorption from chemical transformation. The results indicate that iron loading, porous structure, pollutant speciation, and oxidant consumption jointly influence the observed performance.

Keywords: corn cob; Fe-modified activated carbon; paracetamol; sulfamethoxazole; hydrogen peroxide; sodium persulfate; adsorption; oxidative treatment

Funding: *This research is funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP26195231 and BR24992867) and by FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P., through: CIMO, UIDB/00690/2020 and UIDP/00690/2020.*

For citations: *Kurtebayeva A.A., Silvia Álvarez-Torrellas., Noor Haida Mohd Kaus., Gomes H.T., Kalmakhanova M.S. Corn-Cob-Derived Fe-Modified Activated Carbons for Paracetamol and Sulfamethoxazole Removal by Adsorption and Oxidative Treatment. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 307-333. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.458*

©Куртебаева А.А.[1], Álvarez-Torrellas S.[2], Noor Haida Mohd Kaus.[3], Gomes H.T.[4], Калмаханова М.С.[1]*, 2026.

[1]М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан;
[2]Комплутенсе Мадрид университеті, Мадрид, Испания;
[3]Малайзия ғылым университеті, Пенанг, Малайзия;
[4]CIMO, Браганса политехникалық институты, Санта-Аполония кампусы, Браганса, Португалия.
*E-mail: marjanseitovna25@gmail.com

ЖҮГЕРІ СОБЫҚТАРЫНАН АЛЫНҒАН ТЕМІРМЕН МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН БЕЛСЕНДІРІЛГЕН КӨМІРЛЕРМЕН ПАРАЦЕТАМОЛ МЕН СУЛЬФАМЕТОКСАЗОЛДЫ АДСОРБЦИЯЛЫҚ-ТОТЫҒУ ЖОЛЫМЕН ЖОЮ

Куртебаева Асель — PhD студенті, М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан, E-mail: d.a.kurtebayeva@dulaty.kz, https://orcid.org/0000-0002-1975-0755;
Álvarez-Torrellas Silvia — PhD, қауымдастырылған профессор, Комплутенсе Мадрид университеті, Мадрид, Испания,
E-mail: satorrellas@ucm.es, https://orcid.org/0000-0003-0916-6122;
Helder Teixeira Gomes — PhD, қауымдастырылған профессор, Браганса политехникалық институты, Санта-Аполония кампусы, Браганса, Португалия,
E-mail: htgomes@ipb.pt, https://orcid.org/0000-0001-6898-2408;

Noor Haida Mohd Kaus — PhD, Малайзия ғылым университеті, Пенанг, Малайзия,
E-mail: noorhaida@usm.my, https://orcid.org/0000-0002-6257-7302;
Калмаханова Маржан — PhD, қауымдастырылған профессор, М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан,
E-mail: marjanseitovna@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8635-463X.

Аннотация. Темірмен модификацияланған белсендірілген көмірлер жүгері собықтарынан алынған белсендірілген көмірді темір (III) нитратымен ылғалды импрегнациялау және кейіннен азот атмосферасында термиялық өңдеу арқылы дайындалды. Темірдің номиналды мөлшеріне сәйкес MAC1, MAC2.5 және MAC5 деп белгіленген алынған материалдар парацетамолды (PCM) және сульфаметоксазолды (SMX) су фазасынан адсорбция және сутек пероксиді мен натрий персульфатын (SPS) қолдану арқылы тотықтырғыш өңдеу әдістерімен жою үшін зерттелді. Тәжірибелер ластаушы заттың бастапқы концентрациясы 50 мг·л$^{-1}$, материал мөлшері 2,5 г·л$^{-1}$, pH 3,5 және 60 °C температура жағдайында 24 сағатқа дейін жүргізілді. Сутек пероксиді мен SPS-тің бастапқы массалық концентрациясы бірдей, яғни 44,3 мг·л$^{-1}$ болды, бұл сәйкесінше 1,30 ммоль·л$^{-1}$ H_2O_2 және 0,186 ммоль·л$^{-1}$ $Na_2S_2O_8$ мөлшеріне сәйкес келді. Өңдеу барысында тотықтырғыштың қалдық концентрациясы бақыланды, ал ЖТСХ талдауының алдында үлгілердегі реакция химиялық жолмен тоқтатылды. Зерттелген модельдік су жүйесі жағдайында ең жоғары тәжірибелік адсорбциялық сыйымдылық PCM үшін MAC5 материалында 17,08 мг·г$^{-1}$, ал SMX үшін MAC2.5 материалында 7,52 мг·г$^{-1}$ құрады. SPS қатысқан жүйелер сутек пероксиді қолданылған жүйелермен салыстырғанда бастапқы қосылыстардың су фазасындағы концентрациясының анағұрлым айқын төмендеуін қамтамасыз етті: 24 сағаттан кейін PCM жойылу дәрежесі 98%-дан жоғары, ал SMX үшін 74%-ға дейін жетті. Бұл мәндер қосылыстардың су фазасынан жалпы жойылуын сипаттайды және өздігінен адсорбция мен химиялық түрленудің үлесін ажыратуға мүмкіндік бермейді. Нәтижелер темір мөлшері, кеуекті құрылым, ластаушы заттардың ерітіндідегі күйі және тотықтырғыштың жұмсалуы байқалған үдеріс тиімділігіне бірлесіп әсер ететінін көрсетеді.

Түйін сөздер: жүгері собықтары; темірмен модификацияланған белсендірілген көмір; парацетамол; сульфаметоксазол; сутек пероксиді; натрий персульфаты; адсорбция; тотықтырғыш өңдеу

©Куртебаева А.А.[1], Álvarez-Torrellas S.[2], Noor Haida Mohd Kaus.[3], Gomes H.T.[4], Калмаханова М.С.[1]*, 2026.
[1]Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан;
[2]Мадридский университет Комплутенсе, Мадрид, Испания;
[3]Университет науки Малайзии, Пенанг, Малайзия;
[4]Политехнический институт Браганса, кампус Санта-Аполония, Браганса, Португалия.
*E-mail: marjanseitovna25@gmail.com

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЖЕЛЕЗОМ АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ИЗ КУКУРУЗНЫХ ПОЧАТКОВ ДЛЯ АДСОРБЦИОННО-ОКИСЛИТЕЛЬНОГО УДАЛЕНИЯ ПАРАЦЕТАМОЛА И СУЛЬФАМЕТОКСАЗОЛА

Куртебаева Асель — PhD студент, Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,
E-mail: d.a.kurtebayeva@dulaty.kz, https://orcid.org/0000-0002-1975-0755;
Álvarez-Torrellas Silvia — PhD, ассоциированный профессор, Мадридский университет Комплутенсе, Мадрид, Испания,
E-mail: satorrellas@ucm.es, https://orcid.org/0000-0003-0916-6122;
Helder Teixeira Gomes — PhD, ассоциированный профессор, Политехнический институт Браганса, кампус Санта-Аполония, Браганса, Португалия,
E-mail: htgomes@ipb.pt, https://orcid.org/0000-0001-6898-2408;
Noor Haida Mohd Kaus — PhD, Университет науки Малайзии, Пенанг, Малайзия,
E-mail: noorhaida@usm.my, https://orcid.org/0000-0002-6257-7302;
Калмаханова Маржан — PhD, ассоциированный профессор, Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,
E-mail: marjanseitovna@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8635-463X.

Аннотация. Модифицированные железом активированные угли были получены на основе активированного угля из кукурузных початков методом влажной импрегнации нитратом железа(III) с последующей термической обработкой в атмосфере азота. Полученные материалы, обозначенные как MAC1, MAC2.5 и MAC5 в соответствии с номинальным содержанием железа, были исследованы для удаления парацетамола (PCM) и сульфаметоксазола (SMX) из водной фазы посредством адсорбции и окислительной обработки с использованием пероксида водорода и персульфата натрия (SPS). Эксперименты проводили при начальной концентрации загрязняющего вещества 50 мг·л$^{-1}$, дозировке материала 2,5 г·л$^{-1}$, pH 3,5 и температуре 60 °C в течение до 24 ч. Пероксид водорода и SPS использовали при одинаковой начальной массовой концентрации 44,3 мг· л$^{-1}$, что соответствовало 1,30 ммоль·л$^{-1}$ H_2O_2 и 0,186 ммоль·л$^{-1}$ $Na_2S_2O_8$ соответственно. В ходе обработки контролировали остаточную концентрацию окислителя, а перед ВЭЖХ-анализом образцы подвергали химическому гашению реакции. В исследованных условиях модельной водной системы максимальная экспериментальная адсорбционная ёмкость составила 17,08 мг·г$^{-1}$ для PCM на MAC5 и 7,52 мг·г$^{-1}$ для SMX на MAC2.5. Системы с

использованием SPS обеспечивали более значительное снижение концентрации исходных соединений в водной фазе по сравнению с системами, содержащими пероксид водорода: степень удаления PCM превышала 98%, а SMX достигала 74% через 24 ч. Указанные значения характеризуют удаление соединений из водной фазы и сами по себе не позволяют разграничить вклад адсорбции и химической трансформации. Полученные результаты показывают, что содержание железа, пористая структура, форма нахождения загрязняющего вещества в растворе и расход окислителя в совокупности определяют наблюдаемую эффективность процесса.

Ключевые слова: кукурузные початки; активированный уголь, модифицированный железом; парацетамол; сульфаметоксазол; пероксид водорода; персульфат натрия; адсорбция; окислительная обработка.

Introduction. Contaminants of emerging concern (CECs), including pharmaceuticals, personal care products and other bioactive organic compounds, are increasingly detected in surface waters, groundwater and treated effluents, raising concerns due to their persistence and potential ecological and human health impacts (Rocha et al., 2021; Song, et al., 2023; Vaddi et al., 2024). Conventional wastewater treatment processes are often insufficient for complete removal of these micropollutants, which has stimulated growing interest in advanced materials capable of combining high removal efficiency with operational simplicity and reusability.

In the literature, magnetic activated carbons (MACs) have emerged as multifunctional materials that integrate the high adsorption capacity of activated carbons with magnetic separability, enabling both efficient CECs removal and facile post-treatment recovery when magnetic properties are directly demonstrated (Pereira D. et al, 2022). Beyond acting as sorbents, such materials can also serve as catalysts or catalyst supports in advanced oxidation processes (AOPs), positioning them as promising platforms for integrated adsorption–oxidation water treatment strategies (Moosavi et al., 2020; Çako et al., 2024).

Literature review. MACs are commonly synthesized by introducing iron oxides, predominantly magnetite (Fe3O4) or maghemite (γ-Fe2O3), onto activated carbon, biochar or related carbonaceous matrices via co-precipitation, impregnation, infiltration or in-situ composite formation routes (Pereira D. et al, 2020; Rocha L. et al 2020). A wide range of waste-derived precursors, such as paper mill sludge, agricultural residues, cellulosic wastes and rice husk, have been successfully employed, aligning MACs development with principles of resource recovery and sustainability. Properly designed MACs typically retain high specific surface areas (≈550–800 m^2 g^{-1}) while achieving saturation magnetizations in the range of 19–40 emu g^{-1}, allowing rapid magnetic separation without severe loss of porosity or adsorption sites (Pereira et al., 2020).

As adsorbents, MACs exhibit fast kinetics and high uptake capacities toward a wide spectrum of CECs, including pharmaceuticals and other aromatic and heterocyclic compounds, in both model solutions and real wastewater matrices. Adsorption

equilibrium is frequently reached within 30–60 min and is commonly described by Langmuir or Freundlich isotherms, while pseudo-second-order kinetic models often provide the best fit, indicating contributions from chemisorption and surface complexation (Baghdadi et al., 2016). Although competition from natural organic matter and variations in pH in real effluents can reduce adsorption capacities, MACs generally retain substantial removal efficiency under realistic conditions. Moreover, MACs derived from commercial powdered activated carbons and regenerated via inductive or microwave heating have demonstrated stable CECs removal over multiple adsorption–desorption cycles with only minor performance losses (Pereira et al., 2022; Pereira et al., 2020).

In addition to adsorption, MACs have been widely explored as heterogeneous catalysts in peroxide-based AOPs. Magnetite-loaded activated carbons act as Fenton-like catalysts, activating hydrogen peroxide to generate reactive oxygen species capable to degrade a wide range of organic pollutants, while partially regenerating the carbon surface during oxidation. Compared with homogeneous iron systems, supported magnetic carbons facilitate catalyst recovery and significantly limit iron leaching, although excessive iron loading may lead to pore blockage and reduced adsorption performance. The efficiency of catalytic wet peroxide oxidation on MACs is strongly influenced by pH (typically mildly acidic), oxidant, catalyst dosages, and reaction temperature (Esteves et al., 2024).

More recently, increasing attention has been directed toward the activation of persulfate-based oxidants by magnetic carbon materials. Carbon-based magnetic nanocomposites, including MACs, magnetic carbon xerogels and ferrite–carbon hybrids, have demonstrated high efficiency in activating sodium persulfate (SPS) and peroxymonosulfate (PMS), enabling both radical and non-radical oxidation pathways for the degradation of persistent CECs (Pang et al., 2019). In these systems, the carbon matrix plays a critical role by dispersing magnetic particles, promoting electron transfer and Fe(III)/Fe(II) cycling, and providing additional catalytic and adsorption sites, particularly in heteroatom-doped carbons. Depending on material composition and operating conditions, pollutant degradation may proceed via sulfate radicals, hydroxyl radicals, superoxide species and/or singlet oxygen pathways (Qin et al., 2024; Tian et al., 2022; Outsiou et al., 2017). Several magnetic carbon-based catalysts, such as Fe/Co-containing carbon xerogels, Prussian blue–carbon composites and self-doped iron–carbon materials derived from waste sources, have shown rapid CECs degradation across broad pH ranges, good reusability and low metal leaching (Qin et al., 2024; Outsiou et al., 2017). Nevertheless, despite extensive laboratory-scale studies, applications in real wastewater matrices remain limited, and mechanistic understanding, particularly regarding non-radical oxidation routes, continues to evolve (Pang et al., 2019).

Fe-modified porous carbons provide a potentially useful platform for combining adsorption with oxidant-assisted treatment. However, the contributions of adsorption, direct oxidant action, heterogeneous surface reactions, and homogeneous reactions involving dissolved iron must be distinguished experimentally. In addition, claims

CC BY NC

concerning magnetic separability require direct magnetic measurements, while mechanistic assignments require evidence beyond parent-compound concentration profiles.

The objective of this study was to compare three nominal iron loadings introduced into the same corn-cob-derived activated carbon and to evaluate their performance toward PCM and SMX under adsorption, hydrogen-peroxide-assisted, and SPS-assisted conditions. The work focuses on aqueous-phase removal and on relationships between nominal iron loading, porous characteristics, surface acid-base behavior, and treatment performance. The previously reported $MnFe_2O_4$/Shymkent material was used only as a reference comparator.

Materials and Methods. Materials. Paracetamol (PCM, ≥99%), sulfamethoxazole (SMX, ≥99%), acetonitrile (HPLC grade, ≥99.9%), hydrogen peroxide solution (≥30%), sodium persulfate ($Na_2S_2O_8$, ≥98%), ferric nitrate nonahydrate ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), sodium thiosulfate, hydrochloric acid, sodium hydroxide, and sodium chloride were of analytical or chromatographic grade. All reagents were used without further purification.

Characterization of activated carbons and Fe-modified activated carbons.

Textural properties of the obtained materials. The textural properties of the unmodified activated carbon (AC) and the Fe-modified samples were evaluated by N_2 adsorption-desorption at −196 °C. AC was analysed using a Micromeritics ASAP 2020 after degassing at 150 °C for 12 h, whereas MAC2.5 was analysed using an EASY-V1440 after degassing at 120 °C for 2 h and 250 °C for 6 h. N_2-physisorption data were also obtained for MAC1 and MAC5 and are reported in Table 1. The BET specific surface area (SBET), total pore volume (VTotal), micropore volume (Vmicro), mesopore volume (Vmeso), Vmicro/VTotal ratio, and average pore diameter (dpore) were used for comparison.

Surface characteristics and elemental composition of the obtained materials. Elemental CHNS/O analysis was performed on an Elementar Unicube, Germany. The average mass of the analyzed substance was 1-5 mg. The temperature of the combustion column was 1150°C, and the temperature of the recovery column was 850°C. The analysis process in the Elementar Unicube device is based on the classical technique of Pregl–Dumas organic elemental analysis and consists of a series of sequential steps: combustion (reduction), homogenization of products, separation of products and their detection. The sample is burned in the analyzer at a high temperature in the presence of oxygen. During the combustion process, gases (CO_2, H_2O, N_2, SO_2) containing the studied elements are released. These gases then pass through various detectors to measure their volume and elemental composition.

Thermogravimetric analysis of the carbon sample was performed using a LabSys Evo thermobalance (Setaram Instrumentation) under nitrogen (50 mL min^{-1}) from 30 to 900 °C.

The point of zero charge (pHpzc) was estimated by the pH-drift method. A series of 50 mL portions of 0.01 M NaCl solution was adjusted to initial pH values from 2 to 12 using 0.01 M HCl or 0.01 M NaOH. Then, 0.15 g of material was added to each

flask and equilibrated for 48 h. The final pH was measured, ΔpH = pHfinal − pHinitial was calculated, and pHpzc was taken as the initial pH at which ΔpH = 0. The resulting pH-drift profiles were used to estimate the surface-charge transition region discussed in the Results section.

Morphological properties of the obtained materials. Morphological structures were analyzed using a scanning electron microscope (Auriga Crossbeam 540, Carl Zeiss, Germany). Prior to analysis, the samples were sputter-coated with a thin layer of carbon using a Carbon Coater AGB7230 (Agar Scientific, UK) to improve surface conductivity. Imaging was performed at accelerating voltages of 10–20 kV at various magnifications. Elemental composition was determined by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) using an AStec system.

Methods to obtain activated carbons. The corn-cob-derived activated carbon used as the starting material was prepared (see Fig.1) according to the procedure reported previously (Kurtebayeva et al., 2026).

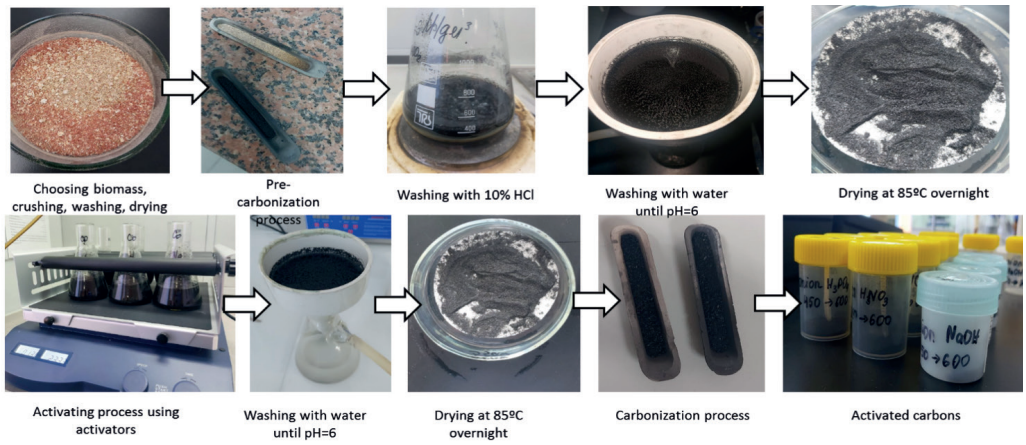


Figure 1 - Scheme of the activated carbons synthesis procedure.

Figure 1. Was used to calculate the yield of the product (activated carbon, AC) after the carbonization process.

$$Y = \frac{m_{AC}}{m_{row}} \cdot 100\% \qquad (1)$$

where Y is the dry-basis product yield (%), m_{AC} is the dry mass of activated carbon, and m_{raw} is the dry mass of the initial biomass.

Methods to obtain Fe-modified activated carbons. In this work, modified activated carbons were prepared by wet impregnation of powdered activated carbon (5.0 g aliquots) with $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ to obtain nominal iron loadings of 1, 2.5 and 5 wt.% (relative to the dry carbon mass). Prior to impregnation, AC was dried at 110 °C for 2 h and cooled in a desiccator. The required mass of $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ for each loading was calculated stoichiometrically (Equation 2, where m is mass of the salt (g), mAC is mass of activated carbon, ωFe is the required iron loading, ωFe in salt is the required

CC BY NC

mass of iron in the salt) and dissolved in 50 mL of a 50:50 (v/v) water/absolute ethanol solvent to prepare the impregnation solution. The dissolved solution was added to the 5.0 g carbon sample in a beaker and mixed to form a homogeneous slurry. The slurry was gently heated at ~50 °C with occasional stirring until no free liquid remained. After removal of free solvent, the paste was allowed to rest (age) for 30 min with intermittent mixing to prevent crusting. The material was then dried at 80 °C for 2 h and further dried at 110 °C overnight. Finally, the dried impregnated carbon was thermally treated at 300 °C for 2 h under a nitrogen atmosphere (Fig.2). The resulting Fe-modified carbon materials were stored in a desiccator until further characterization. The sample codes MAC1, MAC2.5, and MAC5 were retained for consistency and sample identification; the numbers denote the nominal Fe loading used during synthesis and do not imply experimentally confirmed magnetic properties.

$$m = \frac{\omega_{Fe} \cdot m_{AC}}{\omega_{Fe\ in\ salt}} \qquad (2)$$



Figure 2. Scheme of the procedure to obtain the Fe-modified activated carbons.

$MnFe_2O_4$/Shymkent reference clay. The $MnFe_2O_4$/Shymkent reference clay used in this work was prepared according to the procedure described in our previous study (Zh. Baimuratova et al., 2024), in which the material was characterized separately.



Figure 3. Scheme of the procedure to obtain the $MnFe_2O_4$/Shymkent reference clay.

Batch experiments using Fe-modified activated carbons and the $MnFe_2O_4$/Shymkent reference clay. Batch adsorption experiments. Batch adsorption tests were performed using 100 mL of PCM or SMX solution at C_0 = 50 mg· L^{-1} in 250 mL Erlenmeyer flasks. The material dose was 2.5 g·L^{-1}, the initial pH was adjusted to 3.5 with 0.1 M HCl or NaOH, and the suspensions were agitated at 200 rpm and 60 ± 1 °C. These conditions were selected to enable direct comparison with the oxidation experiments; they should not be interpreted as optimized or representative of ambient wastewater treatment. The use of a single pH, temperature, and pollutant concentration is a limitation of the present study.

At 0, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 720, and 1440 min, 2 mL aliquots were withdrawn and filtered through 0.45 µm nylon syringe filters.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (3)$$

where q_e is the adsorption capacity at the selected endpoint (mg g^{-1}), C_0 is the initial concentration of PCM or SMX (mg L^{-1}), C_e is the corresponding aqueous concentration of PCM or SMX (mg L^{-1}), V is the solution volume (L), and m is the mass of Fe-modified activated carbon or $MnFe_2O_4$/Shymkent reference clay (g).

The adsorption concentration-time data were evaluated using the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models. Model performance was compared using the coefficient of determination (R^2), sum of squared errors (SSE), root mean square error (RMSE), and the agreement between calculated and experimental adsorption capacities. The model showing the higher R^2 together with lower SSE and RMSE values was considered the better empirical description of a given dataset. Kinetic-model agreement was not interpreted as direct proof of chemisorption.

Pseudo-first order model:

$$q_t = q_e \cdot \left(1 - e^{-k_1 t}\right) \quad (4)$$

Pseudo-second order model:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

where t is the contact time (min), q_t is the adsorption capacity at time t (mg·g^{-1}), q_e is the adsorption capacity at equilibrium (mg·g^{-1}), k_1 is the pseudo-first-order rate constant (min^{-1}), and k_2 is the pseudo-second-order rate constant (g·mg^{-1}·min^{-1}).

SMX and PCM concentrations were quantified by HPLC using the following conditions: Inertsil ODS-3 column (250 × 4.6 mm, 5 µm), mobile phase acetonitrile: ultrapure water (45:55, v/v) adjusted to pH 2.5, flow rate 1.0 mL·min^{-1}, detection at 254 nm. The same HPLC analytical conditions were applied for the determination of SMX and PCM concentrations in all experiments described in this study.

Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO, batch). CWPO experiments were conducted in 250 mL glass reactors containing 100 mL of PCM or SMX solution (C_0 = 50 mg L^{-1}) and 0.25 g of material (2.5 g L^{-1}). The initial pH was adjusted to 3.5, and the reactors were maintained at 60 ± 1 °C under agitation at 200 rpm. Hydrogen peroxide was used as the oxidant at an initial mass concentration of 44.3 mg L^{-1} (1.30 mmol L^{-1}). This oxidant dose was selected from the stoichiometric calculation for complete mineralization of SMX and was subsequently used as the fixed H_2O_2 concentration in the comparative oxidation experiments.

The stoichiometric calculation was based on the reaction $C_{10}H_{11}N_3O_3S + 33H_2O_2 \rightarrow 10CO_2 + 36H_2O + H_2SO_4 + 3HNO_3$. For an SMX concentration of 10 mg L^{-1}, the

amount of SMX is 3.948×10^{-5} mol L^{-1}; therefore, 33 mol of H_2O_2 per mole of SMX corresponds to 1.302×10^{-3} mol L^{-1} H_2O_2, or 44.3 mg L^{-1}. Using a 30% H_2O_2 solution and the calculation applied in this study, this concentration corresponds to 148 μL of the H_2O_2 solution per litre of reaction solution.

Samples were collected at 0, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480, and 1440 min. Immediately after sampling, the reaction was quenched with sodium thiosulfate to stop further oxidation. Samples were then filtered through 0.45 μm nylon syringe filters and analysed by HPLC under the conditions described above. Residual oxidant was monitored during the treatment.

Sodium persulfate-assisted treatment (SPS, batch). SPS-assisted experiments were performed under the same batch conditions used for CWPO: 100 mL of PCM or SMX solution (C_0 = 50 mg L^{-1}), 0.25 g of material (2.5 g L^{-1}), pH 3.5, 60 ± 1 °C, and 200 rpm. Sodium persulfate ($Na_2S_2O_8$) was used as the oxidant. For direct comparison with the H_2O_2-based system, the initial mass concentration of $Na_2S_2O_8$ was set equal to that of H_2O_2, namely 44.3 mg L^{-1}. This corresponds to 0.186 mmol L^{-1} $Na_2S_2O_8$.

The required mass of $Na_2S_2O_8$ was calculated using m = C × V. For a solution volume of 0.966 L, 44.3 mg L^{-1} × 0.966 L = 42.79 mg $Na_2S_2O_8$. Accordingly, 42.79 mg of sodium persulfate was used to prepare 0.966 L of solution at the target oxidant concentration. The same initial mass concentration (44.3 mg L^{-1}) was therefore applied in the H_2O_2 and SPS systems to enable direct comparison under the selected experimental conditions.

For the batch experiments at C_0 = 50 mg L^{-1}, the corresponding SPS-to-pollutant molar ratio was approximately 0.94 for SMX and 0.56 for PCM. Samples were collected at 0, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480, and 1440 min, immediately quenched with sodium thiosulfate, filtered through 0.45 μm nylon syringe filters, and analysed by HPLC. Residual SPS was monitored during treatment.

Oxidant-only control experiments. Control experiments were conducted in the absence of any carbon or clay material to evaluate the contribution of the oxidants themselves under the selected reaction conditions. PCM and SMX solutions (C_0 = 50 mg L^{-1}) were treated with either H_2O_2 or sodium persulfate at an initial oxidant concentration of 44.3 mg L^{-1}, pH 3.5, 60 ± 1 °C, and 200 rpm. Samples were collected at 0, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480, and 1440 min, immediately quenched with sodium thiosulfate, filtered through 0.45 μm nylon syringe filters, and analysed by HPLC using the same procedure as for the material-containing experiments. These controls were used to assess direct H_2O_2 action and the possible contribution of thermal SPS activation at 60 °C.

All experiments were performed in triplicate, and the results are presented as the mean value ± standard deviation.

Results and Discussion. The N_2-physisorption results for all carbon samples are summarized in Table 1. The BET surface area followed the order MAC2.5 (532 m^2 g^{-1}) > MAC1 (510 m^2 g^{-1}) > AC (462 m^2 g^{-1}) > MAC5 (423 m^2 g^{-1}). The reported total pore volume was 0.224 cm^3 g^{-1} for all four carbon samples, while the micropore volume remained nearly constant at 0.181–0.182 cm^3 g^{-1}. The mesopore volume decreased

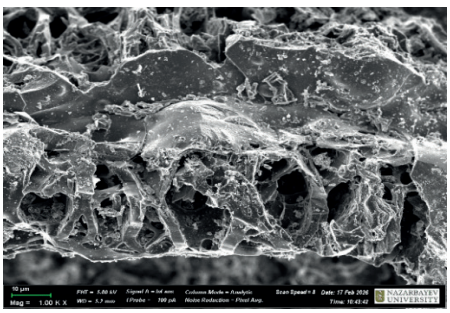
from 0.042 $cm^3\ g^{-1}$ for AC to 0.036, 0.033, and 0.030 $cm^3\ g^{-1}$ for MAC2.5, MAC1, and MAC5, respectively. The average pore diameter was 19.4 Å for AC, 16.8 Å for MAC2.5, 17.6 Å for MAC1, and 21.2 Å for MAC5. The non-monotonic variation in SBET with nominal Fe loading shows that increasing the amount of Fe precursor did not produce a proportional increase in accessible surface area. In particular, the lower SBET of MAC5 relative to MAC1 and MAC2.5 is consistent with reduced accessible surface at the highest nominal Fe loading, although the available physisorption data alone do not prove a specific pore-blocking mechanism. The highest SBET observed for MAC2.5 provides a textural basis for its consistently strong overall performance, while the comparison is interpreted cautiously because different analytical instruments and pretreatment procedures were used for at least part of the sample set.

Table 1. Textural properties of the synthesized activated carbons.

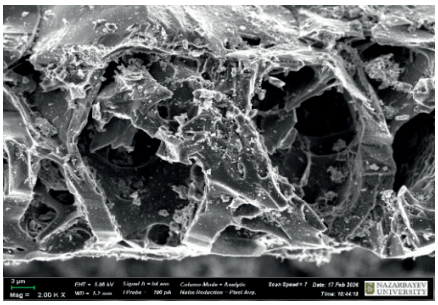
Material	SBET ($m^2\ g^{-1}$)	VTotal ($cm^3\ g^{-1}$)	Vmicro ($cm^3\ g^{-1}$)	Vmeso ($cm^3\ g^{-1}$)	Vmicro/ VTotal	dpore (Å)
AC	462	0.224	0.182	0.042	0.81	19.4
MAC2.5	532	0.224	0.181	0.036	0.81	16.8
MAC5	423	0.224	0.181	0.030	0.80	21.2
MAC1	510	0.224	0.181	0.033	0.81	17.6
$MnFe_2O_4$/Shymkent*	74	1.77	–	–	–	–

*Zh. Baimuratova, et al., 2024.

Morphology and chemical composition (SEM–EDS analysis). SEM micrographs of MAC5, MAC2.5, and MAC1 showed that the channel-like morphology inherited from the corn-cob precursor remained visible after impregnation and thermal treatment (Figs. 4–6). EDS spectra and elemental maps confirmed the local presence and spatial distribution of Fe-containing regions on the analysed surfaces. Because SEM–EDS is a local and semi-quantitative technique, the EDS values are interpreted as indicative surface compositions and are not used as measurements of bulk Fe loading or as evidence of magnetic properties. Accordingly, the designations MAC1, MAC2.5, and MAC5 refer to nominal Fe loadings used during synthesis. The chemical form and crystalline phase of the incorporated Fe were not determined by phase-specific techniques in the present study; therefore, no assignment to a particular Fe oxide phase is made.

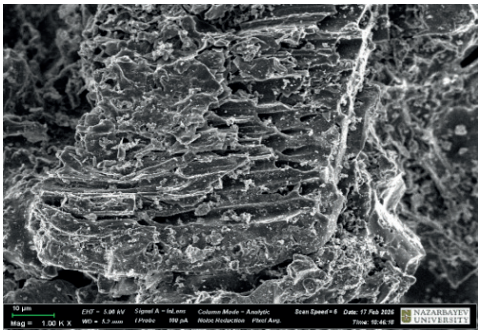


(a)

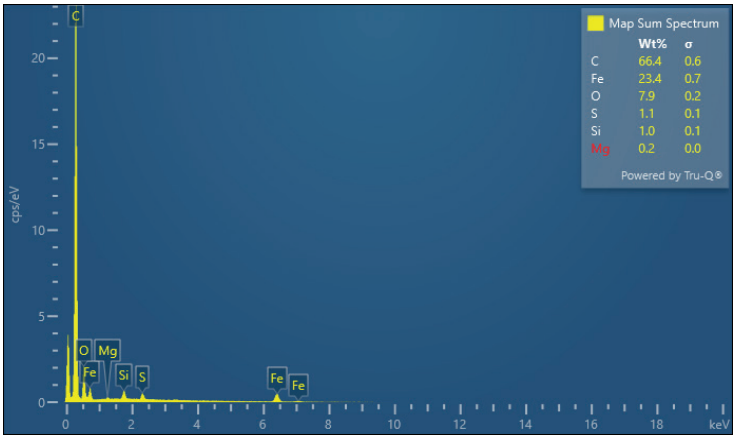


(b)

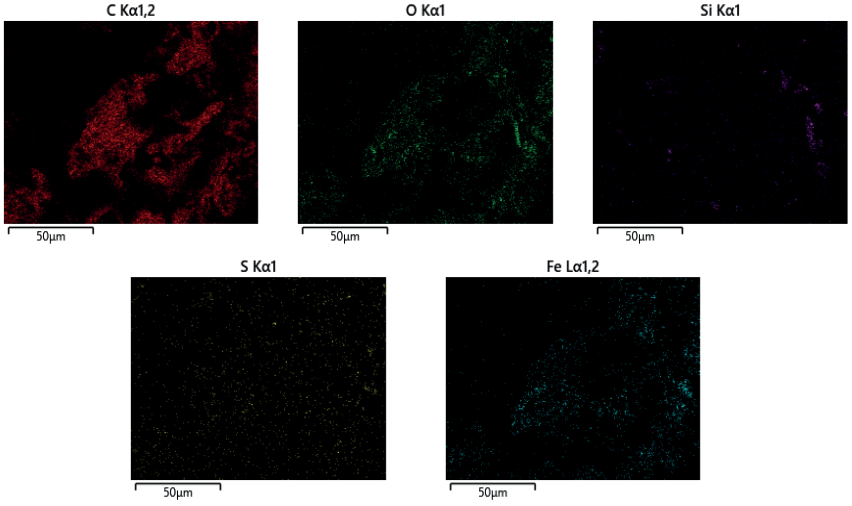
CC BY NC



(c)

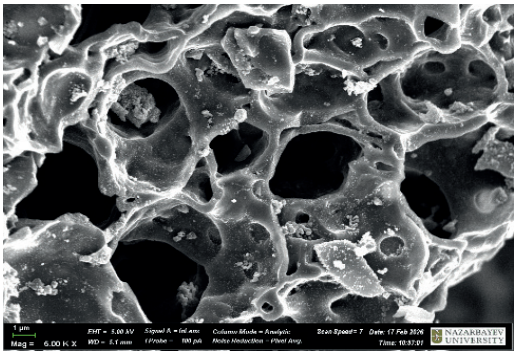


(d)

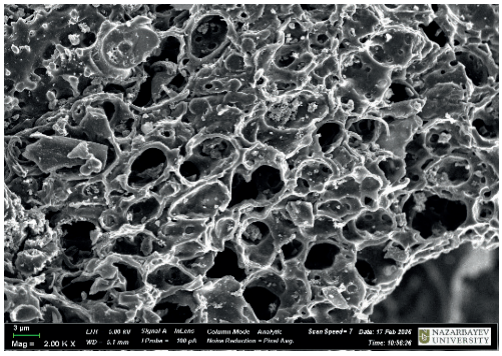


(e)

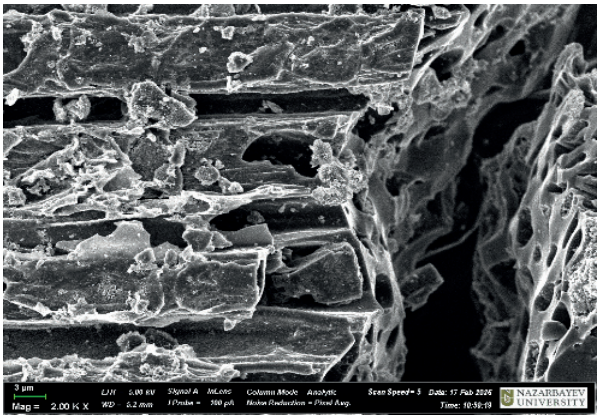
Figure 4. SEM micrographs of MAC5 ((a), (b), (c)), EDS spectrum of MAC5 (d), maps showing the distribution of C, O, Si, S and Fe of MAC5 (e).



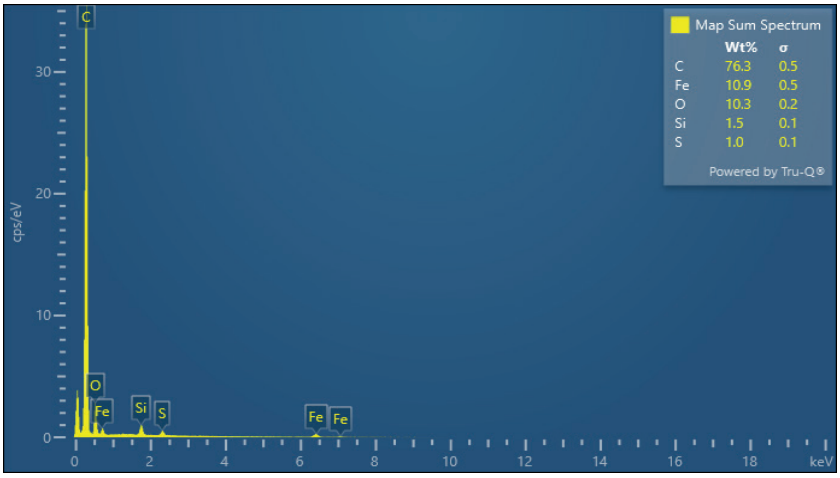
(a)



(b)

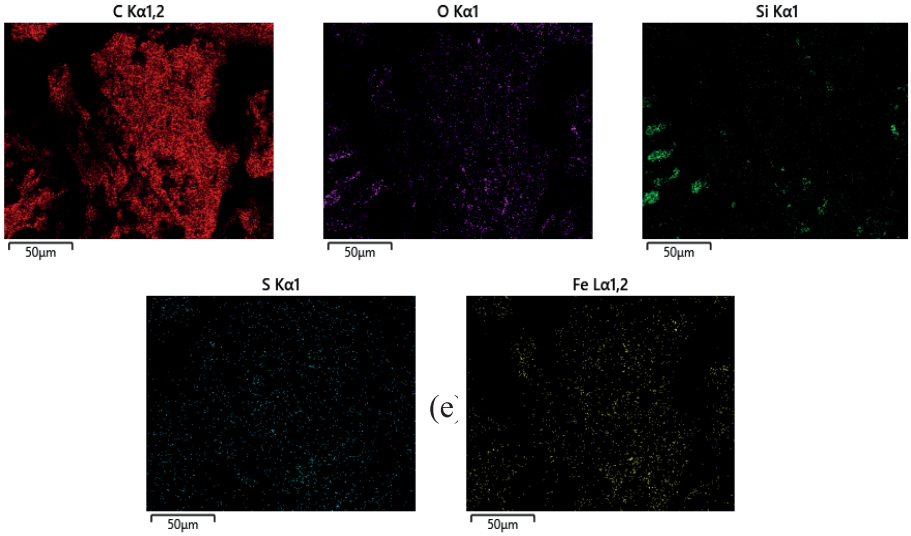


(c)


Map Sum Spectrum
Wt% σ
C 76.3 0.5
Fe 10.9 0.5
O 10.3 0.2
Si 1.5 0.1
S 1.0 0.1
Powered by Tru-Q®
cps/eV
keV
C
O
Fe
Si
S
Fe
Fe

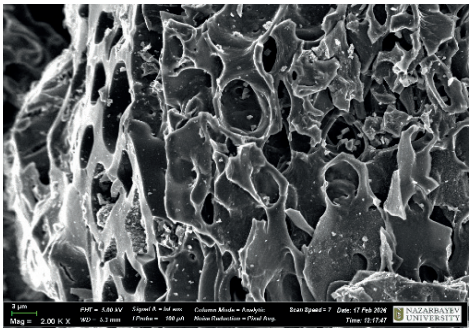
(d)

CC BY NC

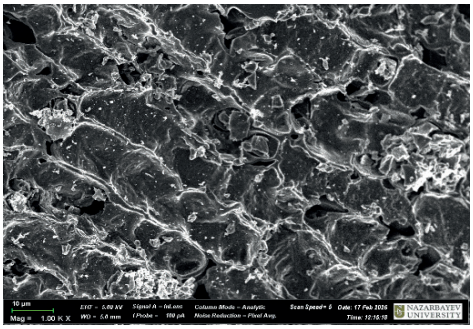


(e)

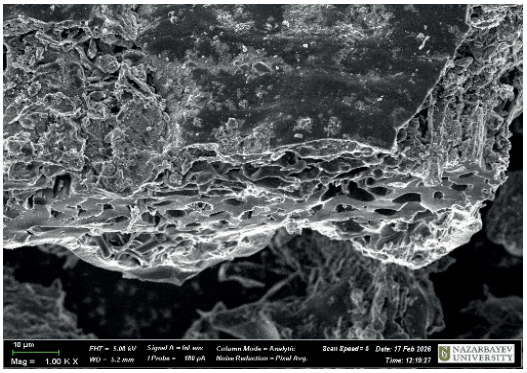
Figure 5. SEM micrographs of MAC2.5 ((a), (b), (c)), EDS spectrum of MAC2.5 (d), maps showing the distribution of C, O, Si, S and Fe of MAC2.5 (e).



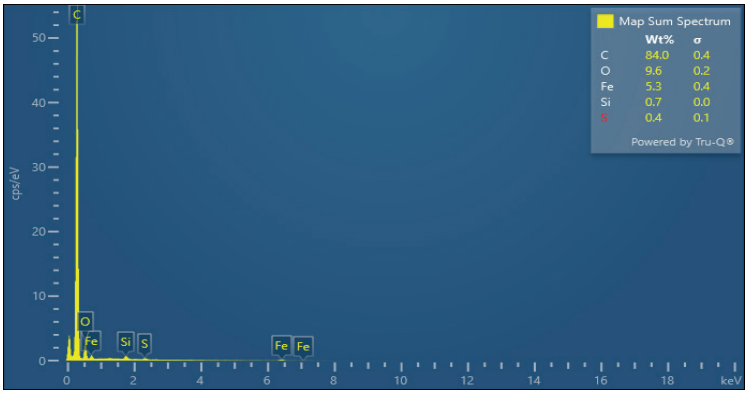
(a)



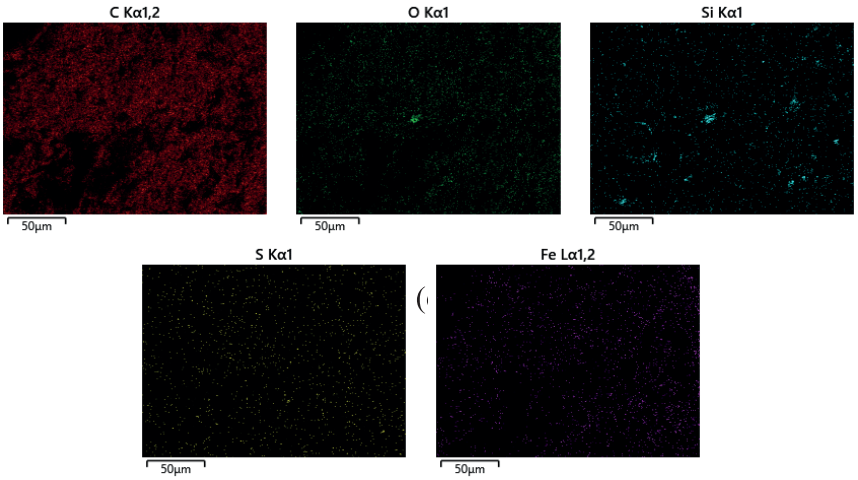
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 6. SEM micrographs of MAC1 ((a), (b), (c)), EDS spectrum of MAC1 (d), maps showing the distribution of C, O, Si, S and Fe of MAC1 (e).

Elemental analysis. Table 2 shows the results of elemental analysis of the synthesized materials, revealing that after activation and carbonization there is a sharp increase in the carbon content of the sample, the carbon content in AC reaches 76.08% by mass, whereas in the raw material (corncob) it is only 12.08% by mass. At the same time, the nitrogen content increases from 0.62 to 1.93 wt.% and the hydrogen content from 1.57 to 2.60 wt.%, indicating the preservation and/or formation of surface heteroatom-containing functional groups in the activated carbon structure. The sulphur content remains at a very low level, amounting to 0.06 wt.% in AC, whereas it is not detected in the feedstock. Overall, the results of the CHNS analysis confirm the successful production of a carbonaceous material with a high degree of carbonization and the presence of a small amount of heteroatoms, which may be important for its adsorption and surface reaction properties.

In contrast, the previously reported MnFe2O4/Shymkent material characterization (Baimuratova et al., 2024) exhibits a completely different elemental composition, being dominated by oxygen (36.19 wt.%), silicon (25.71 wt.%), manganese (10.83 wt.%), and iron (15.04 wt.%), which reflects its inorganic oxide nature rather than a carbon-rich structure. This comparison clearly highlights the fundamental difference between AC and the $MnFe_2O_4$/Shymkent reference material in terms of elemental composition and expected surface chemistry.

Table 2. Elemental analysis of the synthesized materials.

Material	N (wt.%)	C (wt.%)	H (wt.%)	S (wt.%)
Raw material (corncob)	0,62	12,08	1,6	0
AC	1,93	76,08	2,6	0,06
	O (wt.%)	Si (wt.%)	Mn (wt.%)	Fe (wt.%)
$MnFe_2O_4$/Shymken*	36.19	25.71	10.83	15.04

*Zh. Baimuratova et al., 2024.

TGA analysis. Thermogravimetric analysis shows that the activated carbon AC exhibits high thermal stability, with only minor mass losses observed up to 700 °C (See Fig.7). The initial mass decrease is mainly associated with the removal of adsorbed moisture and volatile components, whereas the subsequent TG profile remains relatively stable, indicating the absence of intense decomposition processes and confirming the high degree of carbonization of the material (Kurtebayeva et al., 2026). In contrast, the material $MnFe_2O_4$/Shymkent reported by Baimuratova et al., 2024 displays a more complex thermal behavior, with several distinct weight-loss stages attributed to the dehydration of montmorillonite, hydromica, and kaolinite, as well as to the release of structural hydroxyl groups. The DTA and DTG curves of $MnFe_2O_4$/Shymkent show higher peak intensities than those of the natural clay, indicating a greater contribution of finely dispersed clay minerals and bound water. In addition, the increased mass loss in the modified clay reflects the higher content of dehydrating mineral phases, while the amount of thermally inert components such as quartz remains limited.

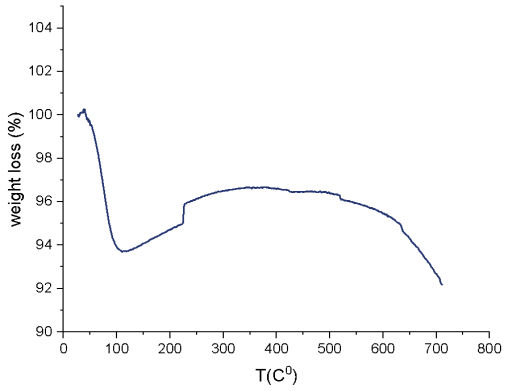


Figure 7. TG profile of AC.

Yield of activated carbon obtained. During the carbonization and activation of the raw material derived from corn cobs, the sample mass decreased significantly, 2.11 g of activated carbon being obtained from 7.58 g of raw material. This corresponds to a mass loss of approximately 72.2% and to a carbon yield of around 27.8%. The significant mass loss is due to the removal of moisture and volatile components, as well as to the thermal decomposition of the main structural components of the plant raw material, such as hemicellulose, cellulose and lignin (Neme et al., 2022). The yield obtained is typical of carbon materials synthesized from lignocellulosic raw materials and indicates the formation of a porous carbon matrix. Despite significant mass loss, the AC sample is characterized by a well-developed texture and high specific surface area, indicating the effectiveness of the chosen method to produce activated carbon.

Point of zero charge. Fig. 8 shows the results obtained by the pH drift method for the determination of the point of zero charge of the obtained materials. For all materials, the final pH value changes much less significantly than the initial pH value, indicating pronounced buffering properties of the surface and the system's tendency to reach equilibrium within a narrow pH range. For samples MAC5, MAC2.5, and MAC1, the final pH stabilizes in most cases in the range of approximately 5.5–6.2, whereas for $MnFe_2O_4$/Shymkent, a higher final pH is observed, especially at alkaline initial values, which may indicate differences in the composition of surface functional groups and the acid-base properties of the material.

The point where the curve intersects the line $pH_{final} = pH_{initial}$ can be used to estimate the point of zero charge (pH_{pzc}). Based on the presented data, the pHpzc for the studied materials is likely in the neutral to slightly acidic range, approximately 5.8–6.2. This means that at $pH < pH_{pzc}$, the sorbent surface will be predominantly protonated and may interact better with anionic forms of pollutants, whereas at $pH > pH_{pzc}$, the surface acquires a negative charge and becomes more favorable for the adsorption of cationic particles (Yağmur, H., and Kaya, I. 2021). For $MnFe_2O_4$/Shymkent, a more pronounced deviation of the final pH toward the alkaline region may indicate greater surface buffering capacity or the involvement of hydroxyl groups in acid-base equilibria. Overall, the results obtained show that the acidity of the medium is an important factor determining the surface charge and, consequently, the adsorption efficiency.

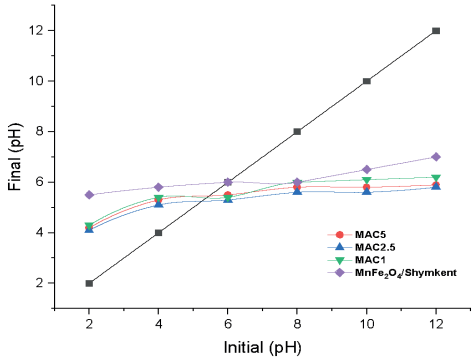


Figure 8. pH_{PZC} values of the obtained materials.

CC BY NC

Comparative assessment of adsorption and oxidant-assisted performance of Fe-modified activated carbons and the $MnFe_2O_4$/Shymkent reference clay. Kinetic modeling of the adsorption process of contaminants of concern. As shown in Fig. 9, all of the studied materials exhibited a rapid initial uptake followed by a slower adsorption stage. This two-stage profile is consistent with the rapid occupation of readily accessible surface sites at the beginning of the experiment, followed by progressively slower transport toward less accessible adsorption sites and pores. The kinetic behavior was nevertheless strongly dependent on the adsorbent-pollutant pair. For PCM, the Fe-modified carbons showed a pronounced increase during the first several hours, while $MnFe_2O_4$/Shymkent continued to gain adsorption capacity over the longer contact period. For SMX, MAC2.5 and MAC1 also continued to increase between 480 and 1440 min, whereas MAC5 changed only slightly after the initial adsorption stage. Accordingly, the profiles are more accurately described as approaching a quasi-equilibrium over the 24 h experiment rather than reaching a common equilibrium time at 8 h. A similar combination of rapid surface uptake and a slower diffusion-controlled stage has been reported for pharmaceutical adsorption on porous carbonaceous adsorbents (Baghdadi et al., 2016; Álvarez-Torrellas et al., 2017).

Under the tested conditions, PCM showed substantially higher adsorption than SMX on all materials. The highest 24 h experimental uptake of PCM was obtained with MAC5 (17.08 mg g^{-1}), followed closely by MAC1 (16.31 mg g^{-1}) and MAC2.5 (16.20 mg g^{-1}), whereas $MnFe_2O_4$/Shymkent reached 13.19 mg g^{-1}. For SMX, MAC2.5 displayed the highest experimental uptake (7.52 mg g^{-1}), followed by MAC1 (5.18 mg g^{-1}), MAC5 (3.59 mg g^{-1}), and $MnFe_2O_4$/Shymkent (0.94 mg g^{-1}). These values represent adsorption capacities obtained at the applied initial concentration and contact time rather than maximum adsorption capacities, because only one initial pollutant concentration was investigated. The particularly low SMX uptake on $MnFe_2O_4$/Shymkent is consistent with its much lower BET surface area (74 m^2 g^{-1}) compared with the carbon materials, whereas the different ranking of the MAC samples shows that adsorption is governed not only by surface area but also by pore accessibility and surface chemistry.

The adsorption trends can also be interpreted in relation to the surface charge of the materials and the speciation of the pharmaceuticals. At the experimental pH of 3.5, which is below the estimated pH-zc range of approximately 5.8–6.2, the surfaces of the Fe-modified carbons are expected to be predominantly protonated (Yağmur and Kaya, 2021). Under these conditions, PCM and SMX are predominantly present in neutral molecular forms; therefore, the lower adsorption of SMX cannot be attributed to electrostatic repulsion between an anionic pollutant and a negatively charged carbon surface. Instead, adsorption on the carbon matrix is likely governed by a combination of pore filling, π–π interactions between the aromatic structures of the pharmaceuticals and the carbon surface, hydrogen bonding with surface functional groups, and dispersion interactions. Such simultaneous contributions are consistent with the complex adsorption behavior commonly observed for pharmaceutical compounds on activated carbons (Baghdadi et al., 2016; Álvarez-Torrellas et al., 2017). For

$MnFe_2O_4$/Shymkent, the low specific surface area and the distinctly inorganic surface chemistry limit the number and nature of adsorption sites available for SMX, despite its comparatively high total pore volume.

The kinetic parameters summarized in Table 3 further support the different adsorption behavior of the studied systems. For every adsorbent-pollutant pair, the pseudo-second-order model produced higher R^2 values and lower SSE and RMSE values than the pseudo-first-order model; the R^2 values increased from 0.7003–0.8893 for the pseudo-first-order fits to 0.8043–0.9579 for the pseudo-second-order fits. The calculated capacities from the pseudo-second-order model were also closer to the experimental values for most systems, indicating that this equation provides the better empirical description of the adsorption kinetics, in agreement with observations reported for pharmaceutical adsorption on magnetic carbonaceous adsorbents (Baghdadi et al., 2016). This statistical agreement does not, however, demonstrate a purely chemisorptive mechanism, because pore diffusion, physical adsorption and surface interactions can contribute simultaneously. The clearest deviation is observed for PCM adsorption on $MnFe_2O_4$/Shymkent, for which the pseudo-second-order fit gives qcal = 22.68 mg g^{-1}, exceeding the maximum solute inventory of 20 mg g^{-1} available under the applied experimental conditions. Thus, this individual fitted capacity represents an overestimation by the model and has no direct physical meaning, whereas the overall fitting statistics remain useful for comparing the shapes of the kinetic profiles.

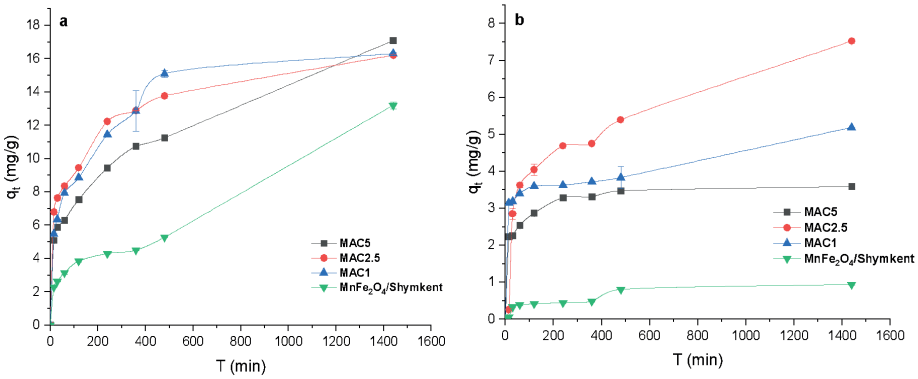


Figure 9. Kinetic adsorption curves for paracetamol (a) and sulfamethoxazole (b) with the Fe-modified activated carbons and the $MnFe_2O_4$/Shymkent reference clay.

Table 3. Kinetic parameters for SMX and PCM adsorption onto the Fe-modified activated carbons and the $MnFe_2O_4$/Shymkent reference clay.

	MAC5		MAC2.5		MAC1		$MnFe_2O_4$/Shymkent	
	PCM	SMX	PCM	SMX	PCM	SMX	PCM	SMX
q-,exp (mg g^{-1})	17.08±0.1	3.59± 0.04	16.20± 0.01	7.52±0.01	16.31±0.01	5.18±0.03	13.19±0.1	0.94±0.01
Pseudo-first model								
q-,cal (mg g^{-1})	12.58	3.21	13.13	5.67	13.96	3.86	16.11	0.88
k- (min^{-1})	0.01	0.05	0.02	0.01	0.01	0.09	0.001	0.004

CC BY NC

R^2	0.7003	0.8893	0.8083	0.8292	0.8454	0.8221	0.7955	0.7702
SSE	47.8741	0.9492	30.8601	6.8660	28.6591	2.3555	19.1364	0.1495
RMSE	2.6152	0.3682	2.0996	0.9904	2.0234	0.5800	1.6534	0.1461
Pseudo-second order								
q-,cal (mg g^{-1})	14.70	3.42	14.45	6.73	15.64	4.06	22.68	0.94
k- (g mg^{-1} min^{-1})	8.32	0.04	0.002	0.002	0.001	0.04	3.8929	0.007
R^2	0.8201	0.9579	0.9075	0.8923	0.9268	0.8661	0.8043	0.8317
SSE	28.7346	0.3611	14.8909	4.3311	13.5600	1.7736	18.3117	0.1095
RMSE	2.0261	0.2271	1.4585	0.7866	1.3918	0.5034	1.6174	0.1250

Results of hydrogen-peroxide-assisted treatment. As shown in Fig. 10, hydrogen-peroxide-assisted treatment produced clearly different aqueous-phase removal profiles for PCM and SMX and also differentiated the Fe-modified carbons from the $MnFe_2O_4$/Shymkent reference. For PCM, the highest final removal was obtained with MAC2.5 and MAC1, reaching approximately 74% after 1440 min, while MAC5 reached about 57% and $MnFe_2O_4$/Shymkent about 32%. For SMX, the overall response was lower: MAC2.5 reached approximately 40%, followed by MAC1 at about 34%, MAC5 at about 28%, and $MnFe_2O_4$/Shymkent at about 23%. The higher performance of the Fe-modified carbon materials, particularly for PCM, is consistent with the combined role of a porous adsorptive carbon matrix and Fe-containing surface regions capable of promoting H_2O_2 activation. Fe-containing carbon materials are widely reported to promote Fenton-like reactions through Fe redox cycling, while adsorption on the carbon support can increase the local concentration of organic molecules near reactive surface sites (Esteves et al., 2024). Because the measured response is based on the decrease in parent-compound concentration, the values in Fig. 10 are interpreted as aqueous-phase removal arising from the combined effects of adsorption and oxidative transformation.

An oxidant-only control performed under otherwise identical conditions showed only limited parent-compound removal in the absence of the solid material. After 1440 min, H_2O_2 alone resulted in 12% removal of PCM and 6% removal of SMX. The low control values compared with the material-containing systems indicate that direct H_2O_2 action under the selected conditions accounts for only a minor fraction of the observed removal. The substantially higher values obtained with the Fe-modified carbons therefore support an additional contribution from the solid material, while the measured decrease in parent-compound concentration still represents the combined effects of adsorption and oxidative transformation rather than oxidation alone.

The different response of PCM and SMX cannot be explained by the electrostatic mechanism proposed previously. At pH 3.5, the Fe-modified carbon surfaces are expected to be positively charged because the working pH is below pH-zc, while both pollutants are predominantly neutral. The greater PCM removal therefore indicates more favorable overall interaction with the adsorbent-catalyst surface and/or higher susceptibility to oxidation under the applied conditions. Pore accessibility, π–π interactions, hydrogen bonding and adsorption affinity can facilitate transport of the pollutant toward Fe-containing regions, where H_2O_2 activation may occur. The lower

performance of $MnFe_2O_4$/Shymkent, despite its high total pore volume, is consistent with its much lower BET surface area and the predominance of a mineral pore structure, which provides a smaller accessible interfacial area than the microporous carbon matrix. The observed behavior therefore supports a coupled adsorption-oxidation process in which the carbon phase concentrates the pollutants near Fe-containing surface sites and Fe-mediated activation of H_2O_2 contributes to their subsequent removal (Esteves et al., 2024).

Among the Fe-modified carbons, MAC2.5 showed the most consistent performance, giving the highest SMX removal and a PCM removal essentially comparable to MAC1. Importantly, increasing the nominal Fe loading from 2.5 to 5 wt.% did not lead to a further improvement; MAC5 showed lower removal for both pollutants. The newly available textural data provide additional support for this non-monotonic response: MAC2.5 exhibited the highest SBET (532 $m^2\ g^{-1}$), followed by MAC1 (510 $m^2\ g^{-1}$), whereas MAC5 had the lowest SBET among the Fe-modified carbons (423 $m^2\ g^{-1}$). Thus, the intermediate Fe loading combines the highest measured accessible surface area with Fe-containing surface regions, whereas the highest nominal Fe loading is accompanied by a decrease in accessible surface area. This trend is consistent with partial loss of accessible carbon surface at higher metal loading, as reported for Fe-loaded carbons (Esteves et al., 2024; Pereira et al., 2020), although the present data do not by themselves establish a specific pore-blocking mechanism.

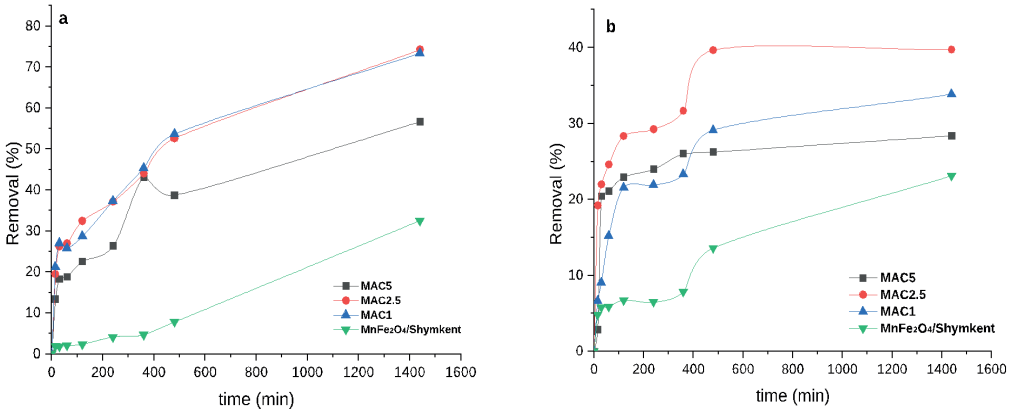


Figure 10. Aqueous-phase removal kinetics of (a) paracetamol and (b) sulfamethoxazole during hydrogen-peroxide-assisted treatment (CWPO conditions) with MAC5, MAC2.5, MAC1 and $MnFe_2O_4$/Shymkent materials.

Results of SPS-assisted treatment. SPS-assisted treatment produced a markedly stronger decrease in the aqueous concentration of both pharmaceuticals than the hydrogen-peroxide-assisted system under the selected conditions (Fig. 11). For PCM, all tested solids showed an extremely rapid response, with removal already above approximately 95% at the first sampling stages and exceeding 98% by the end of the experiment. For SMX, the initial removal was also rapid but the final values were

CC BY NC

lower, reaching approximately 70–74% for the Fe-modified carbons and about 50% for $MnFe_2O_4$/Shymkent. The near-complete PCM removal observed not only for the MAC samples but also for the clay reference indicates that the response cannot be attributed exclusively to the specific textural properties of the Fe-modified carbons. At 60 °C, persulfate activation can be promoted thermally, while Fe-containing phases and carbon surfaces can additionally facilitate SPS activation through Fe redox cycling and surface electron-transfer processes (Wang and Wang, 2018; Pang et al., 2019; Tian et al., 2022). The observed profiles are therefore consistent with a combined contribution of adsorption, thermally promoted SPS activation, and heterogeneous reactions at Fe-containing surfaces.

The possible contribution of thermal SPS activation at 60 °C was evaluated directly using an oxidant-only control without carbon or clay material. In this control, PCM removal increased to only 13% and SMX removal to 7% after 1440 min. These results confirm that SPS can undergo a limited degree of thermally promoted activation under the applied conditions; however, thermal activation alone cannot account for the much higher removal observed in the presence of the Fe-modified carbons (>98% for PCM and approximately 70–74% for SMX). The control therefore supports an additional material-assisted contribution to SPS activation and/or pollutant removal, superimposed on adsorption and the thermal SPS background.

The particularly high PCM removal demonstrates the strong oxidative performance of the SPS system under the applied dosing basis. Both oxidants were used at the same mass concentration of 44.3 mg L^{-1}, although their molar concentrations were different (0.186 mmol L^{-1} $Na_2S_2O_8$ versus 1.30 mmol L^{-1} H_2O_2); consequently, the comparison reflects the performance of the two systems at equal oxidant mass concentration rather than at equal molar dose. Despite the lower molar concentration of SPS, the PCM concentration decreased almost completely, whereas the maximum PCM removal in the H_2O_2 system was approximately 74%. This behavior is consistent with the high reactivity of activated persulfate systems reported for Fe/carbon catalysts. The literature describes sulfate-radical and hydroxyl-radical pathways as well as non-radical electron-transfer routes during persulfate activation, with the carbon matrix participating in adsorption and electron transfer and Fe-containing sites promoting oxidant activation (Pang et al., 2019; Tian et al., 2022). In the present experiments, the reactive species were not identified directly; therefore, the exceptionally high PCM removal is interpreted as the overall response of the SPS-containing system rather than evidence for one specific radical pathway.

SMX displayed a different response from PCM. Although the Fe-modified carbons achieved approximately 70–74% removal after 24 h, the values remained clearly below the almost quantitative removal of PCM, while $MnFe_2O_4$/Shymkent reached only about 50%. At pH 3.5, SMX is predominantly neutral and the catalyst surfaces are expected to be positively charged; consequently, the lower SMX response is not consistent with electrostatic repulsion of anionic SMX from a negatively charged surface. Instead, the difference points to pollutant-specific adsorption and oxidation behavior, including differences in molecular structure, adsorption orientation, accessibility to the Fe-

containing surface regions and susceptibility to the reactive species generated during SPS activation. Studies of Fe-containing carbon catalysts have shown that persulfate oxidation may involve both radical and non-radical pathways and that the relative contribution of these routes depends strongly on catalyst structure and pollutant chemistry (Pang et al., 2019; Tian et al., 2022; Qin et al., 2024). The similar final values obtained for MAC1, MAC2.5 and MAC5 in the SPS system also indicate that, once SPS activation becomes dominant, increasing the nominal Fe loading beyond the intermediate level provides only a limited additional benefit.

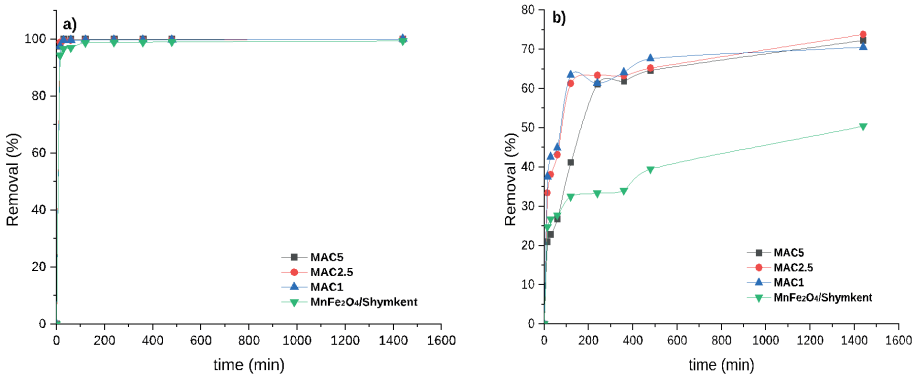


Figure 11. Aqueous-phase removal kinetics of (a) paracetamol and (b) sulfamethoxazole during sodium persulfate-assisted treatment (SPS) with MAC5, MAC2.5, MAC1 and $MnFe_2O_4$/Shymkent materials.

Overall, the comparison of the two oxidant systems demonstrates that SPS-assisted treatment provided the strongest aqueous-phase removal under the tested model-water conditions. The oxidant-only controls showed that H_2O_2 alone produced only 12% PCM and 6% SMX removal after 24 h, while SPS alone at 60 °C produced 13% PCM and 7% SMX removal. Thus, direct oxidant action and thermal SPS activation contributed only modestly to parent-compound disappearance relative to the material-containing systems. The advantage of SPS was especially pronounced for PCM, for which removal exceeded 98% with the Fe-modified carbons, whereas the best H_2O_2-assisted removal was approximately 74%. For SMX, the Fe-modified carbons reached approximately 70–74% removal in the SPS system. Across adsorption and both oxidant-assisted systems, MAC2.5 displayed the most consistently high overall performance. This behavior is now supported by the textural data, since MAC2.5 had the highest measured $S_{\beta e}$- (532 $m^2\ g^{-1}$), compared with 510 $m^2\ g^{-1}$ for MAC1 and 423 $m^2\ g^{-1}$ for MAC5, suggesting that the intermediate nominal Fe loading provides a favorable compromise between accessible carbon surface and Fe-containing functionality. The comparison is specific to the applied equal-mass oxidant dose and demonstrates enhanced parent-compound removal; it does not by itself establish complete mineralization of PCM or SMX.

Conclusions. Corn-cob-derived activated carbon was successfully functionalized with nominal Fe loadings of 1, 2.5, and 5 wt.% and evaluated for adsorption and oxidant-

CC BY NC

assisted removal of PCM and SMX. SEM–EDS confirmed Fe-containing regions on the carbon surfaces, but, because this technique is local and semi-quantitative, the sample codes are treated as nominal Fe-loading designations rather than measured bulk Fe contents. Magnetic properties were not directly measured in the present study; therefore, the synthesized carbon samples are consistently described as Fe-modified activated carbons. N_2-physisorption showed SBET values of 510, 532, and 423 $m^2 g^{-1}$ for MAC1, MAC2.5, and MAC5, respectively, compared with 462 $m^2 g^{-1}$ for AC. The highest accessible surface area was therefore observed for MAC2.5, whereas the decrease for MAC5 indicates that increasing the nominal Fe loading does not monotonically improve the porous characteristics.

Adsorption was strongly pollutant- and material-dependent, with the highest 24 h experimental uptake reaching 17.08 mg g^{-1} for PCM on MAC5 and 7.52 mg g^{-1} for SMX on MAC2.5. The pseudo-second-order equation provided the best empirical description of the kinetic datasets according to R^2, SSE, and RMSE, although this statistical fit was not taken as proof of a single chemisorption mechanism. During hydrogen-peroxide-assisted treatment, MAC2.5 and MAC1 showed the highest PCM removal (approximately 74%), while MAC2.5 also gave the strongest SMX response (approximately 40%). The H_2O_2-only control produced only 12% PCM and 6% SMX removal after 24 h. SPS-assisted treatment was substantially more effective, producing >98% PCM removal and approximately 70–74% SMX removal for the Fe-modified carbons; the corresponding SPS-only control reached only 13% and 7%, respectively. These control experiments demonstrate that direct oxidant action and thermal SPS activation contribute to the process but are insufficient to explain the much higher removal achieved in the presence of the Fe-modified carbons. At pH 3.5, the carbon surfaces are expected to be protonated and both pharmaceuticals predominantly neutral, so the observed differences are better explained by pore accessibility, adsorption affinity, pollutant-specific reactivity and Fe-mediated oxidant activation than by electrostatic repulsion. Overall, MAC2.5 provided the most consistent performance across the tested systems, in agreement with its highest measured SBET while the observed parent-compound disappearance should not be interpreted as confirmed mineralization.

References

Álvarez-Torrellas S., Peres J.A, Gil-Álvarez V., Ovejero G., García J. (2017). Effective adsorption of non-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials. Chem. Eng. – Vol. 320. – P. 319-329. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.077 (in Eng.).

Baghdadi M., Ghaffari E., & Aminzadeh B. (2016). Removal of carbamazepine from municipal wastewater effluent using optimally synthesized magnetic activated carbon: Adsorption and sedimentation kinetic studies. Journal of Environmental Chemical Engineering. – Vol. 4. – P. 3309-3321. https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.034 (in Eng.).

Esteves B., Morales-Torres S., Maldonado-Hódar F., & Madeira L. (2024). Catalytic peroxidation of winery wastewater contaminants using activated carbon-supported magnetite nanoparticles. Journal of Water Process Engineering. – Vol. 58. – P. 104772. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104772 (in Eng.).

Kurtebayeva A.A., Álvarez-Torrellas S., García J., Gomes H.T., Garrido-Zoido J.M., Gil M.V., Orynbayev S.A., & Kalmakhanova M.S. (2026). Sustainable Remediation of Pharmaceuticals Using Crop-

Residue-Derived Carbons: Bridging Multi-Component Adsorption and DFT Perspectives. Molecules. – V. 31(7). – P. 1162. https://doi.org/10.3390/molecules31071162 (in Eng.).

Kurtebayeva A.A., Alvarez-Torrellas S., Gomes H.T., Orynbayev S.A., Kalmakhanova M.S. (2026). Activated-Carbon-Enhanced Polymeric Membranes for Efficient Elimination of Emerging Contaminants. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. – No.1. – P. 334–349. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.424 (in Eng.).

Neme I., Gonfa G., & Masi C. (2022). Preparation and characterization of activated carbon from castor seed hull by chemical activation with H_3PO_4. Results in Materials. – Vol. 15. – P. 100304 https://doi.org/10.1016/j.rinma.2022.100304 (in Eng.).

Pang Y., Luo K., Tang L., Li X., Yu J., Guo J., Liu Y., Zhang Z., Yue R., & Li L. (2019). Carbon-based magnetic nanocomposite as catalyst for peroxydisulfate activation: a critical review. Environmental Science and Pollution Research. – Vol. 26. – P. 32764 - 32776. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06403-4 (in Eng.).

Pereira D., Gil M., Esteves V., Silva N., Otero M., & Calisto V. (2022). Ex-situ magnetic activated carbon for the adsorption of three pharmaceuticals with distinct physicochemical properties from real wastewater. Journal of hazardous materials. – Vol. 443. – P. 130258. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130258 (in Eng.).

Pereira D., Rocha L., Gil M., Otero M., Silva N., Esteves V., & Calisto V. (2020). In situ functionalization of a cellulosic-based activated carbon with magnetic iron oxides for the removal of carbamazepine from wastewater. Environmental Science and Pollution Research. – Vol. 28. – P.18314-18327 https://doi.org/10.1007/s11356-020-09314-x (in Eng.).

Qin B., Wang B., Li J., Wang T., Xu X., & Hou L. (2024). Activation of peroxymonosulfate using heterogeneous Fe-doped carbon-based catalyst to generate singlet oxygen for the degradation of sulfamethoxazole. Separation and Purification Technology. – Vol. 342. – P.126905. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126905 (in Eng.).

Rocha L., Pereira D., Sousa É., Otero M., Esteves V., & Calisto V. (2020). Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters: A review. The Science of the Total Environment. – Vol. 718. – P. 137272. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137272 (in Eng.).

Rocha L., Sousa É., Pereira D., Gil M., Otero-Irurueta G., Gallo M., Otero M., Esteves V., & Calisto V. (2021). Sustainable and recoverable waste-based magnetic nanocomposites used for the removal of pharmaceuticals from wastewater. Chemical Engineering Journal. Vol. 426. – P. 129974. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129974 (in Eng.).

Song T., Kang X., Guo C., He Z., & Ge M. (2023). Recent advances in peroxydisulfate activation by magnetic ferrite-carbon composites for organic contaminants degradation: Role of carbon materials and environmental application. Journal of Environmental Chemical Engineering. – Vol. 1. – P. 109087. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109087 (in Eng.).

Tian K., Shi F., Cao M., Zheng Q., & Zhang G. (2022). A Review of Persulfate Activation by Magnetic Catalysts to Degrade Organic Contaminants: Mechanisms and Applications. Catalysts. – Vol. 12(9). – P. 1058. https://doi.org/10.3390/catal12091058 (in Eng.).

Tortet L., Ligner E., Blanluet W., Noguez P., Marichal C., Schäf O., Paillaud J.-L. (2017). Adsorptive elimination of paracetamol from physiological solutions: Interaction with MFI-type zeolite. Micropor. Mesopor. Mater. – Vol. 252. – P. 188-196. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.027 (in Eng.).

Vaddi D., Malla R., & Geddapu S. (2024). Magnetic activated carbon: A promising approach for the removal of methylene blue from wastewater. Desalination and Water Treatment. – Vol. 317. – P. 100146. https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100146 (in Eng.).

Wang J., & Wang S. (2018). Activation of peroxydisulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. Chemical Engineering Journal. – Vol. 334. – P. 1502-1517. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059 (in Eng.).

Yağmur H., & Kaya I. (2021). Synthesis and characterization of magnetic ZnCl2-activated carbon produced from coconut shell for the adsorption of methylene blue. Journal of Molecular Structure. – Vol. 1232. – P. 130071. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130071 (in Eng.).

Zhaina Baimuratova, Sayat Ermekov, Adriano Silva, Helder Gomes, and Marzhan Kalmakhanova (2024). New magnetic clays MnFe2O4/Shymkent for removal of heavy metals from wastewater. E3S Web of Conferences. ICITE 2023. – Vol. 474. – P. 01034. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202447401034 (in Eng.).

Zhu Y., Wang Y., Wang T., Liu H., Liu H., & Zang M. (2023). One-step preparation of coal-based magnetic activated carbon with hierarchically porous structure and easy magnetic separation capability for adsorption applications. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – Vol. 569. – P. 170480. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170480 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 334-349

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.459

UDC: 622.765.4:622.349.4:519.242
IRSTI: 52.45.19

©Nadirov R.K.[1,2], Nurtazina N.D.[1*], Ryskaliyeva R.G.[1,2], 2026.
[1]Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan;
[2]Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.
*E-mail: nurtazina.nn@gmail.com

RESPONSE SURFACE MODELLING AND OPTIMISATION OF ILMENITE FLOTATION USING A MODIFIED LIGNOSULPHONATE REAGENT

Nadirov Rashid — Candidate of Chemical Sciences, Professor, Institute of Combustion Problems; Al-Farabi Kazakh National University", Almaty, Kazakhstan,
E-mail: nadirov.rashid@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-7934-9621;
Nurtazina Nargiza — PhD, Leading Researcher, Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: nurtazina.nn@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-9216-607X;
Ryskaliyeva Roza — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Institute of Combustion Problems; Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: roza12_11_64@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-9591-1477.

Abstract. Selective flotation of low-grade ilmenite ores is complicated by the similarity in surface properties between ilmenite and silicate gangue, while reagent performance depends jointly on several interacting process variables. The feed ore contained 6.8 wt.% TiO_2 and consisted predominantly of silicate gangue, confirming its low-grade character and the need for selective flotation. This study presents a response surface methodology (RSM) model for ilmenite flotation using a single modified lignosulphonate collector, LS-O2, obtained by permanganate oxidation. A three-factor, three-level Box-Behnken design was used to relate pulp pH, reagent dosage, and temperature to ilmenite recovery and the TiO_2 grade of the concentrate. Second-order polynomial models for both responses were statistically significant ($p<0.001$), with no significant lack of fit, and explained 99.6% and 98.4% of the variance in recovery and TiO_2 grade, respectively. Reagent dosage was the dominant factor for both responses, followed by pH, while temperature had a comparatively minor effect. For TiO_2 grade, the linear temperature term and temperature-related interactions were not significant, although the quadratic temperature term remained significant. Joint optimisation using a composite desirability function identified an optimum at pH 7.31, an LS-O2 dosage of 0.331 kg/t, and a temperature of 28°C, predicting 76.6% recovery and a TiO_2 grade of 21.4%. Model predictions were verified at five independent operating points, including

a boundary combination and an extrapolated condition, with deviations not exceeding 2.52%.

Keywords: ilmenite, froth flotation, modified lignosulphonate, response surface methodology, Box-Behnken design, process optimisation

Funding: *This work was supported by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. BR28713557).*

For citations: *Nadirov R.K., Nurtazina N.D., Ryskaliyeva R.G. Response Surface Modelling and Optimisation of Ilmenite Flotation Using a Modified Lignosulphonate Reagent. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 334-349. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.459*

©Надиров Р.К.[1,2], Нуртазина Н.Д.[1*], Рыскалиева Р.Г.[1,2], 2026.
[1]Жану проблемалары институт, Алматы, Қазақстан;
[2]Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.
*E-mail: nurtazina.nn@gmail.com

МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН ЛИГНОСУЛЬФОНАТТЫ РЕАГЕНТТІ ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ ИЛЬМЕНИТ ФЛОТАЦИЯСЫНЫҢ ЖАУАП БЕТІН МОДЕЛЬДЕУ ЖӘНЕ ОҢТАЙЛАНДЫРУ

Надиров Рашид — химия ғылымдарының кандидаты, профессор, Жану проблемалары институты; Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: nadirov.rashid@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-7934-9621;
Нуртазина Наргиза — PhD, жетекші ғылыми қызметкер, Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: nurtazina.nn@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-9216-607X;
Рыскалиева Роза — химия ғылымдарының кандидаты, доцент, Жану проблемалары институты; Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: roza12_11_64@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-9591-1477.

Аннотация. Төмен сұрыпты ильменит кендерін селективті флотациялау ильменит пен силикатты бос жыныстың беттік қасиеттерінің ұқсастығымен күрделенеді, ал реагенттің тиімділігі бірнеше өзара әрекеттесетін процесс айнымалыларына бірлесіп тәуелді. Бастапқы кен құрамында 6,8 масс.% TiO_2 болды және ол негізінен силикатты бос жыныстан тұрды, бұл оның төмен сұрыпты кенге жататынын және селективті флотацияны қолдану қажеттігін көрсетеді. Бұл зерттеуде перманганатпен тотықтыру арқылы алынған бір ғана модификацияланған лигносульфонат жинағышы LS-O2 қолданылған ильменит флотациясына арналған жауап беті әдіснамасының (RSM) моделі ұсынылған. Пульпаның pH мәні, реагент шығыны және температура мен ильмениттің алынуы және концентраттағы TiO_2 мөлшері арасындағы байланысты анықтау үшін үш факторлы, үш деңгейлі Бокс-Бенкен жоспары қолданылды. Екі жауап үшін де екінші ретті полиномдық модельдер статистикалық тұрғыдан маңызды болды ($p<0,001$), елеулі сәйкессіздік

байқалмады және сәйкесінше алыну мен TiO_2 мөлшері дисперсиясының 99,6% және 98,4%-ын түсіндірді. Реагент шығыны екі жауап үшін де басым фактор болды, одан кейін pH тұрды, ал температура салыстырмалы түрде аз әсер етті. TiO_2 мөлшері үшін температураның сызықтық мүшесі және температурамен байланысты өзара әрекеттесулер маңызды болмады, дегенмен температураның квадраттық мүшесі маңызды болып қалды. Құрамдас қалаулылық функциясын қолдану арқылы жүргізілген бірлескен оңтайландыру pH 7,31, LS-O2 шығыны 0,331 кг/т және температура 28°C болғанда оңтайлы жағдайды анықтады, бұл кезде алыну 76,6% және TiO_2 мөлшері 21,4% болады деп болжанды. Модель болжамдары шекаралық комбинацияны және экстраполяцияланған жағдайды қоса алғанда, бес тәуелсіз жұмыс нүктесінде тексерілді, бұл ретте ауытқулар 2,52%-дан аспады.

Түйін сөздер: ильменит, көбікті флотация, модификацияланған лигносульфонат, жауап беті әдіснамасы, Бокс-Бенкен жоспары, үдерісті оңтайландыру

©Надиров Р.К.[1,2], Нуртазина Н.Д.[1*], Рыскалиева Р.Г.[1,2], 2026.
[1]Институт проблем горения, Алматы, Казахстан;
[2]Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан.
*E-mail: nurtazina.nn@gmail.com

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОТКЛИКА И ОПТИМИЗАЦИЯ ФЛОТАЦИИ ИЛЬМЕНИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛИГНОСУЛЬФОНАТНОГО РЕАГЕНТА

Надиров Рашид — кандидат химических наук, профессор, Институт проблем горения; Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: nadirov.rashid@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-7934-9621;
Нуртазина Наргиза — PhD, ведущий научный сотрудник, Институт проблем горения, Алматы, Казахстан,
E-mail: nurtazina.nn@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-9216-607X;
Рыскалиева Роза — кандидат химических наук, доцент, Институт проблем горения; Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: roza12_11_64@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-9591-1477.

Аннотация. Селективная флотация низкосортных ильменитовых руд затрудняется сходством поверхностных свойств ильменита и силикатной пустой породы, при этом эффективность реагентов зависит одновременно от нескольких взаимодействующих переменных процесса. Исходная руда содержала 6,8 мас.% TiO_2 и была представлена преимущественно силикатной пустой породой, что подтверждает её низкое содержание ценного компонента и необходимость применения селективной флотации. В настоящем исследовании представлена модель методологии поверхности отклика (RSM) для флотации ильменита с использованием одного модифицированного лигносульфонатного собирателя LS-O2, полученного путем окисления перманганатом. Для установления зависимости извлечения ильменита и содержания TiO_2 в концентрате от pH пульпы, расхода

реагента и температуры использовали трёхфакторный трёхуровневый план Бокса-Бенкена. Полиномиальные модели второго порядка для обоих откликов были статистически значимыми ($p<0,001$), не демонстрировали значимого отклонения от модели и объясняли 99,6% и 98,4% дисперсии в извлечении и содержании TiO_2, соответственно. Расход реагента был доминирующим фактором для обоих откликов, за ней следовал pH, тогда как температура оказывала сравнительно незначительное влияние. Для содержания TiO_2 линейный температурный член и температурные взаимодействия не были значимыми, хотя квадратичный температурный член оставался значимым. Совместная оптимизация с использованием составной функции желательности определила оптимум при pH 7,31, расходе LS-O2 0,331 кг/т и температуре 28°C, прогнозируя извлечение 76,6% и содержание TiO_2 21,4%. Прогнозы модели были проверены в пяти независимых рабочих точках, включая граничное сочетание и экстраполированное условие, при этом отклонения не превышали 2,52%.

Ключевые слова: ильменит, пенная флотация, модифицированный лигносульфонат, методология поверхности отклика, план Бокса-Бенкена, оптимизация процесса

Introduction. Ilmenite ($FeTiO_3$) is the principal industrial titanium-bearing mineral and an important feedstock for the production of TiO_2 pigments and titanium metal (El Khalloufi et al., 2021; Maldybayev et al., 2024). The gradual depletion of readily beneficiated ilmenite resources and the growing reliance on complex, low-grade titanium-bearing ores have increased the need for more efficient mineral-processing technologies (Maldybayev et al., 2024; Liu et al., 2025). Such ores typically contain fine-grained ilmenite associated with quartz, feldspar, chlorite, pyroxene, and other silicate gangue minerals, which complicates selective separation and the production of high-grade titanium concentrates (Mehdilo and Irannajad, 2021; Yang et al., 2021). Froth flotation of these ores is particularly challenging because ilmenite has relatively low natural floatability and a chemically heterogeneous surface. In addition, fine silicate gangue particles may form slime coatings on the ilmenite surface or heteroaggregates with ilmenite particles, thereby reducing collector adsorption and flotation selectivity (Yang et al., 2021; Zhai et al., 2020). Therefore, achieving both high recovery and high concentrate grade requires careful control of the reagent system and operating conditions to ensure selective separation of ilmenite from silicate gangue.

Reagents based on natural polymers, particularly lignosulphonates, are attracting increasing interest as potentially sustainable depressants and auxiliary reagents in mineral flotation. Lignosulphonates are readily available and relatively inexpensive lignin derivatives produced during the sulphite pulping of wood. They contain sulphonate, carboxyl and phenolic hydroxyl groups, which confer an anionic character and promote their interaction with selected mineral surfaces (Vidal et al., 2021; Quiroz et al., 2022; Chique et al., 2023). Their adsorption properties, surface activity, molecular charge, and mineral selectivity can be regulated through chemical modification, including sulphomethylation, as well as through control of molecular weight and

degree of sulphonation. These approaches enable the properties of lignosulphonate-based reagents to be adjusted for specific flotation separations (Vidal et al., 2021; Wu et al., 2025). Oxidative modification of lignosulphonate increases its carboxyl-group content and anionic charge density, thereby altering its adsorption and complexation behaviour towards mineral surfaces (Ganguly et al., 2024). Recent flotation studies have shown that oxidised sodium lignosulphonate can produce stronger and more selective depression than its unmodified precursor in oxide-mineral systems (Yao et al., 2026). The depressing action of this reagent, however, depends on the operating conditions. Ilmenite recovery and concentrate grade are simultaneously influenced by pulp pH, reagent dosage, temperature, and other process variables, which may interact rather than act independently. Therefore, favourable flotation conditions cannot be reliably identified by varying only one variable at a time.

Traditional one-factor-at-a-time optimisation is still widely used in preliminary reagent-development studies. In this approach, each variable is evaluated whilst all other variables are held constant, which does not permit interactions between process variables to be reliably identified or quantified. In multivariable systems, the sequential variation of individual factors can also be labour-intensive and experimentally inefficient and may fail to identify the most favourable combination of operating conditions (Szpisják-Gulyás et al., 2023; Ahmadi et al., 2021). Statistically designed experiments, particularly response surface methodology (RSM) implemented using Box-Behnken or central composite designs, address these limitations by varying several factors systematically within a structured experimental matrix (Arancibia-Bravo et al., 2022; Elganidi et al., 2022; Durga Prasad and Meikap, 2025). The resulting data are typically fitted to a second-order polynomial model, enabling the estimation of linear and quadratic effects as well as pairwise interactions, while requiring substantially fewer experimental runs than a corresponding full three-level factorial design.

Despite growing interest in polymer-based flotation reagents, the application of lignosulphonates for the selective flotation of ilmenite remains understudied. In recent studies of organic collectors and polymeric depressants for ilmenite, reagent dosage and pulp pH have typically been evaluated in separate sets of experiments, whilst interactions between process variables have rarely been quantified (Chen et al., 2024; Fan et al., 2024; Wang et al., 2024). To the best of our knowledge, no published study has reported a systematic multivariable optimisation of ilmenite flotation using lignosulphonates. As a result, the combined effects of pH, reagent dosage, and conditioning temperature remain largely unclear. Accordingly, an experimental and modelling study is needed to investigate the flotation process as a multivariable system and quantify the effects of these operating variables on ilmenite recovery and concentrate grade.

This study addresses this research gap by applying a single lignosulphonate modified by permanganate oxidation to a representative ilmenite ore. Using a three-factor Box-Behnken design, response-surface models are developed for ilmenite recovery and the TiO_2 grade of the concentrate as functions of pulp pH, reagent dosage, and temperature.

The specific objectives of this study are to construct and validate second-order regression models for ilmenite recovery and the TiO_2 grade of the concentrate, identify

CC BY NC

statistically significant main effects and interactions using ANOVA, determine operating conditions that jointly optimise both responses using a composite desirability function, and assess the predictive performance of the models at independent validation points, including a boundary condition and an extrapolated reagent dosage beyond the design range.

Materials and Methods. *Ore sample and reagents.* The ilmenite ore was crushed and dry-ground to a target D_{85} of 70-80 μm. Its chemical composition was determined by ICP-OES and cross-checked by XRF, while the particle-size distribution was measured by laser diffraction. A modified lignosulphonate, LS-O2, prepared by oxidising technical-grade lignosulphonate with permanganate (0.02M $KMnO_4$, pH 5, 65°C), was used as the collector throughout the flotation tests. Pine oil was used as the frother at a fixed dosage of 50 g/t. No other flotation reagents were used; HCl and NaOH were added solely to adjust the pulp pH.

Flotation testing procedure. Flotation tests were carried out in a laboratory mechanical flotation cell with a working volume of 1 dm^3 at a fixed impeller speed and airflow rate, while the pulp temperature was controlled using a thermostatically controlled water jacket. For each run, a fresh portion of ground ore was mixed with water to prepare a pulp containing 20 wt.% solids, and the pulp pH was adjusted to the specified level using dilute HCl or NaOH under agitation. LS-O2 was then added at the prescribed dosage and conditioned with the pulp for 3 min, followed by the addition of pine oil as the frother at a dosage of 50 g/t and a further 1 min of conditioning. Air was subsequently introduced, and the froth product was collected manually for 5 min. The concentrate and tailings were filtered, dried, weighed, and assayed for TiO_2. Ilmenite recovery was calculated from the product masses and TiO_2 assays, while the TiO_2 grade of the concentrate was determined directly from the analytical results, as described below. Pulp pH, LS-O2 dosage, and temperature were varied according to the experimental design (Section "*Design of experiments"*), while all other conditions were held constant across runs.

Design of experiments. Process variables were investigated using a three-factor, three-level Box-Behnken design (BBD), which enabled the estimation of a full second-order response-surface model, including two-factor interactions, with fewer runs than a full factorial design. The three factors were pulp pH (A, 6.5-8.5), LS-O2 dosage (B, 0.15-0.45 kg/t), and pulp temperature (C, 20-40°C); all other operating conditions were kept constant, as described in the section *"Flotation testing procedure"*. The experimental design comprised 15 runs, including three replicate runs at the centre point, which were used to estimate pure experimental error and perform a lack-of-fit test. The runs were conducted in randomised order.

Ilmenite recovery, expressed on a TiO_2 basis, η (%), was calculated using the following mass-balance equation:

$$\eta = \frac{C \cdot c}{F \cdot f} \times 100$$

CC BY NC

where C is the dry mass of the concentrate;

c is the TiO_2 grade of the concentrate;

F is the dry mass of the feed;

and f is the TiO_2 grade of the feed.

The TiO_2 grade of the concentrate, c (%), was used as the second response variable.

Model development and statistical analysis. For each response, a second-order polynomial model was fitted using ordinary least-squares regression at the coded factor levels (-1, 0, and +1):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{3} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{3} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i<j} \beta_{ij} X_i X_j$$

where Y is the predicted response;

β_0 is the intercept;

β_i, β_{ii}, and β_{ij} are the coefficients of the linear, quadratic, and two-factor interaction terms, respectively;

X_i and X_j are the coded process variables;

and i, j = 1, 2, 3.

Model significance and adequacy were assessed by analysis of variance (ANOVA) at the 95% confidence level. The model sum of squares was partitioned into linear, quadratic, and interaction contributions, which were evaluated using F-tests and the corresponding p-values. Replicate runs at the centre point were used to estimate pure experimental error and perform a lack-of-fit test. Model quality was further characterised using the coefficient of determination (R^2), adjusted R^2, and the coefficient of variation. All regression fitting and ANOVA were performed in Python using the statsmodels package.

Results and Discussion. *Characterisation of the feed ore.* The chemical composition of the ilmenite ore used in this study is shown in Figure 1a. The ore consists predominantly of silicate gangue, with SiO_2 accounting for 71.5 wt.%, while the target oxide, TiO_2, is present at only 6.8 wt.%. The total iron oxide content (Fe_2O_3 + FeO) is 14.9 wt.%, which is consistent with the presence of ilmenite ($FeTiO_3$) and associated iron-bearing phases, while the moderate Al_2O_3 content (4.3 wt.%) points to an aluminosilicate contribution to the gangue assemblage. Overall, the composition is characteristic of a low-grade, silicate-rich ilmenite ore, for which selective flotation reagents are required to achieve an economically meaningful upgrade.

Particle-size analysis of the ground feed (Figure 1b) shows a unimodal, well-defined distribution, with the maximum of the volume-frequency curve located at 50-60 μm and negligible over-grinding, as indicated by the smooth, single-peaked frequency curve. The cumulative undersize curve reaches 85% at approximately 74 μm ($D_{85} \approx 74$ μm), confirming that the target grind was achieved and that the feed is suitable for flotation without excessive fines generation. Such fines could otherwise impair selectivity through non-selective slime coating.

CC BY NC

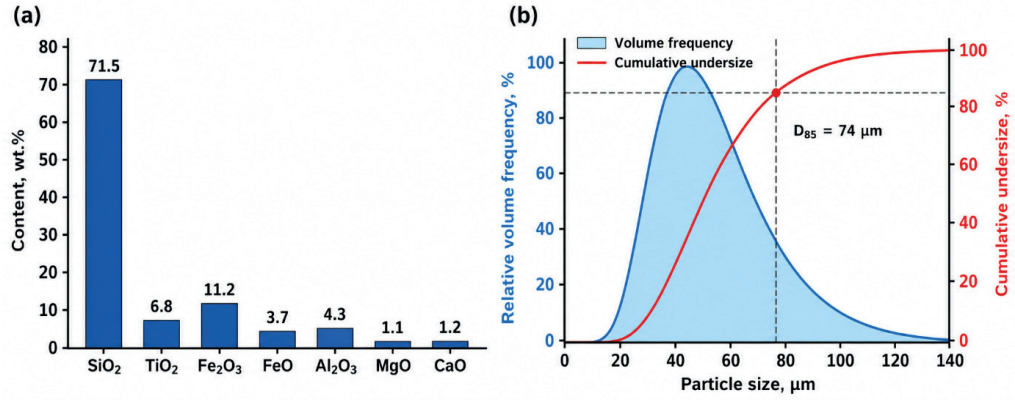


Figure 1. (a) Oxide composition of the feed ilmenite ore; (b) particle size distribution of the ground feed, showing the cumulative undersize curve and D_{85}.

Experimental design and response data. A three-factor, three-level Box-Behnken design (BBD) was used to relate the flotation response of the ilmenite-quartz system to pH (A), LS-O2 dosage (B), and pulp temperature (C). The factor ranges shown in Table 1 were selected to cover the region of favourable flotation performance identified in preliminary single-factor tests, while allowing the combined effects of the three factors to be evaluated.

Table 1. Factors and levels used in the Box-Behnken design.

Factor	Symbol	Low (-1)	Centre (0)	High (+1)
pH of pulp	A	6.5	7.5	8.5
LS-O2 dosage, kg/t	B	0.15	0.30	0.45
Temperature, °C	C	20	30	40

The experimental design comprised 15 runs, including three replicate runs at the centre point (runs 13-15), which were used to estimate pure experimental error and perform a lack-of-fit test. The resulting ilmenite recovery (η) and TiO_2 grade of the concentrate are presented in Table 2.

Table 2. Box-Behnken design matrix and calculated responses.

Run	pH	LS-O2 dosage, kg/t	T, °C	Recovery, %	TiO_2, %
1	6.5	0.15	30	70.54	18.32
2	8.5	0.15	30	70.27	18.73
3	6.5	0.45	30	73.22	20.24
4	8.5	0.45	30	71.54	18.98
5	6.5	0.30	20	74.47	20.77
6	8.5	0.30	20	72.41	19.99
7	6.5	0.30	40	73.14	20.13
8	8.5	0.30	40	72.64	19.88
9	7.5	0.15	20	70.99	18.94

Run	pH	LS-O2 dosage, kg/t	T, °C	Recovery, %	TiO_2, %
10	7.5	0.45	20	73.86	20.09
11	7.5	0.15	40	71.41	18.97
12	7.5	0.45	40	72.58	20.35
13 (centre)	7.5	0.30	30	76.38	21.29
14 (centre)	7.5	0.30	30	76.24	21.14
15 (centre)	7.5	0.30	30	76.82	21.48

Recovery ranged from 70.3% to 76.8%, whilst the TiO_2 grade ranged from 18.3% to 21.5%. Both responses were consistently higher at or near the centre of the design space, providing an initial indication that the optimum was located within the investigated factor ranges rather than at their boundaries.

Development and statistical adequacy of the regression models. Second-order polynomial models were fitted to both responses using least-squares regression. In terms of the coded variables (A, B, C- [-1, 1]), the fitted equations were:

$$\eta\,(\%) = 76.48 - 0.564A + 0.999B - 0.245C - 2.066A^2 - 3.021B^2 - 1.249C^2 - 0.353AB + 0.390AC - 0.425BC$$

$$TiO_2\,(\%) = 21.30 - 0.235A + 0.588B - 0.058C - 0.815A^2 - 1.420B^2 - 0.295C^2 - 0.418AB + 0.133AC + 0.058BC$$

Analysis of variance (Tables 3 and 4) confirmed that both models were statistically significant at the 95% confidence level (η: F=144.7, p<0.0001; TiO_2: F=34.8, p=0.0006).

Table 3. ANOVA for the recovery (η) model.

Source	SS	df	MS	F-value	p-value
Model	61.951	9	6.883	144.66	< 0.0001
Linear (A, B, C)	11.003	3	3.668	77.07	0.0001
Square (A^2, B^2, C^2)	49.121	3	16.374	344.09	< 0.0001
Interaction (AB, AC, BC)	1.828	3	0.609	12.80	0.0088
Residual	0.238	5	0.048	-	-
Lack of fit	0.055	3	0.018	0.20	0.8897 (ns)
Pure error	0.183	2	0.092	-	-
Total (corrected)	62.189	14	-	-	-

Table 4. ANOVA for the TiO_2 grade model.

Source	SS	df	MS	F-value	p-value
Model	13.381	9	1.487	34.82	0.0006
Linear (A, B, C)	3.229	3	1.076	25.21	0.0019
Square (A^2, B^2, C^2)	9.370	3	3.123	73.14	0.0001
Interaction (AB, AC, BC)	0.781	3	0.260	6.09	0.0401
Residual	0.214	5	0.043	-	-
Lack of fit	0.155	3	0.052	1.78	0.3788 (ns)
Pure error	0.058	2	0.029	-	-
Total (corrected)	13.594	14	-	-	-

CC BY NC

For both responses, the quadratic terms accounted for the largest share of the model sum of squares (SS) – 79% for η and 70% for the TiO_2 grade. This indicates pronounced curvature and the presence of an interior optimum within the investigated design space, rather than a monotonic trend towards its boundaries. The lack-of-fit test was not statistically significant for either model (η: p=0.890; TiO_2 grade: p=0.379), supporting the adequacy of the quadratic models within the investigated factor ranges.

The coefficients of determination for both models were high, and the low coefficients of variation indicated good experimental precision. Analysis of the significance of individual terms (Table 5) showed that all linear, quadratic, and interaction terms were significant for recovery ($p<0.05$). For the TiO_2 grade, however, the linear temperature term (C) and the interaction terms AC and BC were not statistically significant ($p>0.25$), whereas the quadratic temperature term (C^2) remained significant.

Table 5. Regression coefficients of the response-surface models in coded variables.

Term	Coef. (η)	p-value (η)	Coef. (TiO_2 grade)	p-value (TiO_2 grade)
Intercept	76.480	< 0.0001	21.303	< 0.0001
A - pH	-0.564	0.0008 ***	-0.235	0.0236 **
B - Dosage	0.999	< 0.0001 ***	0.588	0.0005 ***
C - Temperature	-0.245	0.0246 **	-0.058	0.4669 ns
A^2	-2.066	< 0.0001 ***	-0.815	0.0006 ***
B^2	-3.021	< 0.0001 ***	-1.420	< 0.0001 ***
C^2	-1.249	0.0001 ***	-0.295	0.0405 **
AB	-0.353	0.0232 **	-0.418	0.0099 ***
AC	0.390	0.0159 **	0.133	0.2559 ns
BC	-0.425	0.0114 **	0.058	0.6019 ns
*Significance: *** p<0.01; ** p<0.05; ns - not significant.*				

The relative importance of the model terms is illustrated by the Pareto chart of standardised effects (Figure 2).

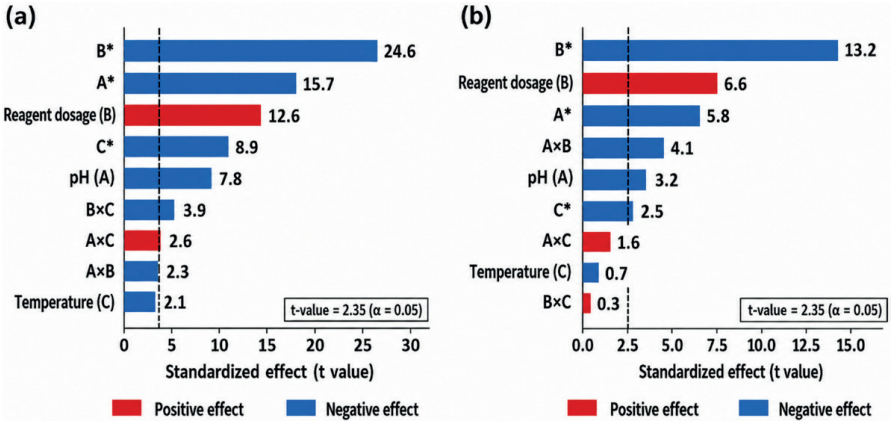


Figure 2. Pareto charts of standardised effects for (a) ilmenite recovery and (b) TiO_2 grade. The dashed line indicates the significance threshold at α=0.05.

For both responses, the quadratic dosage term (B^2) had the largest standardised effect, followed by the quadratic pH term (A^2) and the linear dosage term (B). The linear temperature term and most interactions involving temperature ranked among the weaker effects, particularly in the model for TiO_2 grade, in agreement with the ANOVA results. This ordering indicated that reagent dosage was the principal operating variable affecting both ilmenite recovery and concentrate grade. The curved response to dosage may be associated with incomplete surface coverage at low LS-O2 dosages, whereas excessive dosage may promote less selective adsorption on silicate gangue.

Response surface analysis. The three-dimensional response surface and the corresponding contour plot for ilmenite recovery as functions of pH and reagent dosage at the model-predicted optimum temperature are shown in Figures 3 and 4. The surface has a distinct dome shape with a single interior maximum, consistent with the significance of the quadratic terms discussed above. Recovery decreases more steeply along the dosage axis than along the pH axis, which agrees with the larger absolute value of the B^2 coefficient relative to A^2 (Table 5) and with the Pareto ranking shown in Figure 2a. The slight rotation of the contour ellipses in Figure 4 reflects the negative AB interaction, indicating that the pH value yielding maximum recovery shifts slightly with reagent dosage rather than remaining fixed.

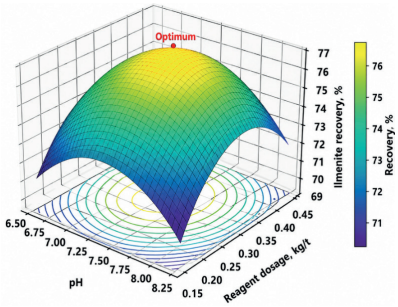


Figure 3. Response surface for ilmenite recovery as a function of pH and reagent dosage at the model-predicted optimum temperature (28°C).

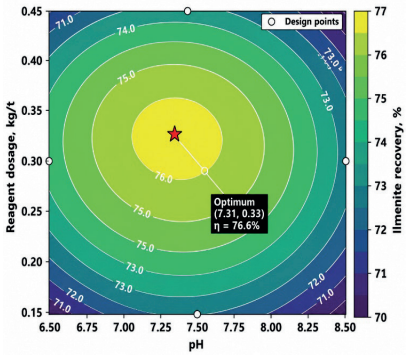


Figure 4. Contour plot of ilmenite recovery as a function of pH and reagent dosage, with design points (circles) and the optimum (star).

CC BY NC

The response surface for the TiO_2 grade (Figure 5), evaluated at the centre-point temperature, exhibits a similar dome-shaped dependence on pH and reagent dosage, with the maximum occurring in approximately the same region of the design space as the recovery maximum. The linear temperature term and its interactions with pH and reagent dosage were not statistically significant, whereas the quadratic temperature term remained significant, indicating a weak nonlinear effect of temperature on TiO_2 grade.

The consistency between the two response surfaces is encouraging from a process-design perspective, as it indicates that recovery and concentrate grade are not strongly conflicting objectives within the investigated range. A common operating region can therefore provide favourable values for both responses, supporting the joint optimisation carried out in the following section.

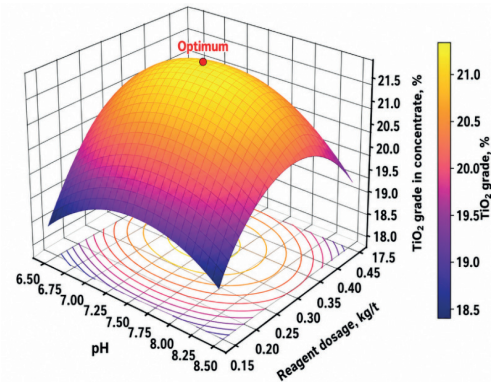


Figure 5. Response surface for the TiO_2 grade of the concentrate as a function of pH and reagent dosage at the centre-point temperature (30°C).

The agreement between the fitted models and the experimental design data is demonstrated by the parity plots in Figure 6. For both responses, the predicted and experimental values lie close to the 1:1 line, with R^2 values of 0.996 and 0.984, respectively, and no obvious systematic deviation from the line.

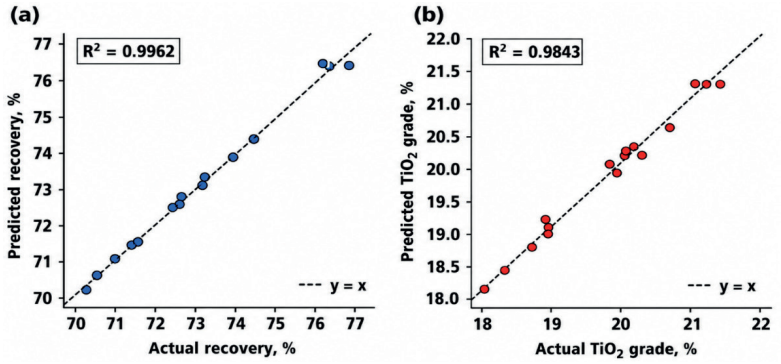


Figure 6. Predicted versus actual values for (a) ilmenite recovery and (b) TiO_2 grade (Box-Behnken design data).

Process optimisation. The two responses were combined using a composite desirability function defined as the geometric mean of the individual desirabilities, and the resulting desirability surface as a function of pH and reagent dosage at the model-predicted optimum temperature is shown in Figure 7. A single, clearly defined maximum was identified at pH 7.31, an LS-O2 dosage of 0.331 kg/t, and a temperature of 28°C, corresponding to a composite desirability of D=0.872 and predicted values of η=76.64% and TiO_2 grade=21.40% (Table 6). The high-desirability region (D>0.85) was confined to the vicinity of the optimum, indicating that close control of pH and reagent dosage is required to maintain favourable values for both responses. The narrowing of the contours towards the boundaries of the design space shows that operation outside the identified region, particularly at low reagent dosage and extreme pH values, leads to a substantial decrease in desirability.

The multivariable optimum identified in this study differs both quantitatively and methodologically from that obtained by sequential one-factor-at-a-time variation of the same reagent system (pH → dosage → temperature). Joint optimisation using RSM predicted slightly higher ilmenite recovery and concentrate grade at a marginally lower pH and temperature but a higher reagent dosage. These differences highlight the advantage of accounting for factor interactions rather than optimising each variable separately.

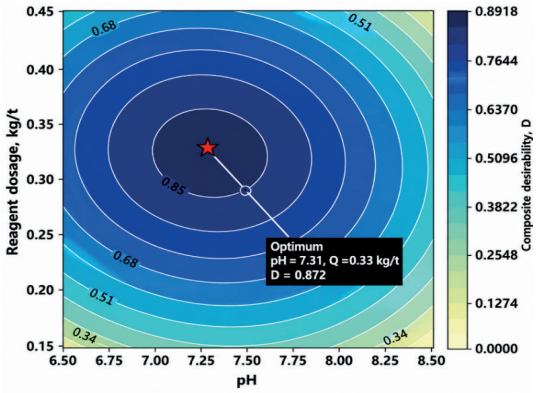


Figure 7. Contour plot of composite desirability as a function of pH and reagent dosage at the model-predicted optimum temperature (28°C).

Table 6. Model-predicted optimal flotation conditions obtained using the composite desirability function.

Parameter	Value
pH	7.31
LS-O2 dosage, kg/t	0.331
Temperature, °C	28
Predicted recovery, %	76.64
Predicted TiO_2 grade, %	21.40
Composite desirability, D	0.872

CC BY NC

Model verification. To assess the predictive reliability of the fitted models outside the immediate neighbourhood of the design points used for their construction, five additional operating points were evaluated: the predicted optimum (V1), two interior points not coinciding with design or centre points (V2, V3), a corner combination lying outside the original BBD point set (V4), and one point deliberately placed beyond the upper dosage boundary of the design region to test extrapolation behaviour (V5). The corresponding conditions, model predictions and verification results are given in Table 7 and Figure 8.

Table 7. Verification results.

Run	pH	LS-O2 dosage, kg/t	T, °C	Predicted recovery, %	Experimental recovery, %	d_η, %	Predicted TiO_2 grade, %	Experimental TiO_2 grade, %	d_TiO_2, %
V1 (optimum)	7.31	0.331	28.0	76.64	76.09	0.72	21.40	21.84	2.00
V2	7.00	0.250	25.0	75.35	75.21	0.20	20.79	20.65	0.71
V3	8.00	0.350	35.0	75.21	74.99	0.30	20.89	21.43	2.52
V4 (corner)	6.50	0.200	35.0	72.25	70.58	2.36	19.23	19.28	0.26
V5 (extrapolation)	7.50	0.500	30.0	72.44	73.11	0.92	19.56	19.45	0.58

Agreement between the model predictions and the verification results was good across all five points, with relative deviations ranging from 0.20% to 2.52% and a mean absolute deviation of 0.90% for recovery and 1.21% for TiO_2 grade – well within the ±5% band typically considered acceptable for RSM-based process models (Figure 8). The largest deviation (2.36% for recovery, corner point V_4) occurred at the factor combination furthest from the design centre and not included in the original Box-Behnken matrix, which is the expected behaviour for a second-order polynomial model, whose predictive accuracy is highest near the centre of the design space and decreases progressively toward its boundaries and beyond. Notably, even the deliberately extrapolated point (V_5, dosage=0.50 kg/t, outside the upper design bound of 0.45 kg/t) showed a deviation of less than 1%, suggesting that the fitted quadratic surface remains reasonably well-behaved in the immediate vicinity of the design region.

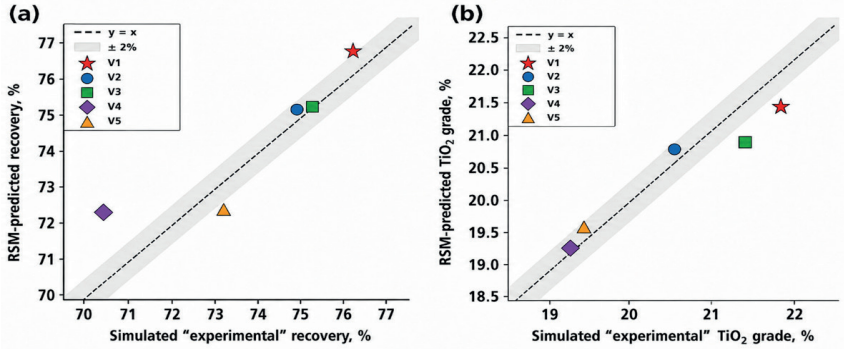


Figure 8. Predicted versus verification values for (a) ilmenite recovery and (b) TiO_2 grade.

The obtained results confirm that the regression models provide a statistically adequate and practically reliable description of the flotation response of the ilmenite ore to pH, LS-O2 dosage and temperature over the investigated range.

Conclusion. A response surface methodology (RSM) based on a three-factor Box-Behnken design was applied to model and optimise the flotation of an ilmenite ore using a single modified lignosulphonate reagent, LS-O2. Second-order polynomial models were developed to relate pulp pH, reagent dosage, and temperature to ilmenite recovery and the TiO_2 grade of the concentrate. ANOVA confirmed that both models were statistically significant, with non-significant lack of fit and high coefficients of determination (R^2=0.996 for recovery and R^2=0.984 for TiO_2 grade).

Reagent dosage was identified as the dominant factor governing both responses, followed by pulp pH, while temperature had a comparatively minor effect. For TiO_2 grade, the linear temperature term and temperature-related interactions were not statistically significant, although the quadratic temperature term remained significant. Joint optimisation of both responses using a composite desirability function identified an optimum at pH 7.31, an LS-O2 dosage of 0.331 kg/t, and a temperature of 28°C, predicting an ilmenite recovery of 76.6% and a TiO_2 grade of 21.4%. Verification at five independent operating points, including a boundary combination and an extrapolated dosage beyond the design range, supported the predictive reliability of the models, with relative deviations ranging from 0.20% to 2.52% and mean absolute deviations of 0.90% for recovery and 1.21% for TiO_2 grade.

The results show that a statistically validated quadratic RSM model can adequately describe the combined and interactive effects of pH, reagent dosage, and temperature on ilmenite flotation using a single lignosulphonate-based reagent.

References

Ahmadi A., Rezaei M., Sadeghieh S. M. (2021). Interaction effects of flotation reagents for SAG mill reject of copper sulphide ore using response surface methodology. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – Vol. 31 (3). – P. 792-806. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65539-5 (in Eng.).

Arancibia-Bravo M. P., Lucay F. A., Sepúlveda F. D., Cortés L., Cisternas L. A. (2022). Response Surface Methodology for Copper Flotation Optimization in Saline Systems. Minerals. – Vol. 12 (9). – P. 1131. https://doi.org/10.3390/min12091131 (in Eng.).

Chen P., Liu J., Li W., Zhai J., Yang Y. (2024). Flotation behavior of ilmenite using 1, 10-phenanthroline as novel collector. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – Vol. 34 (3). – P. 995-1002. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66448-9 (in Eng.).

Chique J., Uribe L., Pawlik M., Ramirez A., Gutierrez L. (2023). Foaming Properties of Lignosulfonates in the Flotation Process. Polymers. – Vol. 15 (17). – P. 3575. https://doi.org/10.3390/polym15173575 (in Eng.).

Durga Prasad G., Meikap B. C. (2025). Modeling and optimizing the flotation of coal fines: an investigation utilizing the Box-Behnken design in conjunction with response surface methodology. International Journal of Coal Preparation and Utilization. – Vol. 45 (10). – P. 2398-2419. https://doi.org/10.1080/19392699.2024.2424775 (in Eng.).

El Khaloufi M., Drevelle O., Soucy G. (2021). Titanium: an overview of resources and production methods. Minerals. – Vol. 11 (12). – P. 1425. https://doi.org/10.3390/min11121425 (in Eng.).

Elganidi I., Elarbe B., Ridzuan N., Abdullah N. (2022). Optimisation of reaction parameters for a novel polymeric additives as flow improvers of crude oil using response surface methodology. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – Vol. 12 (2). – P. 437-449. https://doi.org/10.1007/s13202-021-01349-1 (in Eng.).

Fan G., Zhang H., Tian F., Wang H., Xu L., Cao Y., Xu H., Zhang F., He J., Li G. (2024). The application of dextran sodium sulfate to the efficient separation of ilmenite and forsterite, as a flotation depressant. Processes. – Vol. 12 (1). – P. 134. https://doi.org/10.3390/pr12010134 (in Eng.).

Ganguly S., Kelland M. A., Ellis R. J., Andresen M., Subramanian S., Theodossiou A. (2024). Sustainable calcite scale inhibitors via oxidation of lignosulfonates. ACS omega. – Vol. 9 (23). – P. 25162-25171. https://doi.org/10.1021/acsomega.4c02716 (in Eng.).

Liu Y., Liu Z., Wang Y., Zhang Y., Lu D. (2025). Mineralogical Analysis of Factors Affecting the Grade of High-Gradient Magnetic Separation Concentrates and Experimental Study on TiO_2 Enrichment Using ARC. Minerals. – Vol. 15 (8). – P. 799. https://doi.org/10.3390/min15080799 (in Eng.).

Maldybayev G., Korabayev A., Sharipov R., Al Azzam K. M., Negim E. S., Baigenzhenov O., Alimzhanova A., Panigrahi M., Shayakhmetova R. (2024). Processing of titanium-containing ores for the production of titanium products: A comprehensive review. Heliyon. – Vol. 10 (3). https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24966 (in Eng.).

Mehdilo A., Irannajad M. (2021). Surface modification of ilmenite and its accompanied gangue minerals by thermal pretreatment: Application in flotation process. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – Vol. 31 (9). – P. 2836-2851. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65697-2 (in Eng.).

Quiroz C., Murga R., Giraldo J. D., Gutierrez L., Uribe L. (2022). Understanding the interaction of lignosulfonates for the separation of molybdenite and chalcopyrite in seawater flotation processes. Polymers. – Vol. 14 (14). – P. 2834. https://doi.org/10.3390/polym14142834 (in Eng.).

Szpisják-Gulyás N., Al-Tayawi A. N., Horváth Z. H., László Z., Kertész S., Hodúr C. J. A. A. (2023). Methods for experimental design, central composite design and the Box–Behnken design, to optimise operational parameters: A review. Acta Alimentaria. – Vol. 52 (4). – P. 521-537. https://doi.org/10.1556/066.2023.00235 (in Eng.).

Vidal C., Carrillo-Varela I., Reyes-Contreras P., Gutierrez L., Mendonça R. T. (2021). Sulfomethylation of Radiata Pine Kraft Lignin and Its Use as a Molybdenite Depressant in Selective Chalcopyrite-Molybdenite Separation by Flotation. BioResources. – Vol. 16 (3). https://doi.org/10.15376/biores.16.3.5646-5666 (in Eng.).

Wang Q., Yang S., Huang L., Liu S., Liu C., Xu J. (2024). Research progress of application and interaction mechanism of polymers in mineral flotation: a review. Polymers. – Vol. 16 (23). – P. 3335. https://doi.org/10.3390/polym16233335 (in Eng.).

Wu X., Liu M., Li G., Guo Y., Tian J., Wang Z., Xu L. (2025). Improved Flotation Separation of Barite from Ca-Containing Gangue Minerals via Surface-Specific Adsorption of Sodium Lignosulfonate. Langmuir. – Vol. 41 (36). – P. 24974-24983. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5c03598 (in Eng.).

Yang Y., Xu L., Liu S., Deng J. (2021). Influence of particle size on flotation separation of ilmenite, olivine, and pyroxene. Physicochemical Problems of Mineral Processing. – Vol. 57 (5). – P. 106-117. https://doi.org/10.37190/ppmp/141249 (in Eng.).

Yao W., Zhao J., Du L., Li J., Fu Y., Xia K., Zhang M., Wang D. (2026). Enhanced flotation separation of scheelite from calcite using oxidized sodium lignosulfonate as an inhibitor. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2026.05.047 (in Eng.).

Zhai J., Chen P., Sun W., Chen W., Wan S. (2020). A review of mineral processing of ilmenite by flotation. Minerals Engineering. – Vol. 157. – P. 106558. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106558 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 350-364

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.460

UDC: 620.193:004.855
IRSTI: 31.15.33

©Nefedov A.N., Taiekenova A.T.*, Imashev B.K., Nurislamov R.M., Leontyeva X., 2026.
JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry",
Almaty, Kazakhstan.
*E-mail: a.taiekenova@gmail.com

QUANTUM COMPUTING IN THE MODELING OF CORROSION PROCESSES

Nefedov Alexander — Candidate of Chemical Sciences, Scientific Consultant, 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;
Taiekenova Arailym — Master's degree, Leading Engineer, JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan,
E-mail: a.taiekenova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-8354-1704;
Imashev Bauyrzhan — Junior Researcher, JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan,
E-mail: imashev_b_88@mail.ru, https://orcid.org/0009-0002-8452-8584;
Nurislamov Ruslan — Leading Engineer, Modeling Department, Competence Center for Corrosion Issues, JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan,
E-mail: r.nurislamov@ifce.kz, https://orcid.org/0009-0007-3654-0315;
Leontyeva Xeniya — Junior Researcher, JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan,
E-mail: x.leontyeva@ifce.kz, https://orcid.org/0000-0002-4740-1720.

Abstract. Corrosion of metals and alloys remains one of the most significant scientific and technological challenges facing modern industry, resulting in substantial economic losses, reduced equipment reliability, and increased environmental and technological risks. Effective prediction of the corrosion behavior of materials requires a detailed understanding of processes occurring at the atomic and electronic levels. The purpose of this work is to analyze the potential application of quantum computing to corrosion process modeling and to assess its prospects in corrosion science and materials engineering. The study was conducted as an analytical review of scientific publications in computational chemistry, quantum information science, and electrochemical corrosion. The capabilities and limitations of classical quantum-chemistry methods, including Density Functional Theory (DFT) and post-Hartree–Fock approaches, were considered together with modern quantum algorithms, including the

Variational Quantum Eigensolver (VQE), Quantum Phase Estimation (QPE), methods for modeling periodic systems, and quantum molecular dynamics. The analysis indicates that quantum computing has considerable potential for more accurate descriptions of the electronic structure of protective oxide and sulfide films, elementary electrochemical reactions, hydrogen embrittlement processes, and interactions of corrosion inhibitors with metal surfaces. Computational resources and possible time horizons for the practical application of quantum technologies were assessed. Hybrid quantum-classical approaches are identified as the most realistic near-term direction, whereas modeling realistic corrosion interfaces will require further development of fault-tolerant quantum systems. The results identify promising directions for applying quantum computing to improve corrosion prediction accuracy and advance corrosion protection technologies.

Keywords: quantum computing; corrosion processes; density functional theory; electronic structure; electrochemical modeling; corrosion inhibitors; quantum chemistry

Funding: *This research was financially supported by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan within the framework of Program BR24992812 "Development of materials and technologies aimed at comprehensive corrosion protection of technological equipment in the petrochemical, machine-building and instrument-making industries".*

For citations: *Nefedov A.N., Taiekenova A.T., Imashev B.K., Nurislamov R.M., Leontyeva X. Quantum Computing in the Modeling of Corrosion Processes. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 350-364. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.460*

©Нефедов А.Н., Тайекенова А.Т.*, Имашев Б.К., Нурисламов Р.М., Леонтьева К.А., 2026.
«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан.
*E-mail: a.taiekenova@gmail.com

КОРРОЗИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕРДІ МОДЕЛЬДЕУДЕГІ КВАНТТЫҚ ЕСЕПТЕУЛЕР

Нефедов Александр — химия ғылымдарының кандидаты, ғылыми кеңесшісі, «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;
Тайекенова Арайлым — магистр, аға инженер, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: a.taiekenova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-8354-1704;
Имашев Бауыржан — кіші ғылыми қызметкер, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: imashev_b_88@mail.ru, https://orcid.org/0009-0002-8452-8584;
Нурисламов Руслан — аға инженер, «Д.В.Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,

E-mail: r.nurislamov@ifce.kz, https://orcid.org/0009-0007-3654-0315;
Леонтьева Ксения — кіші ғылыми қызметкер, «Д.В.Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: x.leontyeva@ifce.kz, https://orcid.org/0000-0002-4740-1720.

Аннотация. Металдар мен қорытпалардың коррозиясы қазіргі өнеркәсіптің елеулі экономикалық шығындарға, жабдықтар сенімділігінің төмендеуіне және экологиялық әрі технологиялық қауіптердің туындауына әкелетін маңызды ғылыми-техникалық мәселелерінің бірі болып қала береді. Материалдардың коррозиялық әрекетін тиімді болжау атомдық және электрондық деңгейлерде жүретін процестерді терең түсінуді талап етеді. Осы жұмыстың мақсаты – коррозиялық процестерді модельдеуде кванттық есептеулерді қолдану мүмкіндіктерін талдау және олардың коррозия ғылымы мен материалтанудағы пайдалану перспективаларын бағалау. Зерттеу есептеу химиясы, кванттық информатика және электрохимиялық коррозия салаларындағы ғылыми жарияланымдарға аналитикалық шолу түрінде орындалды. Тығыздық функционалы теориясын (DFT) және Хартри–Фоктан кейінгі тәсілдерді қамтитын классикалық кванттық химия әдістерінің мүмкіндіктері мен шектеулері, сондай-ақ вариациялық кванттық меншікті мәндер шешушісі (VQE), кванттық фазаны бағалау (QPE), периодтық жүйелерді модельдеу әдістері және кванттық молекулалық динамика қарастырылды. Талдау нәтижелері кванттық есептеулердің қорғаныш оксидтік және сульфидтік қабықшалардың электрондық құрылымын, қарапайым электрохимиялық реакцияларды, сутектік морттану процестерін және ингибиторлардың металл бетімен әрекеттесуін дәлірек сипаттау үшін айтарлықтай әлеуетке ие екенін көрсетті. Кванттық технологияларды практикалық қолдануға қажетті есептеу ресурстары мен ықтимал уақыт көкжиектеріне бағалау жүргізілді. Жақын перспективада гибридті кванттық-классикалық тәсілдер неғұрлым шынайы бағыт болып табылатыны, ал нақты коррозиялық интерфейстерді модельдеу үшін ақауларға төзімді кванттық жүйелердің одан әрі дамуы қажет екені көрсетілді. Алынған нәтижелер коррозиялық процестерді болжау дәлдігін арттыру және коррозияға қарсы қорғау технологияларын жетілдіру үшін кванттық есептеулерді қолданудың перспективалы бағыттарын айқындауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: кванттық есептеулер; коррозиялық процестер; тығыздық функционалы теориясы; электрондық құрылым; электрохимиялық модельдеу; коррозия ингибиторлары; кванттық химия

©Нефедов А.Н., Тайекенова А.Т.*, Имашев Б.К., Нурисламов Р.М., Леонтьева К.А., 2026.
АО «Институт Топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан.
*E-mail: a.taiekenova@gmail.com

КВАНТОВЫЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ В МОДЕЛИРОВАНИИ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Нефедов Александр — кандидат химических наук, научный консультант, АО «Институт Топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: a.nefedov@ifce.kz, https://orcid.org/0000-0002-9070-0398;
Тайекенова Арайлым — магистр, ведущий инженер, АО «Институт Топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: a.taiekenova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-8354-1704;
Имашев Бауыржан — младший научный сотрудник, АО «Институт Топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: imashev_b_88@mail.ru, https://orcid.org/0009-0002-8452-8584;
Нурисламов Руслан — ведущий инженер, АО «Институт Топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: r.nurislamov@ifce.kz, https://orcid.org/0009-0007-3654-0315;
Леонтьева Ксения — младший научный сотрудник, АО «Институт Топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: x.leontyeva@ifce.kz, https://orcid.org/0000-0002-4740-1720.

Аннотация. Коррозия металлов и сплавов остаётся одной из наиболее значимых научно-технических проблем современной промышленности, приводящей к существенным экономическим потерям, снижению надёжности оборудования и возникновению экологических и технологических рисков. Эффективное прогнозирование коррозионного поведения материалов требует понимания процессов, протекающих на атомном и электронном уровнях. Целью настоящей работы является анализ возможностей применения квантовых вычислений для моделирования коррозионных процессов и оценка перспектив их использования в коррозионной науке и материаловедении. Исследование выполнено в формате аналитического обзора публикаций в области вычислительной химии, квантовой информатики и электрохимической коррозии. Рассмотрены возможности и ограничения классических методов квантовой химии, включая теорию функционала плотности (DFT) и пост-хартри-фоковские подходы, а также современные квантовые алгоритмы: вариационный квантовый солвер собственных значений (VQE), квантовая оценка фазы (QPE), методы моделирования периодических систем и квантовая молекулярная динамика. Анализ показывает, что квантовые вычисления обладают потенциалом для более точного описания электронной структуры защитных оксидных и сульфидных плёнок, элементарных электрохимических реакций, процессов водородного охрупчивания и взаимодействия ингибиторов с металлической поверхностью. Выполнена оценка вычислительных ресурсов и возможных временных горизонтов

практического применения квантовых технологий. Показано, что в ближайшей перспективе наиболее реалистичным направлением являются гибридные квантово-классические подходы, тогда как моделирование реалистичных коррозионных интерфейсов потребует развития отказоустойчивых квантовых систем. Полученные результаты позволяют определить перспективные направления использования квантовых вычислений для повышения точности прогнозирования коррозии и совершенствования технологий противокоррозионной защиты.

Ключевые слова: квантовые вычисления; коррозионные процессы; теория функционала плотности; электронная структура; электрохимическое моделирование; ингибиторы коррозии; квантовая химия

Введение. Коррозия металлов и сплавов является одной из наиболее серьёзных технико-экономических проблем современной промышленности. По различным оценкам, ежегодные потери, связанные с коррозионным разрушением материалов и оборудования, достигают 3–4 % валового внутреннего продукта промышленно развитых стран. В нефтегазовой, химической, энергетической и транспортной отраслях коррозия приводит не только к значительным экономическим затратам, связанным с ремонтом и заменой оборудования, но и создаёт риски возникновения аварийных ситуаций, экологических последствий и угроз безопасности персонала (Revie and Uhlig, 2008).

С фундаментальной точки зрения коррозия представляет собой совокупность электрохимических процессов, протекающих на границе раздела фаз «металл – окружающая среда» и сопровождающихся переносом электронов, адсорбцией реагентов, образованием промежуточных соединений и формированием продуктов коррозии (Marcus, 2011). Скорость и механизм протекания данных процессов определяются особенностями электронной структуры материалов, состоянием поверхности металла и взаимодействием с компонентами агрессивной среды (Nørskov et al., 2011). В связи с этим понимание коррозионных явлений на атомном и электронном уровнях является необходимым условием для разработки эффективных методов противокоррозионной защиты.

В последние десятилетия важным инструментом исследования коррозионных процессов стали методы вычислительного материаловедения, основанные преимущественно на классических вычислительных ресурсах. Наиболее широкое распространение получила теория функционала плотности (DFT), позволяющая рассчитывать электронную структуру материалов, энергии адсорбции, энергетические барьеры реакций и свойства защитных плёнок (Hafner, 2008; Taylor, 2012). Наряду с DFT применяются пост-хартри-фоковские методы, включая MP2, CCSD(T) и CASSCF, обеспечивающие более высокую точность для ряда многоэлектронных систем, но характеризующиеся значительно большей вычислительной сложностью (Helgaker et al., 2000). В настоящей работе данные методы рассматриваются как классические методы квантовой химии, в то время как под квантовыми вычислениями понимаются вычисления, выполняемые с использованием квантовых алгоритмов на квантовых вычислительных

CC BY NC

устройствах. Такое разграничение позволяет отдельно оценить возможности традиционного вычислительного моделирования и перспективы его дополнения квантовыми технологиями. Несмотря на значительные успехи, возможности классических вычислительных подходов остаются ограниченными при описании систем со сложными электронными корреляциями, включая оксиды и сульфиды переходных металлов, а также многоэлектронные электрохимические процессы (Anisimov et al., 1991; Wang et al., 2006). Более точные пост-хартри-фоковские методы требуют значительных вычислительных ресурсов и практически неприменимы для моделирования коррозионных систем реального масштаба (Helgaker et al., 2000).

Развитие квантовых вычислений открывает новые возможности для моделирования многоэлектронных систем и решения задач, недоступных классическим компьютерам. Использование явлений квантовой суперпозиции и запутанности позволяет рассчитывать электронную структуру сложных материалов с потенциально более высокой точностью и благоприятным масштабированием вычислительных затрат (Nielsen and Chuang, 2010; McArdle et al., 2020). Современные квантовые алгоритмы, включая вариационный квантовый солвер собственных значений (VQE), квантовую оценку фазы (QPE) и методы квантового моделирования динамических процессов, рассматриваются как перспективный инструмент для решения задач вычислительной химии и материаловедения.

Несмотря на быстрое развитие квантовых технологий, вопросы их применения к моделированию коррозионных процессов остаются недостаточно систематизированными. В научной литературе отсутствует комплексный анализ потенциальных областей применения квантовых вычислений в коррозионной науке, а также оценка перспектив практического использования соответствующих алгоритмов для решения прикладных задач.

Целью настоящего обзора является систематический анализ возможностей и перспектив применения квантовых вычислений для моделирования коррозионных процессов, включая оценку существующих ограничений классических вычислительных методов, рассмотрение современных квантовых алгоритмов и определение наиболее перспективных направлений их использования в исследованиях коррозии материалов.

Литературный обзор. Коррозия металлов в водных средах представляет собой совокупность взаимосвязанных анодных и катодных электрохимических реакций, протекающих на границе раздела фаз «металл – окружающая среда» (Marcus, 2011). Скорость и механизм коррозионного разрушения определяются кинетикой элементарных процессов, включающих адсорбцию реагентов на поверхности металла, перенос электронов, образование промежуточных соединений, формирование продуктов коррозии и рост защитных плёнок. Согласно современным представлениям, все перечисленные стадии контролируются особенностями электронной структуры взаимодействующих веществ и характером межатомных взаимодействий на поверхности материала (Nørskov et al., 2011).

В последние десятилетия значительное развитие получили методы вычислительного моделирования коррозионных процессов. Наиболее широко применяется теория функционала плотности (DFT), которая позволяет рассчитывать электронную структуру материалов, энергии адсорбции, энергетические барьеры реакций и характеристики защитных плёнок (Hafner, 2008; Taylor, 2012). DFT успешно используется для исследования процессов анодного растворения металлов, катодного восстановления кислорода и водорода, формирования оксидных слоёв и взаимодействия ингибиторов коррозии с металлической поверхностью (Kokalj, 2021; Obot et al., 2015).

Особую сложность для моделирования представляют коррозионно-значимые материалы с сильными электронными корреляциями. К ним относятся оксиды переходных металлов (Fe_2O_3, Fe_3O_4, Cr_2O_3, NiO, TiO_2), являющиеся основными компонентами пассивных плёнок, а также сульфиды железа, образующиеся в сероводородсодержащих средах (Anisimov et al., 1991; Rickard and Luther, 2007). Электронная структура данных соединений характеризуется частично заполненными d-орбиталями, сложным магнитным упорядочением и выраженными корреляционными эффектами. Для таких систем стандартные функционалы DFT нередко демонстрируют существенные отклонения от экспериментальных данных, в частности при расчёте ширины запрещённой зоны, энергий дефектообразования и параметров электронного переноса (Wang et al., 2006).

Несмотря на широкое распространение DFT, данный подход обладает рядом фундаментальных ограничений. Ошибки обменно-корреляционных функционалов, проблемы самовзаимодействия электронов и недостаточно точное описание мультиреференсных состояний приводят к снижению точности расчётов для сложных коррозионных систем (Anisimov et al., 1991; Wang et al., 2006). Более точные пост-хартри-фоковские методы, включая MP2, CCSD(T) и CASSCF, обеспечивают более достоверное описание электронной структуры, однако требуют значительных вычислительных ресурсов и становятся практически неприменимыми для систем, содержащих сотни атомов (Helgaker et al., 2000; Reiher et al., 2017).

В связи с указанными ограничениями в последние годы активно развивается направление квантовых вычислений, ориентированное на решение задач квантовой химии и материаловедения. Наиболее перспективными считаются вариационный квантовый солвер собственных значений (VQE), квантовая оценка фазы (QPE), квантовая молекулярная динамика и гибридные методы вложения (Peruzzo et al., 2014; Kitaev, 1996; Lloyd, 1996; Rossmannek et al., 2021). Исследования показывают, что данные подходы обладают потенциалом преодоления вычислительных ограничений классических методов и могут обеспечить более точное моделирование электронной структуры сложных коррозионных систем.

Таким образом, анализ литературных данных свидетельствует о том, что дальнейшее развитие методов моделирования коррозионных процессов связано с применением квантовых вычислений, способных обеспечить более

CC BY NC

точное описание электронных взаимодействий и расширить возможности прогнозирования коррозионного поведения материалов.

Материалы и методы. Настоящее исследование выполнено в формате аналитического обзора научной литературы, посвящённой применению квантовых вычислений для моделирования коррозионных процессов и электрохимических явлений. Анализ основан на публикациях в области квантовой химии, вычислительного материаловедения, электрохимии и квантовых вычислений. Поиск литературных источников осуществлялся в международных научных базах данных Scopus, Web of Science, Google Scholar и arXiv. Для поиска использовались ключевые слова и их комбинации: «quantum computing», «quantum chemistry», «variational quantum eigensolver», «quantum phase estimation», «corrosion modelling», «electrochemical reactions», «density functional theory», «hydrogen embrittlement», «corrosion inhibitors», «metal oxide films». В обзор были включены научные статьи, монографии и обзоры, опубликованные преимущественно в период 2000–2025 гг., а также фундаментальные работы, сформировавшие теоретические основы квантовых вычислений и моделирования электронной структуры. Основными критериями отбора являлись научная значимость публикации, цитируемость, наличие рецензирования и непосредственная связь с рассматриваемой тематикой.

Анализ литературы проводился по следующим направлениям: ограничения классических методов квантовой химии при моделировании коррозионных процессов; современные квантовые алгоритмы для расчёта электронной структуры веществ; возможности применения квантовых вычислений для исследования оксидных и сульфидных плёнок, электрохимических реакций, ингибиторов коррозии и процессов водородного охрупчивания. На основе сопоставления опубликованных данных выполнена оценка перспектив внедрения квантовых вычислительных технологий в коррозионные исследования и определены наиболее перспективные направления дальнейшего развития.

Результаты. По результатам анализа современных публикаций показано, что применение квантовых вычислений рассматривается как перспективное направление для исследования коррозионных процессов на атомном и электронном уровнях. Согласно опубликованным данным, одним из ограничений классических методов моделирования является снижение точности описания систем со сложной электронной структурой, к которым относятся оксидные и сульфидные плёнки переходных металлов, а также интерфейсы металл/раствор.

Показано, что широко используемая теория функционала плотности (DFT) обеспечивает приемлемую точность для многих задач вычислительного материаловедения, однако при моделировании коррозионно-значимых материалов может приводить к существенным ошибкам в расчётах энергетических характеристик. Наиболее заметные отклонения наблюдаются при описании оксидов переходных металлов, для которых характерны сильные электронные корреляции. В таких системах ошибки расчёта энергетических параметров могут достигать значений, способных существенно влиять на прогнозирование кинетики электрохимических процессов.

Согласно опубликованным данным, квантовые алгоритмы VQE и QPE обладают потенциалом для более точного описания электронной структуры многоэлектронных систем. При этом VQE рассматривается как один из наиболее перспективных алгоритмов для ранних этапов развития квантовых вычислений, поскольку его реализация допускает использование современных шумных квантовых устройств. Наиболее перспективным для ближайшей перспективы является алгоритм VQE, позволяющий выполнять расчёты на существующих квантовых устройствах класса NISQ. Алгоритм QPE обеспечивает более высокую точность, однако его практическая реализация связана с необходимостью использования отказоустойчивых квантовых компьютеров.

По результатам анализа литературных данных наибольший практический интерес для коррозионной науки представляют задачи расчёта электронной структуры защитных оксидных и сульфидных плёнок, моделирования элементарных электрохимических реакций, прогнозирования эффективности ингибиторов коррозии и исследования механизмов водородного охрупчивания. Для указанных направлений повышение точности расчёта энергетических характеристик рассматривается как важное условие получения более достоверных прогнозов.

Сравнение вычислительной сложности классических и квантовых методов расчёта электронной структуры в зависимости от размера системы представлено на рисунке 1.

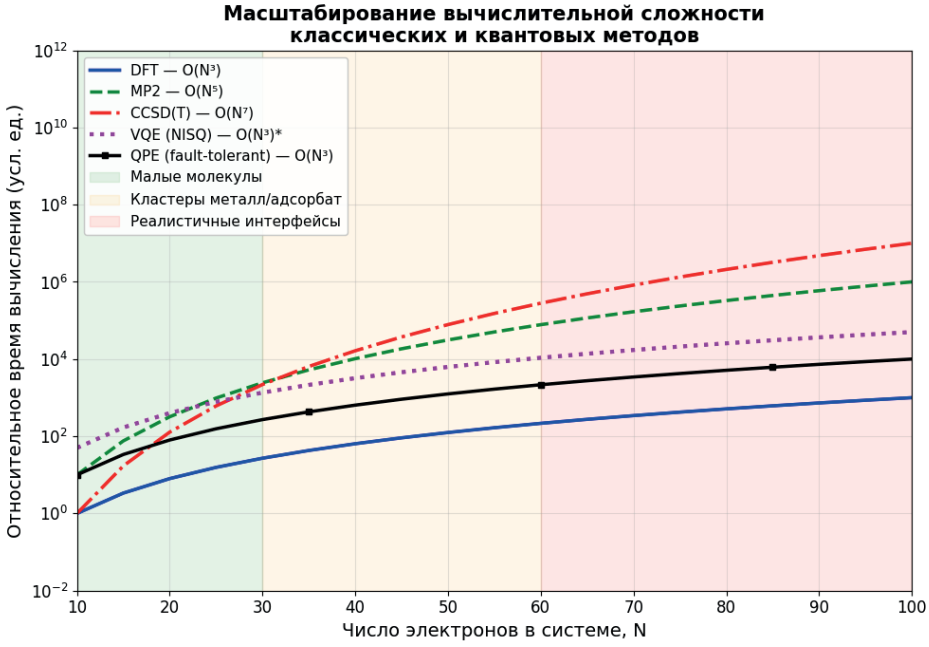


Рисунок 1. Сравнение вычислительной сложности классических и квантовых методов расчёта электронной структуры.

CC BY NC

На полулогарифмическом графике показано масштабирование времени вычисления с числом электронов (N) для DFT ($O(N^3)$), MP2 ($O(N^5)$), CCSD(T) ($O(N^7)$), VQE на NISQ-устройствах и QPE на отказоустойчивых квантовых компьютерах. Цветовыми зонами выделены диапазоны размеров систем: малые молекулы (10-30 электронов), кластеры металл/адсорбат (30-60 электронов) и реалистичные коррозионные интерфейсы (60-100+ электронов). Рисунок иллюстрирует различия в характере масштабирования вычислительных затрат для рассматриваемых методов при увеличении числа электронов. Согласно приведённой оценке, рост размера системы приводит к значительно более быстрому увеличению вычислительной сложности высокоточных пост-хартри-фоковских методов по сравнению с DFT. Квантовые алгоритмы потенциально могут обеспечить преимущества при решении задач электронной структуры, однако их практическая эффективность зависит от количества доступных логических кубитов, точности квантовых операций, эффективности алгоритма и возможностей коррекции ошибок. Поэтому представленные зависимости следует рассматривать как качественную сравнительную иллюстрацию, а не как универсальные оценки вычислительной производительности.

Согласно выполненной оценке вычислительных ресурсов, решение задач моделирования простых адсорбционных процессов и отдельных электрохимических реакций потенциально может стать доступным на ранних этапах развития квантовых вычислительных технологий. Вместе с тем моделирование реалистичных интерфейсов металл/оксид/раствор, вероятно, потребует использования отказоустойчивых квантовых компьютеров с существенно большим числом логических кубитов.

Оценка вычислительных ресурсов для квантового моделирования коррозионных процессов приведена в таблице 1.

Таблица 1. Оценка вычислительных ресурсов для квантового моделирования коррозионных процессов.

Задача	Атомы	Активные орбитали	Логические кубиты	Горизонт
Адсорбция H_2S на кластере Fe	10-20	30-60	60-120	2025-2030
Барьер анодного растворения Fe	15-30	50-100	100-200	2028-2035
Электронная структура Cr_2O_3	20-50	80-200	160-400	2030-2038
Интерфейс Fe/FeS	50-100	200-500	400-1000	2035-2045
Реалистичный интерфейс металл/оксид/раствор	200-500	1000-2000	2000-4000	После 2040

С учётом необходимости коррекции ошибок количество физических кубитов может значительно превышать число логических кубитов; конкретное соотношение зависит от используемой архитектуры, схемы коррекции ошибок и характеристик аппаратной реализации (Lee et al., 2021). Для моделирования реалистичных коррозионных интерфейсов, вероятно, потребуются масштабируемые отказоустойчивые квантовые вычислительные системы с существенно большим

числом физических кубитов. Поэтому приведённые в настоящей работе временные горизонты следует рассматривать как ориентировочные сценарные оценки, зависящие от темпов развития квантового аппаратного обеспечения и методов коррекции ошибок (Babbush et al., 2021; Preskill, 2018). Результаты анализа также свидетельствуют о высокой перспективности гибридных квантово-классических подходов, позволяющих объединять преимущества существующих методов DFT и квантовых алгоритмов. Такие подходы рассматриваются как наиболее реалистичный путь внедрения квантовых вычислений в коррозионные исследования в ближайшие десятилетия.

Дорожная карта применения квантовых вычислений к моделированию коррозионных процессов представлена на рисунке 2.



Рисунок 2. Дорожная карта применения квантовых вычислений к моделированию коррозионных процессов.

Цветовые зоны выделяют три эры: NISQ (2024–2030), ранние отказоустойчивые квантовые компьютеры (2030–2040) и зрелые FTQC (после 2040). Рисунок представляет сценарную дорожную карту возможного развития применения квантовых вычислений в коррозионном моделировании. Период NISQ рассматривается как этап разработки и апробации гибридных квантово-классических методов, последующий этап связан с развитием отказоустойчивых квантовых вычислений, а дальнейшая перспектива — с возможным расширением масштаба моделируемых систем. Представленные временные интервалы являются ориентировочными и отражают возможные сценарии технологического развития, а не установленные сроки практического внедрения.

Энергетический профиль реакции анодного растворения железа: сравнение DFT и квантового расчёта (оценка) представлен на рисунке 3.

CC BY NC

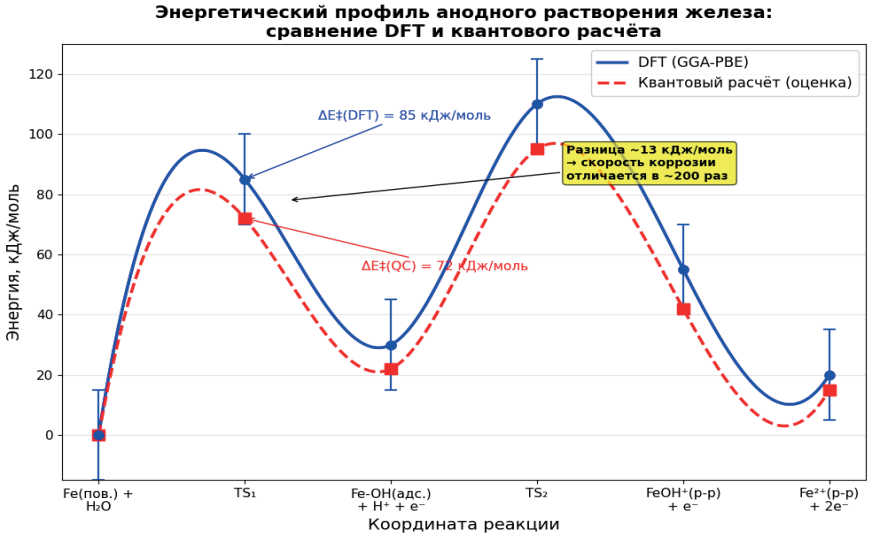


Рисунок 3. Энергетический профиль реакции анодного растворения железа: сравнение DFT и квантового расчёта (оценка).

На рисунке 3 показан энергетический профиль двухстадийной реакции растворения Fe в водной среде

$$Fe_{(пов.)} + H_2O \rightarrow FeOH_{(адс.)} + H^+ + e^- \rightarrow FeOH^+_{(р\text{-}р)} + e^- \rightarrow Fe^{2+}_{(р\text{-}р)} + 2e^-$$

Синяя линия - результат DFT (GGA-PBE), красная пунктирная линия - оценка на уровне квантового расчёта (аналог CCSD(T)). Полосы погрешностей для DFT (±15 кДж/моль) отражают типичную неопределённость метода. Аннотацией показано, что разница в барьере первого переходного состояния ~13 кДж/моль приводит к различию в предсказанной скорости коррозии примерно в 200 раз (по уравнению Аррениуса при 25 °C), что демонстрирует критическую важность химической точности для коррозионного моделирования.

Ключевые реакции, для которых квантовая точность критически важна:

– анодное растворение Fe, Cr, Ni;

– катодное восстановление O_2 и H^+;

– углекислотная коррозия ($CO_2 + H_2O + e^-$);

– сероводородная коррозия ($H_2S + Fe(пов.) \rightarrow FeS + H_2$);

– адсорбция и восстановление Cl^- на поверхности пассивной плёнки.

Обсуждение. Проведенный анализ показывает, что квантовые вычисления могут расширить возможности теоретического исследования коррозионных процессов за счёт более точного описания электронной структуры сложных многоэлектронных систем. Практическое преимущество квантовых подходов заключается прежде всего в возможности моделирования систем, для которых применение высокоточных классических методов ограничивается

вычислительной сложностью. В коррозионной науке это имеет особое значение при исследовании защитных оксидных и сульфидных плёнок, элементарных электрохимических реакций и межфазных взаимодействий. Повышение точности расчёта электронных состояний и энергетических барьеров потенциально позволяет более достоверно оценивать механизмы протекания элементарных стадий коррозии, сравнивать устойчивость различных поверхностных состояний и прогнозировать эффективность защитных материалов и ингибиторов. При этом квантовые вычисления не следует рассматривать как непосредственную замену DFT и других классических методов: на современном этапе наиболее практичным является их совместное использование в рамках гибридных квантово-классических подходов.

Особое значение это имеет для моделирования защитных оксидных и сульфидных плёнок, определяющих коррозионную стойкость конструкционных материалов. Недостаточная точность традиционных методов расчёта электронной структуры может приводить к существенным отклонениям в прогнозировании механизмов формирования и разрушения пассивных слоёв. Использование квантовых вычислений создаёт предпосылки для получения более достоверных данных о свойствах таких материалов.

Перспективным направлением является применение квантовых вычислений для исследования элементарных электрохимических реакций на границе металл/раствор. Повышение точности расчёта энергетических барьеров может существенно улучшить прогнозирование скоростей коррозии и повысить надёжность разрабатываемых моделей коррозионного поведения материалов в различных средах.

Несмотря на значительный потенциал, практическое внедрение квантовых вычислений в коррозионную науку в настоящее время ограничивается уровнем развития аппаратного обеспечения. Большинство задач, представляющих непосредственный промышленный интерес, требуют вычислительных ресурсов, которые станут доступны лишь после создания масштабируемых отказоустойчивых квантовых компьютеров. В связи с этим наиболее перспективными в краткосрочной перспективе представляются гибридные квантово-классические методы, позволяющие постепенно интегрировать квантовые алгоритмы в существующие вычислительные схемы.

Таким образом, квантовые вычисления следует рассматривать не как замену традиционных методов моделирования, а как их дальнейшее развитие, способное обеспечить новый уровень точности при исследовании коррозионных процессов и разработке эффективных методов противокоррозионной защиты материалов.

Заключение. В работе проведён анализ возможностей применения квантовых вычислений для моделирования коррозионных процессов и оценки их перспектив в задачах коррозионной науки. Показано, что фундаментальные ограничения классических вычислительных методов, прежде всего теории функционала плотности и пост-хартри-фоковских подходов, затрудняют точное описание электронных свойств сложных коррозионно-значимых систем, включая оксидные

CC BY NC

и сульфидные плёнки переходных металлов, межфазные границы и процессы переноса заряда.

По результатам анализа научной литературы показано, что квантовые алгоритмы, такие как вариационный квантовый солвер собственных значений (VQE), квантовая оценка фазы (QPE) и гибридные методы вложения, рассматриваются как перспективные инструменты для повышения точности расчётов электронной структуры и энергетических характеристик коррозионных систем.

Согласно рассмотренным литературным данным, в краткосрочной перспективе наибольший практический интерес могут представлять гибридные квантово-классические подходы, позволяющие сочетать возможности существующих методов вычислительного материаловедения с развивающимися квантовыми технологиями. Полномасштабное моделирование реалистичных коррозионных интерфейсов, вероятно, потребует дальнейшего развития отказоустойчивых квантовых вычислительных систем и увеличения доступного числа логических кубитов.

Таким образом, квантовые вычисления являются перспективным инструментом для решения фундаментальных и прикладных задач коррозионной науки. Их дальнейшее развитие может способствовать более глубокому пониманию механизмов коррозии и созданию новых подходов к прогнозированию долговечности материалов и разработке эффективных технологий противокоррозионной защиты.

References

Anisimov V.I., Zaanen J., Andersen O.K. (1991). Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. Physical Review B. – Vol. 44 (3). – P. 943-954. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943 (in Eng.).

Babbush R., McClean J.R., Newman M., Wiebe N., Berry D.W., Neven H. (2021). Focus beyond quadratic speedups for error-corrected quantum advantage. PRX Quantum. – Vol. 2 (1). – P. 010103. https://doi.org/10.1103/PRXQuantum.2.010103 (in Eng.).

Hafner J. (2008). Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. Journal of Computational Chemistry. – Vol. 29 (13). – P. 2044-2078. https://doi.org/10.1002/jcc.21057 (in Eng.).

Helgaker T., Jorgensen P., Olsen J. (2000). Molecular electronic-structure theory. Wiley. (in Eng.).

Kitaev A.Y. (1996). Quantum measurements and the Abelian stabilizer problem. Report No. 96-003. Electronic Colloquium on Computational Complexity. (in Eng.).

Kokalj A. (2021). DFT study of aqueous-phase adsorption of cysteine and penicillamine on Fe(110). Applied Surface Science. – Vol. 548. – P. 149274. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149274 (in Eng.).

Lee J., Berry D.W., Gidney C., Huggins W.J., McClean J.R., Wiebe N., Babbush R. (2021). Even more efficient quantum computations of chemistry through tensor hypercontraction. PRX Quantum. – Vol. 2 (3). – P. 030305. https://doi.org/10.1103/PRXQuantum.2.030305 (in Eng.).

Lloyd S. (1996). Universal quantum simulators. Science. – Vol. 273 (5278). – P. 1073-1078. https://doi.org/10.1126/science.273.5278.1073 (in Eng.).

Marcus P. (Ed.). (2011). Corrosion mechanisms in theory and practice. 3rd ed. CRC Press. (in Eng.).

McArdle S., Endo S., Aspuru-Guzik A., Benjamin S.C., Yuan X. (2020). Quantum computational chemistry. Reviews of Modern Physics. – Vol. 92 (1). – P. 015003. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.92.015003 (in Eng.).

Nørskov J.K., Abild-Pedersen F., Studt F., Bligaard T. (2011). Density functional theory in surface chemistry and catalysis. Proceedings of the National Academy of Sciences. – Vol. 108 (3). – P. 937-943. https://doi.org/10.1073/pnas.1006652108 (in Eng.).

Obot I.B., Macdonald D.D., Gasem Z.M. (2015). Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Corrosion Science. – Vol. 99. – P. 1-30. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.037 (in Eng.).

Peruzzo A., McClean J., Shadbolt P., Veitch D., Ferrie C., Peacock A.C., Barnes T., Kieling K., Rabeau J.R., O'Brien J.L. (2014). A variational eigenvalue solver on a photonic quantum processor. Nature Communications. – Vol. 5. – P. 4213. https://doi.org/10.1038/ncomms5213 (in Eng.).

Preskill J. (2018). Quantum computing in the NISQ era and beyond. Quantum. – Vol. 2. – P. 79. https://doi.org/10.22331/q-2018-08-06-79 (in Eng.).

Reiher M., Wiebe N., Svore K.M., Wecker D., Troyer M. (2017). Elucidating reaction mechanisms on quantum computers. Proceedings of the National Academy of Sciences. – Vol. 114 (29). – P. 7555-7560. https://doi.org/10.1073/pnas.1619152114 (in Eng.).

Revie R.W., Uhlig H.H. (2008). Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering. 4th ed. Wiley. (in Eng.).

Rickard D., Luther G.W. (2007). Chemistry of iron sulfides. Chemical Reviews. – Vol. 107 (2). – P. 514-562. https://doi.org/10.1021/cr0503658 (in Eng.).

Rossmannek M., Barkoutsos P.K., Ollitrault P.J., Tavernelli I. (2021). Quantum HF/DFT-embedding algorithms for electronic structure calculations. The Journal of Chemical Physics. – Vol. 154 (11). – P. 114105. https://doi.org/10.1063/5.0044687 (in Eng.).

Taylor C.D. (2012). Atomistic modeling of corrosion events at the interface between a metal and its environment. International Journal of Corrosion. – Vol. 2012. – Article 204640. (in Eng.).

Wang L., Maxisch T., Ceder G. (2006). Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework. Physical Review B. – Vol. 73 (19). – P. 195107. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195107 (in Eng.).

CC BY NC

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 365-381

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.461

UDC:547.639.7+496.2 +314.2
IRSTI: 31.15.37

©Nurkenov O.A.[1,2], Fazylov S.D.[1*], Syzdykov A.K.[1,2], Kabiyeva S.K.[2], Zhaslan R.K.[2],2026.
[1]Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry, Karaganda, Kazakhstan;
[2]Karaganda Industrial University, Temirtau, Kazakhstan.
[*]E-mail: faz8990@mail.ru

SYNTHESIS AND STRUCTURAL STUDY OF 3,5-DIMETHYLISOXAZOLE SULFONE DERIVATIVES WITH SECONDARY AMINES

Nurkenov Oralgazy — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan,
E-mail: nurkenov_oral@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-1878-2787;
Fazylov Serik —Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician of NAS RK, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan,
E-mail: faz8990@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4240-6450;
Syzdykov Ardak — PhD student, Karaganda Industrial University, Temirtau, Kazakhstan,
E-mail: ardak.syzdykov.96@inbox.ru, https://orcid.org/0009-0008-9124-7821;
Kabiyeva Saule — Candidate of Chemical Sciences, Professor, Karaganda Industrial University, Temirtau, Kazakhstan,
E-mail: kabieva.s@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4868-5278;
ZhaslanRymgul— PhD, Senior Lecturer, Karaganda Industrial University, Temirtau, Kazakhstan,
E-mail: rymgul.zhaslan@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1809-896.

Abstract. This paper presents the results of the synthesis, structural identification, and characterization of new sulfonamide derivatives of 3,5-dimethylisoxazole (3,5-ДМІ) based on the natural alkaloid cytisine (CN) and N-aminomorpholine(N-AM). The relevance of the study is due to the broad spectrum of biological activity of azole sulfo derivatives and the potential for the development of new carbonic anhydrase inhibitors based on biogenic amines. The compounds were synthesized by sulfochlorination of 3,5-dimethylisoxazole, followed by reaction of the resulting sulfochloride with CN and N-AM. To obtain a vinyl-substituted derivative, condensation with *n*-chlorobenzaldehyde was performed, which allowed us to establish the regioselectivity of the reaction at the methyl group in the 5-position of the isoxazole ring. The structure of the synthesized compounds was confirmed by a combination of modern physico-chemical methods, including NMR spectroscopy (^{1}H, ^{13}C, COSY, HMQC, HMBC), mass spectrometry, and X-ray diffraction analysis. The studies allowed us to establish

the features of the electronic and spatial structure of the obtained compounds, their conformational characteristics, and the nature of intramolecular interactions. It was shown that the introduction of a sulfonamide group significantly affects the reactivity of the isoxazole fragment, ensuring the selective formation of new functionalized derivatives. The obtained results expand the possibilities of targeted modification of molecules of natural compounds and isoxazole systems and create the basis for further searching for biologically active compounds with potential pharmacological activity.

Keywords: 3,5-dimethylisoxazole, cytisine, N-aminomorpholine, sulfonamides, sulfochlorination, NMR spectroscopy, X-ray diffraction analysis

For citations: *Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Syzdykov A.K., Kabiyeva S.K., Zhaslan R.K. Synthesis and Structural Study of 3,5-Dimethylisoxazole Sulfone Derivatives with Secondary Amines. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 365-381. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.461*

©Нүркенов О.А.[1,2], Фазылов С.Д.[1*], Сыздыков А.К.[1,2], Қабиева С.Қ.[2], Жаслан Р.К.[2], 2026.

[1]Органикалық синтез және көмірхимиясы институты, Қарағанды, Қазақстан;
[2]Қарағанды индустриялық университеті, Теміртау, Қазақстан.
[*]E-mail:faz8990@mail.ru

ЕКІНШІЛІК АМИНДЕРМЕН 3,5-ДИМЕТИЛИЗОКСАЗОЛДЫҢ СУЛЬФОТУЫНДЫЛАРЫН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЗЕРТТЕУ

Нүркенов Оралғазы —химия ғылымдарының докторы, профессор, Органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды, Қазақстан,
E-mail: nurkenov_oral@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-1878-2787;
Фазылов Серік —химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР Ұлттық ғылым академиясының академигі, Органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды, Қазақстан,
E-mail: faz8990@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4240-6450;
Сыздықов Ардақ —PhD докторант, Қарағанды индустриалды университеті, Теміртау, Қазақстан,
E-mail: ardak.syzdykov.96@inbox.ru, https://orcid.org/0009-0008-9124-7821;
Қабиева Сәуле —химия ғылымдарының кандидаты, профессор, Қарағанды индустриалды университеті, Теміртау, Қазақстан,
E-mail: kabieva.s@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4868-5278;
Жаслан Рымгүл — PhD, аға оқытушы, Қарағанды индустриалды университеті,Теміртау, Қазақстан,
E-mail: rymgul.zhaslan@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1809-8961.

Аннотация. Бұл мақалада табиғи алкалоид цитизиннің және N-аминоморфолиннің қатысуында 3,5-диметилизоксазолдың (3,5-ДМИ) жаңа сульфонамидты туындыларын синтездеу, құрылымдық идентификациялау және сипаттау нәтижелері ұсынылған. Зерттеудің өзектілігі азолдың сульфотуындыларының биологиялық белсенділігінің кең шеңберіне және биогенді аминдерге негізделген жаңа көміртегі ангидраза ингибиторларын

әзірлеу мүмкіндігіне байланысты. Жаңа қосылыстар 3,5-диметилизоксазолды сульфохлорлау арқылы синтезделді, содан кейін алынған сульфохлоридты табиғи алкалоид цитизинмен және N-АМ-мен реакцияға түсірілді. Винилмен алмастырылған туынды алу үшін *n*-хлорбензальдегидпен конденсациясы жүргізілді, бұл изоксазол сақинасының 5-орнындағы метил тобы үшін реакцияның региоселективтілігін анықтауға мүмкіндік берді. Синтезделген қосылыстардың құрылымдары заманауи физика-химиялық зерттеу әдістерінің кешенімен, соның ішінде бірөлшемді (^{1}H және ^{13}C) және екіөлшемді ЯМР-спектроскопиясымен (COSY, HMQC, HMBC), масс-спектрометрия және рентгенқұрылымдық талдау әдістерімен расталды. Алынған нәтижелер синтезделген қосылыстарды толық идентификациялауға, олардың молекулалық құрамы мен құрылысын растауға, құрылымдық фрагменттердің өзара орналасуын және молекулалардың кеңістіктік ұйымдасу ерекшеліктерін анықтауға мүмкіндік берді. Спектроскопиялық және кристаллографиялық әдістерді кешенді қолдану белгіленген құрылымдардың дұрыстығын қамтамасыз етіп, алынған қосылыстардың ұсынылған химиялық формулаларға сәйкестігін растады. Зерттеулер алынған қосылыстардың электрондық және кеңістіктік құрылымының ерекшеліктерін анықтауға, олардың конформациялық сипаттамалары мен молекулаішілік және молекулааралық өзара әрекеттесу сипатын белгілеуге мүмкіндік берді. Спектроскопиялық, масс-спектрометриялық және рентгенқұрылымдық зерттеулердің жиынтық нәтижелері негізінде мақсатты молекулалық құрылымдардың түзілуі расталып, функционалдық және гетероциклдік фрагменттердің өзара орналасу ерекшеліктері анықталды. Сульфонамидтік топтың енгізілуі изоксазол фрагментінің электрондық құрылысы мен реакциялық қабілетіне елеулі әсер ететіні, нәтижесінде жаңа функционалдандырылған туындылардың селективті түзілуін және тұрақты молекулалық құрылымның қалыптасуын қамтамасыз ететіні көрсетілді. Алынған нәтижелер цитизиннің мен изоксазолдың жүйелерін мақсатты түрлендіру мүмкіндіктерін кеңейтеді және әлеуетті фармакологиялық белсенділігі бар биологиялық белсенді қосылыстарды одан әрі іздестіруге негіз қалыптастырады.

Түйін сөздер: 3,5-диметилизоксазол, цитизин, N-аминоморфолин, сульфонамидтер, сульфохлорлау, ЯМР-спектроскопия, рентгенқұрылымдық талдау

©Нуркенов О.А.[1,2], Фазылов С.Д.[1*], Сыздыков А.К.[1,2], Кабиева С.К.[2], Жаслан Р.К.[2], 2026.

[1]Институт органического синтеза и углехимии, Караганда, Казахстан;

[2]Карагандинский индустриальный университет, Темиртау, Казахстан.

[*]E-mail:faz8990@mail.ru

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ 3,5-ДИМЕТИЛИЗОКСАЗОЛА СОВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

Нуркенов Оралгазы —доктор химических наук, профессор, Институт органического синтеза и углехимии, Караганда, Казахстан,

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

Фазылов Серик — доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, Институт органического синтеза и углехимии, Караганда, Казахстан,
E-mail: faz8990@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4240-6450;

Сыздыков Ардак — PhD докторант, Карагандинский индустриальный университет, Темиртау, Казахстан,
E-mail: ardak.syzdykov.96@inbox.ru, https://orcid.org/0009-0008-9124-7821;

Кабиева Сауле — кандидат химических наук, профессор, Карагандинский индустриальный университет, Темиртау, Казахстан,
E-mail: kabieva.s@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4868-5278;

Жаслан Рымгуль — PhD, старший преподаватель, Карагандинский индустриальный университет, Темиртау, Казахстан,
E-mail: rymgul.zhaslan@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1809-8961.

Аннотация. В работе представлены результаты синтеза, структурной трансформации и исследования новых сульфонамидных производных 3,5-диметилизоксазола (3,5-ДМИ) с участием молекул природного алкалоида цитизина (ЦН) и N-аминоморфолина (N-АМ). Актуальность исследования обусловлена широким спектром биологической активности сульфопроизводных азолов и перспективностью создания новых ингибиторов карбоангидразы на их основе. Синтез новых соединений осуществлен путем сульфохлорирования 3,5-диметилизоксазола с последующим взаимодействием полученного сульфохлорида с цитизином и N-аминоморфолином. Для получения винилзамещенного производного проведена конденсация с *n*-хлорбензальдегидом, позволившая установить региоселективность реакции по метильной группе в 5-положении изоксазольного цикла. Структуры синтезированных соединений подтверждены комплексом современных физико-химических методов, включающих одномерную (^{1}H и ^{13}C) и двумерную ЯМР-спектроскопию (COSY, HMQC, HMBC), масс-спектрометрию и рентгеноструктурный анализ. Совокупность полученных спектральных и кристаллографических данных позволила достоверно установить молекулярный состав, идентифицировать основные структурные фрагменты, подтвердить характер их взаимного расположения и особенности пространственного строения исследуемых соединений. Исследования позволили установить особенности электронного и пространственного строения полученных соединений, определить их конформационные характеристики и характер внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий. На основании совокупности спектроскопических, масс-спектрометрических и рентгеноструктурных данных подтверждено формирование целевых молекулярных структур и определены особенности взаимного расположения функциональных и гетероциклических фрагментов. Показано, что введение сульфонамидной группы существенно влияет на электронное строение и реакционную способность изоксазольного фрагмента, обеспечивая селективное образование новых функционализированных производных и формирование устойчивой молекулярной архитектуры.

Полученные результаты расширяют возможности направленной модификации изоксазольных систем с участием молекул природных соединений и создают основу для дальнейшего поиска биологически активных соединений с потенциальной фармакологической активностью.

Ключевые слова: 3,5-диметилизоксазол, цитизин, N-аминоморфолин, сульфонамиды, сульфохлорирование, ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ

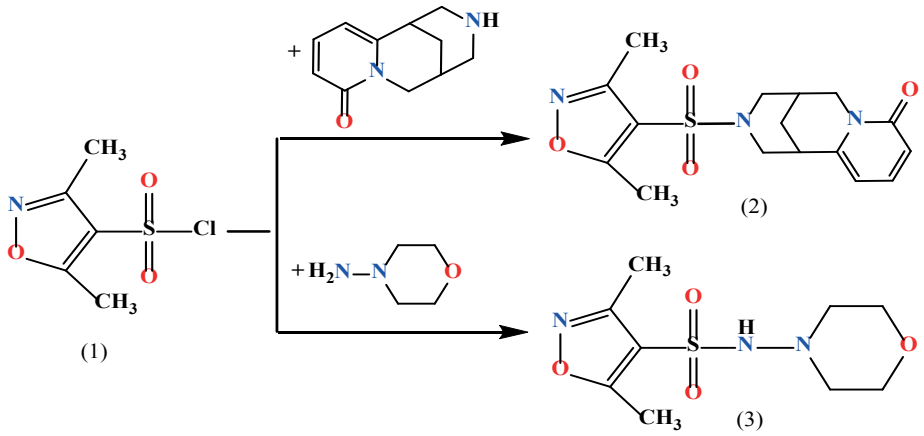
Введение. Сульфопроизводные азолов известны как важный класс соединений, нашедших широкое применение в фармацевтической химии благодаря их выраженной биологической активности (Ragavendra et al., 2016). Особое место среди них занимают коксибы — нестероидные противовоспалительные препараты, реализующие свое действие посредством ингибирования циклооксигеназы. Значительный интерес также представляют азолсодержащие сульфаниламиды, среди которых известны такие сульфонамидные производные фенилизоксазола, как сульфаметоксазол (Linton et al., 1965), сульфафуразол, сульфамоксол (Delfs., 1961), а также применяемый в ветеринарной практике сульфафеназол (Browne., 1961). Все эти препараты относятся к классу антибактериальных средств и проявляют активность в отношении широкого спектра грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов.

Введение структурных фрагментов природных соединений, в частности алкалоида цитизина (ЦН) и его структурных аналогов (например, N-амино-морфолина (N-АМ), в структуру различных сульфопроизводных,вызывает интерес в плане создания новых био- активных препаратов (Fazylov et al., 2025). Интерес к таким сульфонамидсодержащим соединениям обусловлен также известной способностью данной функциональной группы взаимодействовать с активным центром карбоангидраз и проявлять ингибирующие свойства. Следует отметить, эти ферменты участвуют в регуляции кислотно-основного равновесия, газообмена и других важных биохимических процессов, нарушение которых может быть связано с развитием различных патологических состояний (Husain et al., 2012). Однако в научной литературе мало сведений по исследованиям ингибиторов карбоангидраз и поиск новых биоактивных препаратов в этом направлении является аактуальным.

Материалы и методы. В качестве исходного соединения использовали 3,5-диметилизоксазол (3,5-ДМИ), представляющий интерес благодаря наличию изоксазольного фрагмента, характерного для структуры ряда биологически активных соединений (Lee et al., 2009; Balsamo et al., 2004;). Особый интерес представляют его сульфопроизводные, для которых в литературе описан широкий спектр физиологической активности (Barril et al., 2008). Полученные к настоящему времени научные результаты свидетельствуют о перспективности использования сульфопроизводных изоксазола при поиске новых его биоактивных производных(Talley et al., 2000; Korsakov et al., 2004). В связи с этим нам представлял интерес разработка новых подходов к получению биоактивных

сульфонамидных производных 3,5-ДМИ путем его сочетания с молекулой природного алкалоида цитизина. В качестве такого компонента в настоящей работе нами выбраны природный алкалоид ЦН и его структурный аналог N-АМ. Модификация химической структуры выше указанных соединений посредством введения 3,5-ДМИ-ного сульфонамидного фрагмента может способствовать получению новых данных зависимостей "структура-активность".

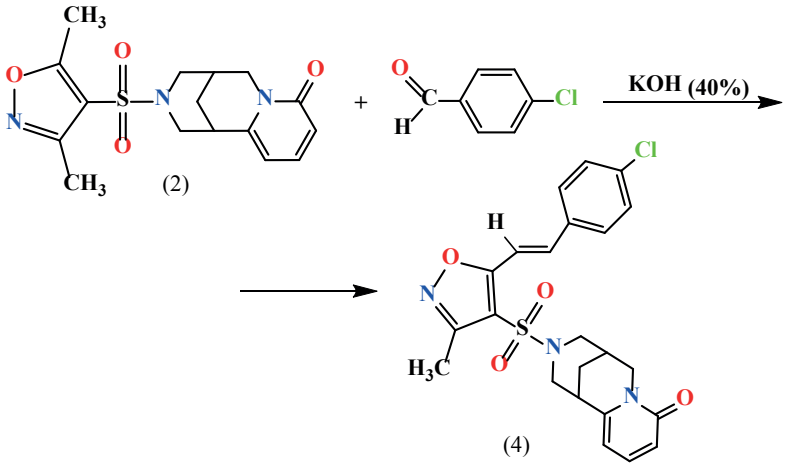
Для синтеза сульфонамидных производных 3-метил-5-винилизоксазола авторами (Korsakov et al., 2018) разработан интересный синтетический подход, основанный на предварительной функционализации 3,5-ДМИ путем сульфохлорирования. Полученный продукт далее подвергался последующему взаимодействию с ЦН-ном и N-АМ-ном (Freer et al., 1987). Сульфохлорирование 3,5-ДМИнами осуществлялось по методике (Parsons et al., 2013). Данная последовательность превращений приводил к повышению реакционной способности метильной группы в 5-положении и способствовал последующее построения винильного фрагмента. Синтез соединения 2 проводили взаимодействием сульфохлорида 1 с молекулой алкалоида цитизина в безводном ацетонитриле в присутствии пиридина в качестве акцептора хлороводорода. Соединение 3 получали взаимодействием сульфохлорида 1 с N-АМ-ном в аналогичных условиях.



Наличие двух метильных групп в изоксазольном цикле повышает электронную плотность ароматической системы и обусловливает преимущественное протекание электрофильного замещения в 4-положении, что приводит к образованию соответствующего сульфохлорида 1. Полученный сульфохлорид 1 использовали в качестве ключевого промежуточного соединения для дальнейшего синтеза сульфонамидных производных. Его взаимодействие с цитизином и N-АМ-ом в присутствии пиридина, выполняющего роль основания и акцептора хлороводорода, позволило получить соответствующие сульфонамидные производные 2 и 3. Можно предположить, что электроноакцепторное влияние сульфонильного заместителя, связанного с атомом углерода в 4-положении

изоксазольного цикла соединения 2, обусловливает повышение реакционной способности соседних метильных групп в положениях 3 и 5.

С целью установления преимущественного направления механизма реакций соединение 2 подвергали конденсации с п-хлорбензальдегидом в щелочной среде. Реакцию проводили в присутствии сильного основания – гидроксида калия (40%-ный раствор) при нагревании реакционной смеси до 60 °С в течение 1ч.



Согласно анализа полученных, реакция протекает преимущественно по метильной группе в 5-положении изоксазольного кольца с образованием соответствующего 5-(п-хлорстирил) производного 4. Таким образом, полученные результаты указывают на преимущественную реакционную способность метильной группы в 5-положений. Региоселективность реакции и строение образовавшегося продукта 4 были подтверждены совокупностью данных ЯМР-спектроскопии.

Результаты и обсуждение. Строение нового сульфонамидного производного ЦН2 подтверждено методами ЯМР ^{1}H и масс-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Идентификация нового соединения была основана на анализе совокупности сигналов протонов ЦН-вого и 3,5-ДМИ-ного фрагментов, характеризующихся различными химическими сдвигами и мультиплетностью. В спектре ^{1}H ЯМР соединения 2 выявлен набор сигналов, характерных для биспиридинового фрагмента ЦН-на. В частности, в области 1,76–1,85 м.д. регистрируется мультиплетный сигнал, соответствующий двум протонам H-23ax и H-23eq. Сигналы протонов H-9 и H-13 проявляются в виде синглета при 2,49 м.д. по 4H. Протоны H-12ax и H-12eq представлены двумя дублетами при 2,83 и 2,92 м.д. соответственно с ^{2}J = 11,4 Гц. Сигнал протона H-21 наблюдается в виде синглета при 3,22 м.д., тогда как протоны H-22_ax и H-22_eq дают дублеты при 3,56 и 3,61 м.д. соответственно (^{2}J = 10,8 Гц). Протоны H-14ax и H-14eq образуют мультиплет в области 3,73–3,83 м.д. (рис.

1). Ароматическая часть ЦН-вого фрагмента характеризуется сигналами при 6,30 уш. с (1H, H-17), 6,36 д (1H, H-19, ^{3}J = 9,2 Гц) и 7,43 т (1H, H-18, ^{2}J = 6,6 Гц) м.д. В свою очередь, протоны метильных групп изоксазольного фрагмента H-6,6,6 и H-9,9,9 проявляются в виде трехпротонных синглетов при 2,12 и 2,49 м.д. соответственно.

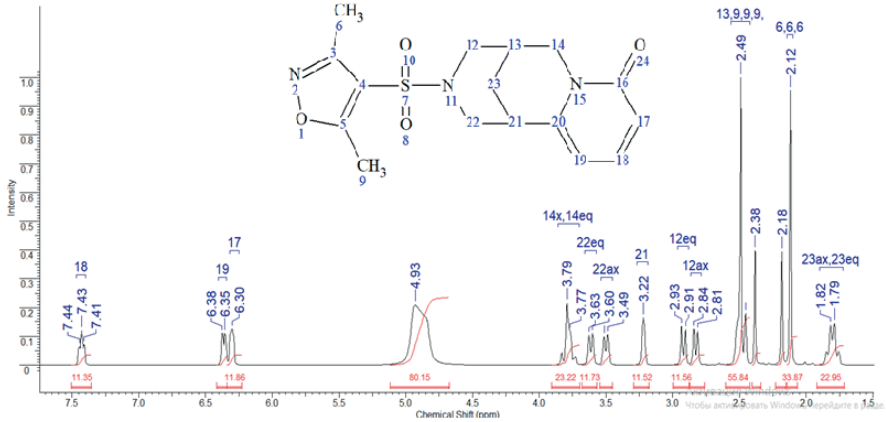
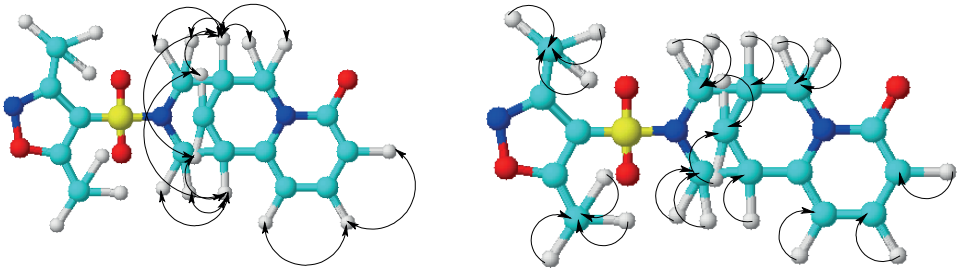


Рисунок 1.^{1}H ЯМР-спектр соединения **2** в $CDCl_3$.

В спектре ^{13}C ЯМР соединения 2 сигналы атомов углерода ЦН-го фрагмента зафиксированы при 24,07 (C-23), 26,59 (C-13), 33,60 (C-21), 49,70 (C-14), 51,20 (C-22), 52,61 (C-12), 106,91 (C-19), 115,90 (C-17), 140,37 (C-18), 150,60 (C-20) и 162,45 (C-16) м.д. Сигналы углеродных атомов 3,5-диметилизоксазольного фрагмента наблюдаются при 11,04 (C-6), 12,95 (C-9), 113,30 (C-4), 158,21 (C-3) и 174,45 (C-5) м.д.

Структура соединения 2 дополнительно подтверждена с применением двумерных методов ЯМР-спектроскопии COSY (^{1}H-^{1}H), HMQC (^{1}H-^{13}C) и HMBC (^{1}H-^{13}C), позволяющих идентифицировать гомо- и гетероядерные спин-спиновые взаимодействия. Выявленные корреляционные взаимодействия в спектрах COSY (^{1}H–^{1}H) и HMQC (^{1}H–^{13}C) для соединения 2 представлены на рисунке 2.



а б

Рисунок 2. Корреляции, выявленные в спектрах COSY (а) и HMQC (б) соединения 2**.**

CC BY NC

В двумерном спектре ^{1}H-^{1}H COSY соединения 2 выявлены корреляционные взаимодействия между протонами, связанными через три связи, характерные для соседних метилен-метиленовых, метин-метиленовых и метин-метиновых фрагментов. В частности, наблюдаются корреляции H-23–H-21 (1,80; 3,21 и 3,21; 1,80 м.д.), H-13–H-14 (2,50; 3,76 и 3,76; 2,50 м.д.), H-12_ax–H-22_eq (2,81; 3,60 и 3,60; 2,81 м.д.), H-12_eq–H-22_ax (2,90; 3,49 и 3,49 м.д.), а также между ароматическими протонами H-19–H-18 (6,28; 7,42 и 7,42; 6,28 м.д.) и H-17–H-18 (6,31; 7,41 и 7,41; 6,31 м.д.).

Односвязные гетероядерные корреляции ^{1}H-^{13}C были установлены методом HMQC. В спектре наблюдаются кросс-пики, соответствующие следующим парам протон–углерод: H-6–C-6 (2,10; 11,37 м.д.), H-9–C-9 (2,47; 12,85 м.д.), H-23–C-23 (1,79; 24,74 м.д.), H-13–C-13 (2,50; 26,87 м.д.), H-21–C-21 (3,20; 33,83 м.д.), H-12_ax–C-12 (2,81; 52,89 м.д.), H-12_eq–C-12 (2,93; 52,44 м.д.), H-22_ax–C-22 (3,46; 51,14 м.д.), H-22_eq–C-22 (3,60; 51,38 м.д.), H-14–C-14 (3,76; 50,01 м.д.), H-19–C-19 (6,28; 107,35 м.д.), H-17–C-17 (6,34; 116,27 м.д.) и H-18–C-18 (7,42; 140,69 м.д.). Строение соединения 2 получено по данным спектроскопии HMBC, которая позволила установить дальние гетероядерные корреляции ^{1}H–^{13}C через две и более связи. Например, для ароматического фрагмента выявлены корреляции H-19–C-17 (6,28; 116,38 м.д.) и H-19–C-20 (6,28; 150,54 м.д.). Для 3,5-диметилизоксазольного фрагмента установлены взаимодействия H-9–C-4 (2,47; 114,10 м.д.), H-9–C-3 (2,47; 157,09 м.д.), H-9–C-5 (2,47; 175,02 м.д.), H-6–C-4 (2,10; 114,11 м.д.) и H-6–C-3 (2,10; 158,22 м.д.). Нами отмечено также дальняя корреляция H-23–C-20 (1,78; 150,54 м.д.). Выявленные корреляционные взаимодействия подтверждают предложенное нами строение соединения 2 (рис. 3).

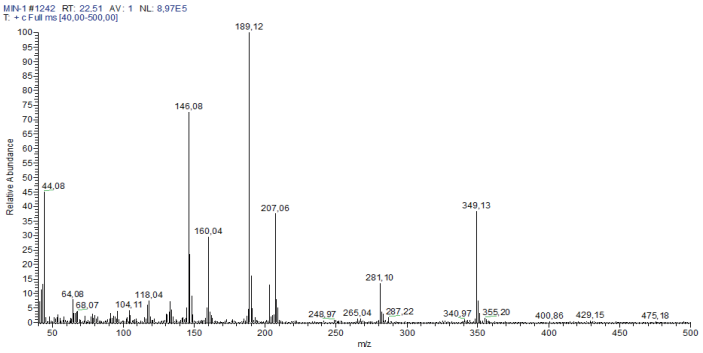


Рисунок 3. Масс-спектр соединения (**2**; MIN-1, t=22.51).

Дополнительно пространственное строение синтезированного 4-[(3,5-диметил-1,2-оксазол-4-ил)сульфонил]цитизина 2исследовано методом рентгеноструктурного анализа (рис. 4).

Полученные данные позволяют достоверно установить абсолютную конфигурацию соединения 2. Конфигурация хиральных центров С-7 и С-9 согласуется с абсолютной конфигурацией, известной для молекулы (-)-ЦН. Значение параметра Флека составляет 0,01(9), что подтверждает надежность определения абсолютной конфигурации. Пятичленный цикл характеризуется разупорядоченностью, обусловленной поворотом на 180° вокруг связи С–S; соотношение заселенностей двух ориентаций составляет 0,72:0,28. Длины связей (табл. 1) и валентные углы (табл. 2) в ЦН-вом остове структуры 2 соответствуют известным стандартным значениям(Allen et al., 1987), за исключением валентных углов при атоме N-12 (табл. 2).

Таблица 1.Длины связей (d, Å) для соединения 2.

Связь	d	Связь	d
S(1)-O(3)	1.424(2)	C(9)-C(13)	1.523(4)
S(1)-O(2)	1.427(2)	C(9)-H(9A)	0.9800

Таблица 2. Значения валентных углов (ω, град) в молекуле соединения2

Угол	w		
O(3)-S(1)-O(2)	120.01(14)	N(1)-C(10)-H(10A)	108.6
O(3)-S(1)-N(12)	107.74(13)	C(9)-C(10)-H(10A)	108.6

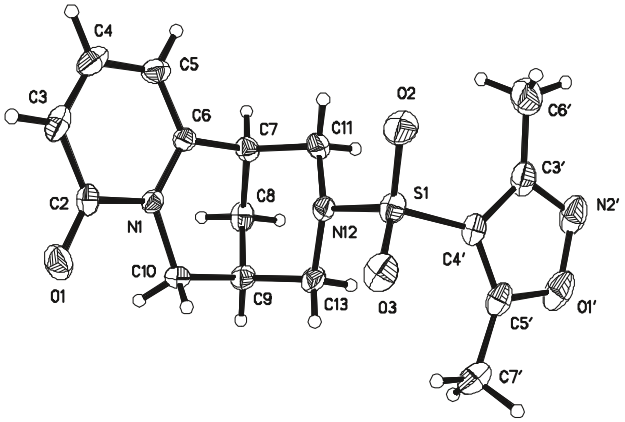


Рисунок 4. Общий вид молекулы 2.

Дигидропиридиновый циклмолекулы 2 имеет практически плоскую геометрию с отклонением атомов от средней плоскости не более ±0,007 Å. Атом кислорода O1 находится практически в плоскости данного цикла, отклоняясь от неё на 0,03 Å. Тетрагидропиридиновый цикл N1C6C7C8C9C10 принимает конформацию искаженной 8α-софы (ΔC_S^8=3.02°), при этом атом С8 выходит

из средней плоскости остальных атомов цикла на 0,73 Å. Пиперидиновый цикл характеризуется искаженной кресельной конформацией (ΔC_S^{8}=0.99°, $C_2^{7,8}$=1.67°). В структуре молекулы 2 изоксазольный цикл практически плоский (±0,002 Å), а его метильные группы расположены почти в плоскости пятичленного цикла. Соответствующие торсионные углы вещества 2 представлены в таблице 3.

Таблица 3. Значения торсионных углов (τ, °) в молекуле соединения2.

Угол	τ	Угол	τ
C(6)-N(1)-C(2)-O(1)	179.4(2)	O(3)-S(1)-N(12)-C(11)	168.7(2)
C(10)-N(1)-C(2)-O(1)	1.6(4)	O(2)-S(1)-N(12)-C(11)	38.1(2)

Нами отмечено также, что атом азота N12 в молекуле соединения 2 имеет конфигурацию, промежуточную между пирамидальной и плоской тригональной, так как сумма валентных углов при атоме N12 составляет 345,9°. Такая геометрия обусловлена частичной делокализацией неподелённой электронной пары атома N12 с участием π-электронной системы сульфонильной группы S=O, что приводит к уменьшению пирамидальности атома азота. Для сравнения, в N-производных цитизина, в которых отсутствует эффективное сопряжение неподелённой электронной пары атома N12 с электронами заместителя, атом азота сохраняет преимущественно пирамидальную конфигурацию. Так, в молекулах нитрометилцитизина (Smol'yakov et al., 2017) и цитизина (Owczarzak et al., 2017) сумма валентных углов при атоме N12 составляет 333,7 и 338,3° соответственно, что соответствует пирамидальной конфигурации. Полученные в настоящей работе результаты подтверждаются с данными квантово-химических расчётов, согласно которым введение сульфонильного фрагмента приводит к перераспределению электронной плотности атома N12 и способствует частичной планаризации его геометрии. Данные о кристаллических структурах ЦН и его производных приведены по Кембриджскому банку структурных данных (CambridgeCrystallographicDatabase., 2021).

При наличии в структуре производных ЦН заместителей, способных к сопряжению с НЭП атома азота, конфигурация последнего изменяется в сторону плоской тригональной формы. Согласно литературных данных, подобная геометрия наблюдается, например, в молекулах кристаллогидрата N-цитизинодитиокарбамата аммония (Kulakov et al., 2009) и N-формилцитизина (Turdybekovet al., 2017). Изменение конфигурации атома азота связано с мезомерным эффектом, возникающим вследствие сопряжения его неподелённой электронной пары с системой связей S–C–S и C=O соответственно. В соединении 2 аналогичное изменение геометрии атома N12, характеризующееся уменьшением степени его пирамидальности, может быть связано с делокализацией электронной плотности в направлении сульфонильного фрагмента, что согласуется с результатами проведённых квантово-химических расчётов. В таблице 4 приведены координаты атомов структуры соединения 2 в долях элементарной ячейки.

Таблица 4. Координаты атомов (×10^{-}) в долях элементарной ячейки для соединения2.

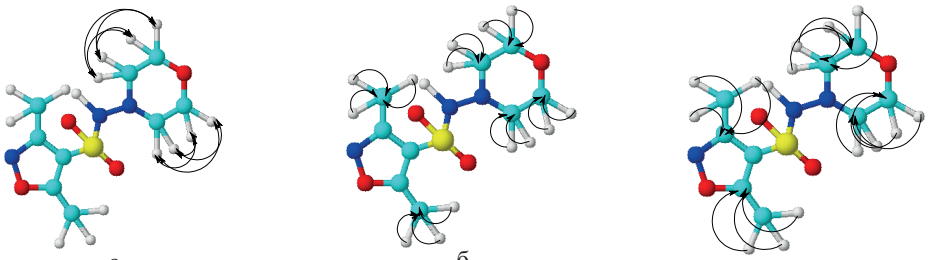
Атом	x	y	z
S(1)	1570(1)	6334(1)	2084(1)
O(1)	3784(4)	4085(3)	6024(2)

Более подробно было также изучено строение соединения - 3,5-диметил-N-морфолиноизоксазола-4-сульфонамида 3. Так, в спектре ЯМР ^{1}H соединения 3 метильные протоны H-16,16,16 и H-17,17,17 при изоксазольном фрагменте проявились двумя трехпротонными синглетами 2.38 и 2.62 м.д. соответственно. Метиленовые протоны H-3ax,5ax,3eq,5eqи H-2ax,6ax,2eq,6eq морфоли-нового фрагмента регистрировались двумя двухпротонными мультиплетами при 2.68-2.70 и 3.59-3.60 м.д. соответственно. Сульфаниламидный протон H-7 проявились однопротонными синглетами при 6.10 м.д.

В спектре ЯМР ^{13}C соединения 3 сигналы углеродных атомов метильных групп изоксазольного фрагмента наблюдаются при 10,80 (C-16) и 12,71 (C-17) м.д., тогда как сигналы атомов углерода морфолинового фрагмента — при 56,75 (C-3,5) и 66,79 (C-2,6) м.д. Сигналы углеродных атомов изоксазольного фрагмента регистрируются при 114,69 (C-11), 158,00 (C-15) и 174,82 (C-12) м.д.

Молекулярная структура соединения 3 также доказанопо данным двумерных спектров ЯМР COSY (^{1}H-^{1}H) и HMQC(^{1}H-^{13}C)и HMBC (^{1}H-^{13}C), позволяющими установить гомо- и гетероядерные спин-спиновые корреляции. Наблюдаемые корреляции в спектрах COSY (^{1}H-^{1}H) и HMQC (^{1}H-^{13}C) для соединения 3 представлены на рисунке 5.По данным спектра ^{1}H–^{1}H COSY соединения 3 установлены трехсвязевые спин-спиновые корреляции между протонами соседних метиленовых групп: $H^{3ax,5ax,3eq,5eq}$-$H^{2ax,6ax,2eq,6eq}$ (2.67, 3.58 и 3.58, 2.67) м.д.

В спектре ^{1}H-^{13}C HMQC выявлены гетероядерные корреляции через одну связь между протонами и атомами углерода для следующих пар: H16-C16 (2.37, 10.97), H17-C17 (2.61, 12.76), $H^{3ax,5ax,3eq,5eq}$-C3,5 (2.67, 56.84), $H^{2ax,6ax,2eq,6eq}$-C2,6 (3.58, 66.91) м.д.Гетероядерные взаимодействия протонов с атомами углерода через две и более связи были установлены с помощью спектроскопии ^{1}H-^{13}C HMBC для следующих присутствующих в соединении пар: H16-C11 (2.37, 114.67), H16-C15 (2.37, 158.37); H17-C11 (2.61, 114.67), H17-C12 (2.61, 175.29); H7-C3,5 (6.10, 56.88), H7-C11 (6.10, 114.39)м.д.



а б с

Рисунок 5. Корреляционная схема соединения 3 по данным спектров COSY (а), HMQC (б) и HMBC (с).

С целью уточнения пространственной структуры молекулы 3,5-диметил-N-морфолиноизоксазола-4-сульфонамида 3 нами проведён рентгеноструктурный анализ. Молекулярная структура соединения 3, установленная по данным рентгеноструктурного анализа, представлена на рисунке 6.

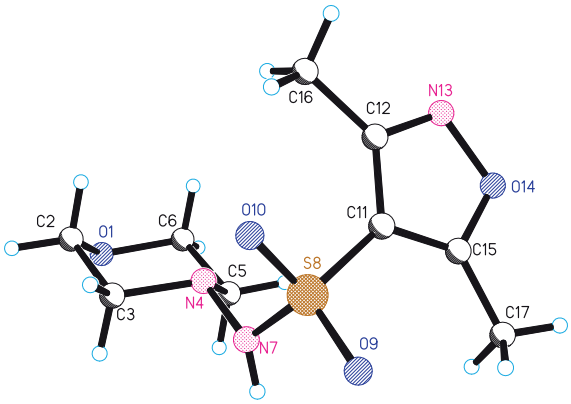


Рисунок 6. Строение молекулы3.

Длины связей и валентные углы в соединении 3 близки к стандартным значениям. Морфолиновый цикл O1–C2–C3–N4–C5–C6 принимает конформацию, близкую к идеальной кресловидной, что подтверждается значениями параметров асимметрии ΔC2,3 = 1,01 и ΔCs4 = 0,70. Оксазольный пятичленный цикл C11–C12–N13–O14–C15 является практически плоским; максимальное отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости составляет 0,0034 Å.Метильные группы C16 и C17 расположены практически в плоскости оксазольного цикла. Атом S8 также находится в этой плоскости, отклоняясь от неё на 0,04 Å. В то же время атомы O9 и O10 отклонены от плоскости остальных атомов на 0,50 и 0,70 Å соответственно.Метильные и сульфонамидная группы ориентированы экваториально относительно оксазольного цикла, что подтверждается значениями торсионных углов C15–C11–C12–C16 = 178,55°, C12–C11–C15–C17 = 178,78° и S8–C11–C12–N13 = 177,76°.Положение атома N7 стабилизируется межмолекулярной водородной связью O1···H7–N7, для которой расстояния N7–H7, H7···O1 и N7···O1 составляют 0,88, 2,05 и 2,93 Å соответственно. Данная водородная связь, реализующаяся при симметрийном преобразовании (x, y, z) → (−x, −0,5−y, −z), приводит к формированию бесконечной спиральной цепи вдоль оси с кристаллической решётки (рис. 7).

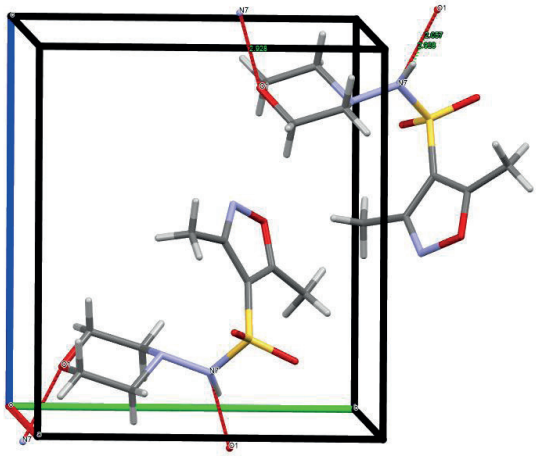


Рисунок 7. Кристаллическая упаковка молекулы3.

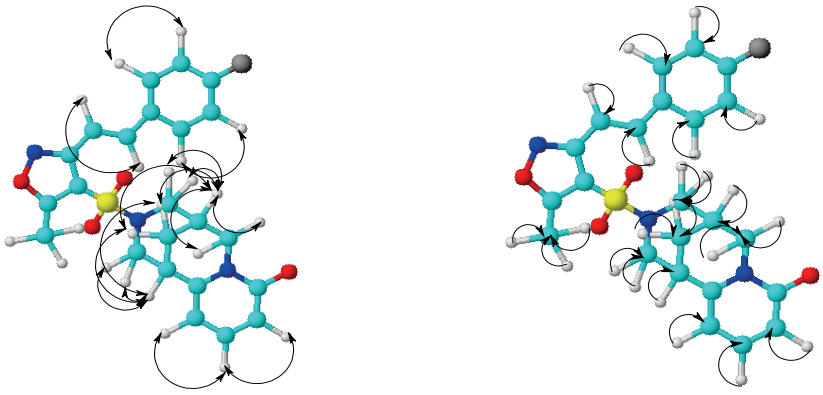
Спектр ЯМР ^{1}H соединения 4 характеризуется сигналами протонов биспидинового фрагмента цитизина в области 1,74–1,77 м.д. (2H, H-31_ax, H-31eq), 2,45 с (1H, H-21), 2,81 д (1H, H-20ax, ^{2}J = 11,6 Гц), 2,91 д (1H, H-20eq, ^{2}J = 11,6 Гц), 3,17 с (1H, H-29) и 3,29–3,83 м.д. (H-22ax, H-22eq, H-30ax, H-30eq). Сигналы ароматических протонов цитизинового фрагмента наблюдаются при 6,15–6,17 м.д. (1H, H-27), 6,22–6,24 м.д. (1H, H-25) и 7,30-7,33 м.д. (1H, H-26). Сигнал протонов метильной группы H-16 оксазольного фрагмента наблюдается в виде трёхпротонного синглета при 2,50 м.д. Положение данного сигнала соответствует метильной группе, находящейся в 5-положении изоксазольного цикла.Ароматические протоны хлорфенильного фрагмента H-10,12 и H-9,13 резонируют в виде двухпротонных мультиплетов при 7,46-7,49 и 7,69-7,71 м.д. соответственно. В спектре также наблюдаются два дублетных сигнала винильных протонов H-6 и H-7 при 7,19 и 7,63 м.д. соответственно с большим значением константы спин-спинового взаимодействия (^{3}J = 16,5 Гц). Высокое значение КССВ свидетельствует о транс-расположении протонов относительно двойной связи, что позволяет отнести конфигурацию винильного фрагмента к E-диастереомеру.

Согласно данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии соединения 4, сигналы атомов углерода ЦН-го фрагмента наблюдаются при следующих значениях химических сдвигов: 24.12 (C-31), 26.75 (C-21), 33.87 (C-29), 49.27 (C-30), 51.07 (C-22), 52.80 (C-20), 105.65 (C-27), 117.13 (C-25), 140.08 (C-26), 150.11 (C-28) и 162.62 (C-24) м.д. Сигналы атомов углерода метилхлорфенилоксазольного фрагмента зарегистрированы при следующих значениях химических сдвигов: 13.01 (C-16), 112.57 (C-4), 129.58 (C-6), 130.28 и 131.64 (C-9,10,12,13), 133.96 (C-11), 138.52 (C-7,8), 150.11 (C-5), 158.52 (C-3) м.д.

Структура соединения 4 дополнительно установлена на основании данных двумерной ЯМР-спектроскопии COSY (^{1}H-^{1}H) и HMQC(^{1}H-^{13}C)и HMBC

CC BY NC

(^{1}H-^{13}C), позволивших идентифицировать гомо- и гетероядерные спин-спиновые корреляции. Корреляционные взаимодействия, выявленные в спектрах COSY (^{1}H–^{1}H) и HMQC (^{1}H–^{13}C), представлены на рисунке 8.



а б

Рисунок 8.Схема гомо- и гетероядерных корреляций соединения 4 по данным спектров COSY (а) и HMQC (б).

В спектре ^{1}H-^{1}H COSY соединения 4 выявлены трехсвязевые спин-спиновые корреляции между протонами соседних метилен-метиленовых, метин-метиленовых и метин-метиновых фрагментов. В частности, установлены корреляции H-31–H-29 (1,76; 3,16 и 3,16; 1,76 м.д.), H-20eq–H-30eq (2,90; 3,58 и 3,58; 2,90 м.д.), H-20eq–H-30ax (2,88; 3,49 и 3,49; 2,88 м.д.), H-25–H-26 (6,21; 7,33 и 7,33; 6,21 м.д.), H-27–H-26 (6,16; 7,32 и 7,32; 6,16 м.д.), H-6–H-7 (7,20; 7,63 и 7,63; 7,20 м.д.), а также H-10,12–H-9,13 (7,46; 7,70 и 7,70; 7,46 м.д.).

По данным спектроскопии ^{1}H-^{13}C HMQC соединения 4 установлены односвязевые гетероядерные корреляции между протонами и непосредственно связанными с ними атомами углерода. Идентифицированы следующие пары H-C: H-31–C-31 (1,76; 24,48 м.д.), H-21–C-21 (2,80; 26,78 м.д.), H-16–C-16 (2,49; 13,01 м.д.), H-20ax–C-20 (2,78; 52,03 м.д.), H-20eq–C-20 (2,90; 51,61 м.д.), H-22ax–C-22 (3,53; 51,61 м.д.), H-22eq–C-22 (3,70; 51,61 м.д.), H-29–C-29 (3,16; 33,87 м.д.), H-30ax–C-30 (3,49; 49,81 м.д.), H-30eq–C-30 (3,60; 50,20 м.д.), H-26–C-26 (7,31; 140,08 м.д.), H-7–C-7 (7,63; 138,62 м.д.), H-6–C-6 (7,20; 128,82 м.д.), H-25–C-25 (6,22; 117,13 м.д.), H-27–C-27 (6,16; 105,65 м.д.), H-10,12–C-10,12 (7,45; 130,07 м.д.) и H-9,13–C-9,13 (7,69; 130,28 м.д.).

В спектре ^{1}H–^{13}C HMBC наблюдается гетероядерная корреляция между протоном H-16 метильной группы и атомом углерода C-4 при (H 2,49, C 113,39) м.д. Наличие данной корреляции подтверждает пространственную близость H-16 к C-4 и свидетельствует о расположении соответствующей метильной группы при атоме C-5 изоксазольного кольца.

Заключение. Таким образом, получен ряд новых сульфонамидных производных 3,5-ДМИ-ла с участием молекул ЦН и N-АМ-на. Установлено,

что введение сульфонамидного фрагмента в молекулу 3,5-диметилизоксазола способствует повышению реакционной способности изоксазольного цикла. Взаимодействие 4-[(3,5-диметил-1,2-оксазол-4-ил)сульфонил]цитизина 2 с *n*-хлорбензальдегидом протекает преимущественно по метильному заместителю в положении С-5 изоксазольного цикла. Строение синтезированных соединений подтверждено комплексом спектроскопических методов, включая одномерную и двумерную ЯМР-спектроскопию, а также методом рентгеноструктурного анализа. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшей функционализации сульфонамидных производных 3,5-ДМИ ла и их использования в качестве основы для поиска и создания новых ингибиторов карбоангидразы.

References

Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R. (1987). J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – P. S1-S19. https://doi.org/10.1039/P298700000S1 (in Eng.).

Balsamo A., Lapucci A., Minutolo F. (2004). Synthesis and COX-2 inhibitory properties of N-phenyl- and N-benzylsubstituted amides of 2-(4-metylsulfonylphenyl)cyclopent-1-ene-1-carboxylic acid and of their pyrazole, thiophene and isoxazole analogs. Farmaco. – Vol. 59. – No. 1. – P. 25-31. https://doi.org/10.1016/j.farmac.2003.09.003 (in Eng.).

Barril X., Borgognoni J., Brough P.A. (2008). 4,5-Diarylisoxazole Hsp90 chaperone inhibitors: Potential therapeutic agents for the treatment of cancer. Journal of Medicinal Chemistry. – Vol. 51. – P. 196-218. https://doi.org/10.1021/jm701018h (in Eng.).

Browne S.G. (1961). Trial of a long-acting sulfonamide sulfaphenazole (Orisul, Ciba), in the treatment of leprosy. International Journal of Leprosy. – Vol. 29. – P. 502-505 (in Eng.).

Cambridge Crystallographic Database, Release. (2021). Cambridge: Cambridge Crystallographic Data Centre. https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/csd/ (in Eng.).

DelfsL. (1961). Solubility and acidity of 2-sulfanilamido-4,5-dimethyloxazole. Arzneimittel-Forschung. – Vol. 11. – P. 402-403 (in Eng.).

Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Nurmaganbetov Z.S., SarsenbekovaA.Zh., Bakirova R.Ye., Seilkhanov O.T., Sviderskiy A.K., Syzdykov A.K., MendibayevaA.Zh. (2025). Synthesis of β-Cyclodextrin-Functionalized Silver Nanoparticles and Their Application for Loading Cytisine and Its Phosphorus Derivative. Molecules. – Vol. 30. – P. 1337. https://doi.org/10.3390/molecules30061337 (in Eng.).

Freer A.A., Robins D.J., Sheldrake G.N. (1987). Structures of (−)-cytisine and (−)-N-methylcytisine: tricyclic quinolizidine alkaloids. Acta Crystallographica. – Vol. C43. – P. 1119-1122. https://doi.org/10.1107/S0108270187092813 (in Eng.).

Husain A., Madhesia D. (2012). Heterocyclic compounds as carbonic anhydrase inhibitor. J. Enzyme Inhib. Med. Chem. – Vol. 27. – No. 6. – P. 773-782. https://doi.org/10.3109/14756366.2011.617882 (in Eng.).

Korsakov M.K. (2018). Sulfonamide Derivatives of Binuclear Azole-Containing Systems: Synthesis and Properties: Diss. … Dr. Sci. (Chem.): 02.00.03. Moscow: Moscow State University. – 453 p. (in Eng.).

Korsakov M.K., Filimonov S.I., Dorogov M.V. (2004). Synthesis and Properties of Sulfamide Derivatives of 3,5-Dimethylisoxazole. Izvestiya VysshikhUchebnykhZavedenii. KhimiyaiKhimicheskayaTekhnologiya. – Vol. 47. – No. 10. – P. 114-117 (in Eng.).

Kulakov I.V., Nurkenov O.A., Ainabaev A.A., Turdybekov D.M., Turdybekov K.M. (2009). Synthesis of Dithiocarbamine Derivatives on the Matrix of Cytisine, Anabasine and d-Pseudoephedrine Alkaloids. Crystalline Structure of N-CytisineDithiocarbamate Ammonium Salt. Russian Journal of General Chemistry. – Vol. 79. – P. 1716-1719. https://doi.org/10.1134/S1070363209080234 (in Eng.).

Lee C.C., Fitzmaurice R.J., Caddick S. (2009). 3,5-Isoxazoles from α-bromo-pentafluorophenylvinylsulfonates: Synthesis of sulfonates and sulfonamides. Organic and Biomolecular Chemistry. – Vol. 7. – P. 4349-4351. https://doi.org/10.1039/B911098D (in Eng.).

Linton A.L., Chatfield W.R. (1965). A clinical trial of sulphamethoxazole in pyelonephritis with simplified methods of assessment. British Journal of Urology. – Vol. 37. – No. 5. – P. 515-517. https://doi.org/10.1111/j.1464-410x.1965.tb09639.x (in Eng.).

Owczarzak A., Grzeskiewicz A.M., Kubicki M. (2017). Experimental studies of charge density distribution in the crystals of cytisine and N-methylcytisine. Inside the Fake Tobacco. Structural Chemistry. – Vol. 28. – P. 1359-1367. https://doi.org/10.1007/s11224-017-0972-5 (in Eng.).

Parsons S., Flack H.D., Wagner T. (2013). Acta Crystallographica, Section B. – Vol. 69. – P. 249-259. https://doi.org/10.1107/S2052519213010014 (in Eng.).

Ragavendra B., Divya K.G., Padmaja A., Padmavathi V. (2016). Synthesis and antimicrobial activity of bisazolylsulfonyl amines. Indian Journal of Chemistry – Section B Organic and Medicinal Chemistry. – Vol. 55B. – No. 11. – P. 1376-1383 (in Eng.).

Smol'yakov A.F., Karnoukhova V.A., Osintseva S.V., Petrova P.R., Koval'skaya A.V., Tsypysheva I.P. (2017). Crystal and Molecular Structures of Methylcytisine Nitro-Derivatives. Pharmaceutical Chemistry Journal. – Vol. 50. – No. 12. – P. 826-832. https://doi.org/10.1007/s11094-017-1541-3 (in Eng.).

Talley J.J., Brown D.L., Carter J.S. (2000). 4-[5-Methyl-3-phenylisoxazol-4-yl]-benzenesulfonamide, valdecoxib: A potent and selective inhibitor of COX-2. J. Med. Chem. – Vol. 43. – No. 5. – P. 775-777. https://doi.org/10.1021/jm990577v (in Eng.).

Turdybekov K.M., Kulakov I.V., Turdybekov D.M., Mahmutova A.S. (2017). Conformational states and crystal structure of N-formylcytisine. Russian Journal of General Chemistry. – Vol. 87. – No. 10. – P. 2493-2496. https://doi.org/10.1134/S107036321710036X (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 382-397

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.462

UDC: 661.961.621;547.262;544.478
IRSTI: 61;87.53.15;32.21

©Orazbekova R.S.[1,2*], Tungatarova S.A.[1,2], Baizhumanova T.S. [1,2], Kaumenova G.B.[2], Zhumabek M.[2], 2026.
[1]Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;
[2]D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.
*E-mail: raushanorazbekova14@gmail.com

INFLUENCE OF REACTION MIXTURE COMPOSITION IN STEAM REFORMING OF BIOETHANOL ON A HIGH-ENTROPY OXIDE CATALYST

Orazbekova Raushan — PhD student, Junior Researcher, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry; al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: raushanorazbekova14@gmail.com, http://orcid.org/0000-0003-2704-5148;
Tungatarova Svetlana — Doctor of Chemical Sciences, Professor, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry; al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: tungatarova58@mail.ru, http://orcid.org/0000-0001-6005-747X;
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;
Kaumenova Gulnar — PhD, Senior Researcher, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: kaumenova.gulnar@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6448-6607;
Zhumabek Manaphan — PhD, Senior Researcher, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: manapkhan_86@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2026-0577.

Abstract. Hydrogen production from renewable bioethanol is a promising area of low-carbon energy. The development of active and stable catalysts that ensure high hydrogen yields with minimal coke formation is crucial for enhancing the efficiency of this process. This paper examines the structural and textural characteristics and catalytic properties of a high-entropy oxide catalyst synthesized by the Pechini method in the conversion of ethanol with steam. Fresh and spent catalysts were characterized using transmission electron microscopy, low-temperature N_2 adsorption–desorption, and thermogravimetric analysis. The synthesized material exhibits a developed porous structure with a specific surface area of 96 m^2/g, a total pore volume of 0.27 cm^3/g, and a predominant pore diameter of 2.5–3.0 nm. Temperature and the C_2H_5OH:H_2O volume

CC BY NC

ratio significantly influence the catalytic performance. At 700–800 °C, ethanol conversion reaches 100% for all reaction mixture compositions studied. The maximum H_2 yield (87.39%) was obtained at 800 °C and $C_2H_5OH:H_2O$ = 3:1. This ratio is characterized by the most intense coke formation—0.328 mg/(g•h). Increasing the water content to $C_2H_5OH:H_2O$ = 1:4 reduces the coke formation rate to 0.145 mg/(g•h). TEM analysis of the spent catalyst revealed the formation of filiform and tubular carbon structures. The obtained results demonstrate the high activity of the high-entropy oxide catalyst and indicate the need to optimize the composition of the reaction mixture to achieve a balance between high hydrogen yield and catalyst resistance to coke formation.

Keywords: high-entropy oxide catalyst, bioethanol, hydrogen, steam reforming of ethanol

Funding: *This work was supported by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan under grant AP26198717.*

For citations: *Orazbekova R.S., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S., Kaumenova G.B., Zhumabek M. Influence of Reaction Mixture Composition in Steam Reforming of Bioethanol on a High-Entropy Oxide Catalyst. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 382-397. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.462*

©Оразбекова Р.С.[1,2*], Тунгатарова С.А.[1,2], Байжұманова Т.С.[1,2], Кауменова Г.Б.[2], Жумабек М.[2], 2026.

[1]әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

[2]Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан.

*E-mail: raushanorazbekova14@gmail.com

ЖОҒАРЫ ЭНТРОПИЯЛЫҚ ОКСИД КАТАЛИЗАТОРЫ ҚАТЫСЫНДА БИОЭТАНОЛДЫҢ БУ РИФОРМИНГІСІНЕ РЕАКЦИЯЛЫҚ ҚОСПА ҚҰРАМЫНЫҢ ӘСЕРІ

Оразбекова Раушан — PhD докторант, кіші ғылыми қызметкер, Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты; әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail:raushanorazbekova14@gmail.com, http://orcid.org/0000-0003-2704-5148;

Тунгатарова Светлана — химия ғылымдарының докторы, профессор, Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты; әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: tungatarova58@mail.ru, http://orcid.org/0000-0001-6005-747X;

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

Кауменова Гульнар — PhD, аға ғылыми қызметкер, Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан,

E-mail: kaumenova.gulnar@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6448-6607;
Жумабек Манапхан — PhD, аға ғылыми қызметкер, Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: manapkhan_86@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2026-0577.

Аннотация. Жаңартылатын биоэтанолдан сутегі өндіру төмен көміртекті энергия үшін перспективті, болашағы жарқын салалардың бірі болып табылады. Бұл процестің тиімділігін арттыру үшін кокс түзілуін минималды нәтижеге алып келетін, жоғары сутегі өнімділігін қамтамасыз ететін, белсенді және тұрақты катализаторларды әзірлеу өте маңызды. Бұл жұмыста этанолды бумен конверсиялау кезінде Печини әдісімен синтезделген жоғары энтропиялық оксид катализаторының құрылымдық және текстуралық сипаттамалары мен каталитикалық қасиеттері қарастырылды. Жаңа және пайдаланылған катализаторлар трансмиссиялық электронды микроскопия, төмен температуралы N_2 адсорбция-десорбция және термогравиметриялық талдау арқылы сипатталды. Синтезделген материал 96 м²/г меншікті беткі ауданы, 0,27 см³/г жалпы кеуек көлемі және 2,5–3,0 нм басым кеуек диаметрі бар дамыған кеуекті құрылымды көрсетеді. Температура және C_2H_5OH:H_2O көлемдік қатынасы каталитикалық өнімділікке айтарлықтай әсер етеді. 700–800 °C температурада зерттелген барлық реакция қоспасының құрамы үшін этанолдың конверсиясы 100%-ға жетеді. H_2 максималды шығымы (87,39%) 800 °C температурада және C_2H_5OH:H_2O = 3:1 температурада алынды. Бұл қатынас кокс түзілуінің ең қарқындылығымен сипатталады — 0,328 мг/(г•сағ). Су мөлшерін C_2H_5OH:H_2O = 1:4 дейін арттыру кокс түзілу жылдамдығын 0,145 мг/(г•сағ) дейін төмендетеді. Пайдаланылған катализатордың ТЭМ талдауы жіп тәрізді және түтікшелі көміртекті құрылымдардың түзілгенін анықтады. Алынған нәтижелер жоғары энтропиялық оксид катализаторының жоғары белсенділігін көрсетеді және жоғары сутегі шығымдылығы мен катализатордың кокс түзілуіне төзімділігі арасындағы тепе-теңдікке қол жеткізу үшін реакция қоспасының құрамын оңтайландыру қажеттілігін көрсетеді.

Түйін сөздер: жоғары энтропиялық оксид катализаторы, биоэтанол, сутегі, этанолдың бу риформингі

©Оразбекова Р.С.[1,2*], Тунгатарова С.А.[1,2], Байжұманова Т.С.[1,2], Кауменова Г.Б.[2], Жумабек М.[2], 2026.
[1]Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан;
[2]Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан.
*E-mail: raushanorazbekova14@gmail.com

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ В ПАРОВОМ РИФОРМИНГЕ БИОЭТАНОЛА НА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОМ ОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Оразбекова Раушан — PhD докторант, младший научный сотрудник, Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского; Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

CC BY NC

E-mail: raushanorazbekova14@gmail.com, http://orcid.org/0000-0003-2704-5148;
Тунгатарова Светлана — доктор химических наук, профессор, Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского; Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: tungatarova58@mail.ru, http://orcid.org/0000-0001-6005-747X;
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: baizhuma@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9851-2642;
Кауменова Гульнар — PhD, старший научный сотрудник, Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан,
E-mail: kaumenova.gulnar@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6448-6607;
Жумабек Манапхан — PhD, старший научный сотрудник, Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан,
E-mail: manapkhan_86@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2026-0577.

Аннотация. Получение водорода из возобновляемого биоэтанола является перспективным направлением низкоуглеродной энергетики. Разработка активных и устойчивых катализаторов, обеспечивающих высокий выход водорода при минимальном коксообразовании, имеет важное значение для повышения эффективности данного процесса. В работе исследованы структурно-текстурные характеристики и каталитические свойства высокоэнтропийного оксидного катализатора, синтезированного методом Печини, в процессе превращения этанола с водяным паром. Свежий и отработанный катализаторы охарактеризованы методами трансмиссионной электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции–десорбции N_2 и термогравиметрического анализа. Синтезированный материал характеризуется развитой пористой структурой с удельной площадью поверхности 96 м²/г, общим объемом пор 0,27 см³/г и преимущественным диаметром пор 2,5–3,0 нм. Установлено существенное влияние температуры и объемного соотношения $C_2H_5OH_2O$ на каталитические показатели. При 700–800 °C конверсия этанола достигает 100 % для всех исследованных составов реакционной смеси. Максимальный выход H_2, составляющий 87,39 %, достигнут при 800 °C и соотношении $C_2H_5OH_2O$ = 3:1. Вместе с тем при данном соотношении наблюдается наиболее интенсивное коксообразование со скоростью 0,328 мг/(г·ч), тогда как увеличение содержания воды до $C_2H_5OH_2O$ = 1:4 снижает этот показатель до 0,145 мг/(г·ч). ТЕМ-анализ отработанного катализатора выявил образование нитевидных и трубчатых углеродных структур. Полученные результаты свидетельствуют о высокой каталитической активности синтезированного высокоэнтропийного оксида и показывают, что регулирование состава реакционной смеси является ключевым фактором достижения оптимального соотношения между выходом водорода и устойчивостью катализатора к коксообразованию.

Ключевые слова: высокоэнтропийный оксидный катализатор; биоэтанол; водород; паровая конверсия этанола

Введение. Прогнозируется, что водород станет важнейшим элементом энергетического баланса в ближайшие годы, способствуя развитию

низкоуглеродной экономики. При производстве из биомассы он является устойчивым топливом и энергетическим носителем с большим потенциалом для ускорения энергетического перехода. Таким образом, производство водорода методом паровой конверсии биоэтанола, полученного из биомассы, является многообещающей стратегией, поскольку оно может привести к более высоким выходам и чистоте водорода, чем другие процессы производства водорода из биомассы. (Anil et al., 2022). Биоэтанол особенно привлекателен в качестве сырья, получаемого из биомассы, благодаря своим характеристикам: высокой плотности энергии, возможности транспортировки с использованием существующей инфраструктуры, низкой токсичности, высокой стабильности и простоте хранения (Pal et al., 2022).

Биоэтанол — возобновляемый носитель водорода, получаемый в основном из обильных источников биомассы путем анаэробного брожения без выбросов парниковых газов на протяжении всего жизненного цикла. (Grandis et al., 2024). Его низкая цена, удобная транспортировка, простота хранения и высокие показатели безопасности делают его сырьем для производства водорода, привлекающим большое внимание. Как показано в таблице 1, паровой риформинг (1) (Sanchez et al., 2020), частичное окисление (2) (Levikhin et al., 2023) и окислительный паровой риформинг (3) (Pio et al., 2021) являются наиболее распространенными способами производства водорода из этанола. Теоретически, 1 моль этанола может произвести 6 моль водорода путем парового риформинга, и эффективность производства водорода является самой высокой среди общих реакций превращения этанола в водород, поэтому паровой риформинг является наиболее предпочтительной реакцией для производства водорода. Однако некоторые побочные реакции являются сильными эндотермическими реакциями, а некоторые эндотермические условия несовместимы с основной реакцией (уравнения 4-7), нарушая термическое равновесие реакционной системы из-за различий в термодинамических свойствах по сравнению с основной реакцией. В результате разработка термически стабильных катализаторов риформинга имеет решающее значение для инициирования и облегчения основной реакции (Mattos et al., 2012).

Таблица 1. Пути получения водорода из реакции паровой конверсии этанола.

Реакция	Уравнение	ΔH^{o}_{298} (kJ mol^{-1})	
Паровый риформинг	$C_2H_5OH+3\ H_2O \rightarrow 2CO_2+6H_2$	157.0	1
Частичное окисление	$C_2H_5OH+3/2\ O_2 \rightarrow 2CO_2+3H_2$	-552.0	2
Окислительный паровой риформинг	$C_2H_5OH+(3-2x)\ H_2O+xO_2 \rightarrow 2CO_2+(6-2x)H_2$	-68.5	3
Деметанирование	$CH_4+H_2O \rightarrow CO+3H_2$	206.2	4
Конверсия водяного газа	$CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$	-41.02	5
Дегидрирование	$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO+H_2$	17.36	6
Разложение	$C_2H_5OH \rightarrow CO+CH_4+H_2$	33.16	7

CC BY NC

Важной проблемой парового риформинга этанола является разработка высокоэффективных и устойчивых к коксообразованию катализаторов. В целом, катализаторы для парового риформинга этанола состоят из активных металлических компонентов и оксидной подложки. Высокоэнтропийные оксиды (ВЭО) считаются перспективными катализаторами нового поколения благодаря высокой термической стабильности, развитой системе кислородных вакансий, высокой подвижности решеточного кислорода и синергетическому взаимодействию компонентов, что обеспечивает их повышенную каталитическую активность и устойчивость к деактивации по сравнению с традиционными оксидными материалами (Pan et al., 2023; Chen et al., 2020; Sun et al., 2021).

Катализаторы на основе перовскитов $LaNi_{0.38}B_{0.62}O_3$-δ (B = Ti, Al, Fe) продемонстрировали высокую активность в паровой конверсии этанола, при этом катализатор $LaNi_{0.38}Ti_{0.62}O_3$-δ, восстановленный при 750 °C, обеспечил стабильную работу в течение 100 ч без признаков дезактивации благодаря сильному взаимодействию металл–носитель, высокой концентрации кислородных вакансий и низкой скорости коксообразования. (Correa-Muriel et al, 2025). Впервые показано, что высокоэнтропийный шпинельный оксид $(CoCrFeNiAl)_3O_4$ является высокостабильным катализатором паровой конверсии этанола, обеспечивая выход H_2 81%, селективность по H_2 85% и стабильную работу в течение 55 ч при 600 °C благодаря самореорганизации структуры, образованию кислородных вакансий и высокой устойчивости к спеканию. (Wang et al., 2023). Анализ литературных данных показывает, что наиболее перспективными направлениями разработки катализаторов для паровой конверсии этанола являются создание многокомпонентных оксидных систем с высокой кислородной подвижностью, развитым взаимодействием металл–носитель и повышенной устойчивостью к коксообразованию. В связи с этим в настоящей работе в качестве объекта исследования выбран высокоэнтропийный оксидный катализатор синтезированный методом Печини.

Материалы и основные методы. В качестве исходного сырья использовали биоэтанол, полученный путем переработки отходов пшеницы на предприятии «Bio Operations» (г. Тайынша, Республика Казахстан). Согласно паспорту качества, соответствующему международным стандартам, объемная доля этилового спирта в образце составляла 99,98 %. Перед проведением каталитических испытаний биоэтанол смешивали с деионизированной водой, изменяя объемное соотношение компонентов C_2H_5OH:H_2O (3:1, 1:1, 1:3 и 1:4).

Высокоэнтропийный оксидный катализатор был синтезирован методом Печини с использованием в качестве прекурсоров нитратов металлов $Mg(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Pr(NO_3)_3$, $Cr(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Mn(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$ и $Co(NO_3)_2$. На всех стадиях синтеза реакционную смесь непрерывно перемешивали. Вначале лимонную кислоту растворяли в этиленгликоле при температуре 60–80 °C, после чего раствор охлаждали до комнатной температуры и последовательно вводили рассчитанные количества нитратов металлов. После полного растворения солей в систему при непрерывном перемешивании по каплям добавляли

этилендиамин, обеспечивающий протекание процесса поликонденсации и образование полимерной сетки. Полученную однородную смесь выдерживали при перемешивании в течение 2 ч, затем нагревали до 200 °C с постепенным удалением растворителя до образования вязкой полимерной массы. Дальнейший нагрев сопровождался термическим разложением органической матрицы с образованием твердого углеродсодержащего остатка, который после охлаждения измельчали в агатовой ступке и подвергали прокаливанию на воздухе при 700 °C в течение 2 ч. Мольное соотношение компонентов при синтезе составляло: лимонная кислота : этиленгликоль : этилендиамин : ΣMe = 3,75 : 11,25 : 3,75 : 1.

Удельную площадь поверхности синтезированных образцов определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на автоматическом анализаторе физической адсорбции ASAP 2400 (Micromeritics Instrument Corp., США). Измерения проводили по изотермам адсорбции азота при температуре жидкого азота (77 К). Перед выполнением анализа образцы подвергали предварительной дегазации при 150 °C в течение 4 ч в вакууме 1×10^{-3} Торр (≈0,1 Па) для удаления адсорбированных примесей и влаги. Расчет удельной площади поверхности осуществляли по экспериментально полученным изотермам адсорбции.

Свежий и отработанный синтезированный катализатор был исследован высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ). Дифракционные картины наблюдались с помощью дифрактометра Bruker Advance D8 с источником CuKα (диапазон 2θ 20–85°, шаг 0,05 и время накопления 3 с). Изображения высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) приготовленных образцов были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2200FS (JEOL Ltd., Япония, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение решетки 1 Å), оснащенного корректором Cs и спектрометром EDX (JEOL Ltd., Япония). Минимальный диаметр пятна для пошагового линейного или картирующего элементного EDX-анализа составлял ~1 нм с шагом около 1,5 нм.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с использованием прибора SDT650 TA, оснащенного 90-мкл алюминиевой чашкой для образцов. Около 5 мг образцов нагревали в потоке воздуха 100 мл/мин от комнатной температуры до 800 °C со скоростью 10 °C/мин и выдерживали в течение 6 с. Результаты, полученные для отработанного катализатора, сравнивали с результатами для свежего.

Каталитические свойства высокоэнтропийных оксидных катализаторов исследовали на проточной каталитической установке ПКУ-1. Образец помещали в кварцевый реактор внутренним диаметром 20 мм и длиной 410 мм. Испытания проводили в температурном диапазоне 400–800 °C с интервалом 100 °C. Общий расход реакционной смеси поддерживали на уровне 100 мл/мин, а подачу жидкого сырья осуществляли со скоростью 0,1 мл/мин. После достижения заданной температуры катализатор выдерживали в потоке реагентов 10 мин до установления стационарного режима, после чего выполняли онлайн-анализ газообразных продуктов методом газовой хроматографии. Аналогичная процедура повторялась для каждой последующей температуры. Качественный и количественный

CC BY NC

анализ жидких продуктов реакции проводили на газовом хроматографе Agilent Technologies 6890N, оснащенном пламенно-ионизационным детектором (FID), с использованием стандартной методики определения кислородсодержащих органических соединений (оксигенатов).

Конверсия этанола X(EtOH), % и выход водорода $Y(H_2)$, % были рассчитаны по формулам:

$$X_{C_2H_5OH} = \frac{F_{C_2H_5OH\ вход} - F_{C_2H_5OH\ выход}}{F_{C_2H_5OH\ вход}} * 100\% \quad (6)$$

$$Y(H_2) = \frac{F_{H_2}}{F_{C_2H_5OH\ вход}} * 100\% \quad (7)$$

Результаты. Для комплексной характеристики свежего и отработанного синтезированных катализаторов применяли методы БЭТ, высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии с EDX-анализом и термогравиметрического анализа. Эти методы позволили оценить удельную поверхность, структурно-морфологические и элементные характеристики образцов, а также их термическое поведение и изменения после эксплуатации.

ТЕМ-изображения свежего высокоэнтропийного оксидного катализатора (Рисунок 1) демонстрируют формирование развитой агрегированной наноструктуры. При меньшем увеличении (масштабная метка 100 нм) наблюдаются агрегаты неправильной формы размером от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров, образованные более мелкими первичными наночастицами. Периферийные области агрегатов характеризуются более рыхлой морфологией, благодаря чему отдельные наночастицы визуализируются более отчетливо.

При высоком увеличении (масштабная метка 10 нм) выявляется тонкодисперсная структура материала. Первичные частицы имеют преимущественно неправильную или близкую к округлой форму и характерные размеры порядка нескольких нанометров. Частицы находятся в тесном контакте и формируют протяженные агрегированные структуры. Наблюдаемая неоднородность ТЕМ-контраста может быть связана преимущественно с различиями локальной толщины образца и перекрыванием наночастиц.

Полученные ТЕМ-данные свидетельствуют о формировании в свежем высокоэнтропийном оксидном катализаторе высокодисперсной наноструктуры с выраженной агрегацией первичных частиц. При этом на исследованных участках не обнаружено значительного количества обособленных крупных частиц, что указывает на отсутствие выраженного укрупнения отдельных компонентов катализатора. Для подтверждения однородности распределения катионов и формирования высокоэнтропийной оксидной матрицы данные ТЕМ

целесообразно рассматривать совместно с результатами STEM-EDX картирования и структурного анализа.

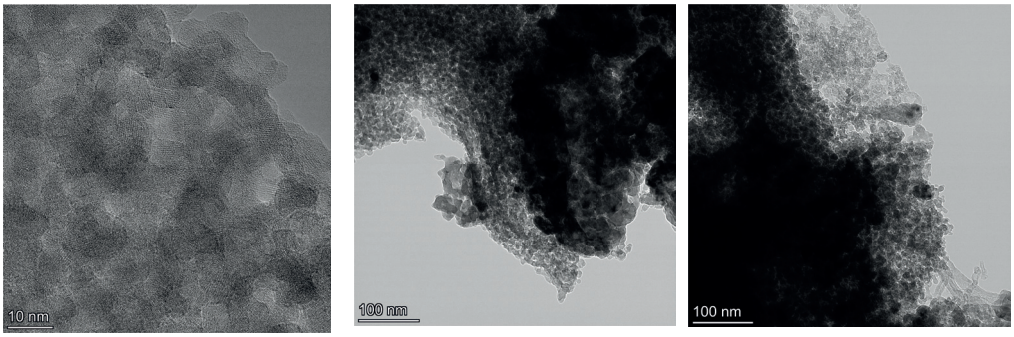


Рисунок 1. ТЕМ изображения свежего высокоэнтропийного оксидного катализатора.

ТЕМ-изображения отработанного высокоэнтропийного оксидного катализатора после каталитических испытаний при объемном $C_2H_5OH:H_2O$ = 3:1 представлены на рисунке. 2. После реакции материал сохраняет выраженную агрегированную морфологию: наблюдаются крупные электронно-плотные агломераты неправильной формы размером порядка сотен нанометров, состоящие из более мелких частиц.

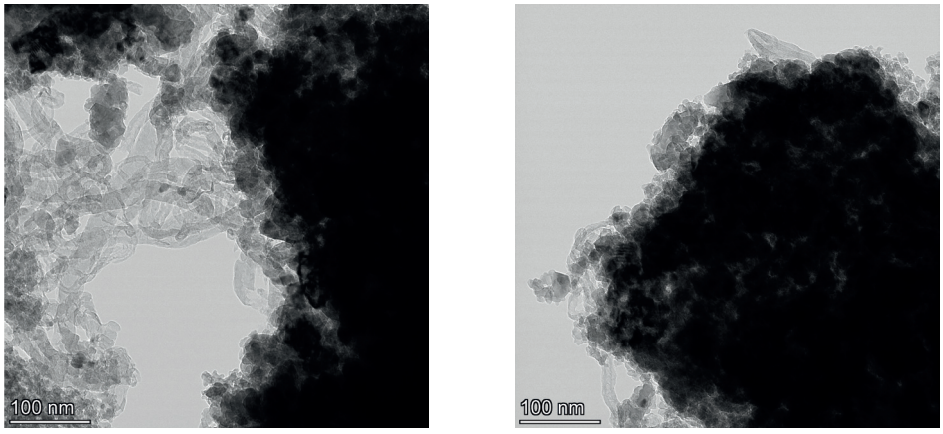


Рисунок 2. ТЕМ изображения отработанного высокоэнтропийного оксидного катализатора при $C_2H_5OH:H_2O$ = 3:1.

Характерной особенностью отработанного образца является присутствие на периферии агрегатов протяженных нитевидных и трубчатых образований нанометрового диаметра. Наиболее отчетливо они наблюдаются на первом ТЕМ-изображении, где формируют развитую переплетенную структуру

CC BY NC

между агрегатами катализатора. По морфологическим признакам данные образования могут быть отнесены к нитевидным углеродным отложениям, в том числе структурам типа углеродных нанотрубок, сформировавшимся в процессе каталитического превращения этанола. Сопоставление со свежим образцом показывает, что после каталитических испытаний при $C_2H_5OH:H_2O$ = 3:1 наряду с сохранением агрегированной наноструктуры оксидной матрицы происходит образование углеродсодержащих отложений. Их появление может быть связано с протеканием побочных реакций, приводящих к формированию углерода в условиях относительно высокого содержания этанола в исходной реакционной смеси. При этом ТЕМ-изображения указывают преимущественно на структурированный нитевидный/трубчатый характер углеродных отложений, а не только на образование бесформенного углеродного слоя.

Результаты количественного энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (EDX) свидетельствуют о присутствии в составе высокоэнтропийного оксидного катализатора всех запланированных элементов (Таблица 2). Наибольшая массовая доля приходится на Al (34,32 мас.%), Mg (17,86 мас.%) и La (16,80 мас.%), тогда как содержание Cr, Pr, Fe, Mn, Co и Ni составляет 7,22, 6,75, 5,24, 5,12, 3,72 и 2,98 мас.% соответственно. Полученные данные подтверждают формирование многокомпонентной высокоэнтропийной оксидной композиции, включающей щелочноземельные, переходные и редкоземельные элементы. Наблюдаемое распределение концентраций компонентов соответствует заданной рецептуре синтеза и указывает на успешное включение всех катионов в состав оксидной матрицы без признаков существенной сегрегации отдельных элементов.

Таблица 2. EDX результаты высокоэнтропийного оксидного катализатора.

Катализатор	Элемент (%)								
	Mg	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	La	Pr
ВЭО	17,86	34,32	7,22	5,12	5,24	3,72	2,98	16,8	6,75

На рисунке 3 представлена изотерма адсорбции–десорбции N_2 высокоэнтропийного оксидного катализатора. Наличие петли гистерезиса свидетельствует о развитии мезопористой составляющей структуры и протекании капиллярной конденсации в порах. Постепенное увеличение адсорбированного объема с ростом относительного давления P/P_0 указывает на неоднородность пористой структуры. Рост адсорбции в области высоких относительных давлений может быть связан с заполнением более крупных мезопор и межчастичных пустот, сформированных агрегатами наночастиц.

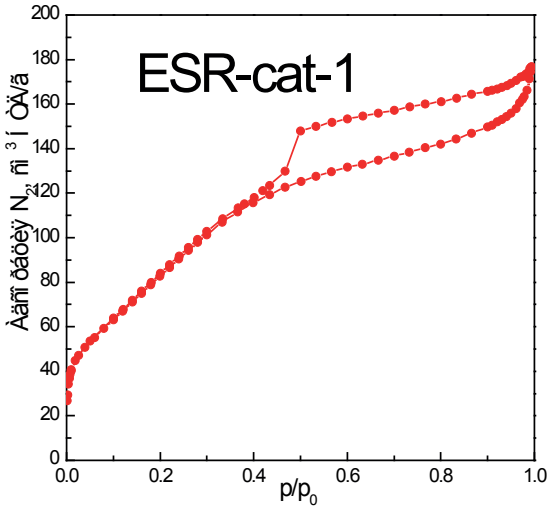


Рисунок 3. N_2 изотерма адсорбции/десорбции ВЭО катализатора.

Согласно данным таблицы 3, высокоэнтропийный оксидный катализатор, синтезированный методом Печини, характеризуется развитой пористой структурой. Удельная площадь поверхности составляет 96 м²/г, общий объем пор — 0,27 см³/г, а объем микропор — 0,14 см³/г. Характерный диаметр пор находится в диапазоне 2,5–3,0 нм, соответствующем области мелких мезопор. Полученные параметры свидетельствуют о формировании развитой микро-/мезопористой структуры, обеспечивающей доступ реагентов к поверхности катализатора и потенциальным активным центрам.

Таблица 3. Текструальные параметры высокоэнтропийного оксидного катализатора.

Образец	Площадь поверхности ($м^2г^{-1}$)	Объем пор ($см^3г^{-1}$)	Объем микропор ($см^3г^{-1}$)	Диаметр пор (нм)
Катализатор, синтезированный методом Печини	96	0.27	0.14	2.5-3

Обсуждение. Термогравиметрический анализ отработанных высокоэнтропийных оксидных катализаторов показал, что интенсивность образования углеродных отложений существенно зависит от объемного соотношения C_2H_5OH:H_2O в реакционной смеси (Таблица 4). Наибольшая скорость коксообразования была установлена для катализатора, испытанного при C_2H_5OH:H_2O = 3:1, и составила 0,328 мг/(г·ч). С увеличением содержания воды в исходной смеси наблюдалось последовательное снижение данного показателя: до 0,217 мг/(г·ч) при соотношении 1:1, 0,154 мг/(г·ч) при 1:3 и 0,145 мг/(г·ч) при 1:4.

Таблица 4. Результаты ТГА высокоэнтропийного оксидного катализатора.

№	$C_2H_5OH:H_2O$ (обьемное соотношение)	Обьем катализатора в реакторе (мл)	Масса катализатора в реакторе (г)	Отложения кокса (мг/г*час)
1	3:1	2	1,414	0,328
2	1:1	2	1,405	0,217
3	1:3	2	1,412	0,154
4	1:4	2	1,404	0,145

При изменении соотношения $C_2H_5OH:H_2O$ от 3:1 до 1:4 скорость накопления углеродных отложений уменьшилась приблизительно на 56 %. Особенно заметное снижение наблюдается при переходе от смеси, обогащенной этанолом (3:1), к эквимолярному по объему соотношению 1:1. Дальнейшее увеличение содержания воды также способствует уменьшению коксообразования, однако изменение становится менее выраженным: значения для соотношений 1:3 и 1:4 достаточно близки — 0,154 и 0,145 мг/(г·ч), соответственно.

Полученная зависимость свидетельствует о том, что повышение содержания водяного пара способствует подавлению накопления углеродных отложений на поверхности катализатора. Вероятно, присутствие избытка воды способствует удалению углеродсодержащих поверхностных интермедиатов и их газификации с образованием CO и CO_2, тем самым ограничивая дальнейший рост углеродной фазы. В условиях повышенного содержания этанола ($C_2H_5OH:H_2O$=3:1), напротив, процессы образования углеродсодержащих продуктов протекают более интенсивно, что приводит к максимальной скорости накопления кокса.

Результаты ТГА согласуются с данными ТЕМ отработанного катализатора при $C_2H_5OH:H_2O$ = 3:1, на поверхности которого наблюдаются выраженные нитевидные и трубчатые углеродные образования. Таким образом, совокупность ТЕМ и термогравиметрических данных показывает, что увеличение доли воды в исходной смеси является эффективным фактором снижения коксообразования и, следовательно, может способствовать повышению устойчивости высокоэнтропийного оксидного катализатора к углеродной дезактивации.

В таблице 5 представлены значения конверсии этанола в зависимости от температуры реакции и объемного соотношения $C_2H_5OH:H_2O$. Полученные результаты показывают высокую каталитическую активность исследуемого высокоэнтропийного оксидного катализатора во всем диапазоне составов исходной смеси. Повышение температуры оказывает выраженное положительное влияние на степень превращения этанола. При 400 °C конверсия C_2H_5OH составляет 59,67–70,65 % в зависимости от состава реакционной смеси. Максимальное значение при данной температуре (70,65 %) наблюдается при $C_2H_5OH:H_2O$ = 3:1, тогда как минимальное (59,67 %) соответствует соотношению 1:3. Таким образом, даже при относительно низкой температуре 400 °C катализатор обеспечивает значительную степень превращения этанола. Повышение температуры до 500 °C приводит к резкому увеличению конверсии. Для соотношений 3:1 и 1:4 достигается полная конверсия этанола (100 %), тогда как при 1:1 и 1:3 она составляет 98,47 и 87,5 %

соответственно. При 600 °C полная конверсия наблюдается уже для составов 3:1, 1:3 и 1:4, а для смеси 1:1 значение достигает 99,41 %. Начиная с 700 °C этанол полностью конвертируется при всех исследованных соотношениях $C_2H_5OH:H_2O$, и 100%-ная конверсия сохраняется при 800 °C.

Таблица 5. Влияние температуры и объемного соотношения $C_2H_5OH:H_2O$ на конверсию этанола на высокоэнтропийном оксидном катализаторе.

№	$C_2H_5OH:H_2O$ (обьемное соотношение)	X_{C2H5OH}, 400°C (%)	X_{C2H5OH}, 500°C (%)	$X_{C2H5OH,}$ 600°C (%)	X_{C2H5OH}, 700°C (%)	X_{C2H5OH}, 800°C (%)
1	3:1	70,65	100	100	100	100
2	1:1	68,96	98,47	99,41	100	100
3	1:3	59,67	87,5	100	100	100
4	1:4	64,92	100	100	100	100

Следовательно, исследуемый высокоэнтропийный оксидный катализатор характеризуется высокой активностью в превращении этанола, обеспечивая практически полную его конверсию уже при 500–600 °C для большинства исследованных составов смеси и полную конверсию независимо от соотношения $C_2H_5OH:H_2O$ при температурах ≥700 °C.

Несмотря на достижение практически полной конверсии этанола при повышенных температурах, выход водорода существенно зависит от состава исходной смеси и температуры реакции (таблица 6). Во всех исследованных случаях повышение температуры сопровождается увеличением Y_{H2}, однако наиболее высокие значения наблюдаются для смеси, обогащенной этанолом, $C_2H_5OH:H_2O$ = 3:1. При 400 °C выход H_2 остается сравнительно низким и составляет от 1,11 до 10,82 %. Максимальное значение (10,82 %) наблюдается при соотношении 3:1, а увеличение содержания воды приводит к его снижению до 6,35 % при 1:1, 1,19 % при 1:3 и 1,11 % при 1:4. Особенно значительное увеличение выхода водорода наблюдается при повышении температуры до 500 °C. При $C_2H_5OH:H_2O$ = 3:1 значение Y_{H2} возрастает до 66,19 %, тогда как при 1:1, 1:3 и 1:4 оно составляет соответственно 34,86, 22,70 и 10,57 %. При дальнейшем повышении температуры выход H_2 продолжает увеличиваться. При 700 °C значения достигают 76,74; 67,38; 41,68 и 42,61 % для соотношений 3:1, 1:1, 1:3 и 1:4 соответственно. Максимальный выход водорода, 87,39 %, достигается при 800 °C и $C_2H_5OH:H_2O$ = 3:1. При той же температуре для соотношения 1:1 выход H_2 составляет 73,36 %, тогда как при повышенном содержании воды (1:3 и 1:4) значения существенно ниже и практически одинаковы — 53,45 и 53,73 %, соответственно.

Таблица 6. Влияние температуры и объемного соотношения $C_2H_5OH:H_2O$ на выход водорода на высокоэнтропийном оксидном катализаторе.

№	$C_2H_5OH:H_2O$ (обьемное соотношение)	Y_{H2}, 400°C (%)	Y_{H2}, 500°C (%)	Y_{H2}, 600°C (%)	Y_{H2}, 700°C (%)	Y_{H2}, 800°C (%)
1	3:1	10,82	66,19	70,64	76,74	87,39
2	1:1	6,35	34,86	38,70	67,38	73,36
3	1:3	1,19	22,70	25,75	41,68	53,45
4	1:4	1,11	10,57	20,41	42,61	53,73

Таким образом, в исследованном диапазоне условий повышение температуры способствует существенному увеличению выхода водорода. В отличие от конверсии этанола, которая при 700–800 °C достигает 100 % независимо от состава исходной смеси, выход H_2 остается сильно зависимым от соотношения $C_2H_5OH:H_2O$. Это свидетельствует о том, что полное превращение этанола не обязательно сопровождается его преимущественным превращением в водород, а изменение состава реакционной смеси влияет на распределение продуктов и вклад параллельных реакционных маршрутов.

Исследуемый высокоэнтропийный оксидный катализатор характеризуется высокой активностью в превращении этанола. С повышением температуры конверсия C_2H_5OH возрастает и при 700–800 °C достигает 100 % для всех исследованных соотношений $C_2H_5OH:H_2O$. При этом выход водорода существенно зависит от состава реакционной смеси. Максимальное значение Y_{H2} (87,39 % при 800 °C) получено при $C_2H_5OH:H_2O$ = 3:1, тогда как при увеличении содержания воды до соотношений 1:3 и 1:4 выход H_2 снижается до 53,45 и 53,73 % соответственно.

Повышенное содержание этанола одновременно способствует более интенсивному коксообразованию. Максимальная скорость накопления углеродных отложений (0,328 мг/(г·ч)) наблюдается при $C_2H_5OH:H_2O$ = 3:1. С увеличением доли воды данный показатель последовательно снижается до 0,217, 0,154 и 0,145 мг/(г·ч) для соотношений 1:1, 1:3 и 1:4 соответственно. Таким образом, увеличение содержания воды от 3:1 до 1:4 снижает интенсивность коксообразования примерно на 56 %, что может быть связано с более эффективным удалением и газификацией поверхностных углеродсодержащих интермедиатов в присутствии водяного пара.

Полученные результаты согласуются с ТЕМ-анализом отработанного катализатора при $C_2H_5OH:H_2O$ = 3:1, выявившим нитевидные и трубчатые углеродные образования. В целом результаты свидетельствуют о компромиссе между высоким выходом H_2 и устойчивостью катализатора к коксообразованию: соотношение 3:1 обеспечивает максимальный выход водорода, но одновременно характеризуется наиболее интенсивным накоплением углеродных отложений.

Заключение. Исследован высокоэнтропийный оксидный катализатор, синтезированный методом Печини, и установлена взаимосвязь между его структурно-текстурными характеристиками и каталитическими свойствами в процессе превращения этанола. Полученный материал характеризуется

развитой пористой структурой с удельной площадью поверхности 96 м²/г, общим объемом пор 0,27 см³/г и преимущественным диаметром пор 2,5–3,0 нм. ТЕМ-анализ свежего катализатора показал формирование агрегированной структуры, состоящей из высокодисперсных наночастиц. При 700–800 °C достигается 100%-ная конверсия этанола для всех исследованных соотношений $C_2H_5OH:H_2O$, а максимальный выход H_2 (87,39 %) наблюдается при 800 °C и соотношении 3:1. Вместе с тем эти условия характеризуются максимальной скоростью коксообразования (0,328 мг/(г·ч)), тогда как увеличение содержания воды до $C_2H_5OH:H_2O$ = 1:4 снижает данный показатель до 0,145 мг/(г·ч), то есть примерно на 56 %. ТЕМ-анализ отработанного катализатора при соотношении 3:1 выявил образование нитевидных и трубчатых углеродных отложений. Таким образом, разработанный высокоэнтропийный оксидный катализатор сочетает развитую пористую структуру и высокую каталитическую активность, однако выбор оптимального соотношения этанол/вода должен учитывать компромисс между высоким выходом H_2 и устойчивостью катализатора к коксообразованию.

References

Anil S., Indraja S., Singh R., Appari S., Roy B. (2022). A review on ethanol steam reforming for hydrogen production over Ni/Al_2O_3 and Ni/CeO_2 based catalyst powders. International Journal of Hydrogen Energy. – Vol. 47. – P. 8177–8213. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.183 (in Eng.).

Chen H., Sun Y., Yang Sh., Wang H., Dmowski W., Egami T., Dai Sh. (2020). Self-regenerative noble metal catalysts supported on high-entropy oxides. Chem. Commun. – Vol. 56 (95). – P. 15056-15059. https://doi.org/10.1039/d0cc05860b (in Eng.).

Correa-Muriel D., Osorio-Vargas P., Rodríguez-Aguado E., Cecilia A. J., Rodríguez-Castellón E., Casella M.L., Lick I.D., (2025). Highly stable Ni catalysts exsolved from $LaNiBO_3$-based perovskites (B = Ti, Al and Fe) for H_2 production by catalytic steam reforming ethanol: Effect of B site nature. Applied Catalysis A: General. – Vol. 706. – P. 120495. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2025.120495 (in Eng.).

Grandis A., Fortirer J.d.S., Pagliuso D., Buckeridge M.S. (2024). Scientific Research on Bioethanol in Brazil: History and Prospects for Sustainable Biofuel. Sustainability. – Vol. 16. – P. 4167. https://doi.org/10.3390/su16104167 (in Eng.).

Levikhin A.A., Boryaev A.A. (2023). High-temperature reactor for hydrogen production by partial oxidation of hydrocarbons. International Journal of Hydrogen Energy. – Vol. 48. – Issue 72. – P. 28187-28204. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.459 (in Eng.).

Mattos L.V., Jacobs G.D., Burtron H., Noronha F.B. (2012). Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation. Chemical Reviews. – Vol. 112(7). https://doi.org/10.1021/cr2000114 (in Eng.).

Pal D.B., Singh A., Bhatnagar A. (2022). A review on biomass-based hydrogen production technologies. International Journal of Hydrogen Energy. – Vol. 47. – P. 1461-1480.https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.124 (in Eng.).

Pan Y., Liu J., Tu T., Wang W., Zhang G. (2023). High-entropy oxides for catalysis: A diamond in the rough. Chemical Engineering Journal. – Vol. 451. – Part 2. – P. 138659. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138659 (in Eng.).

Pio G., Ruocco C., Palma V., Salzano E. (2021). Detailed kinetic mechanism for the hydrogen production via the oxidative reforming of ethanol. Chemical Engineering Science. – Vol. 237. – P. 116591. https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116591 (in Eng.).

Sanchez N., Ruiz R., Hacker V., Cobo M. (2020) Impact of bioethanol impurities on steam reforming for hydrogen production: A review. International Journal of Hydrogen Energy. – Vol. 45. – Issue 21. – P. 11923-11942. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.159 (in Eng.).

Sun Y., Dai Sh. (2021). High-entropy materials for catalysis: A new frontier. Science Advances. 7, eabg 1600. DOI: https://doi.org/10.1126/sciadv.abg1600 (in Eng.).

Wang C., Liu W., Liao M., Weng J., Shen J., Chen Y., Du Y. (2023). Novel nano spinel-type high-entropy oxide (HEO) catalyst for hydrogen production using ethanol steam reforming. Nanoscale. – Vol. 15. – P. 8619-8632. https://doi.org/10.1039/d2nr07195a (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 398-417

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.463

UDC: 622.765
IRSTI: 52.45.15

©Ryskaliyeva R.G.[1,2], Beisembayeva L.K.[1,2], Osserov T.B.[1], 2026.
[1]Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan;
[2]Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.
*E-mail: x_tios_x@mail.ru

HYDROCYCLONE CLASSIFICATION OF BALKHASH PROCESSING PLANT TAILINGS

Ryskaliyeva Roza — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Leading Researcher, Institute of Combustion Problems; Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: roza12_11_64@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-9591-1477;
Beisembayeva Luisa — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Leading Researcher, Institute of Combustion Problems; Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: beisembaeva_l@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-7529-673X;
Osserov Timur — PhD, Leading Researcher, Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: x_tios_x@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-6724-0496.

Abstract. This study investigates the hydrocyclone classification of aged copper ore beneficiation tailings from the Balkhash Concentrating Plant (Kazakhstan) to determine rational parameters for the separation and processing of technogenic raw materials. Experiments were conducted using a laboratory hydrocyclone with a diameter of 39 mm at feed pressures of 0.10–0.80 MPa and solid contents of 5–20 wt.%. Particle size distribution was determined by laser diffraction, while elemental composition was analyzed by X-ray fluorescence and atomic absorption spectroscopy. Feed pressure was identified as the main factor affecting classification efficiency, with a rational range of 0.60–0.70 MPa. An intermediate operating pressure of 0.65 MPa was selected to investigate the effect of solid content. The highest classification performance was achieved at 7–9 wt.% solids: separation sharpness was 1.70–1.71, fine particle misplacement into the underflow was 11.5–11.8%, and coarse particle loss into the overflow was 6.6–6.8%. The median particle size D_{50} was 65–68 μm for the underflow and 16–17 μm for the overflow. At 9 wt.% solids, 68.7% of copper was concentrated in the overflow, with a concentration coefficient of K = 1.22. The copper mass balance closure was 100.3%. These results confirm the effectiveness of hydrocyclone classification as a preliminary separation stage for technogenic tailings. The resulting underflow and overflow products can be considered for subsequent flotation

upgrading and hydrometallurgical copper recovery, respectively, demonstrating the practical potential of the proposed approach for processing accumulated copper ore beneficiation tailings.

Keywords: hydrocyclone, copper ore tailings, classification, particle size distribution, copper balance

Funding: *This research was conducted as part of the targeted funding program for the project IRN BR28712667, titled "Development of innovative technologies for processing industrial waste from the mining and metallurgical industry to improve efficiency and reduce environmental impact"*

For citations: Ryskaliyeva R.G., L.K. Beisembayeva, Osserov T.B. Hydrocyclone Classification of Balkhash Processing Plant Tailings. *Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 398-417. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.463*

©Рыскалиева Р.Г.[1,2], Бейсембаева Л.К.[1,2], Осеров Т.Б.[1], 2026.
[1]Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан;
[2]Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.
*E-mail: **x_tios_x@mail.ru**

БАЛҚАШ БАЙЫТУ ФАБРИКАСЫНЫҢ БАЙЫТУ ҚАЛДЫҚТАРЫН ГИДРОЦИКЛОНДЫҚ КЛАССИФИКАЦИЯЛАУ

Рыскалиева Роза — химия ғылымдарының кандидаты, доцент, жетекші ғылыми қызметкер, Жану проблемалары институты; Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: roza12_11_64@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-9591-1477;
Бейсембаева Луиза — химия ғылымдарының кандидаты, доцент, жетекші ғылыми қызметкер, Жану проблемалары институты; Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: beisembaeva_l@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-7529-673X;
Осеров Тимур — PhD доктор, жетекші ғылыми қызметкер, Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: x_tios_x@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-6724-0496.

Аннотация. Жұмыста Балқаш байыту фабрикасының (Қазақстан) мыс кендерін байытудан түзілген ұзақ уақыт сақталған қалдықтарын гидроциклондық классификациялау техногендік шикізатты бөлудің және одан әрі қайта өңдеудің рационалды параметрлерін анықтау мақсатында зерттелді. Тәжірибелер диаметрі 39 мм зертханалық гидроциклонда қоректендіру қысымы 0,10–0,80 МПа және қатты фазаның мөлшері 5–20 % болған жағдайда жүргізілді. Өнімдердің гранулометриялық құрамы лазерлік дифракция әдісімен анықталды, ал элементтік құрамы рентгенофлуоресценттік және атомдық-абсорбциялық талдау әдістерімен зерттелді. Классификациялау тиімділігін анықтайтын негізгі фактор қоректендіру қысымы екені белгіленді. Қысымның рационалды

диапазоны 0,60–0,70 МПа құрады. Қатты фаза мөлшерінің әсерін егжей-тегжейлі зерттеу үшін 0,65 МПа аралық жұмыс қысымы таңдалды. Классификациялаудың ең жоғары көрсеткіштеріне қатты фазаның мөлшері 7–9 % болған кезде қол жеткізілді: бөлу өткірлігі 1,70–1,71, ұсақ фракцияның құмды өнімге өтуі 11,5–11,8 %, ал ірі фракцияның төгінді өнімге жоғалуы 6,6–6,8 % құрады. Құмды өнім бөлшектерінің медиандық өлшемі D_{50} 65–68 мкм, ал төгінді өнімнің D_{50} 16–17 мкм болды. Қатты фазаның мөлшері 9 % болған таңдалған режимде мыстың 68,7 %-ы төгінді өнімде шоғырланды, концентрация коэффициенті K = 1,22 құрады. Мыстың материалдық балансының сәйкестігі 100,3 % болды. Алынған нәтижелер гидроциклондық классификациялаудың техногендік қалдықтарды алдын ала бөлу сатысы ретіндегі тиімділігін растайды және алынған өнімдерді олардың құрамындағы бағалы компоненттерді кейіннен гидрометаллургиялық жолмен бөліп алу және флотациялық байыту объектілері ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. Нәтижелер жинақталған қалдықтарды қайта өңдеу үшін практикалық маңызға ие.

Түйін сөздер: гидроциклон, мыс кендерін байыту қалдықтары, классификациялау, гранулометриялық құрам, мыс балансы

©Рыскалиева Р.Г.[1,2], Бейсембаева Л.К.[1,2], Осеров Т.Б.[1], 2026.
[1]Институт проблем горения, Алматы, Казахстан;
[2]Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан.
*E-mail: **x_tios_x@mail.ru**

ГИДРОЦИКЛОННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ БАЛХАШСКОЙ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ

Рыскалиева Роза — кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Институт проблем горения; Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан, E-mail: roza12_11_64@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-9591-1477;
Бейсембаева Луиза — кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Институт проблем горения; Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан, E-mail: beisembaeva_l@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-7529-673X;
Осеров Тимур — PhD, ведущий научный сотрудник, Институт проблем горения, Алматы, Казахстан**,**
E-mail: x_tios_x@mail.ru**,** https://orcid.org/0000-0001-6724-0496**.**

Аннотация. В работе исследована гидроциклонная классификация лежалых хвостов обогащения медных руд Балхашской обогатительной фабрики (Казахстан) с целью определения рациональных параметров разделения и последующей переработки техногенного сырья. Эксперименты проводились на лабораторном гидроциклоне диаметром 39 мм при давлении питания 0,10–0,80 МПа и содержании твердой фазы 5–20 %. Гранулометрический состав продуктов определяли методом лазерной дифракции, элементный состав исследовали методами рентгенофлуоресцентного и атомно-абсорбционного анализа. Установлено, что основным фактором, определяющим эффективность

классификации, является давление питания. Рациональный диапазон давления составил 0,60–0,70 МПа. Для детального исследования влияния содержания твердой фазы выбрано промежуточное рабочее давление 0,65 МПа. Наиболее высокие показатели классификации достигнуты при содержании твердой фазы 7–9 %: острота разделения составила 1,70–1,71, утечка мелочи в пески – 11,5–11,8 %, потеря крупной фракции в сливе – 6,6–6,8 %. Медианный размер частиц D_{50} песков составил 65–68 мкм, сливного продукта – 16–17 мкм. При выбранном режиме с содержанием твердой фазы 9 % в сливе сосредоточено 68,7 % меди при коэффициенте концентрации K = 1,22. Сходимость материального баланса меди составила 100,3 %. Полученные результаты подтверждают эффективность гидроциклонной классификации как стадии предварительного разделения техногенных хвостов и позволяют рассматривать полученные продукты в качестве объектов последующего гидрометаллургического извлечения и флотационного дообогащения содержащихся в них ценных компонентов медного сырья. Результаты имеют практическое значение для переработки накопленных хвостов.

Ключевые слова: гидроциклон, хвосты обогащения медных руд, классификация, гранулометрический состав, баланс меди

Введение. Техногенные хвосты обогатительных фабрик представляют собой значительный источник минерального сырья, накопленного в результате длительной эксплуатации горнодобывающих предприятий. По мировым оценкам, в хвостохранилищах сосредоточено от 5 до 20 % металла от исходного содержания в переработанной руде, а суммарный объем накопленных хвостов в глобальном масштабе превышает несколько десятков миллиардов тонн (Hann et al., 2021; Bilal et al., 2022; Kursunoglu et al., 2025). Балхашская обогатительная фабрика (Казахстан) является одним из крупнейших медеплавильных комплексов Центральной Азии; объем накопленных лежалых хвостов обогащения медных руд составляет десятки миллионов тонн (Shevko et al., 2015; Baibatsha et al., 2019; Baibatsha et al., 2021). Несмотря на относительно низкое содержание меди в отходах зрелой горнодобывающей промышленности (приблизительно 0,08-0,12 %), накопленные антропогенные отходы представляют значительный промышленный и экономический интерес как потенциальный источник этого металла. Это особенно актуально в нынешних условиях, когда мировые цены на медь постепенно растут, а запасы высококачественных, легко перерабатываемых руд сокращаются. Соответственно, переработка этих отходов рассматривается не только как метод повышения ценности антропогенного сырья, но и как перспективный путь для повторного извлечения ценных компонентов.

Экологический аспект придает этому вопросу дополнительную важность. Длительное хранение мелкодисперсных сульфидсодержащих материалов в отходах способствует развитию процессов кислотного выщелачивания. В результате растворенные соединения тяжелых металлов могут мигрировать в окружающую среду, в частности, проникая в грунтовые воды и негативно влияя на соседние территории (Mackay et al., 2018; Santander et al., 2015).

При переработке лежалых хвостов возникают определенные технологические трудности, обусловленные изменением свойств материала в процессе длительного хранения. Одной из основных особенностей является высокое содержание тонкодисперсных частиц: более 80 % материала имеет размер менее 50 мкм. Перечисленные факторы оказывают заметное влияние на эффективность последующего извлечения ценных компонентов, поэтому перед гидрометаллургической переработкой или флотационным обогащением требуется предварительная классификация материала (Antonijević et al., 2008; Bakalarz et al., 2019; Dadzie et al., 2025). Гидроциклонная классификация является одним из наиболее производительных и энергоэффективных методов разделения тонкодисперсных суспензий и широко применяется в практике переработки техногенного сырья (Tyumentseva et al., 2026; Yang et al., 2026; Narasimha et al., 2025; Wang et al., 2026). Принцип действия гидроциклона основан на использовании центробежных сил, возникающих при тангенциальной подаче суспензии, что обеспечивает разделение частиц по крупности и плотности без применения движущихся механических элементов. Однако применение гидроциклонов для переработки тонкодисперсных хвостов с высоким содержанием глинистых фракций требует тщательной оптимизации режимных параметров - давления питания и концентрации твердой фазы, - поскольку реологические свойства таких суспензий существенно отличаются от свойств суспензий из свежеизмельченного материала.

Вместе с тем эффективное управление процессом классификации и выбор рациональной схемы дальнейшей переработки продуктов невозможны без комплексной характеристики химического состава исходного материала и разделенных фракций. Гранулометрическая классификация в гидроциклоне не является нейтральной относительно химического состава продуктов: медьсодержащие минеральные частицы, как правило, концентрируются в определенных гранулометрических классах в зависимости от степени раскрытия и плотности минералов-носителей. Элементный анализ исходного питания, песков и слива позволяет установить баланс распределения меди и сопутствующих элементов по продуктам гидроциклонирования, рассчитать коэффициенты концентрации и извлечения, а также обоснованно определить направление каждого продукта - на гидрометаллургическое выщелачивание или флотационное доизвлечение. Без таких данных оценка технологической эффективности классификации остается неполной, поскольку высокая острота гранулометрического разделения сама по себе не гарантирует рационального распределения ценного компонента между продуктами.

Целью настоящей работы является оптимизация режимных параметров гидроциклонной классификации лежалых хвостов обогащения медных руд Балхашской ОФ, включая установление зависимости гранулометрических и химических характеристик продуктов от давления питания и содержания твердой фазы в суспензии. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: (1) определение химического и минералогического состава исходных

CC BY NC

хвостов методами рентгенофлуоресцентного (РФА) и атомно-абсорбционного (ААС) анализа; (2) установление рабочего диапазона параметров классификации; (3) исследование влияния давления питания и концентрации пульпы на показатели разделения; (4) составление баланса распределения меди и основных элементов по продуктам классификации при выбранном рабочем режиме.

Материалы и методы. Объектом исследования служили лежалые хвосты обогащения медных руд Балхашской обогатительной фабрики (Казахстан). Перед приготовлением суспензий материал высушивали и дезагрегировали. Рабочие суспензии готовились при содержании твердой фазы 5, 7, 9, 10, 11, 13, 15 и 20 % массовых.

Классификацию проводили на лабораторном гидроциклоне цилиндроконического типа с тангенциальной подачей суспензии и осевым отводом сливного продукта (рисунок 1).



а – общий вид установки на площадке; б – конструкция гидроциклона на каркасной раме с прозрачной кварцевой цилиндрической трубкой.

Рисунок 1. Гидроциклон для разделения компонентов хвостов обогащения медных руд.

Цилиндрическая секция изготовлена из прозрачной кварцевой трубки (внешний диаметр 45 мм, толщина стенки 3 мм, длина 450 мм), что обеспечивало визуальный контроль структуры вихревого потока и устойчивости воздушного столба в ходе экспериментов. Угол конуса составлял 15-18°, диаметр сливного патрубка - 20 мм, пескового - 25 мм. Общая высота установки - 130 см. Подача суспензии осуществлялась центробежным насосом через трубопровод диаметром 30 мм из накопительной емкости в режиме циркуляции.

Давление питания варьировалось в диапазоне 0,10-0,80 МПа и контролировалось манометром. После выхода системы на стационарный режим выполнялся одновременный отбор проб песков и сливов. Экспериментальные

исследования проводили последовательно в несколько этапов. На первом этапе была выполнена базовая серия из 12 опытов при давлениях питания 0,10; 0,20; 0,30 и 0,50 МПа и содержании твердой фазы 5, 10 и 20 %. На втором этапе для уточнения влияния давления при фиксированном содержании твердой фазы 10 % были проведены дополнительные опыты при давлениях 0,60; 0,70 и 0,80 МПа. По результатам данного этапа рациональным был определен диапазон давления 0,60-0,70 МПа. На третьем этапе для уточнения влияния содержания твердой фазы было выбрано промежуточное рабочее давление 0,65 МПа, находящееся в пределах установленного рационального диапазона. При данном давлении проводили эксперименты при содержании твердой фазы 5, 7, 9, 11, 13 и 15 %.

Гранулометрический анализ отобранных проб выполнялся методом лазерной дифракции. Исходное питание характеризовалось преимущественно тонкодисперсным составом: более 80 % частиц имели крупность менее 50 мкм. Для каждой пробы определялись характеристические диаметры D_{10}, D_{50} и D_{90}, а также строились дифференциальные и кумулятивные кривые распределения по размерам частиц. Массовые выходы продуктов рассчитывались по результатам взвешивания после фильтрации и сушки; материальный баланс считался удовлетворительным при замыкании 99,0-100,5 %. Эффективность классификации оценивалась по четырем критериям: относительной остроте разделения, утечке мелочи в пески, потере крупности в сливе и медианному диаметру D_{50} каждого продукта. Воспроизводимость выбранного рабочего режима проверялась тремя независимыми повторными опытами с расчетом среднеквадратического отклонения и коэффициента вариации.

Элементный анализ исходного материала и продуктов классификации (пески, слив) проводился двумя взаимодополняющими методами. Содержание основных породообразующих компонентов (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, SO_3) определялось методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на энергодисперсионном спектрометре; навеска пробы составляла 5 г, измельченной до крупности менее 74 мкм. Содержание меди (Cu) и цинка (Zn) определялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) после кислотного разложения пробы в смеси HNO_3-HCl (3:1) при температуре 120 °C. Каждое определение выполнялось в двух повторностях; расхождение между параллельными анализами не превышало 3 % отн. Предел обнаружения по меди методом ААС составлял 0,001 %, что обеспечивало надежное определение при содержаниях 0,02 % и выше.

Баланс распределения меди по продуктам классификации рассчитывался по формуле: $\varepsilon = (\gamma \times \beta) / \alpha \times 100$ %, где ε - извлечение меди в продукт, %; γ - массовый выход продукта, %; β - содержание меди в продукте, %; α - содержание меди в исходном питании, %. Сходимость баланса считалась удовлетворительной при отклонении суммарного извлечения от 100 % не более чем на ±2 % абс. Для оценки обогащения тонкой фракции по меди рассчитывался коэффициент концентрации $K = \beta_{сл} / \alpha$, где $\beta_{сл}$ - содержание меди в сливе.

Для количественной оценки остроты разделения использовали показатель, обратный несовершенству разделения:

CC BY NC

$$S = \frac{1}{I} = \frac{2d_{50}}{d_{75} - d_{25}}$$

где S - безразмерный показатель остроты разделения; I - несовершенство разделения; d_{25}, d_{50} и d_{75} - размеры частиц, для которых доля перехода в песковый продукт по кривой разделения составляет соответственно 25, 50 и 75 %.

Утечку мелочи в пески и потери крупной фракции в сливе определяли как долю соответствующего класса исходного питания, поступившую в ненадлежащий продукт классификации. Для расчета использовали контрольную границу крупности d_0; к мелкому классу относили частицы размером $d < d_0$, к крупному - $d \geq d_0$.

Утечку мелочи в пески рассчитывали по формуле:

$$L_м = \frac{\gamma_п \cdot x_{п,<d_0}}{x_{исх,<d_0}} \times 100\ \%$$

Потери крупной фракции в сливе рассчитывали по формуле:

$$L_к = \frac{\gamma_{сл} \cdot x_{сл,\geq d_0}}{x_{исх,\geq d_0}} \times 100\ \%$$

где Lм и Lк - утечка мелочи в пески и потери крупной фракции в сливе соответственно, %; γп и γсл - массовые выходы песков и слива по сухому твердому; $x_{п,<d_0}$ и $x_{исх,<d_0}$ - массовые доли мелкого класса в песках и исходном питании; $x_{сл,\geq d_0}$ и $x_{исх,\geq d_0}$ - массовые доли крупного класса в сливе и исходном питании.

Контрольная граница крупности составляла 50 мкм.

Результаты и обсуждение. Определение рабочего диапазона параметров. Для формирования сравнительной базы и определения перспективных направлений оптимизации проведено 12 предварительных опытов, в ходе которых давление питания изменяли в пределах 0,10-0,50 МПа при содержании твердой фазы 5, 10 и 20 %. Во всех опытах обеспечивался устойчивый гидродинамический режим.

Подача суспензии осуществлялась тангенциальным способом в гидроциклон цилиндроконической конструкции с диаметром корпуса 39 мм и углом конусной части 15-18°. Сливной продукт выводился через осевой патрубок диаметром 20 мм, тогда как песковая фракция удалялась через нижний патрубок диаметром 25 мм. Режим работы считался установившимся спустя 3-5 минут после стабилизации давления, после чего одновременно производился отбор проб сливного и пескового продуктов.

Таблица 1. Массовые выходы продуктов классификации при базовых режимах.

№ опыта	Тв., %	Р, МПа	Выход песков, %	Выход сливов, %	Баланс, %
1	5	0,10	24,8	75,6	100,4
2	5	0,20	28,7	70,9	99,6
3	5	0,30	32,5	66,8	99,3
4	5	0,50	38,1	61,2	99,3
5	10	0,10	26,3	73,1	99,4
6	10	0,20	30,4	68,9	99,3
7	10	0,30	34,8	64,6	99,4
8	10	0,50	40,2	59,1	99,3
9	20	0,10	27,9	71,8	99,7
10	20	0,20	32,1	67,0	99,1
11	20	0,30	36,4	62,7	99,1
12	20	0,50	42,0	57,5	99,5

Полученные данные по массовым выходам (таблица 1) свидетельствуют о наличии устойчивой зависимости между давлением питания и распределением продуктов разделения. При повышении давления с 0,10 до 0,50 МПа выход песковой фракции возрастал от 24,8-27,9 % до 38,1-42,0 % независимо от содержания твердой фазы в суспензии. Наблюдаемая тенденция обусловлена увеличением интенсивности центробежных сил, что способствует более эффективному удержанию крупных частиц в периферийной области гидроциклона и их последующему выводу в песковый продукт. Значения материального баланса, находившиеся в пределах 99,1-100,4 %, подтверждают достоверность экспериментальных данных и корректность процедуры пробоотбора.

Влияние содержания твердой фазы на выход песков выражено слабее по сравнению с воздействием давления питания. Так, при Р = 0,30 МПа увеличение содержания твердого с 5 до 20 % приводит к росту выхода песков лишь на 3,9 п.п. (с 32,5 до 36,4 %). Это указывает на то, что в рассматриваемой конструкции гидроциклона давление является основным параметром, определяющим процесс разделения. На рисунке 2 видно, что с повышением давления кривые выходов песков и сливов расходятся симметрично, при этом их суммарное значение остается близким к 100 %.

CC BY NC

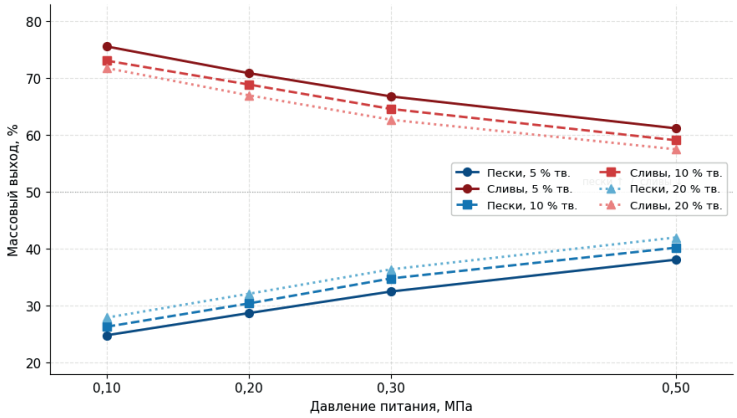


Рисунок 2. Изменение массового выхода продуктов классификации при различном давлении питания.

Независимо от содержания твердой фазы характер изменения кривых оставался близким, что указывает на влияние давления во всех случаях.

Анализ гранулометрического состава продуктов (таблица 2) показал стабильное разделение фракций при всех исследованных режимах.

Таблица 2. Гранулометрические характеристики и показатели эффективности классификации.

№	Тв., %	P, МПа	D_{50} п., мкм	D_{50} сл., мкм	Острота	Утечка мелочи, %	Потеря крупн., %
1	5	0,10	82	22	1,45	18,0	9,5
2	5	0,20	74	19	1,55	15,5	8,0
3	5	0,30	68	17	1,65	13,0	7,2
4	5	0,50	60	14	1,70	11,5	6,8
5	10	0,10	90	25	1,40	19,5	10,5
6	10	0,20	82	22	1,51	17,0	9,1
7	10	0,30	75	20	1,62	14,5	8,0
8	10	0,50	68	17	1,65	13,0	7,5
9	20	0,10	98	28	1,35	21,0	11,5
10	20	0,20	90	25	1,45	18,5	10,0
11	20	0,30	82	23	1,55	16,0	9,0
12	20	0,50	75	20	1,60	14,0	8,2

D_{50} песков в 3,1-4,7 раза превышает D_{50} сливов: при P = 0,10 МПа и C = 5 % соотношение составляет 82/22 = 3,7; при P = 0,50 МПа и C = 5 % - 60/14 = 4,3. Таким образом, повышение давления не только сдвигает оба продукта в область меньших диаметров, но и увеличивает степень их разделения.

Увеличение содержания твердой фазы при фиксированном давлении приводит к укрупнению обоих продуктов. При P = 0,30 МПа D_{50} песков возрастает от 68 мкм (5 % тв.) до 82 мкм (20 % тв.), D_{50} сливов - от 17 до 23 мкм. Причина - рост

эффективной вязкости пульпы, сглаживающий градиенты скоростей в вихревом потоке и смещающий гидродинамическую границу разделения в сторону более крупных частиц.

Рисунок 3 демонстрирует двухуровневую структуру результатов, где группа кривых D50 песков (размер частиц 60-98 мкм) и группа D50 сливов (размер частиц 14-28 мкм) четко разделены промежутком более 40 мкм независимо от условий.

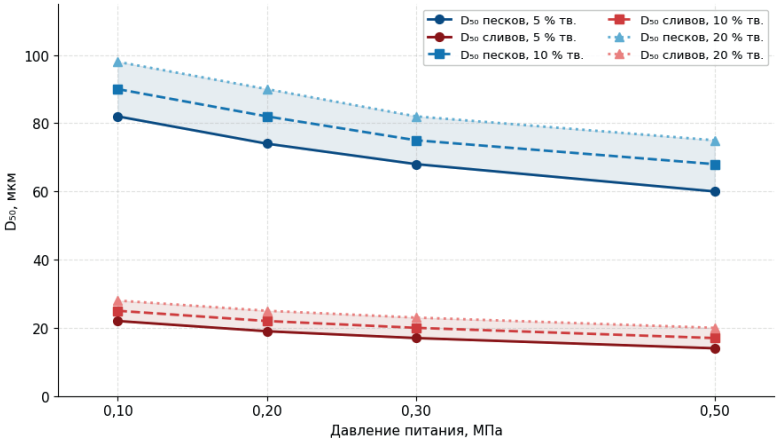


Рисунок 3. Медианный диаметр D_{50} песков и сливов в зависимости от давления питания.

На рисунке 4 показана взаимосвязь основных параметров процесса: с увеличением давления возрастает острота разделения, тогда как утечка мелких частиц постепенно снижается.

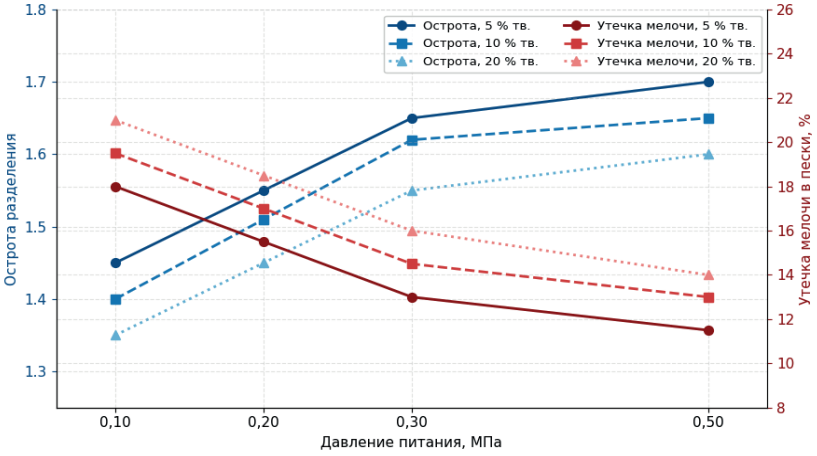


Рисунок 4. Острота разделения (левая ось) и утечка мелочи в пески (правая ось) в зависимости от давления питания.

CC BY NC

Это исключает компромиссный характер оптимизации - оба критерия улучшаются в одном направлении. Вместе с тем при давлении 0,50 МПа наклон кривых остроты заметно уменьшается, указывая на замедление прироста эффективности и возможное наличие точки перегиба при более высоких давлениях.

Гранулометрические распределения продуктов при выбранном режиме базовой серии представлены на рисунке 5.

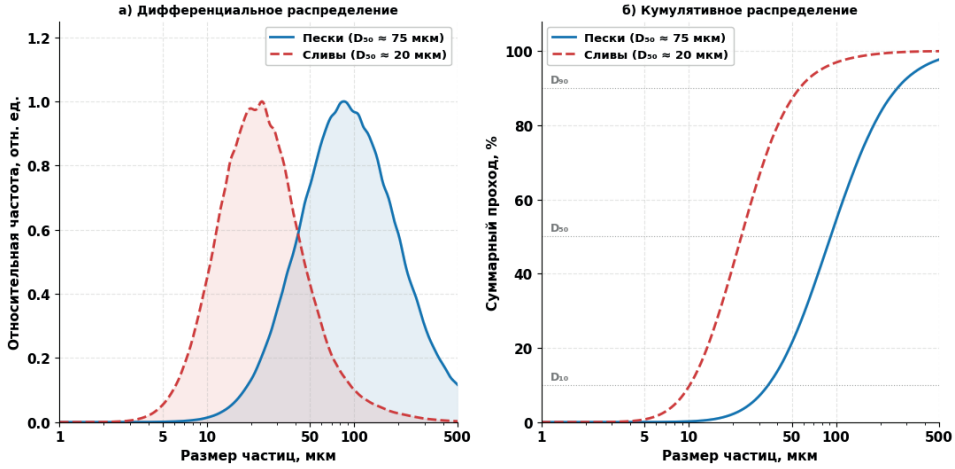


Рисунок 5. Гранулометрические распределения продуктов при выбранном режиме базовой серии.

Дифференциальные кривые (рисунок 5а) имеют выраженную асимметрию с правым хвостом, характерную для полидисперсных техногенных материалов. Максимум распределения песков приходится на область 60-90 мкм; в области 150-200 мкм прослеживается слабое плечо, обусловленное присутствием единичных крупных агрегатов. Для сливов максимум смещен в зону 12-25 мкм, а плечо при 40-60 мкм отражает долю переходных частиц, не завершивших разделение. Кумулятивные кривые (рисунок 5б) демонстрируют четкое разнесение продуктов: D_{10}, D_{50} и D_{90} песков составляют приблизительно 25, 75 и 190 мкм, для сливов - 5, 20 и 60 мкм соответственно. Крутизна кумулятивной кривой сливов выше, что указывает на более узкое распределение тонкодисперсного продукта.

Результаты базовой серии показывают, что повышение давления питания в исследованном диапазоне 0,10-0,50 МПа сопровождается последовательным улучшением показателей классификации. Наиболее высокие показатели в пределах базовой серии получены при давлении 0,50 МПа: острота разделения достигает 1,60-1,70 в зависимости от содержания твердой фазы, при одновременном снижении утечки мелочи в пески и потери крупной фракции в сливе. Вместе с тем достижение выраженного максимума эффективности в исследованном диапазоне не установлено: снижение наклона кривых на рисунке 3 при повышении давления

не свидетельствует об однозначном выходе показателей на плато. В связи с этим для уточнения влияния давления были проведены дополнительные эксперименты в диапазоне 0,60-0,80 МПа. Кроме того, использованный в базовой серии шаг по содержанию твердой фазы (5, 10 и 20 %) оказался слишком крупным для точного определения рационального диапазона, поскольку переход от 10 к 20 % сопровождается существенным изменением реологических свойств пульпы. Поэтому влияние содержания твердой фазы было дополнительно исследовано с меньшим шагом варьирования.

Влияние повышенного давления питания на эффективность классификации. Анализ базовых экспериментов (раздел 3.1) показал, что при давлении 0,50 МПа наклон кривых остроты разделения заметно снижается, однако точка перегиба достигнута не была. Для установления верхней границы эффективной работы гидроциклона проведена дополнительная серия опытов при давлениях 0,60, 0,70 и 0,80 МПа. Концентрация твердой фазы зафиксирована на уровне 10 % как наиболее представительном для промышленных условий переработки хвостов.

Все прочие условия оставались неизменными.

Данные таблицы 3 свидетельствуют о том, что при переходе от 0,50 к 0,60-0,70 МПа показатели продолжают улучшаться, однако прирост существенно замедляется. D_{50} песков снижается с 68 до 62 мкм - всего на 9 %, тогда как в базовом диапазоне 0,10-0,50 МПа аналогичное снижение составляло 24 %.

Таблица 3. Показатели классификации в расширенном диапазоне давлений (С = 10 % тв.).

P, МПа	Пески, %	D_{50} п., мкм	D_{50} сл., мкм	Острота	Утечка мелочи, %	Потеря крупн., %
0,50	40,2	68	17	1,65	13,0	7,5
0,60	42,8	64	16	1,67	12,4	7,2
0,70	44,1	62	15	1,68	12,1	7,1
0,80	44,9	61	15	1,67	12,3	7,3

Схожая картина наблюдается для D_{50} сливов: значение уменьшается с 17 до 15 мкм и при 0,70-0,80 МПа стабилизируется.

Острота разделения достигает максимума при 0,70 МПа (1,68) и при дальнейшем повышении давления до 0,80 МПа незначительно снижается до 1,67. Одновременно утечка мелочи при 0,80 МПа незначительно возрастает (12,3 % против 12,1 % при 0,70 МПа). Эти два факта в совокупности указывают на наступление точки перегиба - режима, за которым дальнейшее повышение давления перестает улучшать качество разделения.

При давлении 0,80 МПа визуально фиксировалась нестабильность факела песков - периодические пульсации с частотой 2-4 $с^{-1}$. Это свидетельствует о том, что при чрезмерно высоком давлении усиление центробежного поля начинает нарушать устойчивость вихревого ядра, что ухудшает избирательность разделения и воспроизводимость результатов.

На рисунке 6 отчетливо видны три зоны поведения системы.

CC BY NC

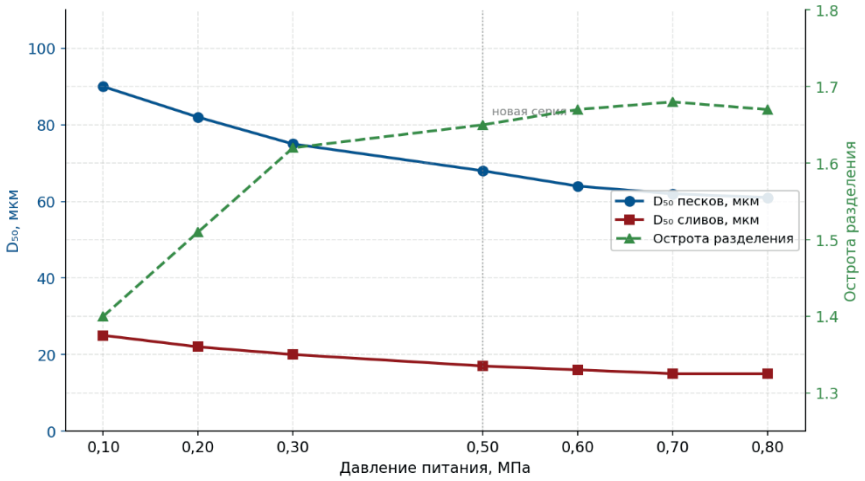


Рисунок 6. D_{50} продуктов классификации и острота разделения в расширенном диапазоне давлений питания (С = 10 % тв.; вертикальная линия отделяет базовую серию от новой).

В диапазоне 0,10-0,30 МПа все показатели изменяются интенсивно - кривые имеют выраженный наклон. В диапазоне 0,30-0,60 МПа темп улучшения замедляется, но остается положительным. При давлениях 0,70-0,80 МПа кривые D_{50} и остроты выходят на плато, а при 0,80 МПа острота незначительно снижается.

Таким образом, по результатам проведенных экспериментов рациональный диапазон давления питания составляет 0,60-0,70 МПа. В этом диапазоне достигаются близкие значения основных показателей классификации: острота разделения составляет 1,67-1,68, утечка мелочи в пески - 12,1-12,4 %, а потеря крупной фракции в сливе - 7,1-7,2 %. При повышении давления до 0,80 МПа дальнейшего улучшения показателей не наблюдается: острота разделения незначительно снижается до 1,67, а утечка мелочи возрастает до 12,3 %. Поэтому для последующей серии экспериментов по уточнению влияния содержания твердой фазы было выбрано промежуточное рабочее давление 0,65 МПа, находящееся в пределах установленного рационального диапазона 0,60-0,70 МПа.

Уточнение оптимального содержания твердой фазы. В ранее проведенных исследованиях были использованы дискретные значения содержания твердой фазы со значительными интервалами: 5, 10 и 20 %. Однако этот подход оказался недостаточным для точного определения оптимального диапазона, поскольку переход от 10 % к 20 % приводил к значительным изменениям в реологических свойствах пульпы. Для более детального анализа была проведена дополнительная серия экспериментов при фиксированном рабочем давлении 0,65 МПа, выбранном как промежуточное значение в пределах установленного рационального диапазона 0,60-0,70 МПа. Содержание твердой фазы варьировали

от 5 до 15 % с шагом 2 %. Выбор данного диапазона концентраций связан с технологическими особенностями процесса. Суспензии с содержанием твердого менее 5 % характеризуются избыточной разбавленностью, что не соответствует типичным производственным условиям. В то же время при концентрациях выше 15 % начинают преобладать реологические эффекты, и эффективность центробежного разделения снижается.

Анализ данных, представленных в таблице 4, показывает, что наиболее высокие показатели классификации достигаются при содержании твердой фазы 7-9 %.

Таблица 4. Показатели классификации при варьировании концентрации твердой фазы (P = 0,65 МПа).

C, % тв.	Пески, %	D_{50} п., мкм	D_{50} сл., мкм	Острота	Утечка мелочи, %	Потеря крупн., %
5	42,1	63	15	1,68	12,2	7,0
7	42,8	65	16	1,70	11,8	6,8
9	43,5	68	17	1,71	11,5	6,6
11	43,9	72	18	1,69	12,0	6,9
13	44,2	77	20	1,65	13,2	7,5
15	44,6	84	23	1,58	15,4	8,6

При C = 9 % достигается максимальная острота разделения (1,71) и минимальная утечка мелочи в пески (11,5 %) и потеря крупности в сливе (6,6 %). При переходе к 11 % и выше все три показателя монотонно ухудшаются: при C = 15 % острота снижается до 1,58, утечка мелочи возрастает до 15,4 %, потеря крупности - до 8,6 %. Одновременно D_{50} песков закономерно возрастает с концентрацией - от 63 мкм при C = 5 % до 84 мкм при C = 15 %. Это объясняется тем, что при высокой нагрузке по твердому увеличение вязкости пульпы смещает гидродинамическую границу разделения в сторону более крупных частиц, тогда как тонкие фракции хуже выносятся в слив и частично переходят в пески. D_{50} сливов при этом возрастает с 15 до 23 мкм.

Из рисунка 7 видно расширение межпродуктового зазора по D_{50} с ростом концентрации твердого: при C = 5 % разность D_{50} песков и сливов составляет 48 мкм, при C = 15 % - 61 мкм.

CC BY NC

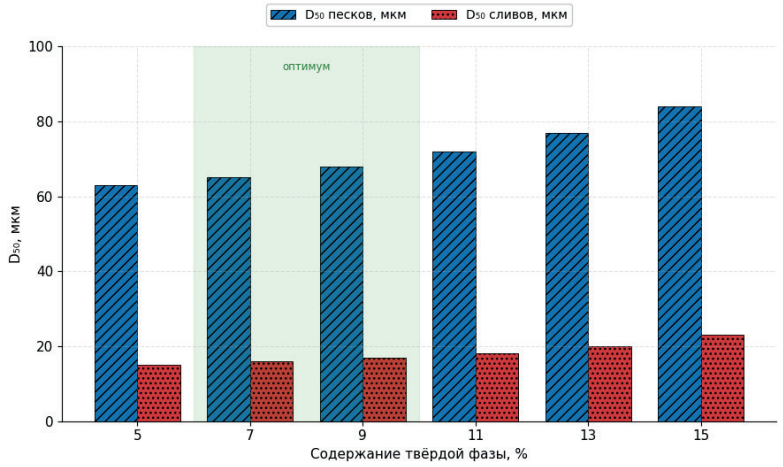


Рисунок 7. D_{50} песков и сливов в зависимости от содержания твердой фазы (P = 0,65 МПа; зеленая область - оптимальный диапазон).

Однако это расширение достигается за счет укрупнения обоих продуктов, а не за счет улучшения избирательности разделения, что подтверждается снижением остроты.

На рисунке 8 отчетливо виден куполообразный характер зависимости остроты разделения с максимумом при С = 9 % и одновременно минимум утечки мелочи в том же диапазоне 7-9 %.

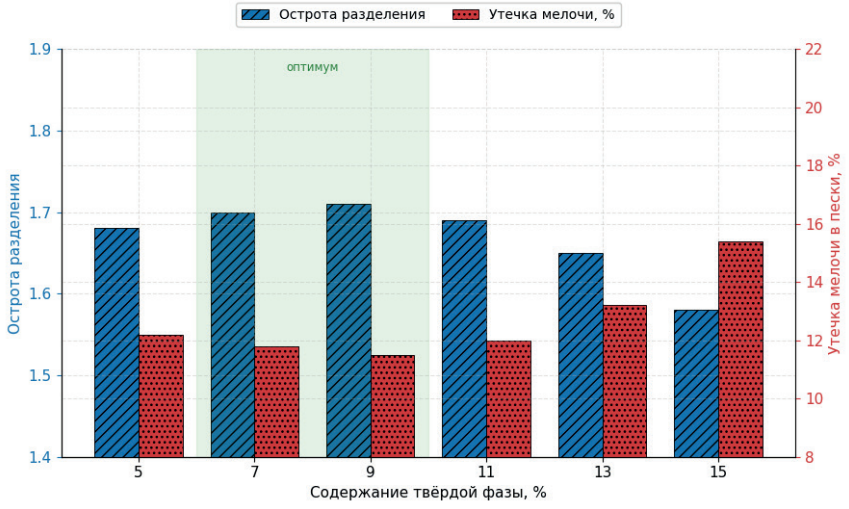


Рисунок 8. Острота разделения и утечка мелочи в зависимости от содержания твердой фазы (P = 0,65 МПа).

Это свидетельствует о том, что при данной концентрации реологические свойства пульпы наиболее благоприятны для формирования устойчивого вихревого ядра: вязкость достаточно высока для стабилизации потока, но недостаточна для сглаживания градиентов скоростей.

Рисунок 9 показывает, что выход песков монотонно возрастает с концентрацией (42,1-44,6 %), тогда как потеря крупности в сливе имеет минимум при С = 9 % (6,6 %) и резко возрастает при С ≥ 13 %.

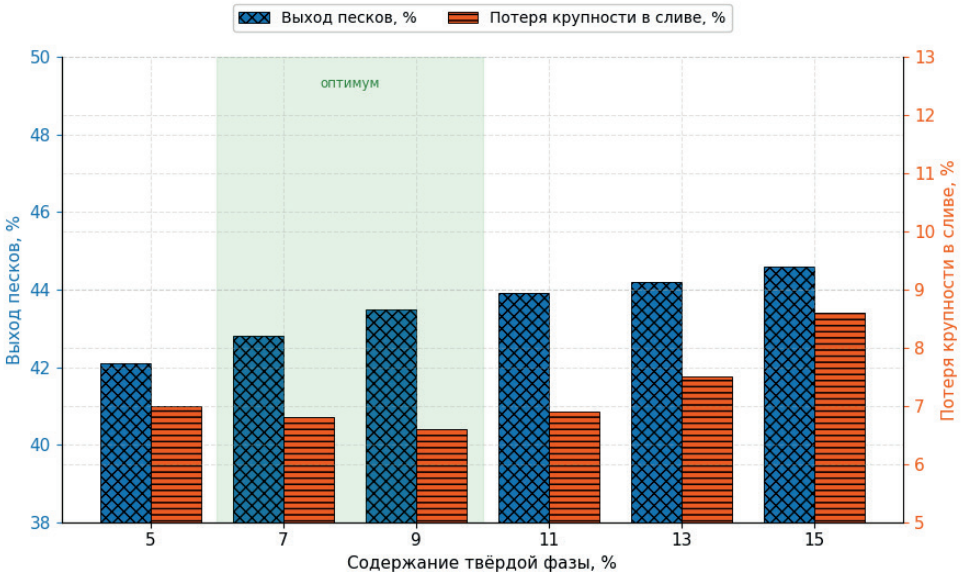


Рисунок 9. Выход песков и потеря крупности в сливе в зависимости от содержания твердой фазы (Р = 0,65 МПа).

По совокупности исследованных показателей наиболее высокие результаты при выбранном рабочем давлении 0,65 МПа достигаются при содержании твердой фазы 7-9 %: острота разделения составляет 1,70-1,71, утечка мелочи - 11,5-11,8 %, потеря крупной фракции - 6,6-6,8 %, D_{50} песков - 65-68 мкм, D_{50} сливов - 16-17 мкм.

Элементный состав и баланс распределения меди по продуктам классификации. Для оценки перераспределения ценного компонента между продуктами гидроциклонирования были отобраны пробы исходного материала, песков и слива при выбранном рабочем режиме (Р = 0,65 МПа, С = 9 % тв.) и подвергнуты элементному анализу методами РФА и ААС. Результаты анализа основных компонентов представлены в таблице 5.

CC BY NC

Таблица 5. Элементный состав исходного материала и продуктов классификации при выбранном рабочем режиме (P = 0,65 МПа, C = 9 % тв.).

Компонент	Исходный, %	Пески, %	Слив, %	Метод
SiO_2	58,4	62,1	55,3	РФА
Al_2O_3	11,7	10,9	12,4	РФА
Fe_2O_3	8,3	7,8	8,9	РФА
CaO	4,6	4,3	4,9	РФА
MgO	3,2	3,0	3,4	РФА
SO_3	5,8	6,2	5,5	РФА
Cu	0,102	0,074	0,124	ААС
Zn	0,043	0,036	0,048	ААС

Данные таблицы 5 подтверждают силикатный характер матрицы хвостов: SiO_2 является доминирующим компонентом (58,4 %) с подчиненной ролью Al_2O_3 (11,7 %) и Fe_2O_3 (8,3 %). Содержание меди в исходном материале составляет 0,102 %, что соответствует нижней границе уровня, декларированного при описании объекта исследования (0,08-0,12 %). Примечательно, что в пески переходит материал с пониженным содержанием меди (0,074 %), тогда как слив обогащается до 0,124 %, что свидетельствует о концентрировании медьсодержащих частиц в тонкодисперсной фракции. Коэффициент концентрации меди в сливе относительно исходного составляет K = 0,124 / 0,102 = 1,22.

Таблица 6. Баланс распределения меди по продуктам классификации (P = 0,65 МПа, C = 9 % тв.).

Продукт	Выход, %	Cu, %	Извлечение Cu, %	K конц.
Исходный	100,0	0,102	100,0	1,00
Пески	43,5	0,074	31,6	0,73
Слив	56,5	0,124	68,7	1,22
Сумма / баланс	100,0	-	100,3 %	-

Результаты распределения меди (таблица 6) показывают, что в оптимальном режиме классификации основная часть металла переходит в сливной продукт: при выходе 56,5 % в нем сосредоточено 68,7 % меди. В песковую фракцию при выходе 43,5 % переходит 31,6 % Cu. Сходимость материального баланса составила 100,3 %, что находится в пределах допустимой погрешности (±2 %) и подтверждает достоверность аналитических данных.

Значение коэффициента концентрации меди в сливе (K = 1,22) указывает на некоторое обогащение тонкодисперсной фракции. Это связано с тем, что медьсодержащие сульфидные минералы в большей степени сосредоточены в мелких классах крупности, характеризующихся развитой поверхностью раскрытия и высокой удельной поверхностью частиц. С учетом полученных результатов песковый продукт с содержанием меди 0,074 % и слив с содержанием Cu 0,124 % могут рассматриваться в качестве объектов последующих исследований по

флотационному дообогащению и гидрометаллургическому извлечению меди соответственно.

Заключение. На основании проведенных исследований установлены рациональные условия гидроциклонной классификации отходов обогащения медных руд Балхашской обогатительной фабрики. Установлено, что ключевым параметром, определяющим эффективность процесса, является давление питания. Повышение давления сопровождается улучшением показателей классификации, при этом рациональный диапазон давления составляет 0,60-0,70 МПа. При дальнейшем повышении давления до 0,80 МПа улучшения показателей не наблюдается, а также фиксируется нестабильность факела песков. Содержание твердой фазы оказывает менее выраженное, но существенное влияние: наиболее высокие показатели достигаются в диапазоне 7-9 %, тогда как при содержании твердой фазы выше 11 % усиление реологических эффектов приводит к ухудшению селективности разделения.

Для исследования влияния содержания твердой фазы было выбрано промежуточное рабочее давление P = 0,65 МПа, находящееся в пределах установленного рационального диапазона. При данном давлении наиболее высокие показатели классификации достигнуты при содержании твердой фазы C = 7-9 %: D_{50} песков составляет 65-68 мкм, D_{50} сливов - 16-17 мкм, острота разделения - 1,70-1,71, утечка мелочи в пески - 11,5-11,8 %, потеря крупной фракции в сливе - 6,6-6,8 %. Воспроизводимость выбранного режима подтверждена тремя независимыми опытами (CV $\leq$ 1,23 %). Полученные результаты показывают эффективность гидроциклонной классификации для разделения техногенных хвостов по крупности и перераспределения меди между продуктами классификации. Сливной и песковый продукты могут рассматриваться как объекты для последующих исследований по гидрометаллургическому извлечению и флотационному дообогащению ценных компонентов соответственно.

References

Antonijević M.M., Dimitrijević M.D., Stevanović Z.O., Serbula S.M., Bogdanovic G.D. (2008). Investigation of the Possibility of Copper Recovery from the Flotation Tailings by Acid Leaching. Journal of Hazardous Materials. – Vol. 158(1). – P. 23-34. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.063 (in Eng.).

Baibatsha A., Bekbotayeva A., Turysbekova G., Bektai E., Omarova G. (2021). Geological and Mineralogical Study of Ore Tailings for Bio-Leaching. Periodicals of Engineering and Natural Sciences. – Vol. 9(3). – P. 921-937. https://doi.org/10.21533/pen.v9.i3.900 (in Eng.).

Baibatsha A.A.B., Omarova G.M., Baibatchayeva Z.T. (2019). Tailings Are a Reliable Source of Mineral Reserves (Kazakhstan). Conference of the Arabian Journal of Geosciences. – Cham: Springer International Publishing. – P. 381-383. https://doi.org/10.1007/978-3-030-72547-1_81 (in Eng.).

Bakalarz A. (2019). Chemical and Mineral Analysis of Flotation Tailings from Stratiform Copper Ore from Lubin Concentrator Plant (SW Poland). Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – Vol. 40(6). – P. 437-446. https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1667778 (in Eng.).

Bilal M., Park I., Hornn V., Ito M., Hassan F.U., Jeon S., Hiroyoshi N. (2022). The Challenges and Prospects of Recovering Fine Copper Sulfides from Tailings Using Different Flotation Techniques: A Review. Minerals. – Vol. 12(5). – P. 586. https://doi.org/10.3390/min12050586 (in Eng.).

Dadzie R.A., Zanin M., Skinner W., Addai-Mensah J., Asamoah R., Abaka-Wood G.B. (2025).

Reprocessing of Sulphide Flotation Tailings for Copper Recovery: Characterisation. Minerals. – Vol. 15(6). – P. 649. https://doi.org/10.3390/min15060649 (in Eng.).

Hann D. (2021). Copper Tailings Reprocessing. Materials and Geoenvironment. – Vol. 68. – P. 7-16. https://doi.org/10.2478/rmzmag-2021-0002 (in Eng.).

Kursunoglu S. (2025). A Review on the Recovery of Critical Metals from Mine and Mineral Processing Tailings: Recent Advances. Journal of Sustainable Metallurgy. – Vol. 11(3). – P. 2023-2050. https://doi.org/10.1007/s40831-025-01126-y (in Eng.).

Mackay I., Mendez E., Molina I., Videla A.R., Cilliers J.J., Brito-Parada P.R. (2018). Dynamic Froth Stability of Copper Flotation Tailings. Minerals Engineering. – Vol. 124. – P. 103-107. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.05.005 (in Eng.).

Narasimha M., Mainza A.N., Mandakini P. (2025). A Classification Model Concept for Multi-Component Hydrocyclone Performance. Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – Vol. 134(4). – P. 203-219. https://doi.org/10.1177/25726641251357075 (in Eng.).

Santander M., Valderrama L. (2019). Recovery of Pyrite from Copper Tailings by Flotation. Journal of Materials Research and Technology. – Vol. 8(5). – P. 4312-4317. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.041 (in Eng.).

Shevko V.M., Karataeva G.E., Serzhanov G.M., Badikova A.D., Abzhanova A.S. (2015). Complex Processing Tailings of the Balkhash Concentrating Factory. Biosciences Biotechnology Research Asia. – Vol. 12(3). – P. 2411-2419. https://doi.org/10.13005/bbra/1918 (in Eng.).

Tyumentseva O., Kamunur K., Mussapyrova L., Batkal A., Beisembayeva L., Nadirov R. (2026). Microfluidic Pre-Concentration of Metals from Fine Flotation Tailings. Minerals. – Vol. 16(4). – P. 355. https://doi.org/10.3390/min16040355 (in Eng.).

Wang X., Yang X., Ren R., Lu S., Tu Y. (2026). Performance Simulation and Optimization of a Novel Wing-Type Multi-Stage Hydrocyclone for Efficient Mineral Particle Separation. Chemical Engineering Research and Design. – Vol. 226. – P. 177-194 https://doi.org/10.1016/j.cherd.2025.12.044 (in Eng.).

Yang X., Liu Q., Zhou B., Li Z., Xing Y., Gui X. (2026). Research Prospects of Fine Particle Flotation Collision Theory: Integration and Transcendence of Energetics and Collision Mechanics Paradigms. Minerals Engineering. – Vol. 236. – P. 109928. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2025.109928 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 418-434

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.464

UDC: 66.095.81: 620.193
IRSTI: 31.35.15, 31.15.17, 53.43.13

©Sass A.S.*, Torlopov I.I.[1], Rakhmetova K.S.[1], Kenzin E.N.[1], Zhurinov M.[2], 2026.
[1]JSC «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan;
[2]Research Institute of Oil Refining and Petrochemistry, Almaty, Kazakhstan.
*E-mail: aleksandr-sass@mail.ru

FORMATION AND MATURATION OF PHOSPHATE COATINGS ON STEEL FROM AN ALCOHOL-BASED PHOSPHATING SOLUTION

Sass Aleksandr — Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher, 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 — Master of Chemical Sciences, Junior Researcher, 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 — Master of Chemical Sciences, Researcher, 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;
Kenzin Elmir — laboratory assistant, JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan,
E-mail: elmirkenzin@gmail.com, https://orcid.org/0009-0005-2025-5689;
Zhurinov Murat — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician of the International Association of Academies of Sciences (IAAS) and the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan (NAS RK), Research Institute of Oil Refining and Petrochemistry, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: mur.zhurinov@mail.ru, https://orcid.org/0009-0009-5003-5037.

Abstract. Cold phosphating is of practical interest for the corrosion protection of large and complex-shaped steel products for which the use of heated phosphating baths is difficult. Alcohol-based phosphating compositions make it possible to perform treatment at room temperature, although the formation and subsequent maturation of such coatings remain insufficiently understood. This study aimed to investigate the formation and evolution of the properties of a phosphate coating on St20 steel produced from an alcohol-based composition containing H_3PO_4, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, isopropyl alcohol, and water. Methods. Surface morphology and elemental composition were studied by SEM–EDS; changes in soluble surface components were evaluated from the pH of aqueous washings; the chemical nature of the products was examined by FTIR

spectroscopy; and the thermal behavior of the coating was investigated by temperature-programmed desorption. Protective ability was assessed using the accelerated Akimov drop test. Results. Coating formation was found to continue during prolonged aging in air after application. At early aging times, the elemental compositions of the two sides of the samples differed, and the Fe, Zn, P, and O contents changed non-monotonically; after prolonged aging, the compositions of the two surfaces became similar. The pH of the aqueous washings decreased to 3.78 after 2 h and subsequently increased to 4.32 after 250 h. At the same time, the Akimov resistance increased from 3 to 105 s. FTIR spectroscopy confirmed the formation of hydrated zinc- and iron-containing phosphate compounds, while TPD indicated a gradual decrease in the fraction of thermally labile components during aging. Practical significance. Post-application aging should therefore be regarded as an independent technological stage governing coating maturation and the development of protective properties during cold phosphating.

Keywords: phosphate coatings, cold phosphating, alcohol-containing composition, coating maturation, corrosion resistance

Funding: *The work was conducted with financial support from the target-funded program of MSHE RK, BR24992812, "Development of materials and technologies aimed at comprehensive corrosion protection of technological equipment in the petrochemical, machine-building, and instrument-making industries".*

For citations: *Sass A.S., Torlopov I.I., Rakhmetova K.S., Kenzin E.N., Zhurinov M. Formation and Maturation of Phosphate Coatings on Steel from an Alcohol-Based Phosphating Solution. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 418-434. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.464*

©Сасс А.С.[1]*, Торлопов И.И.[1], Рахметова К.С.[1], Кензин Э.Н.[1], Жұрынов М.[2], 2026.

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

[2]Мұнай өңдеу және мұнай химиясы ғылыми зерттеу институты, Алматы, Қазақстан.

*E-mail: aleksandr-sass@mail.ru

СПИРТ НЕГІЗІНДЕГІ ФОСФАТТАУ ЕРІТІНДІСІНЕН БОЛАТ БЕТІНДЕ ФОСФАТТЫ ЖАБЫНДАРДЫҢ ҚАЛЫПТАСУЫ ЖӘНЕ ЖЕТІЛУІ

Сасс Александр — химия ғылымдарының кандидаты, жетекші ғылыми қызметкер, «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 — химия ғылымдарының магистрі, кіші ғылыми қызметкер, «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 — химия ғылымдарының магистрі, ғылыми қызметкер, «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;
Кензин Эльмир — зертханашы, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,
E-mail: elmirkenzin@gmail.com, https://orcid.org/0009-0005-2025-5689;
Жұрынов Мұрат — химия ғылымдарының докторы, профессор, Халықаралық ғылым академиялары қауымдастығының (IAAS) және Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының (ҚР ҰҒА) академигі, Мұнай өңдеу және мұнай химиясы ғылыми зерттеу институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: mur.zhurinov@mail.ru, https://orcid.org/0009-0009-5003-5037.

Аннотация. Суық фосфаттау қыздырылатын фосфаттау ванналарын қолдану қиын болатын ірі габаритті және күрделі пішінді болат бұйымдарды коррозиядан қорғау үшін практикалық қызығушылық тудырады. Құрамында спирті бар композициялар өңдеуді бөлме температурасында жүргізуге мүмкіндік береді, алайда мұндай жабындардың түзілуі мен кейінгі жетілу процестері жеткілікті зерттелмеген. Жұмыстың мақсаты H_3PO_4, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, изопропил спирті және су негізіндегі спирткұрамды композициядан Ст20 болатында алынған фосфатты жабынның қалыптасуы мен қасиеттерінің өзгеруін зерттеу болды. Бет морфологиясы мен элементтік құрамы СЭМ–ЭДС әдісімен зерттелді; еритін компоненттердің өзгеруі су шайындыларының pH мәні бойынша бағаланды; өнімдердің химиялық табиғаты ИҚ-спектроскопиямен анықталды; жабынның термиялық мінез-құлқы температуралық бағдарламаланған десорбция әдісімен зерттелді. Қорғаныш қабілеті Акимовтың жеделдетілген әдісімен анықталды. Композиция жағылғаннан кейін жабынның қалыптасуы ауада ұзақ ұстау барысында жалғасатыны анықталды. Ерте сатыларда үлгінің екі жағының элементтік құрамы ерекшеленеді, ал Fe, Zn, P және O мөлшері монотонды емес өзгереді; ұзақ ұстаудан кейін екі беттің құрамы жақындайды. Су шайындыларының pH мәні 2 сағаттан кейін 3,78-ге дейін төмендеп, 250 сағаттан кейін 4,32-ге дейін жоғарылайды. Осы кезде Акимов бойынша төзімділік 3-тен 105 с-қа дейін артып, жабынның қорғаныш қасиеттерінің біртіндеп қалыптасуын көрсетеді. ИҚ-спектроскопия мырыш пен темірдің гидратталған фосфатты қосылыстарының түзілуін растайды, ал ТБД деректері термиялық лабильді компоненттер үлесінің біртіндеп азаятынын көрсетеді. Жағудан кейінгі ұстау суық фосфаттау кезінде жабынның жетілуін, құрамының тұрақтануын және қорғаныш қасиеттерін анықтайтын дербес технологиялық саты болып табылатыны көрсетілді.

Түйін сөздер: фосфат жабындары, суық фосфаттау, спирт құрамды композиция, жабынның жетілуі, коррозияға төзімділік

©Сасс А.С.[1]*, Торлопов И.И.[1], Рахметова К.С.[1], Кензин Э.Н.[1], Журинов М.[2], 2026.

[1]АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан;

[2]Научно-исследовательский институт нефтепереработки и нефтехимии, Алматы, Казахстан.

*E-mail: aleksandr-sass@mail.ru

ФОРМИРОВАНИЕ И СОЗРЕВАНИЕ ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ ИЗ ФОСФАТИРУЮЩЕГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ СПИРТА

Сасс Александр — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, 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 — магистр химических наук, младший научный сотрудник, 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 — магистр химических наук, научный сотрудник, 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;

Кензин Эльмир — лаборант, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,
E-mail: elmirkenzin@gmail.com, https://orcid.org/0009-0005-2025-5689;

Журинов Мурат — доктор химических наук, профессор, академик Международной ассоциации академий наук (IAAS) и Национальной академии наук Республики Казахстан (НАН РК), Научно-исследовательский институт нефтепереработки и нефтехимии, Алматы, Казахстан,
E-mail: mur.zhurinov@mail.ru, https://orcid.org/0009-0009-5003-5037.

Аннотация. Холодное фосфатирование представляет интерес для противокоррозионной защиты крупногабаритных и сложнопрофильных стальных изделий, для которых применение нагреваемых фосфатирующих ванн затруднено. Использование спиртосодержащих композиций позволяет проводить обработку при комнатной температуре, однако процессы формирования и последующего созревания таких покрытий изучены недостаточно. Целью работы являлось исследование формирования и изменения свойств фосфатного покрытия на стали Ст20, полученного из спиртосодержащей композиции на основе H_3PO_4, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и изопропилового спирта. Морфологию и элементный состав поверхности изучали методом СЭМ–ЭДС; изменение растворимых компонентов оценивали по pH водных смывов; химическую природу продуктов определяли методом ИК-спектроскопии; термическое поведение покрытия исследовали методом температурно-программированной десорбции. Защитную способность определяли ускоренным методом Акимова. Установлено, что после нанесения композиции формирование покрытия продолжается в ходе длительной выдержки на воздухе. На ранних стадиях элементный состав двух сторон образца различается, а содержание Fe, Zn, P и O изменяется немонотонно; при длительной выдержке составы поверхностей сближаются. pH водных смывов

снижается до 3,78 через 2 ч, затем возрастает до 4,32 через 250 ч. Одновременно стойкость по Акимову увеличивается с 3 до 105 с, что свидетельствует о постепенном развитии защитных свойств слоя. ИК-спектроскопия подтверждает образование гидратированных фосфатных соединений цинка и железа, а данные ТПД свидетельствуют о постепенном уменьшении доли термически лабильных компонентов. Показано, что выдержка после нанесения является самостоятельной технологической стадией, определяющей созревание, стабилизацию состава и защитные свойства покрытия при холодном фосфатировании.

Ключевые слова: фосфатные покрытия, холодное фосфатирование, спиртосодержащая композиция, созревание покрытия, коррозионная стойкость

Введение. Фосфатирование относится к наиболее распространенным методам химической обработки поверхности углеродистых и низколегированных сталей и широко применяется как для повышения коррозионной стойкости металлических изделий, так и в качестве стадии подготовки поверхности перед нанесением лакокрасочных, смазочных и других защитных материалов (Narayanan, 2005; Burduhos-Nergis et al., 2023; Jiang et al., 2020; Sass et al., 2026). Формирование фосфатного слоя протекает непосредственно на границе металл–электролит и связано с частичным растворением металлической подложки в кислой среде с последующим осаждением малорастворимых фосфатных соединений. В цинк-фосфатных системах покрытие преимущественно представлено гидратированными фосфатами цинка и смешанными фосфатами цинка и железа, включая соединения типа гопеита $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и фосфофиллита $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Химический и фазовый состав, морфология и пористость сформированного слоя в значительной степени определяют его защитные и адгезионные свойства (Burduhos-Nergis et al., 2023; Jiang et al., 2020; Ravichandran et al., 2001).

Традиционные процессы цинкового фосфатирования основаны преимущественно на водных растворах и часто проводятся при повышенной температуре с использованием различных ускорителей (Narayanan, 2005; Alinezhadfar et al., 2025). Однако при обработке крупногабаритных конструкций и оборудования применение фосфатирующих ванн может быть затруднено, что обусловливает интерес к составам холодного фосфатирования, наносимым непосредственно на поверхность распылением или орошением. В таких условиях существенное значение приобретают не только химическая активность раствора, но также его смачивающая способность и удержание на наклонных и вертикальных поверхностях. Для улучшения этих характеристик в водные композиции вводят поверхностно-активные и другие органические добавки (Alinezhadfar et al., 2025; Liu et al., 2020; Rumyantseva et al., 2021; Konovalova et al., 2023), однако их нелетучие остатки могут нежелательно влиять на последующие стадии обработки.

Альтернативным подходом к созданию составов для холодного фосфатирования может являться использование безводных органических сред, в частности, на основе спиртов. Низшие спирты характеризуются хорошей смачивающей

способностью по отношению к металлическим поверхностям и после нанесения сравнительно быстро удаляются вследствие испарения, не оставляя нелетучего органического остатка и сохраняя высокую степень равномерности покрытия поверхности без образования отдельных капель. При этом высокая растворимость ортофосфорной кислоты в низших спиртах позволяет ввести необходимое ее количество за один цикл нанесения, что существенно упрощает процесс фосфатирования крупных металлоконструкций. Это представляет интерес при разработке фосфатирующих композиций, предназначенных для нанесения непосредственно на поверхность металла. В отличие от традиционного процесса, в таких условиях формирование покрытия может продолжаться и после удаления избытка раствора, поэтому существенное значение приобретает изменение поверхностного слоя в процессе выдержки на воздухе.

В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование формирования и последующего созревания фосфатных покрытий на углеродистой стали, полученных из спиртосодержащего состава для холодного фосфатирования, а также оценка изменения состава и защитных свойств покрытия в зависимости от продолжительности выдержки после нанесения. Для характеристики формирующегося слоя использовали сканирующую электронную микроскопию с энергодисперсионным анализом, ИК-спектроскопию, анализ pH водных смывов, температурно-программированную десорбцию и ускоренные коррозионные испытания по методу Акимова.

Материалы и методы. *Материалы*. В качестве металлической подложки использовали низкоуглеродистую сталь марки Ст20. Для исследования элементного состава и морфологии покрытий применяли металлические пластины, а для изучения процессов, протекающих при последующей выдержке покрытия, – стружку.

Для получения покрытий использовали спиртосодержащую фосфатирующую композицию на основе фосфорной кислоты H_3PO_4 («х.ч.», ГОСТ 6552–80), ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ («х.ч.», ГОСТ 5823–78), изопропилового спирта (ГОСТ 9805–84) и дистиллированной воды. Состав рабочего раствора имел вид: H_3PO_4 (85% масс.) – 200 г/кг; $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ – 50 г/кг; изопропиловый спирт – 750 г/кг.

Методы. Методика предварительной механической обработки стальных пластин описана в (Sass et al., 2025). Перед фосфатированием образцы обезжиривали и тщательно высушивали.

Фосфатные покрытия наносили на предварительно подготовленные образцы стали Ст20 при температуре 25 °C окунанием в рабочий раствор. После извлечения образцов избыток раствора удаляли стеканием, сформированный слой выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение заданного времени. Для исследования динамики формирования покрытия выдержку проводили от 5 мин до 500 ч. В опытах с металлической стружкой образец массой 10 г помещали в фосфатирующий раствор, после чего отделяли избыток раствора на фильтре Шотта и выдерживали образец на воздухе при комнатной температуре.

Для оценки количества растворимых кислых компонентов покрытия после заданного времени выдержки фосфатированную стружку помещали в 25 $см^3$ дистиллированной воды и выдерживали в течение 30 мин при перемешивании. После отделения твердой фазы определяли pH полученного водного смыва с использованием pH-метра pH–150МИ («Измерительная техника», РФ) с комбинированным электродом и термодатчиком. Для этой серии исследованы образцы после выдержки 5 мин, 20 мин, 2, 10, 50 и 250 ч.

Морфологию и элементный состав поверхности покрытий исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным микроанализом (СЭМ–ЭДС) на низковакуумном сканирующем электронном микроскопе JSM-6610LV (JEOL, Япония).

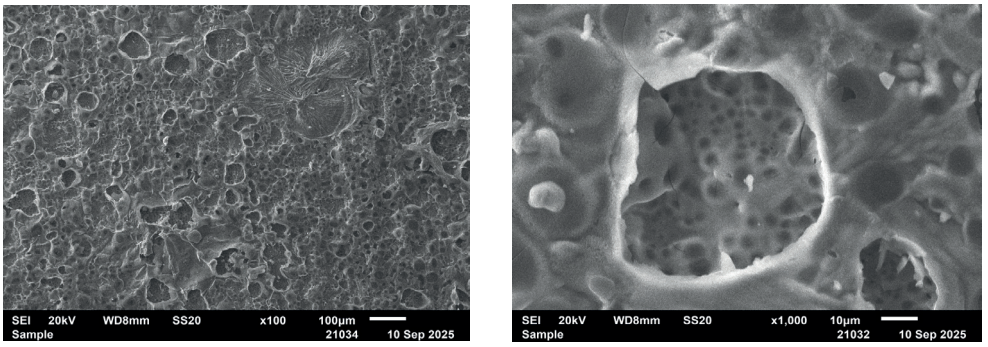
Химическую природу фосфатной составляющей дополнительно исследовали методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific, Италия) при комнатной температуре в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$. Образцы запрессовывались в таблетки с KBr. Для анализа использовали соскоб покрытия и твердую фазу, выделенную из водных смывов.

Температурно-программированную десорбцию (ТПД) проводили на установке собственного изготовления с анализом состава выходящего газового потока на хроматографе «Хроматэк–Кристалл 5000» с детектором по теплопроводности, газ-носитель – аргон. Испытанию подвергали фосфатированную стружку после различного времени выдержки. Скорость газа-носителя составляла 30 $см^3$/мин, нагрев осуществляли со скоростью 10 °C/мин до 1100 °C с последующей выдержкой при конечной температуре в течение 40 мин.

Защитные свойства покрытий оценивали методом Акимова по времени до прорыва покрытия, сопровождавшегося изменением цвета капли от сине-зеленого до красного (Bold et al., 2020; Sass et al., 2025; Sass et al., 2026).

Результаты и обсуждение. На начальном этапе исследования проводили подбор состава спиртосодержащей фосфатирующей композиции, при этом основное внимание уделяли получению однородной и стабильной композиции, пригодной для нанесения при комнатной температуре. В качестве основной жидкой фазы использовали изопропиловый спирт, источником цинка служил $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ввиду его сравнительно высокой растворимости в спиртах. Соотношение компонентов подбирали таким образом, чтобы обеспечить отсутствие осадка при хранении и одновременно сохранить высокую долю спирта в составе фосфатирующей композиции.

Морфологию сформированного покрытия исследовали методом сканирующей электронной микроскопии после его выдержки при комнатной температуре. Результаты исследования представлены на Рисунке 1.



а б

Рисунок 1. Микрофотографии СЭМ образцов поверхности пластин марки Ст20 после фосфатирования с использованием спиртосодержащего раствора при увеличении: (а) ×300; (б) ×1000.

Данные СЭМ показывает, что обработка спиртосодержащей фосфатирующей композицией приводит к формированию развитого поверхностного слоя с выраженно неоднородным микрорельефом (Рисунок 1). Покрытие содержит участки относительно сплошной фазы, округлые полости и локальные образования различного размера. Энергодисперсионный анализ подтвердил присутствие в поверхностном слое P, Zn и O наряду с Fe, который присутствует как в виде металлической подложки, так и в виде фосфатов железа.

Для оценки динамики формирования покрытия элементный состав обеих сторон образцов определяли после выдержки в течение 5 и 20 мин, 2, 10, 50 и 250 ч с последующим удалением избытка фосфорной кислоты и растворимых фосфатов цинка и железа. Полученные зависимости содержания Fe, Zn, P и O от продолжительности выдержки представлены в Таблице 1 и на Рисунке 2.

Таблица 1. Элементный состав двух сторон фосфатированных образцов стали Ст20 после различной продолжительности выдержки после нанесения*.

Время старения, мин	Содержание элемента, масс. %			
	Fe	Zn	P	O
5	85,50 / 78,92	1,12 / 1,22	1,59 / 1,37	11,23 / 17,88
20	79,37 / 57,13	2,06 / 4,61	2,87 / 8,37	15,06 / 29,89
120	72,78 / 53,25	2,82 / 5,15	3,13 / 10,74	20,24 / 30,58
600	75,95 / 65,22	2,98 / 4,64	3,81 / 5,47	16,31 / 24,43
3000	79,57 / 61,14	1,31 / 4,46	2,58 / 7,34	15,74 / 26,72
15000	48,86 / 51,10	5,90 / 5,29	12,31 / 12,05	32,58 / 31,36

* Приведены значения содержаний элементов для лицевой и обратной сторон металлических пластин соответственно.

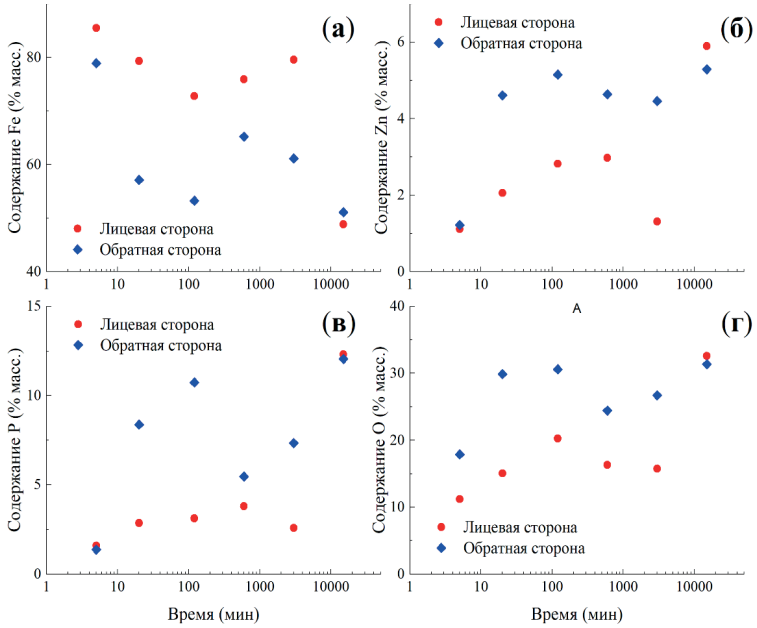


Рисунок 2. Изменение элементного состава поверхности покрытия в процессе выдержки после нанесения при комнатной температуре в логарифмических координатах: (а) Fe; (б) Zn; (в) P; (г) O.

В первые часы выдержки динамика изменения элементного состава двух сторон образцов имела различный характер (таблица 1, рисунок 2). На обратной стороне уже через 20–120 мин наблюдалось более выраженное снижение содержания Fe, сопровождаемое увеличением содержания Zn, P и O, тогда как на лицевой стороне эти изменения протекали значительно слабее.

При дальнейшем выдерживании изменения элементного состава носили немонотонный характер. После первоначального накопления Zn-, P- и O-содержащих компонентов в интервале 600–3000 мин наблюдалось частичное увеличение относительного содержания Fe и снижение содержания некоторых компонентов покрытия.

Для уточнения характера превращений, протекающих в поверхностном слое после нанесения композиции, исследовали изменение количества растворимых кислых компонентов покрытия по pH водных смывов и одновременно оценивали развитие его защитных свойств методом Акимова. Результаты исследования динамики изменения величины pH смывов и защитных свойств покрытий представлены на рисунках 3 и 4.

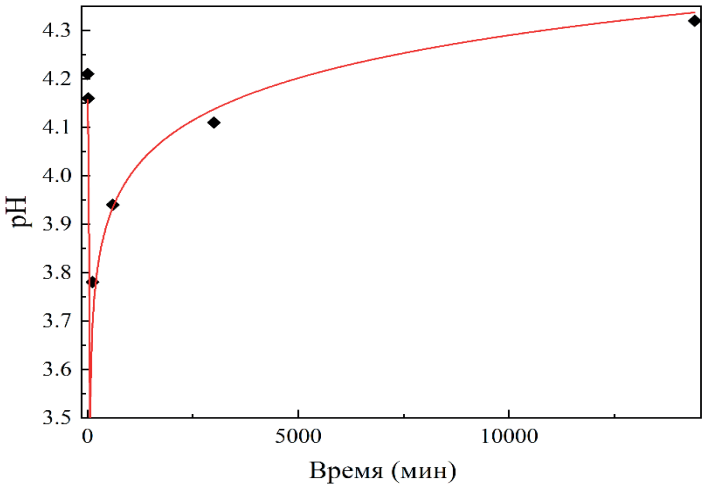


Рисунок 3. Влияние продолжительности выдерживания покрытий на pH смывов с образцов.

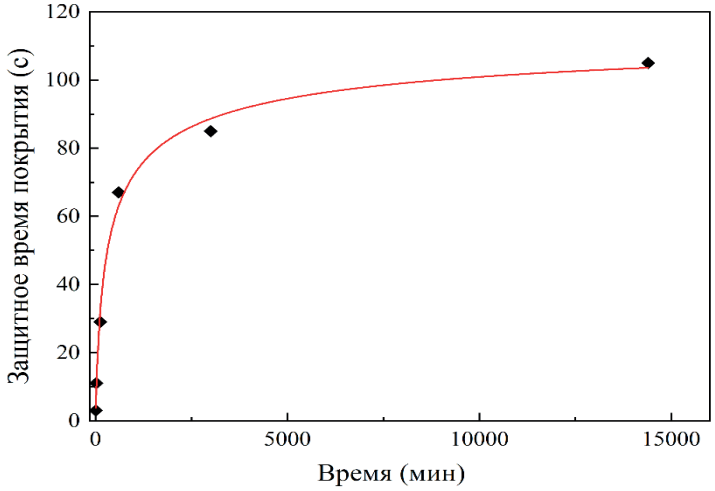


Рисунок 4. Влияние продолжительности выдерживания покрытий на стойкость покрытий по Акимову.

Зависимость pH от продолжительности выдержки имела немонотонный характер (Рисунок 3). В течение первых 2 ч значение pH смывов снижалось с 4,21 до минимального значения 3,78, после чего постепенно возрастало и после 250 ч достигало 4,32.

В отличие от немонотонного изменения pH смывов, стойкость покрытия по методу Акимова возрастала в течение всего исследованного интервала времени (Рисунок 4). Максимальное значение 105 с было получено после выдержки в течение 250 ч.

Для уточнения химической природы соединений, присутствующих в

формирующемся покрытии и способных переходить в водную фазу, было проведено исследование твердого осадка, выделенный из совокупного водного смыва. ИК-спектр осадка представлен на Рисунке 5.

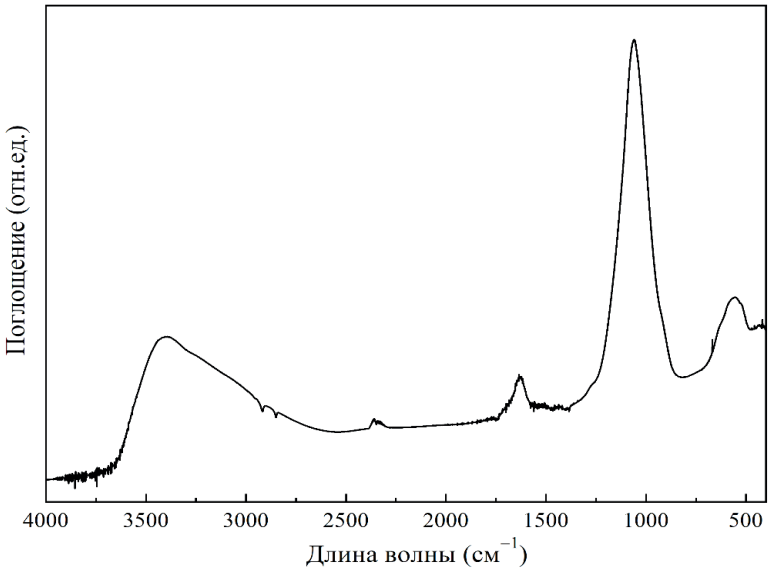


Рисунок 5. ИК-спектр твердого осадка, выделенного из водных смывов с фосфатированного образца стали Ст20.

В ИК-спектре осадка наблюдается широкая полоса поглощения в области около 3400 см$^{-1}$ и полоса при 1640 см$^{-1}$, соответствующие валентным и деформационным колебаниям молекул воды. Наиболее интенсивный сложный контур расположен в области 1000–1150 см$^{-1}$ и обусловлен преимущественно колебаниями фосфатных групп. Полоса около 940–950 см$^{-1}$ может быть отнесена к колебаниям связей P–O, тогда как полосы в области 570–640 см$^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям PO_4^{3-} (Pawlig et al., 2001; Scholz et al., 2013).

В целях оценки изменения количества и термической устойчивости слабосвязанных компонентов покрытия образцы после различной продолжительности выдержки исследовали методом температурно-программированной десорбции. Для исследования методом ТПД использовали стальную стружку, фосфатированную и выдержанную в течение различных периодов времени.

Результаты исследования образцов покрытий методом ТПД представлены на Рисунке 6.

CC BY NC

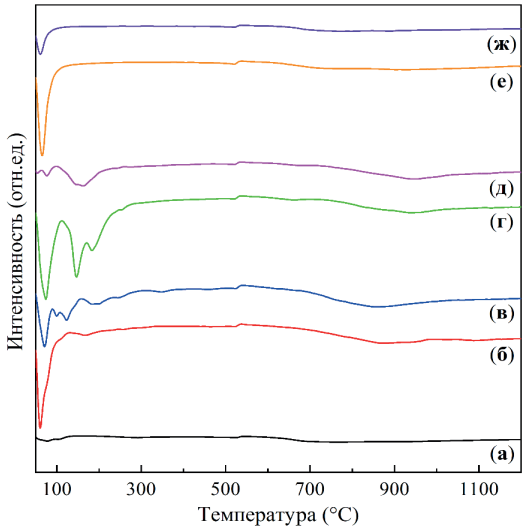


Рисунок 6. Профили ТПД исходной стали (а) и фосфатных покрытий на стали (б-ж) после выдержки в течение: б – 30 мин; в – 25 ч; г – 250 ч; д – 250 ч с последующей термообработкой при 250 °C; е – 250 ч с отмывкой после выдержки; ж – 500 ч с отмывкой после выдержки.

Профиль исходной стали характеризуется отсутствием выраженных десорбционных эффектов в исследованном температурном интервале, тогда как после нанесения фосфатирующей композиции появляются интенсивные низкотемпературные и более широкие высокотемпературные сигналы (Рисунок 6). Таким образом, наблюдаемые эффекты связаны преимущественно с компонентами сформированного поверхностного слоя.

Наиболее заметные изменения происходят в низкотемпературной области до приблизительно 200–250 °C. Уже после 30 мин выдержки наблюдается интенсивный сигнал при температурах ниже 100 °C. При увеличении продолжительности выдержки форма низкотемпературного участка усложняется и появляются дополнительные эффекты в области приблизительно 100–200 °C. Предварительная термообработка покрытия при 250 °C приводит к резкому уменьшению низкотемпературных эффектов.

Отмывка покрытия также существенно изменяет форму профиля ТПД. После отмывки образца, выдержанного в течение 250 ч, сохраняется интенсивный узкий низкотемпературный эффект, тогда как более протяженные сигналы в области средних температур становятся менее выраженными. Сохраняющийся низкотемпературный сигнал может быть связан в том числе с водой, вновь сорбированной покрытием при контакте с водной средой. После более длительной выдержки в течение 500 ч и последующей отмывки профиль становится значительно более ровным. Наряду с низкотемпературными сигналами для ряда образцов наблюдается широкое изменение сигнала в области приблизительно 700–950 °C.

Особенностью исследуемого способа фосфатирования является то, что

после кратковременного контакта металлической поверхности с рабочим раствором основная часть изопропилового спирта сравнительно быстро удаляется вследствие испарения, тогда как менее летучие компоненты остаются на поверхности. При создании состава было отмечено его достаточно равномерное распределение по металлической поверхности и слабое стекание при нанесении. Поэтому в рассматриваемых условиях образование покрытия не следует связывать исключительно с периодом непосредственного контакта стали с исходным раствором после удаления основной части растворителя на поверхности сохраняется реакционноспособный слой, дальнейшее состояние которого определяется последующей выдержкой на воздухе. Это хорошо согласуется с обнаруженной зависимостью элементного состава поверхности от продолжительности выдержки.

Наиболее существенные различия между двумя сторонами образцов наблюдались в первые часы после нанесения. Более быстрое снижение содержания Fe и накопление Zn, P и O на обратной стороне, вероятно, связано с неодинаковым количеством удержавшейся жидкой фазы и различиями условий ее испарения на поверхностях пластины. Дальнейшее изменение элементного состава имеет выраженно немонотонный характер, что не позволяет описывать процесс как простое последовательное увеличение количества фосфатного материала. Напротив, полученные результаты указывают на перераспределение и превращение первоначально сформировавшихся поверхностных соединений. Характерно, что после длительной выдержки различия между противоположными сторонами существенно уменьшаются, а их элементный состав становится близким. Это позволяет рассматривать выдержку как стадию стабилизации первоначально неоднородного поверхностного слоя.

Такое поведение в целом соответствует современным представлениям о многостадийном характере образования покрытий данного типа. Формирование фосфатного слоя на железосодержащей подложке включает растворение металла в кислой среде, изменение химических условий непосредственно у поверхности, образование промежуточных продуктов и последующее формирование менее растворимых фосфатных соединений (Jiang et al., 2020; Alinezhadfar et al., 2025). В исследуемой системе эти процессы дополнительно протекают после испарения значительной части жидкой фазы, поэтому их развитие растягивается во времени и проявляется в изменении состава поверхности уже после завершения стадии нанесения.

Дополнительную информацию о химической перестройке покрытия дает изменение pH водных смывов. Начальное снижение pH до минимального значения через приблизительно 2 ч свидетельствует об увеличении количества кислых водорастворимых компонентов, присутствующих в поверхностном слое на ранней стадии. Они могут включать остаточную фосфорную кислоту, кислые фосфатные формы и продукты взаимодействия кислой среды с железом. Последующее повышение pH смывов при увеличении продолжительности выдержки указывает на постепенное уменьшение количества таких компонентов

CC BY NC

вследствие их превращения в менее растворимые соединения. Наличие минимума pH в том же временном диапазоне, в котором наиболее существенно изменяется элементный состав поверхности, подтверждает, что первые часы после нанесения соответствуют наиболее активной стадии химической перестройки покрытия.

Функциональным проявлением этих превращений является постепенное увеличение защитной способности покрытия. В отличие от немонотонной зависимости pH смывов и содержания отдельных элементов, защитное время по методу Акимова возрастает практически на всем исследованном интервале и достигает 105 с после 250 ч выдержки. Следовательно, изменение состояния поверхностного слоя сопровождается улучшением его барьерных свойств. Анализ результатов СЭМ–ЭДС, потенциометрии и испытаний по Акимову позволяет предположить, что созревание покрытия связано не столько с непрерывным увеличением количества осажденного вещества, сколько с превращением первоначально неоднородного и частично растворимого слоя в более устойчивую фосфатсодержащую структуру.

Результаты ИК-спектроскопии подтверждают фосфатную природу продуктов, способных переходить с поверхности в водную фазу. Наличие интенсивных полос фосфатных групп и полос, связанных с молекулами воды, характерно для гидратированных соединений Zn и Fe (Pawlig et al., 2001; Scholz et al., 2013). Поэтому твердую фазу, выделенную из водных смывов, можно рассматривать как совокупность гидратированных фосфатов. Выраженные полосы воды и отсутствие признаков наличия высокоупорядоченных фаз согласуются с присутствием в смываемой части покрытия сравнительно гидратированных и лабильных фосфатных форм. Таким образом, изменение pH смывов связано не только с удалением остаточной свободной кислоты, но и с постепенным изменением состояния фосфатсодержащих продуктов.

Данные ТПД также показывают, что изменения поверхностного слоя не ограничиваются простым испарением изопропилового спирта. Выраженные низкотемпературные эффекты могут быть связаны с удалением воды и других слабосвязанных компонентов, причем их существенное уменьшение после предварительного нагрева при 250 °C подтверждает сравнительно низкую термическую устойчивость соответствующей части поверхностного слоя. Наличие в ИК-спектре интенсивных полос воды дополнительно поддерживает такое отнесение.

После длительной выдержки и последующей отмывки профиль ТПД становится значительно более ровным, что согласуется с уменьшением содержания слабосвязанных компонентов в созревшем покрытии. Широкие изменения сигнала в области высоких температур, вероятно, связаны с более глубокими термическими превращениями устойчивой фосфорсодержащей составляющей слоя. Таким образом, результаты ТПД хорошо согласуются с pH-метрией и ИК-спектроскопией: по мере выдержки уменьшается доля сравнительно легко удаляемых и растворимых компонентов и возрастает вклад более стабильной части покрытия.

На основании совокупности полученных результатов процесс формирования покрытия можно условно представить в виде нескольких последовательных стадий. Сразу после нанесения происходит испарение основной части изопропилового спирта и концентрирование H_3PO_4 и Zn-содержащих компонентов на поверхности стали. Одновременно взаимодействие кислой среды с металлической подложкой приводит к частичному растворению железа и образованию первоначального фосфатного слоя. В первые часы выдержки этот слой остается химически неоднородным и содержит значительную долю кислых, гидратированных и растворимых промежуточных соединений. При дальнейшей выдержке происходит их перераспределение и постепенное превращение в менее растворимые фосфатные формы, что сопровождается повышением pH смывов, уменьшением количества неустойчивых фаз и увеличением защитной способности покрытия.

Таким образом, выдержка фосфатированного образца на воздухе является существенной частью формирования покрытия, в ходе которой первоначально неоднородный слой, содержащий растворимые и неустойчивые компоненты, постепенно переходит в более стабильное состояние, характеризующееся повышением защитной способности. Поэтому продолжительность выдержки после нанесения следует рассматривать как самостоятельный фактор холодного фосфатирования из раствора на основе изопропилового спирта.

Заключение. В работе исследовано формирование фосфатных покрытий на низкоуглеродистой стали Ст20 из спиртосодержащей композиции на основе H_3PO_4, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и изопропилового спирта. Показано, что применение такой системы позволяет формировать фосфатсодержащий поверхностный слой при комнатной температуре, причем процесс его образования продолжается в течение длительного времени после нанесения композиции. По данным СЭМ, элементный состав покрытия существенно изменяется в процессе последующей выдержки. На ранних стадиях наблюдаются значительные различия между противоположными сторонами образца и немонотонное изменение содержания Fe, Zn, P и O, тогда как после длительной выдержки их составы сближаются. Полученные результаты свидетельствуют о том, что созревание покрытия представляет собой не простое накопление фосфатного материала, а сопровождается его последующей химической и структурной перестройкой.

Величина pH водных смывов первоначально снижается и достигает минимального значения приблизительно через 2 ч, после чего постепенно возрастает. Одновременно стойкость покрытия по методу Акимова увеличивается с 3 с после 5 мин выдержки до 105 с после 250 ч. Эти изменения указывают на постепенное уменьшение содержания растворимых кислых компонентов и формирование более устойчивого защитного слоя. ИК-спектроскопия смываемой твердой фазы подтверждает образование гидратированных фосфатных соединений, содержащих Zn и Fe. Температурно-программированная десорбция дополнительно показала существенное изменение состояния слабосвязанных и термически лабильных компонентов покрытия в процессе

CC BY NC

выдержки. В совокупности результаты элементного анализа, pH-метрии, ИК-спектроскопии, ТПД и коррозионных испытаний подтверждают стадийный характер формирования слоя: от первоначального гидратированного и химически неоднородного состояния к более стабильной, менее растворимой и обладающей более высокими защитными свойствами фосфатной структуре. Полученные данные показывают, что спиртсодержащая композиция за счет хорошего смачивания, обезжиривания и быстрого высыхания позволяет равномерно нанести на поверхность металла фосфорную кислоту и ацетат цинка, которые при последующей выдержке на воздухе образуют нерастворимую пленку из фосфатов цинка и железа. При этом выдержка покрытия после нанесения должна рассматриваться как самостоятельная и существенная стадия технологии холодного фосфатирования, а ее длительность должна составлять не менее 1–2 суток при умеренных температурах.

References

Alinezhadfar M., Schmutz P., Furcas F.E., Reuteler J., Crockett R., Angst U. (2025). Mechanism of zinc phosphate conversion coating formation on iron-based substrates. Corrosion Science. – Vol. 248. – P. 112796. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2025.112796 (in Eng.).

Bold A., Fogel L.A., Statsyuk V.N., Sassykova L.R., Sultanbek U., Ait S., Tilepbergen Zh.Zh., Vagramyan T.A., Abrashov A.A. (2020). Using of rust converters for deposition of anti-corrosion coatings. Materials Today: Proceedings. – Vol. 31. – No. 3. – P. 502-505. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.796 (in Eng.).

Burduhos-Nergis D.P., Sandu A.V., Burduhos-Nergis D.D., Vizureanu P., Bejinariu C. (2023). Phosphate conversion coating – A short review. Archives of Metallurgy and Materials. – Vol. 68. – P. 1029-1034. https://doi.org/10.24425/amm.2023.145471 (in Eng.).

Frost R.L. (2004). An infrared and Raman spectroscopic study of natural zinc phosphates. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – Vol. 60. – P. 1439-1445. https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.08.009 (in Eng.).

Herbáth B., Kovács K., Jakab M., Makó É. (2023). Crystal structure and properties of zinc phosphate layers on aluminum and steel alloy surfaces. Crystals. – Vol. 13. – No. 3. – P. 369. https://doi.org/10.3390/cryst13030369 (in Eng.).

Jiang C., Gao Z., Pan H., Cheng X. (2020). The initiation and formation of a double-layer phosphate conversion coating on steel. Electrochemistry Communications. – Vol. 114. – P. 106676. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106676 (in Eng.).

Konovalova V.S., Rumyantseva V.E. (2023). Obtaining red phosphate coatings on steel at room temperature. Engineering Proceedings. – Vol. 56. – P. 54. https://doi.org/10.3390/ASEC2023-15378 (in Eng.).

Liu J., Zhang B., Qi W.H., Deng Y.G., Misra R.D.K. (2020). Corrosion response of zinc phosphate conversion coating on steel fibers for concrete applications. Journal of Materials Research and Technology. – Vol. 9. – P. 5912-5921. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.03.117 (in Eng.).

Narayanan T.S.N.S. (2005). Surface pretreatment by phosphate conversion coatings – A review. Reviews on Advanced Materials Science. – Vol. 9. – P. 130-177. (in Eng.).

Pawlig O., Schellenschläger V., Lutz H.D., Trettin R. (2001). Vibrational analysis of iron and zinc phosphate conversion coating constituents. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – Vol. 57. – P. 581-590. https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00410-8 (in Eng.).

Ravichandran K., Narayanan T.S.N.S. (2001). Studies on acceleration of the low temperature zinc phosphating processes. Transactions of the IMF. – Vol. 79. – P. 143-145. https://doi.org/10.1080/00202967.2001.11871383 (in Eng.).

Rumyantseva V., Konovalova V., Narmaniya B. (2021). Modified phosphate coatings applied to steel

by cold method. Journal of Physics: Conference Series. – Vol. 2131. – No. 4. – P. 042027. https://doi.org/10.1088/1742-6596/2131/4/042027 (in Eng.).

Sass A., Puzikova D., Zhurinov M., Torlopov I., Rakhmetova K., Zhumadullaev D., Khussurova G., Leontyeva X., Kenzin N., Nefedov A. (2026). The influence of organic modifiers on the formation and anticorrosion properties of phosphate coatings on steel. Coatings. – Vol. 16. – No. 7. – P. 816. https://doi.org/10.3390/coatings16070816 (in Eng.).

Sass A.S., Torlopov I.I., Rakhmetova K.S., Zhumadullaev D.A., Zhurinov M. (2025). Influence of metal surface mechanical preparation on the properties of phosphate coatings. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. – Vol. 3. – No. 355. – P. 274-288. https://doi.org/10.32014/2025.2518-1483.379 (in Eng.).

Scholz R., Frost R.L., Xi Y., Graça L.M., Lagoeiro L., López A. (2013). Vibrational spectroscopic characterization of the phosphate mineral phosphophyllite – $Zn_2Fe(PO_4)_2{\cdot}4H_2O$, from Hagendorf Süd, Germany and in comparison with other zinc phosphates. Journal of Molecular Structure. – Vol. 1039. – P. 22-27. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.01.075 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 435-447

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.465

UDC: 621.357
IRSTI: 31.15.33

©Sdikova G.Zh.[1], Dalabayeva N.S.[2*], Balkembay A.S.[3], Sarova N.B.[4], Zhaltyrbayeva N.K.[4], 2026.
[1]M. Utemisov West Kazakhstan University, Oral, Kazakhstan;
[2]Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;
[3]Atyrau University of Oil and Gas named after S. Utebayev, Atyrau, Kazakhstan;
[4]Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan.
*Email: nazgulds81@gmail.com

EFFECT OF ELECTROLYTE FORMULATION ON THE CHARACTERISTICS OF ZINC-BASED ELECTROPLATED COATINGS

Sdikova Guliya — Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer, M. Utemisov West Kazakhstan University, Oral, Kazakhstan,
E-mail: sdikova.guliya@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-7949-1521;
Dalabayeva Nazgul — Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: nazgulds81@gmail.com, https://orcid.org/ 0000-0001-6824-2100;
Balkembay Akku — Master's degree, lecturer, Atyrau University of Oil and Gas named after S. Utebayev, Atyrau, Kazakhstan,
E-mail: akku.balkimbay@aogu.edu.kz, https://orcid.org/0009-0003-1189-0045;
Sarova Nurbanu — Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer, Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: sarova.n@kaznmu.kz, https://orcid.org/0000-0002-7541-2224;
Zhaltyrbayeva Nazym — Master, Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: nazzhaltyrbayeva@gmail.com, https://orcid.org/0009-0000-3453-8544.

Abstract. This article examines the most effective electrolytes used in the galvanizing process and determines the effect of electrolyte compositions No. 1 and 2 on the properties and quality of zinc-based galvanic coatings. The electrolyte properties for producing zinc-based galvanic coatings were determined using an electrochemical method. The experiment utilized 12X18H10T steel plates. The surface of the plates prepared for coating application was prepared in accordance with GOST 15612-2013. At the beginning of the experiment, mechanical treatment reduced the plate surface roughness and eliminated some imperfections, resulting in a metallic luster. Before applying the galvanic coatings, the steel plate surface was chemically degreased. The experiment was used to calculate the mass of metal collected on the cathode,

the surface area of the product, the volume of deposited metal, the thickness of the deposited metal, the electrolysis time, and the current density. During the experiment, the compositions of acid electrolytes No. 1 and No. 2 and the hydrolysis mode were selected. Electrolyte No. 1 exhibited uneven coating and dendrite formation on the plate surface due to the lack of surfactants and uneven temperature. Sulfate electrolyte No. 2 produced a uniform, even coating on the metal plate, which can be explained by the sufficient surfactant content (dextrin) and elevated temperature. Galvanizing produced a galvanic coating that protected against corrosion. In accordance with the test methodology, electrolyte No. 2 produced a coating 41 microns thick. It was established that the quality of galvanic coatings depends on the electrolyte composition, its temperature, current density, and the presence of surfactants (dextrin, gelatin, wood glue).

Keywords: galvanic coatings; steel; metal products; corrosion; galvanizing; electrochemical method; electrolyte

For citations: *Sdikova G.Zh., Dalabayeva N.S., Balkembay A.S., Sarova N.B., Zhaltyrbayeva N.K. Effect of Electrolyte Formulation on the Characteristics of Zinc-Based Electroplated Coatings. Academic Journal of Chemistry. 2026. No.000. Pp. 435-447. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.465*

©Сдикова Г.Ж.[1], Далабаева Н.С.[2*], Балкембай А.С.[3], Сарова Н.Б.[4], Жалтырбаева Н.К.[4], 2026.

[1]М.Өтемісов атындағы Батыс Қазақстан университеті, Орал, Қазақстан;
[2]Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;
[3]С.Өтебаев атындағы Атырау мұнай және газ университеті, Атырау, Қазақстан;
[4]Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан.
*Email: nazgulds81@gmail.com

МЫРЫШ НЕГІЗІНДЕГІ ГАЛЬВАНИКАЛЫҚ ҚАПТАМАЛАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ЭЛЕКТРОЛИТ ҚҰРАМЫНЫҢ ӘСЕРІ

Сдикова Гулия — химия ғылымдарының кандидаты, аға оқытушы, М.Өтемісов атындағы Батыс Қазақстан университеті, Орал, Қазақстан,
E-mail: sdikova.guliya@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-7949-1521;
Далабаева Назгуль — химия ғылымдарының кандидаты, аға оқытушы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: nazgulds81@gmail.com, https://orcid.org/ 0000-0001-6824-2100;
Балкембай Аққу — магистр, оқытушы, С.Өтебаев атындағы Атырау мұнай және газ университеті, Атырау, Қазақстан,
E-mail: akku.balkimbay@aogu.edu.kz, https://orcid.org/0009-0003-1189-0045;
Сарова Нұрбану — химия ғылымдарының кандидаты, аға оқытушы, Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: sarova.n@kaznmu.kz, https://orcid.org/0000-0002-7541-2224;
Жалтырбаева Назым — магистр, Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: nazzhaltyrbayeva@gmail.com, https://orcid.org/0009-0000-3453-8544.

Аннотация. Мақалада мырыштау процесінде қолданылатын ең тиімді электролиттер қарастырылып, мырыш негізіндегі гальваникалық қаптамалардың қасиеттеріне №1 және 2 электролиттер құрамының әсері және олардың қасиеттері анықталды. Электрохимиялық әдіспен гальваникалық қаптамаларды дайындауға арналған электролиттің қасиеттері анықталды. Гальваникалық қаптамаларды алуда электрохимиялық әдістің көмегімен электролиттер құрамының өзгерісінің әсері зерттелді. Тәжірибе кезінде 12Х18Н10Т маркалы болаттан жасалған таспалар қолданылды, ал жабуға дайындалған бөліктің беті МемСТ 15612-2013 сәйкес өңдеу тазалығына ие болды. Біріншіден механикалық дайындық кезінде беттік қабаттың кедір-бұдырлығы азайтылды, сондай-ақ кейбір кемшіліктері жойылды және беттік қабатқа металдық жылтырлық берілді.

Гальваникалық қаптаманы алу үшін болат таспалардың беті химиялық майсыздандырылды. Тәжірибе барысында катодта жиналған металл массасы, бұйымның беттік ауданы, шөгілген металл көлемі, шөгілген металл қалыңдығы, электролиз уақыты, ток тығыздығы есептелді. Қышқылды мырыштау кезіндегі №1 және №2 электролит құрамы мен гидролиз режимі көрсетілді. №1 электролит құрамында БАЗ қатыспауының және температураның бірқалыпты болмауының әсерінен қаптаманың біркелкі болмауы және дендриттердің түзілуі байқалды. №2 электролит бойынша құрамындағы декстриннің жеткілікті мөлшері мен температураны көтеру кезінде пайда болған болат таспаның біртекті қаптама алынды. Коррозиядан қорғайтын, декоративті де мақсатта қолдануға тиімді мырыш негізіндегі гальваникалық қаптама алынды. Әдістемеге сәйкес, мырыштау процесі нәтижесінде №2 электролит бойынша 41 мкм таспа қалыңдығы алынды. Қаптаманың сапасы электролиттің құрамына, оның температурасына, ток тығыздығына және БАЗ (декстрин, желатин, ағаш желімі) болуына байланысты өзгеріске ұшырайтыны анықталды.

Түйін сөздер: гальваникалық қаптама; болат; металлбұйымдар; коррозия; мырыштау; электрохимиялық әдіс; электролит

©Сдикова Г.Ж.[1], Далабаева Н.С.[2*], Балкембай А.С.[3], Сарова Н.Б.[4], Жалтырбаева Н.К.[4], 2026.

[1]Западно-Казахстанский университет имени М. Утемисова, Уральск, Казахстан;
[2]Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан;
[3]Атырауский университет нефти и газа имни С.Утебаева, Атырау, Казахстан;
[4]Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан.
*Email: nazgulds81@gmail.com

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИНКА

Сдикова Гулия — кандидат химических наук, старший преподаватель, Западно-Казахстанский университет имени М. Утемисова, Уральск, Казахстан,
E-mail: sdikova.guliya@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-7949-1521;

Далабаева Назгуль — кандидат химических наук, старший преподаватель, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: nazgulds81@gmail.com, https://orcid.org/ 0000-0001-6824-2100;
Балкембай Акку — магистр, преподаватель, Атырауский университет нефти и газа имени С.Утебаева, Атырау, Казахстан.
E-mail: akku.balkimbay@aogu.edu.kz, https://orcid.org/0009-0003-1189-0045;
Сарова Нұрбану — кандидат химических наук, старший преподаватель, Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан,
E-mail: sarova.n@kaznmu.kz, https://orcid.org/0000-0002-7541-2224;
Жалтырбаева Назым — магистр, Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан,
E-mail: nazzhaltyrbayeva@gmail.com, https://orcid.org/0009-0000-3453-8544.

Аннотация. В статье рассмотрен наиболее эффективный состав электролитов, используемых в процессе цинкования металлических пластин, определено влияние состава электролитов №1 и 2 на свойства и качество гальванических покрытий на основе цинка. Электрохимическим методом определены свойства электролита для цинкования гальванических покрытий. В ходе эксперимента были использованы стальные пластины марки 12Х18Н10Т, поверхность пластин, подготовленных к нанесению покрытий была подготовлена в соответствии с ГОСТ 15612-2013. В начале эксперимента, с помощью механической обработки была уменьшена шероховатость поверхности пластины, а также устранены некоторые недостатки, в результате чего поверхностному слою был придан металлический блеск. Перед применением гальванических покрытий поверхность стальных пластин подвергали химическому обезжириванию. В ходе эксперимента была рассчитана масса металла, собранного на катоде, площадь поверхности изделия, объем осажденного металла, толщина осажденного металла, время электролиза, плотность тока. В ходе эксперимента подобран состав кислотного электролита №1 и №2 и режим гидролиза. В электролите №1отмечено неравномерное покрытие и образование дендритов на поверхности пластины под влиянием отсутствия ПАВ и неравномерного температурного режима. В результате использования сульфатного электролита №2 получено однородное равномерное покрытие металлической пластины, что можно объяснить влиянием достаточного содержания ПАВ (декстрин) и повышения температуры. В соответствии с методикой испытаний в результате использования электролита №2 получено гальваническое покрытие на основе цинка, защищающее от коррозии, толщиной 41 мкм. Установлено, что качество гальванических покрытий зависит от состава электролита, его температуры, плотности тока и наличия поверхностно-активных веществ (декстрин, желатин, столярный клей).

Ключевые слова: гальванические покрытия; сталь; металлоизделия; коррозия; цинкование; электрохимический метод, электролит

Кіріспе. Қазіргі танда машина жасау, мұнай-газ өнеркәсібі, энергетика, көлік және құрылыс салаларында қолданылатын металл конструкцияларының ұзақ мерзімді сенімділігі олардың коррозиялық төзімділігіне тікелей байланысты.

Атмосфералық, өндірістік және теңіздік ортада қолданылатын болат бұйымдар электрохимиялық коррозияға ұшырап, олардың пайдалану мерзімі айтарлықтай қысқарады. Сондықтан металдардың коррозиядан қорғанысын қамтамасыз ететін жаңа технологияларды жетілдіру қазіргі химияның материалтану мен электрохимия ғылымы саласындағы маңызды бағыттарының бірі болып табылады.

Гальваникалық қаптамалар металл бетінің физика-химиялық қасиеттерін жақсартудың ең тиімді әдістерінің бірі болып саналады. Электрохимиялық тұндыру нәтижесінде алынған гальваникалық қаптамалар металдың механикалық беріктігін арттырады, коррозияға төзімділігін, тозуға беріктігін және декоративтік қасиеттерін де жақсартады.

Мырыштың электрохимиялық потенциалы темірге қарағанда теріс болғандықтан, болатты анодтық қорғау механизмі арқылы сенімді қорғайды. Гальваникалық қаптаманың бетінде механикалық зақым пайда болған жағдайда мырыш анод ретінде еріп, болаттың коррозиясын баяулатады. Сондықтан мырыштау технологиясы мұнай-газ құбырларын, құрылыс конструкцияларын, автомобиль бөлшектерін және әртүрлі машина жасау бұйымдарын қорғаудың тиімді әдістің бірі болып табылады (Abbott et al., 2019; Boivin et al., 2025).

Соңғы жылдары мырыш қаптамаларын алу технологияларын жетілдіру мақсатында электролит құрамын жетілдіруға ерекше назар аударылуда. Электролитке енгізілетін органикалық және бейорганикалық қосылыстар металдын кристалдану кинетикасына әсер етіп, жабынның құрылымы мен қасиеттерін өзгертеді. Әсіресе декстрин, желатин және басқа да беттік-белсенді заттар катод бетінде адсорбцияланып, кристалдардың бағытталған өсуін реттейді. Нәтижесінде жабынның түйіршік өлшемі кішірейіп, бетінің тегістігі артып, ішкі кернеулер азаяды.

Қазіргі ғылыми әдебиеттерде мырыш қаптамаларын кешенді зерттеу үшін электрохимиялық әдістермен қатар физикалық және физика-химиялық талдау тәсілдері кеңінен қолданылады. Олардың қатарына рентгендік фазалық талдау (XRD), инфрақызыл Фурье-спектроскопия (FTIR), сканерлеуші электрондық микроскопия (SEM), энергия-дисперсиялық спектроскопия (EDS), электрохимиялық импеданстық спектроскопия (EIS) және потенциодинамикалық поляризация әдістері жатады. Бұл әдістер жабынның фазалық құрамын, морфологиясын, элементтік құрамын және коррозиялық тұрақтылығын кешенді бағалауға мүмкіндік береді.

Осы зерттеуде мырыш негізіндегі гальваникалық қаптамалардың қасиеттеріне электролит құрамының әсері электрохимиялық әдістер арқылы қарастырылды. Алынған нәтижелер қазіргі ғылыми әдебиеттердегі мәліметтермен салыстырылып, электролит құрамын жетілдірудің қаптама сапасына әсері ғылыми тұрғыдан талданды. Зерттеу нәтижелері болашақта физикалық және физика-химиялық талдау әдістерін қолдана отырып кешенді зерттеулер жүргізуге ғылыми негіз болады (Feng et al., 2017).

Материалдар мен зерттеу әдістері. Гальваникалық қаптамалардың сапасын

анықтайтын негізгі операциялар бөлшектердің бетін қаптауға дайындаумен байланысты болып табылады. Барлық ақаулы қаптамалардың 70% дейін бөлшектерді дайындау сапасының төмендігімен байланысты екені анықталды (Umer et al., 2025). Сондықтан жоғары сапалы қаптамаларды дайындау операциялары дәл орындалғанда және жалпы талаптар сақталған жағдайда ғана мүмкін болады. Қаптау әрқашан бөлікті өндірудің технологиялық процесінің соңғы операциясы болып табылады (Beltowska-lehman et al., 2002). Сондықтан дәнекерлеу, термиялық және механикалық өңдеу жұмыстары бұрын жасалуы керек, ал жабуға дайындалған бөліктің беті сызбада қарастырылған МемСТ 15612-2013 сәйкес өңдеу тазалығына ие болуы керек. Қапталатын беттерден бұрандаларды, қабықтарды, қабыршақты, бұрын қолданылған қаптамалардың қабатын және металл емес қосындыларды алып тастау керек. Қаптамадан кейін түзету оның тұтастығы мен тегістігін бұзатын ойықтар, жіптердің зақымдалуы және басқа ақаулардың болуына жол берілмейді. Егер ашық жерлер бар болса, онда химиялық төзімді материалдармен тиісті түрде қорғалуы керек (Jothi et al., 2013). Бөлшектерді жабудың толықтығы мен біркелкілігінің шарттары ең жақсы болатындай етіп орналастырылуы қажет. Жабылатын бөлшектердің беті мұқият майсыздандырылуы керек, содан кейін таза ағынды сумен жуылады. Әрқашан бөлшектердің бетінде болатын оксидтерді шөгу немесе тұздау арқылы жою керек. Оксидтердің болуы металл бөлшектерге қаптаманың адгезиясының беріктігін айтарлықтай төмендетеді. Кейін бөліктерді суық ағынды сумен мұқият шаю керек (Nuno et al., 2017). Өңдеу және жуғаннан кейін бөлшектерді дереу гальваникалық қаптамаға арналған ванналарға салу керек.

Өндірісте конструктивті материалдар ретінде кеңінен қолданылатын алюминий, кадмий, титан құймалары, коррозияға берік қалайы, молибден, вольфрам секілді материалдардың беттік қабатында қалыпты жағдайда тотық қабықшалары оңай түзілетіндіктен, мұндай материалдардың беттік қабатына гальваникалық қаптаманы отырғызу түзілген тотық қабықшаларынан айырылғаннан кейін ғана мүмкін болады. Сондықтанда әрбір металдың және құйманың беттік қабатын алдын ала дайындалу қажет. Гальваникалық қаптаманы қаптау алдында бөлшектің беттік қабатын дайындаудың белгілі механикалық, химиялық, электрохимиялық түрлері бар.

Жұмыс барысына әрбір тәжірибе үш тәуелсіз қайталаумен жүргізілді, әр үлгі үшін үш параллель өлшеу орындалды. Тәжірибелік қателік стандартта ауытқу мен салыстырмалы қателікті есептеу арқылы бағаланды. Нәтижелердің қайталанымдылығы тәжірибе шарттарының (температура, ылғалдылық, тәжірибе ұзақтығы, реактивтердің тазалық дәрежесі мен концентрациясы) бірдей сақталуы, стандартталған әдістеме, калибрленген жабдық пайдалану арқылы қамтамасыз етілді (сенімділік деңгейі - 95%). Кездейсоқ факторлардың әсерін азайту үшін үлгілерді дайындау мен өлшеулерді жүргізудің бірыңғай тәртібі қолданылды.

Нәтижелер мен талқылаулар. Тәжірибе кезінде 12Х18Н10Т маркалы болаттан жасалған таспалар қолданылды, алдымен егеуқұм қағазымен механикалық өңделінді, кейін сызаттардан арылу мақсатында дистелденген

CC BY NC

сумен әбден жуылды. Натрий гидроксидінің ерітіндісімен 60-80°С температурада майсыздандырылып, күкірт қышқылымен тазартылды.

Майсыздандыру қаптамалардың сапасына (олардың адгезиясына) үлкен әсер етеді. Ластанған бетте электрохимиялық қаптамалар мүлдем пайда болмайды немесе бөлшектің бетіне үздіксіз, нашар жабысады (Zhang et al., 2023; Bhat et al., 2020). Электролиттің құрамын таңдағанда оның электр өткізгіштігін, эмульгациялау және ылғалдандыру қабілетін, сондай-ақ катод материалына әсерін ескеру қажет. 1 - кестеге сәйкес электрохимиялық майсыздандыруға арналған ерітіндінің құрамы көрсетілген.

Кесте 1. Электрохимиялық майсыздандыруға арналған ерітінді құрамы.

Ерітінді компоненттері	Майсыздандыратын ерітінді құрамы, г/л		
	Үздіксіз ванналарға арналған болат бөлшектері үшін	Болат сымдары мен құбырлар үшін	Түсті металдар үшін
NaOH	20 - 40	50 - 150	-
Na_3PO_4	20 - 40	-	20 - 40
$NaHCO_3$	20 - 40	-	20 - 40
$Na_2O \cdot SiO_2$	3 - 5	30 - 80	3 - 5
Температура, ^0C	60 - 80	60 - 80	60 - 80
Ток тығыздығы, $А/дм^2$	2 - 10	40	2 - 10

Тазалау процесін жүргізудің кері әдісімен анодты өңдеу уақыты әдетте катодты өңдеу уақытының 1/5-1/15 құрайды. Ваннадағы жұмыс кернеуі 2,5-3 В- тан жоғары болуы керек (майсыздандыру ванналарындағы судың ыдырау кернеуі); әдетте 6-12 В кернеуі бар түзеткіштер қолданылады (Hani et al., 2020; Feng et al., 2017). Электр энергиясын үнемдеу үшін электродтар арасындағы қашықтық минималды болу керек және әдетте 0,05 - 0,15 м құрайды (Byk et al., 2008; Bhat et al., 2021). Екінші электрод ретінде анодты майсыздандыру кезінде - болат (катод), катодты және кері майсыздандыру кезінде - коррозияға төзімді болат, никельмен қапталған көміртекті болат таспалары қолдануға болады.

Тәжірибе барысында қолданылған таспаны электрохимиялық тазарту үшін 60 - 62 мл концентрленген күкірт қышқылы қолданылды. Электрохимиялық тазарту майсыздандыру процесінен соң орындалады, себебі, механикалық және майсыздандырылған таспаның бетінде толық тазартылмаған бөлшектердің болуының әсерінен күкірт қышқылында электрохимиялық ұяшықта тазарту процесі жүргізіледі (Yang et al., 2021; Kishika et al., 2025).

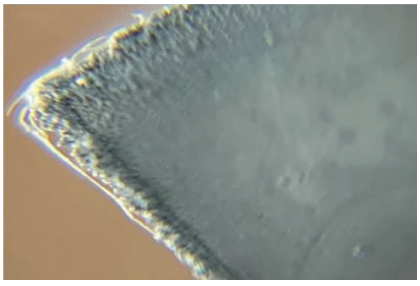
Гальваникалық қаптамаларды қолданар алдында бөлшектердің бетін химиялық майсыздандыру, әдетте, электрохимиялық майсыздандырудан бұрын болады; ол негізінен бөлшектерде қалың май қабаты болған кезде қолданылады. Майларды жоюдың химиялық әдісі олармен органикалық еріткіштердің немесе сілтілік ерітінділердің өзара әрекеттесуіне негізделген, бұл олардың еруіне, сабынануына немесе эмульсиялардың пайда болуына әкеледі (García et al., 2026).

Эксперимент барысында қолданылған болат таспалары мырышпен қапталған үлгілердің қолданылған электролит құрамына сай алынған нәтижелері 2 кестеде көрсетілген.

Кесте 2. Қышқылды мырыштау кезіндегі электролит құрамы мен гидролиз режимі.

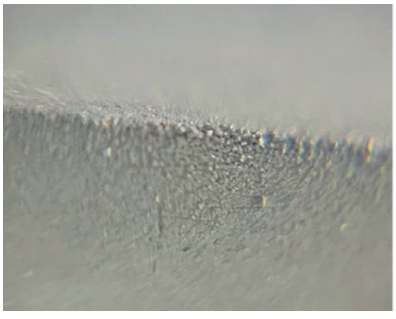
Құрамы, г/л	**№1**	**№2**
Мырыш сульфаты, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	30	30
Натрий сульфаты, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	7,0	7,5
Ашудастар, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	7,0	7,5
Декстрин	-	1,5
pH	3,6-4,4	3,0-4,0
t, ^0C	15-20	30

2 кестеде №1 және №2 электролиттердің құрамына сәйкес БАЗ әсерінен қаптаманың біркелкі болмауы және температураның бірқалыпты болмауы әсерінен дендриттердің түзілуі байқалды. Алынған қаптаманың кемшіліктерін 100-еселі микроскоппен түсірген 1-суреттен байқауға болады.



Сурет 1. Болат таспаның №1 мырыштау электролиті нәтижесіндегі үлгісі.

№2 электролит бойынша құрамындағы декстриннің жеткілікті мөлшері мен температураны көтеру кезінде пайда болған болат таспаның біртекті қаптамасы алынды, оны 2 - суреттен байқауға болады.



Сурет 2. Болат таспаның №2 мырыштау электролиті нәтижесіндегі үлгісі.

Мырыш қаптамасының қалыңдығын есептеулер нәтижесі келесіде көрсетілген. Мырыш электрохимиялық эквиваленті С = 1,22 г/см^3 және стандартты үлестік салмағына 7,13 г/см^3. Катодта жиналған металл массасы 0,781 г. болды. №1 электролитке батырылған таспа бетінің ауданы: 28,181 см^2, №2 электролитке батырылған таспа бетінің ауданы: 26,6901 см^2. Шөгілген металл массасы 0,109 см^3. Шөгілген металл қалыңдығын, қапталатын металл бұйымының беттік ауданы мен тұнған металдың көлемі белгілі болған жағдайда, шөгілген металл №2 электролитке батырылған таспаның қалыңдығы 41 мкм тен болды. Ал, №1 электролитке батырылған таспаның бетіне шөгілген қалыңдығы 38 мкм болды. Жүргізілген жұмыстың нәтижесіне сәйкес жасалынған есептеуден соң қаптама қалыңдығының оңтайлы, көбірек қапталауына мүмкіндік берді. Металлдың шөгілдіруге 65 мин уақыт кетті. №2 электролитке батырылған ток тығыздығы 0,022 А/дм^2, №1 электролитке батырылған таспаның бетіне шөгілген ток тығыздығы: 0,021 А/дм^2. Тәжірибенің бірден - бір мақсаты, белгілі бір электролит құрамының әсерін анықтау әрі ол электролиттік сапалылығы мен қалыңдығының 40 мкм жоғары болуын қамтамасыз ету.

Электролит температурасының жоғарылауы диффузиялық процестердің қарқындылығын арттырып, металл иондарының катод бетіне жеткізілуін жеңілдетеді. Соның нәтижесінде қаптаманың өсу жылдамдығы тұрақтанып, оның құрылымы біркелкі қалыптасады. Сонымен қатар декстриннің енгізілуі кристалдардың бағытталған өсуін шектеп, жабынның тығыздығын арттырады. Бұл алынған тәжірибелік нәтижелермен де сәйкес келеді: №2 электролит арқылы алынған жабынның қалыңдығы жоғары және морфологиясы біркелкі болды. Мырыш қаптамасының жоғары қорғаныш және анодтық қасиетіне, сондай-ақ, қолжетімділігіне байланысты өндірістің көптеген салаларында кеңінен қолданады. Мырыш қаптамасын тұндыруға әртүрлі электролиттер қолданады.

Тәжірибеден 3-кестеге сәйкес мырыш қаптамасының электролит құрамының өзгеруі әсерінен пайда болған ақауларды анық көруге болады. Мырыш қаптамасында көрсетілген декстринсіз алынған қаптамада қабыршақталған таспаның бар болуын байқауға болады. Декстрин бұл БАЗ, ол таспаға электролит әсерінен пайда болатын қаптамалардың қасиетіне, құрамына кері әсерін тигізбей, керісінше, қаптаманың болат таспасына ыңғайлы әрі тез қапталуына оң әсерін тигізеді. Декстринді 1,5 - 3 г көлемінде алып, ыстық суда араластырады. Дайын болған ерітіндіні электролитке қосады.

Зерттеу нәтижелері мырыш негізіндегі гальваникалық қаптамалардың сапасы электролит құрамына, технологиялық режимдерге және БАЗ қатысуына тікелей тәуелді екенін көрсетті. Электролиттің физика-химиялық қасиеттерінің өзгеруі электрохимиялық тұну процесінің кинетикасына әсер етіп, алынған гальваникалық қаптаманың құрылымын айтарлықтай өзгертеді.

Зерттеу барысында қолданылған №1 және №2 электролиттердің салыстырмалы талдауы олардың құрамындағы БАЗ (декстрин) қаптама сапасының артуына ықпал ететінін көрсетті. Декстрин катод бетінде адсорбцияланып, мырыш кристалдарының бағытталған өсуін тежейді және жана кристалдану

орталықтарының түзілуін қамтамасыз етеді. Нәтижесінде жабынның түйіршікті құрылымы ұсақталып, оның тығыздығы жоғарылайды.

Сонымен қатар температураның жоғарылауы электролит ерітіндісіндегі иондардың диффузиялық қозғалысын жылдамдатады. Бұл өз кезегінде мырыш иондарының катод бетіне жеткізілу қарқындылығын арттырып, электрохимиялық тұну процесінің тұрақты жүруіне жағдай жасайды. Сондықтан №2 электролит жағдайында алынған қаптаманың беті біркелкі болып қалыптасып, дендриттік құрылымдардың түзілуі айтарлықтай төмендеді.

Ал №1 электролитте БАЗ болмауы әсерінен катод бетінде токтың таралуы біркелкі болмады. Мұндай жағдайда металдың жекелеген аймақтарында тұну жылдамдығы артып, дендриттердің түзілуіне әкеледі. Дендриттердің пайда болуы қаптаманың кеуектілігін жоғарылатып, оның қорғаныш қасиеттерін төмендетуі мүмкін.

Тәжірибе барысында алынған 38 және 41 мкм қаптама қалыңдықтары технологиялық талаптарға сәйкес келеді. Қалыңдықтың артуы жабынның коррозиядан қорғау уақытын ұлғайтады. Дегенмен жабынның сапасын тек қалыңдығымен ғана бағалау жеткіліксіз. Оның құрылымы, адгезиясы, біркелкілігі және ішкі кернеуі де маңызды көрсеткіштер болып табылады.

Жұмыс барысында алынған нәтижелердің әдебиеттегі деректермен сәйкес келетіні анықталды, яғни сульфатты электролитке 1,5 г/л декстрин қосу және температураны 30 °С дейін көтеру дендриттердің түзілуін азайтып, біркелкі жабынның қалыптасуына әкелетінің көруге болады. № 2 электролитті пайдаланған кезде, құрамында декстрин болмаған № 1 электролитпен салыстырған кезде, мырыш жабынының қалындығы 38 мкм-41 мкм дейін артуы байқалды. Алынған деректер Фенг және т.б. (2017), Эбботт және т.б. (2019), Нуно және т.б. (2017) авторларының жарияланған зерттеулерімен және органикалық қоспалардың катод бетіне адсорбцияланатынын, мырыш кристалдарының бағытталған өсуін шектейтінін әрі біртекті жабынның түзілуіне ықпал ететінін көрсететін басқа да қазіргі халықаралық әдебиеттерде жарияланған зерттеулермен сәйкес келеді.

Тәжірибе жүзінде 12Х18Н10Т маркалы болат таспалары үшін декстрин мен қышқылды сульфатты электролит температурасының мырыш жабынының қалындығы мен морфологиялық біртектілігіне тигізетін әсері анықталды. 30°С температурада 1,5 г/л декстрин қолдану кезінде қалындығы 41 мкм түзілген біртекті жабын алуға жіне дендриттік ақаулардың қарқындылығын азайтуға мүмкіндік беретіні анықталды. Негізінен электролиттердің басқа түрлері мен мырыш қаптамаларына бағытталған зерттеулерден өзгеше түрде, бұл зерттеу барысында қолжетімді сульфатты электролиттен таза мырыш жабынын тұндырудың оңтайлы шарттары анықталады.

Алынған нәтижелер соңғы жылдары жүргізілген жұмыстарда органикалық қоспалардың электрод бетіне адсорбцияланып, кристалдардың өсу механизмін өзгертетіні және жабынның біркелкілігін арттыратыны көрсетілген. Мұндай құбылыстар қышқылды сульфатты электролиттер үшін де тән болып табылады.

Осы зерттеу нәтижелері өндірістік жағдайда қолданылатын мырыштау

технологиясын оңтайландыруға мүмкіндік береді. Электролит құрамын дұрыс таңдау металл шығынын азайтып, электр энергиясының тиімді пайдаланылуына және алынатын жабын сапасының жоғарылауына ықпал етеді. Бұл әсіресе мұнай-газ өнеркәсібінде, теңіз құрылымдарында және агрессивті ортада пайдаланылатын металл конструкциялары үшін маңызды.

Бұйым немесе кез - келген бөлшектердің беттік ауданын металмен қаптау кезінде жұмыс режимін орнату және ток тығыздығының қажетті мөлшерін тандау үшін, қапталатын бөлшектің беттік ауданы есептелінетін болады. Бұл бөлшектердің ауданы алдымен бөлек есептелінеді, ары қарай жиынтықталады.

Бөлшекті қаптау техникалық шарттармен қарастырылады, белгілі бір қалыңдықтағы металды қорғау қабатын алу үшін арнайы формулалар арқылы есептелінеді, соңдай - ақ, тамшылату әдісі арқылы да анықтауға болады. Қажетті қалыңдықты алу үшін қажетті уақытты және электролиздің белгілі бір уақытында пайда болған тұнбаның қалыңдығын анықтау қажет. Мырыштау электролитін 3-кестеден көруге болады.

Қаптаманың сапасы электролиттің құрамына, оның температурасына және ток тығыздығына байланысты өзгеріске ұшырайтыны анықталды. БАЗ (декстрин, желатин, ағаш желімі) пайдалану барысында потенциалының арту мүмкіндігіне ие болып, берік қаптама қабатын алуға септігін тигізді. БАЗ қолданылмаған жағдайда кез - келген қаптаманың таспа бетіндегі жылтырлығының болмайтыны көрінді. Ток шамадан тыс берілген кезде таспа майда түйіршіктермен қапталып, қарайып кететіндігі анықталды.

Кесте 3. Мырыштау электролиттерінің құрамы мен жұмыс режимдері.

Тәжірибе реті	**Құрамы, г/л**	**t, °C**	**t, мин**	**Ток, А/дм²**	**m, г**
Объект массасы	-	-	-	-	16,321
Механикалық өңдеу	Тегістеу қағазы	-	-	-	16,319
Майсыздандыру	H_2SO_4 ерітіндісі	18	10	0,60	16,319
Мырыштау	$m(ZnSO_4 \cdot 7H_2O) = 30$ г $m(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O) = 7,5$ г $m(KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 7,5$ г Декстрин = 1,5 г	20	50	0,66	16,566

Мақсатқа сәйкес металлбұйымдарының гальваникалық қаптау процесін талдау үшін әдебиеттік шолу жасалынып, талданды. Мырыштау процестерінде қолданылатын ең тиімді қышқылды сульфатты электролиттер қасиетіне қарай анықталды. Мырыштау процесінде қолданылатын электролиттердің құрамындағы қоспаларға арналған әдістемеге қоспаларға арналған әдістемеге сай, электролит құрамының әсері анықталды, мырыштау процесі нәтижесінде №2 сульфатты электролит бойынша 41 мкм таспа қалыңдығы алынды.

Кесте 4. №1-2 электролит құрамының мырыш қаптамасының қасиеттеріне әсері.

Параметр	№1 электролит	№2 электролит	Әсері
Температура, °С	15–20	30	Температураның жоғарылуы кристаллдардың біркелкі өсуіне ықпал етеді
БАЗ (декстрин), г/л	-	1,5	Қаптаманың тегістігі мен адгезиясын жақсартады
pH	3,6-4,4	3,0-4,0	Электролит тұрақтылығын қамтамасыз етеді
Қаптама қалындығы, мкм	38	41	Қорғаныш қасиеті жоғарылайды
Морфология	Дендриттер түзіледі	Біркелкі	Қаптама сапасы артады

Қорытынды. Зерттеу барысында қышқылды (сульфатты) электролиттердің жоғары тиімділігі мен ток бойынша шығымының жоғары екендігі анықталды. №2 сульфатты электролит құрамын жетілдіру арқылы мақсатты түрде 41 мкм қалыңдықтағы сапалы әрі біркелкі мырыш қаптамасы алынды. Бұдан металл бұйымдарын коррозиядан сенімді қорғауды қамтамасыз ететін оңтайлы қаптама қалындығы алынғандығын көруге болады. №2 электролит құрамына БАЗ (декстриннің) енгізілуі кристалдану орталықтарының санын арттырып, мырыштың электрохимиялық тұну процесін тұрақтандырады. Декстрин молекулалары катод бетіне адсорбцияланып, металл кристаллдарының бағытталған өсуін тежейді. Нәтижесінде жабынның құрылымы майда түйіршікті болып қалыптасып, дендриттердің түзілу ықтималдығы төмендейді. Бұл құбылыс қазіргі электрохимиялық қаптамаларға арналған әдебиеттердегі нәтижелермен сәйкес келеді. Болашақта алынған мырыш негізіндегі гальваникалық қаптамаларының құрамы мен қасиеттері жан-жақты бағалау үшін FTIR, XRD, SEM, EDS, AFM, EIS коррозиялық сынақтарды жүргізу жоспарлануда. Бұл зерттеулер электролит құрамының және қаптаманың фазалық құрамы мен микроморфологиясына әсерін нақтылауға мүмкіндік береді.

Электролит құрамына енгізілген қоспалардың әсерін әдістемелік тұрғыдан талдау барысында, олардың мырыш қабатының кристалдық құрылымын реттеудегі рөлі анықталды. Қоспалардың үйлесімді концентрациясы қаптаманың адгезиялық қасиетін жақсартып, тесікшілік пен ішкі кернеуді азайтты. Қорытындылай келе, таңдап алынған электролит құрамы мен технологиялық режимдер металл беттерін гальваникалық қаптаудың жоғары өндірістік тиімділігін және алынған өнімнің механикалық беріктігін толықтай қамтамасыз етеді.

References

Abbott A.P., Harris R.C., Ryder K.S. (2019) Influence of additives on the electrodeposition of zinc from a deep eutectic solvent. Electrochimica Acta. – Vol. 297. – P. 355-364. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.090 (in Eng).

Beltowska E., Ozga P., Swiatek Z., Lupi C. (2002) Electrodeposition of Zn–Ni protective coatings from sulfate–acetate baths. Surface and Coatings Technology. – Vol. 156. – P.163-169. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01614-0 (in Eng.).

Bhat R.S., Manjunatha K.B., Shankara R.P., Venkatakrishna K., Hegde A.Ch. (2020) Electrochemical studies on the corrosion resistance of Zn–Ni–Co coating from acid chloride bath. Appl Phys. – Vol. 126. – P. 772. https://doi.org/10.1007/s 00339-020-03958-9 (in Eng.).

Boivin D., Jagodar A., Brault P., Vaubois T., Menou E., Aspe B., Caillard A., Andreazza P., Cavarroc-Weimer M., Thomann A.L. (2025) Phase formation prediction in magnetron sputtered Cu(Ti) Zn thin films: numerical vs experimental approaches. J. Appl Phys. – Vol. 137. – P.1-11. https://doi.org/10.1063/5.0253997 (in Eng.).

Byk T.V., Gaevskaya T.V., Tsybulskaya L.S. (2008) Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings. Surface and Coatings Technology. – Vol. 202. – P. 4791-4797. https://doi.org /10.1016/j.surfcoat.2008.05.058 (in Eng.).

Feng Z., Li Q., Zhang J. (2017) A review of organic additives in zinc electrodeposition process (performance and evaluation). Hydrometallurgy. – Vol. 174. – P. 258-273. https://doi.org /10.1016/J.Hydromet.2017.06.004 (in Eng.).

García M., Torres E., Ruiz V. (2026) Influence of cations size and charge on Zn electrodeposition from deep eutectic solvents. Electrochimica Acta. – Vol. 520. – P. 145678. https://doi.org /10.1016/j.electacta.2025.148002 (in Eng.).

Hani K.I. (2020) Electrodeposition of a mirror zinc coating from a choline chloride-ethylene glycol-based deep eutectic solvent modified with methyl nicotinate. Journal of Electroanalytical Chemistry. – Vol. 878. – P. 114667. https://doi.org /10.1016/j.jelechem.2020.114737 (in Eng.).

Jothi S., Jianshe L., Wei S. (2013) Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings. Journal of Alloys and Compounds. – Vol. 571. – P. 183-204. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.107 (in Eng.).

Kishika A., Ankur S., Komal Sh.A. (2025) Electrodeposited Zn-Ni alloy nanocoatings: structure, performance, and sustainable applications. Environmental Systems Research. – Vol. 14. – P. 41. https://doi.org /10.1186/s40068-025-00441-3 (in Eng.).

Nuno M.P., Carlos M.P., João P., Araújo A., Fernando S. (2017) Zinc electrodeposition from deep eutectic solvent containing organic additives. Journal of Electroanalytical Chemistry. – Vol.785. – P.132-140 DOI:10.1016/j.jelechem.2017.08.019 (in Eng.).

Umer D., Muhammad W., Tanveer I. (2025) Characterization and corrosion analysis of zinc coating by electrodeposition using acid chloride electrolyte solution. Results in Surfaces and Interfaces. – Vol. 18. – P. 100245. https://doi.org /10.1016/j.rsurfi.2025.100588 (in Eng.).

Yang Q., Liang G., Guo Y. (2021) Zn electrode/electrolyte interfaces of Zn batteries: A mini review. Electrochemistry Communications. – Vol. 124. – P. 106929. https://doi.org /10.1016/j.elecom.2020.106898 (in Eng.).

Zhang N., Cheng Y., Liu Y. (2023) Toward stable and highly reversible zinc anodes for aqueous batteries via electrolyte engineering. Journal of Energy Chemistry. – Vol. 79. – P. 412-428. https://doi.org /10.1016/j.jechem.2023.04.006 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 448-459

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.466

UDC: 544.77.03
IRSTI: 31.15.37

©Seitkaliyeva N.[1], Kussainova G.[1]*, Zhursumbayeva M.[1], Mohamad Ibrahim M.N.[2], Abdiyev K.[1], 2026.
[1]Satbayev University, Almaty, Kazakhstan;
[2]Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia.
[*]E-mail: g.kussainova@satbayev.university

STUDY OF THE FLOCCULATION PROPERTIES OF ITACONIC ACID-BASED COPOLYMERS

Seitkaliyeva Nurgul — Candidate of Chemical Sciences, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: n.seitkaliyeva@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0003-4133-1749;
Kussainova Gulsara — PhD, Researcher, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: g.kussainova@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0003-0990-9002;
Zhursumbayeva Mariyamkul — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: m.zhursumbayeva@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0001-9083-5754;
Mohamad-Ibrahim — PhD, Professor, Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia,
E-mail: mnm@usm.my, https://orcid.org/0000-0002-6784-5775;
Abdiyev Kaldibek — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: k.abdiyev@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0002-2248-6203.

Abstract. *Relevance.* The rapid development of industry and the resulting increase in anthropogenic pressure on the environment have led to a growing need for effective methods for removing dispersed and colloidal pollutants from industrial and natural wastewater. In this regard, the use of high-molecular-weight flocculants capable of accelerating floc formation and sedimentation is becoming increasingly important. Consequently, flocculation is considered one of the most effective methods for industrial wastewater treatment. From this perspective, polyampholytes containing both cationic and anionic functional groups are of particular interest because they can interact with pollutant particles of different natures.

Objective. The aim of this study was to investigate the flocculation properties of a copolymer of [(3-methacryloylamino) propyl] trimethylammonium chloride (TMAPMACh) and itaconic acid (IA).

Results and conclusions. The experimental methodology was based on determining the flocculation properties of the copolymer by measuring the change in the optical density of a bentonite suspension over time in the presence of the flocculant. The

optical density of the suspension was measured at a wavelength of 546 nm using an i3 UV–VIS spectrophotometer (China). A suspension of bentonite obtained from the Pogodaevskoye deposit in Western Kazakhstan was used as the test system.

The effect of the molar ratio of TMAPMACh to IA in the copolymer on its flocculation properties was also investigated. The molar ratios of the comonomers were varied at 20:80, 50:50, and 80:20. The results showed that the copolymer synthesized from an initial monomer mixture with a TMAPMACh:IA molar ratio of 50:50 exhibited the highest flocculation efficiency.

In addition, the effect of the TMAPMACh–IA copolymer on the thixotropic properties of bentonite-based drilling fluids was investigated.

Keywords: flocculation, itaconic acid, polyampholytes, polymeric flocculants, environment

For citations: *Seitkaliyeva N., Kussainova G., Zhursumbayeva M., Mohamad Ibrahim M.N., Abdiyev K. Study of the Flocculation Properties of Itaconic Acid-Based Copolymers. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 448-459. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.466*

©Сейтқалиева Н.[1], Кусаинова Г.[1]*, Жүрсімбаева М.[1], Мохамад Ибрагим М.Н.[2], Әбдиев Қ.[1], 2026.

[1]Satbayev University, Алматы, Қазақстан;

[2]Universiti Sains Malaysia, Пенанг, Малайзия.

*E-mail: g.kussainova@satbayev.university

ИТАКОН ҚЫШЫЛЫ НЕГІЗІНДЕГІ СОПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ФЛОКУЛЯЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Сейткалиева Нургуль — химия ғылымдарының кандидаты, Satbayev University, Алматы, Қазақстан,
E-mail: n.seitkaliyeva@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0003-4133-1749;
Кусаинова Гульсара — PhD, Satbayev University, Алматы, Қазақстан,
E-mail: g.kussainova@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0003-0990-9002;
Жүрсімбаева Мариамкүл — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, Satbayev University, Алматы, Қазақстан,
E-mail: m.zhursumbayeva@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0001-9083-5754;
Мохамад Насир Мохамад Ибрагим — PhD, профессор, Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia,
E-mail: mnm@usm.my, https://orcid.org/0000-0002-6784-5775;
Әбдиев Қалдыбек — химия ғылымдарының докторы, профессор, Satbayev University, Алматы, Қазақстан,
E-mail: k.abdiyev@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0002-2248-6203.

Аннотация. *Өзектілігі.* Қазіргі таңда өнеркәсіптің қарқынды дамуы және соған байланысты қоршаған ортаға антропогендік әсердің күшеюіне байланысты өнеркәсіптік және табиғи ағын суларды дисперстік және коллоидтық ластағышық бөлшектерден тазартудың тиімді әдістерін әзірлеудің маңыздылығы артуда. Осыған байланысты флокулалардың түзілу үдерісін және тұнуын жеделдететін

жоғары молекулалық флокулянттарды қолдану маңыздылығы арта түсуде. Сондықтан флокуляция өнеркәсіптік ағын суларды тазарту кезінде қолданылатын ең тиімді әдістердің бірі болып табылады. Осы тұрғыдан қарағанда, құрамында бір мезгілде катиондық және аниондық функционалдық топтар болатын полиамфолиттер ерекше қызығушылық тудыруда, өйткені олар табиғаты әртүрлі ластағыш бөлшектертармен әрекеттесуді қамтамасыз ете алады.

Мақсаты. Бұл жұмыстың мақсаты – [(3-метакрилоиламино)пропил] үшметиламмоний хлориді (ТМАПМАХ) мен итакон қышқылы (ИҚ) сополимерінің флокуляциялық қасиеттерін зерттеу.

Нәтижелері мен қорытындылар. Жұмыстың әдістемесі флокулянт қатысында бентонит сазбалшығы суспензиясының оптикалық тығыздығының уақытқа байланысты өзгерісін өлшеу арқылы сополимердің флокуляциялық қасиеттерін анықтауға негізделген. Суспензияның оптикалық тығыздығы 546 нм толқын ұзындығында i3 UV-VIS (Қытай) спектрофотометрінің көмегімен өлшенді. Зерттеу нысаны ретінде Погодаев кен орнынан (Батыс Қазақстан) алынған бентонит сазбалшығының суспензиясы қарастырылды.

Сонымен бірге, ТМАПМАХ–ИҚ сополимерінің мольдік құрамының оның флокуляциялық қасиетіне әсері зерттелді. Сополимердің мольдік құрамы 20:80, 50:50 және 80:20 аралығында өзгертілді. Зерттеу барысында бастапқы құрамы [ТМАПМАХ]:[ИҚ]=50:50 мол. % мономерлер қоспасынан синтезделген сополимер ең жоғары флокуляциялық қасиетке ие екендігі анықталды.

Сондай-ақ ТМАПМАХ–ИҚ сополимерінің бентонит сазбалшығы негізіндегі бұрғылау ерітінділерінің тиксотропиялық қасиетіне әсері де зерттелді.

Түйін сөздер: флокуляция, итакон қышқылы, полиамфолиттер, полимерлік флокулянттар, қоршаған орта

©Сейткалиева Н.[1], Кусаинова Г.[1]*, Журсумбаева М.[1], Мохамад Ибрагим М.Н.[2], Абдиев К.[1], 2026.
[1]Satbayev University, Алматы, Казахстан;
[2] Universiti Sains Malaysia, Пенанг, Малайзия.
*E-mail: g.kussainova@satbayev.university

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОКУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Сейткалиева Нургуль — кандидат химических наук, Satbayev University, Алматы, Казахстан,
E-mail: n.seitkaliyeva@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0003-4133-1749
Кусаинова Гульсара — PhD, Satbayev University, Алматы, Казахстан,
E-mail: g.kussainova@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0003-0990-9002;
Журсумбаева Мариамгуль — кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Satbayev University, Алматы, Казахстан,
E-mail: m.zhursumbayeva@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0001-9083-5754;
Мохамад Насир Мохамад Ибрагим — PhD, профессор, Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia,
E-mail: mnm@usm.my, https://orcid.org/0000-0002-6784-5775;
Абдиев Қалдибек — доктор химических наук, профессор, Satbayev University, Алматы, Казахстан,
E-mail: k.abdiyev@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0002-2248-6203.

Аннотация. *Актуальность.* В настоящее время в связи с быстрым развитием промышленности и усилением антропогенного воздействия на окружающую среду возрастает актуальность разработки эффективных методов очистки промышленных и природных сточных вод от дисперсных и коллоидных загрязняющих частиц. В связи с этим все большее значение приобретает применение высокомолекулярных флокулянтов, ускоряющих процессы образования и осаждения флокул. Поэтому флокуляция является одним из наиболее эффективных методов, применяемых при очистке промышленных сточных вод. С этой точки зрения особый интерес представляют полиамфолиты, содержащие одновременно катионные и анионные функциональные группы, поскольку они способны взаимодействовать с загрязняющими частицами различной природы.

Цель. Цель данной работы — исследование флокулирующих свойств сополимера [(3-метакрилоиламино) пропил] триметиламмоний хлорида (ТМАПМАХ) и итаконовой кислоты (ИК).

Результаты и выводы. Методика работы основана на определении флокулирующих свойств сополимера путем измерения изменения оптической плотности суспензии бентонитовой глины во времени в присутствии флокулянта. Оптическую плотность суспензии измеряли при длине волны 546 нм с использованием спектрофотометра i3 UV-VIS (Китай). В качестве объекта исследования использовали суспензию бентонитовой глины, добытой на месторождении Погодаевское (Западный Казахстан).

Также было исследовано влияние мольного состава сополимера ТМАПМАХ–ИК на его флокулирующие свойства. Мольное соотношение сополимера варьировали в диапазоне 20:80, 50:50 и 80:20. В ходе исследования было установлено, что сополимер, синтезированный из исходной смеси мономеров состава [ТМАПМАХ]:[ИК] = 50:50 мол. %, обладает наиболее высокой флокулирующей активностью.

Кроме того, было исследовано влияние сополимера ТМАПМАХ–ИК на тиксотропные свойства буровых растворов на основе бентонитовой глины.

Ключевые слова: флокуляция, итаконовая кислота, полиамфолиты, полимерные флокулянты, окружающая среда

Кіріспе. Соңғы жылдардағы дамушы елдерде халық санының тез өсуі, урбанизация және экономикалық өрлеу табиғи су ресурстарын пайдалану көлемінің артуына және су сапасының нашарлауына себеп болып отыр (Sharma et al., 2022). Сонымен бірге сүт өнімдері, целлюлоза, қағаз (Martinez-Burgos et al., 2021, Amor et al., 2019), тоқыма (Teixeira et al., 2022) және фармацевтика (Guo et al., 2015) сияқты өнеркәсіп салаларының дамуы да ағынды сулар көлемінің артуына үлес қосуда. Экологиялық талаптардың күшеюі өндірістік ағын суларды тазартудың қолжетімді және тиімді әдістерін қолдану маңыздылығын арттыруда. Солардың ішінде кең таралған тиімді әдістердің бірі - ол судан ластағыш дисперстік және коллоидтық бөлшектерді коагуляция–флокуляция әдістері

арқылы тұндырып, бөліп алу. Қазіргі зерттеу жұмыстары дәстүрлі коагулянттарды жетілдіруге және жоғары тиімділік пен биологиялық ыдырағыштық қасиетке ие экологиялық қауіпсіз табиғи флокулянттарды жасауға бағытталған. Сонымен бірге, флокуляцияның физика-химиялық аспектілерін түсінуде елеулі алға басу болғанымен, көптеген инженерлік және биологиялық процестерге елеулі әсер ететін турбуленттіліктің флокуляцияға ықпалы әлі де жеткілікті зерттелмеген (Oyegbile et al., 2016).

Осыған орай коагуляция–флокуляция процестерін дамыту және оңтайландыру ағынды суларды тазарту технологиясының маңызды бағыттарының бірі болып табылады (Teh et al., 2016, Ajao et al., 2018).

Әдебиеттік шолу. Флокулянттар флокуляция процесінде негізгі рөл атқаратындықтан, жоғары тиімді әрі арзан флокулянттарды жасау көптеген зерттеулерде өзекті мәселе болып саналуда. Полимерлі флокулянттардың тиімділігі бөлшектерді физикалық түрде ұстап қалуға қабілетті макромолекулалық торлардың түзілуімен, сондай-ақ ерітіндідегі полимер конформациясының өзгеру мүмкіндігімен түсіндіріледі. Осыған байланысты полимер тізбектерінің пішіні қоршаған ортадағы немесе оларға қосылған коллоидтық бөлшектердің құрылымымен үйлеседі. Адсорбцияланған макромолекулалар релаксация процесіне ұшырауы мүмкін: ластаушы бөлшектердің бетінде шамадан тыс жазылып, тегістеліп орналасқан кезде, олар басқа бөлшектермен байланысу қабілетін жоғалтады. (Jiang et al., 2020).

Флокуляция процесінде бірнеше механизм бір мезгілде маңызды рөл атқарды: зарядтың бейтараптануы, адсорбциялық-көпіршелік (bridging) механизм және молекулааралық гидрофобтық ассоциация. Осылайша, жүргізілген зерттеу мұнаймен ластанған ағынды суларды тазартуға арналған тиімді әрі перспективалы флокулянтты ұсынумен қатар, су тазарту технологияларына арналған жоғары өнімді флокулянттарды әзірлеудің жаңа бағытын көрсетеді (Zhou et al., 2019).

Флокуляция процесіне елеулі әсер ететін тағы бір фактор — флокулянттың концентрациясы немесе оның оңтайлы дозасы. Флокулянт концентрациясының жеткіліксіз болуы да, шамадан тыс жоғары болуы да процестің тиімділігін төмендетеді. Тағы бір маңызды фактор — флокуляцияның тиісті ұзақтығы. Ол ерітіндідегі қоспалардың түрі мен мөлшеріне, сондай-ақ қолданылатын флокулянттың түріне байланысты болады. Уақыт өте келе үлпектердің (флоктардың) мөлшері, пішіні, тығыздығы және тұну жылдамдығы өзгеретіндіктен, олардың гидродинамикалық тұрақсыздығы да флокуляция процесінің жүруіне әсер етеді. (Mishra et al., 2025, Ульрих және т.б., 2023).

Зарядтық қасиеттеріне байланысты флокулянттардың құрамында оң және теріс зарядталған функционалдық топтар бір мезгілде болуы мүмкін. Мұндай полимерлер- **полиамфолиттер** деп аталады. Полиамфолиттік флокулянттарды қолдану қарама-қарсы зарядталған бірнеше ластағыштарды бір мезгілде ағынды судан бөліп алу қажет болған жағдайда ерекше тиімді. Полиамфолиттердің осы ерекше класына қатысты жан-жақты шолу еңбектері әдебиеттерде кеңінен жарияланған (Kudaibergenov et al., 2024).

CC BY NC

Флокуляция және бактерияға қарсы әсер ету механизмдері флокуляция тиімділігінің айқын көрсеткіштері. Тәжірибе нәтижелері көрсеткендей, крахмал негізіндегі флокулянттар үш түрлі модельдік су үлгілеріне қатысты жоғары флокуляциялық тиімділік көрсетіп қана қоймай, сонымен қатар айқын бактерияға қарсы қасиетке де ие болды (Huang et al., 2017).

Қазіргі таңда биоцидтік қасиеті жоғары әрі тиімді флокулянттарды синтездеу ғалымдар алдына қойылған өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

Соған сәйкес ұсынылып отырған жұмыста N-[(3-триметиламино)пропил] үшметил аммоний хлориді мен итакон қышқылы негізінде синтезделген жаңа полиамфолит-сополимерлердің флокуляциялық қасиеттері зерттелді. Сополимер құрамындағы ТМАПМАХ - тың төртіншілік аммоний топтары сополимерге катиондық сипат берсе, итакон қышқылының екі карбоксил тобы полимердің аниондық-функционалдық қасиеттерін қалыптастырады. Екіншіден ИҚ және ТМАПМАХ мономерлері полимерлік қосылысқа бактерицидтік қасиет береді (Abdiyev et al., 2024, Кусаинова, 2026). ТМАПМАХ және ИҚ мономерлері қолжетімді өндірістік және табиғи мономерлер. ИҚ-табиғи метаболит, ол кейбір саңырауқұлақтар (мысалы, Aspergillus terreus) мен өсімдіктер арқылы өндіріледі. Сондықтан, ТМАПМАХ-ИҚ сополимерінің биологиялық жолмен ыдырау қасиеті жоғары болады, яғни қоршаған ортаға тигізетін зияны минимальды болады. Демек, ТМАПМАХ-ИҚ сополимерін экологиялық қауіпсіз қосылыс деп атауға болады

Материалдар мен әдістер. Құрамы 20:80; 40:60; 50:50; 60:40 және 80:20 мол. % тең [ТМАПМАХ]:[ИҚ] мономерлер қоспасынан синтезделген ТМАПМАХ-ИҚ сополимерлерінің (Кусаинова, 2026) судағы 0.1 мас. % ерітінділері дайындалды.

ТМАПМАХ-ИҚ сополимерінің флокуляциялық қасиеттері Погодаевское кенорнының (Батыс Қазақстан) бентонит сазбалшығы негізінде зерттелді. Сазбалшық алдын-ала диірменде 330 айн/мин 10 минут жағдайда ұнтақталып. Ары қарай, бентонит ұнтағы тесіктерінің диаметрі 0.2 мм-ден аспайтын електен өткізіліп, одан кейін одан 0.3 мас. % судағы суспензиясы дайындалды. Сазбалшық толық ісінуі үшін суспензия 24 сағатқа қалдырылды (Orynbayev et al., 2023).

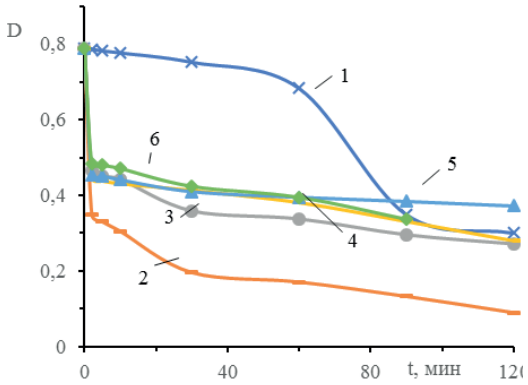
Сополимерлердің флокуляциялық қасиеттерін анықтау. Суспензияны тұндыру процесінің ұзақтығы дисперстік бөлшектердің шөгу жылдамдығына тікелей байланысты. Дисперстік фаза бөлшектерінің флокуляциялану дәрежесін, яғни суды ұсақ бөлшектерден тазарту тиімділігін суспензияның оптикалық тығыздығын (D) өлшеу арқылы анықтауға болады (Abdiyev et al., 2022). Суспензияның оптикалық тығыздығы і3 UV-VIS спектрофотометрінде 546 нм толқын ұзындығында өлшенді. Оптикалық тығыздық 3 рет өлшеніп, соңында орташа арифметикалық мәні алынды. Оптикалық тығыздықты өлшеудің салыстырмалы қателігі 2 %-дан асқан жоқ (Кусаинова, 2026).

Флокуляцияның максималды мәнін қамтамасыз ететін сополимердің оңтайлы концентрациясын анықтау мақсатында көлемі 20 мл (концентрациясы 0.3 мас. %) бентонит суспензиясына 0.1; 0.3; 0.5; 0.8 және 1 мл (сәйкесінше, 2.1; 6.3; 10.4; 16.7; 20.8 мг сополимер/ грамм бентонит) сополимер ерітінділері құйылды. Сонан

соң суспензия мұқият араластырылып, ары қарай 120 минут бойы суспензияның оптикалық тығыздығы өлшенді.

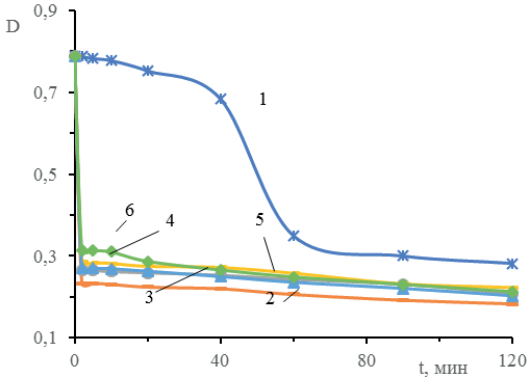
Сонымен бірге, максимал флокуляцияны қамтамасыз ететін сополимердің оңтайлы мольдік құрамы да анықталды. Алынған мәліметтер бойынша суспензияны бентонит сазбалшығы бөлшектерінен тазарту дәрежесі есептелді.

Нәтижелер мен талқылаулар. 1-3 суреттерде (Кусаинова, 2026) құрамы 20:80; 50:50 және 80:20 мол. % мономерлер қоспаларынан синтезделген ТМАПМАХ-ИҚ сополимерлерінің қатысында бентонит суспензиясының оптикалық тығыздығының сополимер концентрациясы мен уақытқа байланысты өзгерістері көрсетілген.



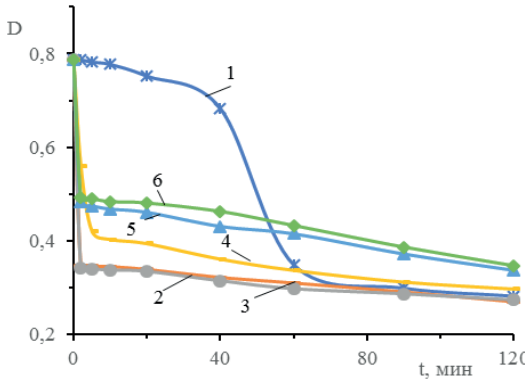
1 - Сополимер қосылмаған суспензия; Сополимер концентрациясы (мгСП/гБ): 2 - 2.1; 3 - 6.3; 4-10.4; 5 - 16.7 және 6 - 20.8.

Сурет 1. Құрамы 80:20 мол. % мономерлер қоспасынан синтезделген ТМАПМАХ-ИҚ сополимерінің қатысында бентонит суспензиясының оптикалық тығыздығының полимер концентрациясы мен уақытқа байланысты өзгерісі.



1 - Сополимер қосылмаған суспензия; Сополимер концентрациясы (мгСП/гБ): 2 - 2.1; 3 - 6.3; 4-10.4; 5 - 16.7 және 6 - 20.8.

Сурет 2. Құрамы 50:50 мол. % мономерлер қоспасынан синтезделген ТМАПМАХ-ИҚ сополимерінің қатысында бентонит суспензиясының оптикалық тығыздығының полимер концентрациясы мен уақытқа байланысты өзгерісі.

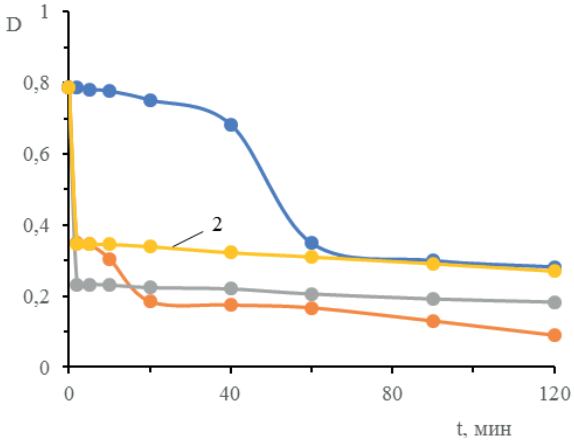


1-Сополимер қосылмаған суспензия; Сополимер концентрациясы (мгСП/гБ): 2-2.1; 3-6.3; 4-10.4; 5-16.7 және 6-20.8.

Сурет 3. Құрамы 20:80 мол. % мономерлер қоспасынан синтезделген ТМАПМАХ-ИҚ сополимерінің қатысында бентонит суспензиясының оптикалық тығыздығының полимер концентрациясы мен уақытқа байланысты өзгерісі.

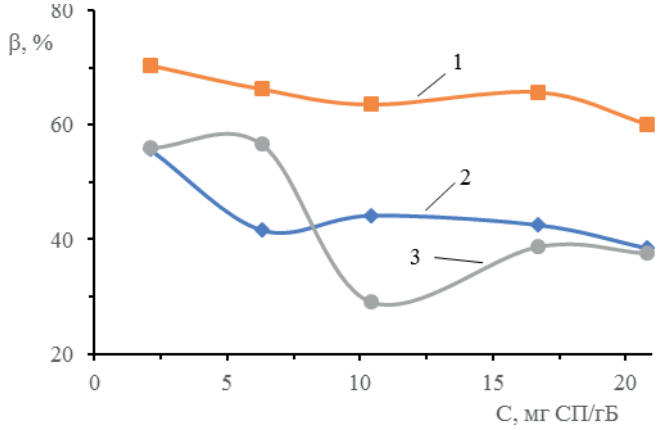
Тәжірибелік мәндерді талдай отырып мынадай тұжырым жасауға болады: суспензияға ТМАПМАХ-ИҚ (құрамы 20:80; 50:50 және 80:20 мол. %) сополимерін қосқанда 2.1 мг СП/гБ концентрациядан бастап суспензия бөлшектерінің флокуляциясы қарқынды жүре бастайды.

Ал синтезделген ТМАПМАХ-ИҚ сополимерінің флокуляциялық қасиетіне оның мольдік құрамының әсерін зерттеу барысында бастапқы құрамы 50:50 моль % мономерлер қоспасынан синтезделген сополимердің флокуляциялық қасиеті басқаларына қарағанда жоғары екендігі анықталды (сурет 5). Сонда флокуляциялау тиімділігі орташа есеппен 65-70% құрады.



1 - Сополимер қосылмаған суспензия; Сополимер құрамы [ТМАПМАХ]:[ИҚ]: 2–20:80; 3–50:50 және 4–80:20 мол. %.

Сурет 4. Бентонит суспензиясының оптикалық тығыздығының ТМАПМАХ-ИҚ (концентрациясы 2.1 мг СП/гБ) сополимерінің мольдік құрамы мен уақытқа байланысты өзгерісі.

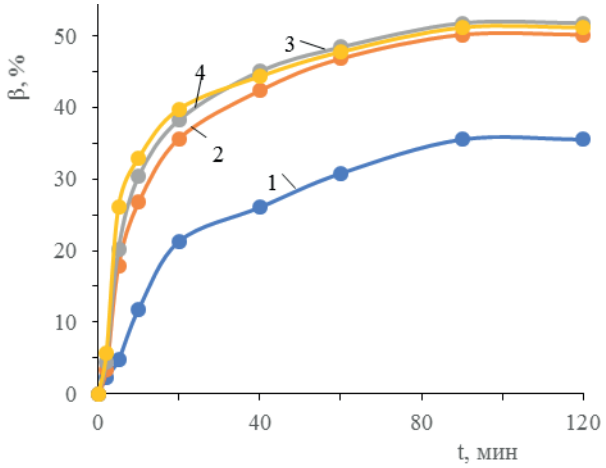


Сополимер құрамы [ТМАПМАХ]:[ИҚ]: 1 - 50:50; 2- 80:20 және 3 - 20:80 мол. %.
Сурет 5. Бентонит суспензиясындағы бөлшектердің флокуляциялану тиімділігіне сополимер құрамы мен концентрациясының әсері.

Мұнай-газ ұңғымаларын бұрғылау процесінде сазбалшықты ерітінділерді қолдану технологиялық тұрғыдан қажеттілік болып табылады, дегенмен олардың жұмыс істеп болған қалдықтары қоршаған ортаға елеулі зиян келтіру қауыпын тудырады. Осыған байланысты құрамында саз минералдары, тау жынысының бөлшектері, барит, полимерлік қосылыстар және кейбір жағдайларда мұнай қалдықтары кездесетін бұрғылау қалдықтарын кәдеге жарату — өндірістік шығындарды төмендетумен қатар экологиялық жағдайды жақсартуға мүмкіндік береді. Қазіргі таңда пайдаланылған бұрғылау сұйықтықтарын тазарту үшін механикалық сүзу, химиялық реагенттермен өңдеу және мембраналық технологиялар жиі қолданылады. Сонымен қатар, коагуляция-флокуляция әдісін енгізу арқылы қатты дисперсті бөлшектерді ірілендіріп, фазаларды тиімді ажыратуға және бұрғылау ерітінділерін қайта пайдалануға жол ашылады (Кусаинова, 2025).

Зерттеу барысында алынған ТМАПМАХ-ИҚ сополимерінің бентонит сазбалшығы (20 мас. %) негізіндегі бұрғылау ерітінділеріндегі қатты бөлшектерді тұндырудағы флокуляциялық белсенділігі бағаланды (6-сурет). Нәтижелер көрсеткендей, бұл сополимер жоғары тиімділікке ие реагент болып табылады (Кусаинова, 2026).

CC BY NC

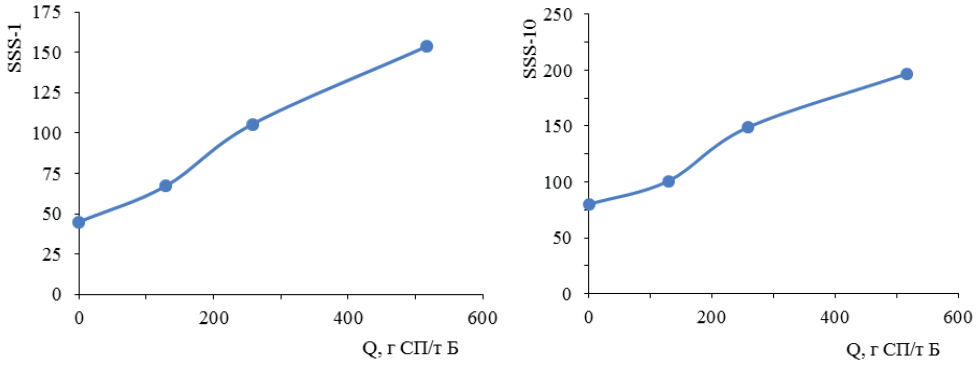


Бұрғылау ерітіндісіндегі сополимердің концентрациясы (мгСП/гБ): 1-сополимер қоспағанда, 2 – 1,67; 3 – 3,34 және 4 - 8,33.

Сурет 6. 50:50 мол. % мономерлер қоспасынан синтезделген ТМАПМАХ-ИҚ сополимерінің бентонит сазбалшығы негізіндегі бұрғылау ерітіндісінің флокуляциясына әсері.

МАПМАХ-ИҚ сополимерінің флокуляциялау қабілетінің жоғары болуы оның макромолекулалық құрылымының дифильдік сипатымен, яғни гидрофильдік-липофильдік тепе-теңдігінің (ГЛБ) оңтайлы мәнге ие болуымен түсіндіріледі. Флокулянт молекуласындағы полярлы функционалдық топтар бір уақытта бірнеше дисперсті бөлшекпен электростатикалық өзара әрекеттесуге мүмкіндік береді. Ал гидрофобты көмірсутек тізбектері бөлшектер арасындағы тартылыс күшін арттырады. Осының нәтижесінде ұсақ бөлшектер бірігіп, ірі агрегаттар түзеді де, гравитациялық күш әсерінен ыдыс түбіне жылдам шөгейді (Кусаинова, 2026).

Сонымен қатар, синтезделген сополимерлерді сазбалшықты бұрғылау ерітінділерінің тиксотроптық қасиеттерін реттейтін құрылымтүзуші реагент ретінде қолдану мүмкіндігін анықтау мақсатында бентонит суспензиясының статикалық ығысу кернеуіне полимер концентрациясының әсері зерттелді. Атап айтқанда, сополимер қосылған жүйенің 1 минут (SSS^{1}) және 10 минут (SSS^{10}) тыныштықтан кейінгі статикалық ығысу кернеуінің өзгерісі анықталды (7-сурет).



а) ә)

Сурет 7. ТМАПМАХ-ИҚ сополимері концентрациясының бентонит сазбалшығы суспензиясының (20 мас. %) 1 минут (а) және 10 минут (ә) өткеннен кейінге статикалық ығысу кернеуіне әсері.

Алынған деректерден байқағанымыздай, зерттелген сополимерді 20%-дық бентонит суспензиясына енгізгенде статикалық ығысу кернеуі 2–4 есеге дейін артады. Бұл құбылыс сополимер макромолекулаларының арасында берік молекулааралық байланыстардың түзілетінін және олардың тиімді құрылымтүзуші реагенттер қатарына жататынын дәлелдейді.

Осылайша, тәжірибелік нәтижелерге сүйене отырып, ТМАПМАХ-ИҚ сополимерлерін сазбалшықты бұрғылау ерітінділерінің реологиялық (тиксотроптық) параметрлерін реттеу үшін, сондай-ақ ұңғыма қабырғаларының беріктігін арттыру мақсатында құрылымтүзуші қоспа ретінде пайдалануға болатындығы қорытындыланды (Кусаинова, 2026).

References

Abdiyev K.Zh., Kussainova G.K., Mohamad Ibrahim M.N., Zhursumbayeva M.B., Seilkhanov T.M., Shakhmetova D.N., Toktarbay Zh. (2024). A Polyampholyte based on Itaconic acid and [(3-methacryloylamino) propyl]-trimethylammonium Chloride: synthesis and study of biocidal properties. ES Materials & Manufacturing. – Vol. 25. – P. 1218. http://dx.doi.org/10.30919/esmm1218 (in Eng.).

Abdiyev K.Zh., Maric M., Orynbayev B.Y., Toktarbay Zh., Zhursumbaeva M.B., Seitkaliyeva N.Z. (2022). Flocculating properties of 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid-co-allylamine polyampholytic copolymers. Polymer Bulletin. – Vol. 79(12). – P. 10741-10756. https://doi.org/10.1007/s00289-021-03994-2. (in Eng.).

Ajao V., Bruning H., Rijnaarts H., Temmink H. (2018). Natural flocculants from fresh and saline wastewater: Comparative properties and flocculation performances. Chem. Eng. J. – Vol. 349. – P. 622-632. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.123 (in Eng.).

Amor C., Marchão L., Lucas M. S., & Peres J. A. (2019). Application of Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Recalcitrant Agro-Industrial Wastewater: A Review. Water. – Vol. 11(2). – P. 205. https://doi.org/10.3390/w11020205 (in Eng.).

Guo R.; Xie X.; Chen J. (2015). The Degradation of Antibiotic Amoxicillin in the Fenton-Activated Sludge Combined System. Environ. Technol. – Vol. 36. – P. 844-851. https://doi.org/10.1080/09593330.2014.963696 (in Eng.).

Huang M., Zhouzhou L., Aimin L., Hu Y. (2017). Dual functionality of a graft starch flocculant: Flocculation and antibacterial performance. Journal of Environmental Management. – Vol. 196. – P. 63-71. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.078 (in Eng.).

Jiang X., Lou C., Hua F., Deng H., Tian X. (2020). Cellulose nanocrystals-based flocculants for highspeed and high-efficiency decolorization of colored effluents. Journal of Cleaner Production. – Vol. 251. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119749 (in Eng.).

Kudaibergenov S.E. (2024). Polyampholytes Adv. Poly. Sci. Emerging Technol. (1st ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781003431404 (in Eng).

Kussainova G. (2026). Munai kasipshilik tekhnologiyalarynda қoldanuga arnalgan vinil monomerleri negizindegi zhana biocidtik flokulyanttar [New biocidal flocculants based on vinyl monomers for application in oil field technologies]. [Doctoral dissertation, Satbayev University]. https://nauka.kz/upload/files/Кусаинова_Г.К._PhD_c_СП.docx (in Kaz.).

Martinez-Burgos W.J., Bittencourt Sydney E., Bianchi Pedroni Medeiros A., Magalhães A.I., de Carvalho J.C., Karp S.G., de Souza Vandenberghe L.P., Junior Letti, L.A., Thomaz Soccol, V., de Melo Pereira G.V. et al. (2021). Agro-industrial wastewater in a circular economy: Characteristics, impacts and applications for bioenergy and biochemicals. Bioresour Technol. – Vol. 341. – P. 125795 https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125795 (in Eng.).

Mishra B., Kallem P., Yadavalli R. et al. (2025) Industrial wastewater treatment using extracellular polymer substances/bioflocculants: a review. Appl Water Sci. – Vol. 15. – P. 58. https://doi.org/10.1007/s13201-025-02401-9 (in Eng.).

Orynbayev B.Ye., Zhursumbayeva M.B., Seitkaliyeva N.Zh., Abdiyev K.Zh. (2023) Flocculating and biocidal properties of copolymer of N,N-dimethyl-N,N-diallyl ammonium chloride with N,N dimethylaminopropyl methacrylamide. Chem. J. Kaz. – Vol. 3(83). – P. 5-14. https://doi.org/10.51580/2023-3.2710-1185.23 (in Kaz.).

Oyegbile B., Ay P., Narra S. (2016). Environmental Engineering Research. – Vol. 21(1). – P. 1-14. https://doi.org/10.4491/eer.2015.086 (in Eng.).

Rabiee A., Ershad-Langroudi A., Jamshidi H. **(**2014**).** Polyacrylamide-based polyampholytes and their applications. Rev. Chem. Eng. – Vol. 30(5). – P. 501-519. https://doi.org/10.1515/revce-2014-0004 (in Eng.).

Sharma M.K., Tyagi V.K., Singh N.K. et al. (2022). Sustainable technologies for on-site domestic wastewater treatment: a review with technical approach. Environ Dev Sustain. – Vol. 24. – P. 3039-3090. https://doi.org/10.1007/s10668-021-01599-3 (in Eng.).

Teh C.Y., Budiman P.M., Shak K.P.Y., Wu T.Y. (2016). Recent Advancement of Coagulation–Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. Ind. Eng. Chem. Res. – Vol. 55(16). – P. 4363-4389. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703 (in Eng.).

Teixeira A.R., Jorge N., Fernandes J.R., Lucas M.S., Peres J.A. (2022). Textile Dye Removal by Acacia Dealbata Link. Pollen Adsorption Combined with UV-A/NTA/Fenton Process. Top. Catal. – Vol. 65. – P. 1045-1061. https://doi.org/10.1007/s11244-022-01655-w (in Eng.).

Ul′rikh E.V., Barkova A.S., 2023. Ispol′zovanie flokulyantov dlya ochistki stochnykh vod. [Use of flocculants for wastewater treatment] Ecosystem Transformation. – Vol. 6(1). – P. 168-187. https://doi.org/10.23859/estr-220525 (in Rus.).

Zhou Y., Zheng H., Huang Y., Zheng X., Liu Z., An Y., Zhao Ch. & Liu Y. (2019). Hydrophobic modification of cationic microblocked polyacrylamide and its enhanced flocculation performance for oily wastewater treatment. J Mater Sci. – Vol. 54. – P. 10024-10040. https://doi.org/10.1007/s10853-019-03601-w (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 460-474

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.467

UDC: 556.3:628.1
IRSTI: 70.27.19

©Sergazina S.M.[1], Nurmukhanbetova N.N.[1], Ostretsova I.B.[1], Kamze A.R.[1], Kassenova N.B.[2], 2026.
[1]Sh. Ualikhanov Kokshetau University, Kokshetau, Kazakhstan;
[2]Astana International University, Astana, Kazakhstan.
E-mail: anar_kz@bk.ru

COMPREHENSIVE ASSESSMENT OF NATURAL DRINKING WATER QUALITY AND STATISTICAL ANALYSIS OF PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS

Sergazina Samal — Candidate of Chemical Sciences, Sh. Ualikhanov Kokshetau University, Kokshetau, Kazakhstan,
E-mail: samal_sergazina@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9764-6729;
Nurmukhanbetova Nurgul — Candidate of Chemical Sciences, Sh. Ualikhanov Kokshetau University, Kokshetau, Kazakhstan,
E-mail: nn_nurgul@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0595-3535;
Ostretsova Idiya — Candidate of Biology Sciences, Associate Professor, Sh. Ualikhanov Kokshetau University, Kokshetau, Kazakhstan,
E-mail: agrokgu@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3268-4411**;**
Kamze Anar — Master of Natural Sciences, Sh. Ualikhanov Kokshetau University, Kokshetau, Kazakhstan,
E-mail: anar_kz@bk.ru, https://orcid.org/0000-0002-9568-397X;
Kassenova Nazira — PhD, Associate Professor, Astana International University, Astana, Kazakhstan,
E-mail: nazira_kassenova09@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0570-1784.

Abstract. The provision of safe, high-quality drinking water is becoming increasingly important due to the growing anthropogenic pressure on water resources, the deterioration of environmental conditions, and stricter requirements for the sanitary and hygienic characteristics of water. Drinking water quality is one of the key factors determining public health, ecosystem stability, and regional environmental safety. Therefore, a comprehensive investigation of natural and drinking water is of considerable scientific and practical significance.

The aim of this study was to conduct a comprehensive assessment of groundwater quality based on physicochemical and radiological parameters using modern statistical methods. The parameters evaluated included total mineralization, acidity (pH), total hardness, and the concentrations of calcium, magnesium, iron, manganese, copper, and other components. Experimental data were processed using descriptive statistics,

Pearson's correlation analysis, Student's t-test, one-way analysis of variance (ANOVA), and multiple regression analysis. In addition, mathematical modelling was performed to determine the dependence of the integral water quality indicator on the chemical composition and mineralization level of groundwater.

The results revealed statistically significant relationships among total mineralization, water hardness, and the concentrations of major ions. Total dissolved solids (TDS), as well as calcium and magnesium concentrations, were found to have the greatest influence on the integral water quality assessment. The developed regression model enables the evaluation and prediction of changes in groundwater quality depending on its chemical composition. The radiological parameters of the analysed samples were within the established regulatory limits. The findings may be applied to drinking water quality monitoring, environmental control, the improvement of water treatment technologies, and the assessment of natural and anthropogenic impacts. The practical significance of the study lies in the potential application of the developed model to support evidence-based management decisions in regional water supply and water resource management.

Keywords: drinking water, mineralization, ionic composition, membrane filtration, statistical analysis, mathematical modeling

For citations: *Sergazina S.M., Nurmukhanbetova N.N., Ostretsova I.B., Kamze A.R., Kassenova N.B. Comprehensive Assessment of Natural Drinking Water Quality and Statistical Analysis of Physicochemical Parameters. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 460-474. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.467*

©Сергазина С.М.[1], Нұрмұханбетова Н.Н.[1], Острецова И.Б.[1], Камзе А.Р.[1], Касенова Н.Б.[2], 2026.

[1]Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті, Көкшетау, Қазақстан;
[2]Астана Халықаралық университеті, Астана, Қазақстан.
E-mail: anar_kz@bk.ru

ТАБИҒИ АУЫЗ СУ САПАСЫН КЕШЕНДІ БАҒАЛАУ ЖӘНЕ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРГЕ СТАТИСТИКАЛЫҚ ТАЛДАУ

Сергазина Самал — химия ғылымдарының кандидаты, Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті, Көкшетау, Қазақстан,
E-mail: samal_sergazina@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9764-6729;
Нұрмұханбетова Нұргүл — химия ғылымдарының кандидаты, Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті, Көкшетау, Қазақстан,
E-mail: nn_nurgul@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0595-3535;
Острецова Идия — биология ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті, Көкшетау, Қазақстан,
E-mail: agrokgu@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3268-4411;
Камзе Анар — жаратылыстану ғылымдарының магистрі, Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті, Көкшетау, Қазақстан,

E-mail: anar_kz@bk.ru, https://orcid.org/0000-0002-9568-397X;
Касенова Назира — PhD, қауымдастырылған профессор, Астана Халықаралық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: nazira_kassenova09@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0570-1784.

Аннотация. Халықты сапалы ауызсумен қамтамасыз ету мәселесі су ресурстарына түсетін антропогендік жүктеменің артуы, қоршаған ортаның экологиялық жағдайының нашарлауы және судың санитариялық-гигиеналық сипаттамаларына қойылатын талаптардың күшеюі жағдайында ерекше өзектілікке ие болып отыр. Ауызсудың сапасы халық денсаулығын, экожүйелердің тұрақтылығын және өңірдің экологиялық қауіпсіздік деңгейін айқындайтын негізгі факторлардың бірі болып табылады. Осыған байланысты табиғи және ауызсуларды кешенді зерттеу маңызды ғылыми және практикалық мәнге ие.

Зерттеудің мақсаты заманауи статистикалық әдістерді қолдану арқылы жерасты суларының сапасын физика-химиялық және радиологиялық көрсеткіштер негізінде кешенді бағалау болды. Минералдану деңгейі, қышқылдығы (pH), жалпы кермектігі, кальций, магний, темір, марганец, мыс иондарының және басқа да компоненттердің мөлшері анықталды. Эксперименттік деректерді өңдеу сипаттамалық статистиканы, Пирсонның корреляциялық талдауын, Стьюденттің t-критерийін, бір факторлы ANOVA дисперсиялық талдауын және көптік регрессиялық талдауды қамтыды. Сонымен қатар су сапасының интегралдық көрсеткішінің оның химиялық құрамы мен минералдану деңгейіне тәуелділігіне математикалық модельдеу жүргізілді.

Зерттеу нәтижелері судың жалпы минералдануы, кермектігі және негізгі иондардың концентрациясы арасында статистикалық тұрғыдан маңызды өзара байланыстардың бар екенін көрсетті. Су сапасының интегралдық бағасына еріген заттардың жалпы мөлшері (TDS), сондай-ақ кальций мен магний концентрацияларының едәуір әсер ететіні анықталды. Әзірленген регрессиялық модель жерасты сулары сапасының олардың химиялық құрамына байланысты өзгеруін бағалауға және болжауға мүмкіндік береді. Зерттелген үлгілердің радиологиялық көрсеткіштері белгіленген нормативтік мәндер шегінде болды. Алынған нәтижелер ауызсу сапасын мониторингтеуде, экологиялық бақылауды ұйымдастыруда, су тазарту технологияларын жетілдіруде және табиғи әрі антропогендік факторлардың әсерін бағалауда қолданылуы мүмкін. Жұмыстың практикалық маңыздылығы әзірленген модельді өңірлік сумен жабдықтау және су пайдалану саласындағы басқарушылық шешімдерді ғылыми негіздеу үшін қолдану мүмкіндігімен айқындалады.

Түйін сөздер: ауыз су, минералдану, иондық құрам, мембраналық фильтрация, статистикалық талдау, математикалық модельдеу

©Сергазина С.М.[1], Нурмуханбетова Н.Н.[1], Острецова Н.Б.[1], Камзе А.Р.[1], Касенова Н.Б.[2], 2026.

[1]Кокшетауский университет имени Ш.Уалиханова, Кокшетау, Казахстан;

[2]Международный университет Астана, Астана, Казахстан.

E-mail: anar_kz@bk.ru

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПРИРОДНОЙ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ И СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Сергазина Самал — кандидат химических наук., Кокшетауский университет имени Ш.Уалиханова, Кокшетау, Казахстан,
E-mail: samal_sergazina@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9764-6729;
Нурмуханбетова Нургуль — кандидат химических наук, Кокшетауский университет имени Ш.Уалиханова, Кокшетау, Казахстан,
E-mail: nn_nurgul@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0595-3535;
Острецова Идия — кандидат биологических наук, ассоциированный профессор, Кокшетауский университет имени Ш.Уалиханова, Кокшетау, Казахстан,
E-mail: agrokgu@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3268-4411;
Камзе Анар — магистр естественных наук, Кокшетауский университет имени Ш.Уалиханова, Кокшетау, Казахстан,
E-mail: anar_kz@bk.ru, https://orcid.org/0000-0002-9568-397X;
Касенова Назира — PhD, ассоциированный профессор, Международный университет Астана, Астана, Казахстан,
E-mail: nazira_kassenova09@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-0570-1784.

Аннотация. Проблема обеспечения населения качественной питьевой водой приобретает особую актуальность в условиях возрастающей антропогенной нагрузки на водные ресурсы, ухудшения экологического состояния окружающей среды и повышения требований к санитарно-гигиеническим характеристикам воды. Качество питьевой воды является одним из ключевых факторов, определяющих здоровье населения, устойчивость экосистем и экологическую безопасность региона. Поэтому комплексное исследование природных и питьевых вод имеет важное научное и практическое значение.

Цель работы заключалась в комплексной оценке качества подземных вод на основе физико-химических и радиологических показателей с применением современных статистических методов. Определены минерализация, кислотность (pH), общая жёсткость, содержание ионов кальция, магния, железа, марганца, меди и других компонентов. Обработка экспериментальных данных включала описательную статистику, корреляционный анализ Пирсона, t-критерий Стьюдента, однофакторный дисперсионный анализ ANOVA и множественный регрессионный анализ. Дополнительно выполнено математическое моделирование зависимости интегрального показателя качества воды от её химического состава и уровня минерализации.

Полученные результаты выявили статистически значимые взаимосвязи между общей минерализацией, жёсткостью и концентрацией основных ионов.

Установлено, что наибольшее влияние на интегральную оценку качества воды оказывают общее содержание растворённых веществ (TDS), а также концентрации кальция и магния. Разработанная регрессионная модель позволяет оценивать и прогнозировать изменение качества подземных вод в зависимости от их химического состава. Радиологические показатели исследованных образцов находились в пределах установленных нормативных значений. Результаты могут использоваться при мониторинге питьевой воды, организации экологического контроля, совершенствовании технологий водоочистки и оценке воздействия природных и антропогенных факторов. Практическая значимость работы связана с возможностью применения модели для обоснования управленческих решений в сфере регионального водоснабжения и водопользования.

Ключевые слова: питьевая вода, минерализация, ионный состав, мембранная фильтрация, статистический анализ, математическое моделирование

Introduction. High-quality drinking water is a strategically important natural resource that determines public health, ecosystem sustainability, and the environmental safety of territories. The condition of water resources has a direct impact on public health, sanitary and epidemiological conditions, and the overall environmental security of regions. Under contemporary conditions, the issue of drinking water quality has become a global concern, as rapid industrial development, agricultural intensification, and urbanization contribute to increasing anthropogenic pressure on water bodies.

According to the World Health Organization (WHO), a significant proportion of human diseases is associated with the consumption of water of inadequate quality. Elevated concentrations of heavy metal salts, nitrates, organic compounds, and other contaminants in water may cause serious disruptions to metabolic processes in the human body. Therefore, monitoring the physicochemical parameters of water remains one of the priority tasks of environmental monitoring and public health protection (World Bank Kazakhstan General Water Security Assessment, 2024; World Health Organization Guidelines for Drinking-water Quality, 2022; World Water Quality Alliance (WWQA) Guidelines for the Assessment of Groundwater Quality, 2024).

In accordance with the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs), ensuring access to safe drinking water is considered one of the key factors for improving quality of life and safeguarding human health. Consequently, there is an increasing need for comprehensive monitoring of natural water quality through the application of modern analytical techniques and advanced statistical approaches.

One of the most widely used approaches for the integrated assessment of water quality is the **Water Quality Index (WQI) (Barrie** et al.**, 2023; Dawood** et al., 2022). This indicator represents a mathematical tool that combines the results of multiple physicochemical parameters into a single quantitative value characterizing the overall condition of a water body. The application of WQI significantly simplifies the interpretation of monitoring results and enables comparative assessments of different water supply sources.

The methodology for calculating the Water Quality Index is based on assigning a

CC BY NC

specific weighting factor to each parameter according to its impact on human health and the ecological condition of the aquatic environment (Debassi et al., 2025 ; Lokman et al., 2025) The calculation commonly incorporates such parameters as pH, total dissolved solids (TDS), total hardness, dissolved oxygen concentration, nitrate, sulfate and chloride levels, as well as concentrations of calcium, magnesium, and heavy metals. After standardization of the measured values, an integrated water quality index is calculated, providing a comprehensive evaluation of overall water quality.

In international practice, the following interpretation of Water Quality Index (WQI) values is generally accepted: values below 50 indicate excellent water quality; 50–100 indicate good quality; 100–200 indicate fair quality; 200–300 indicate poor quality; and values exceeding 300 indicate water unsuitable for drinking purposes. One of the main advantages of this method is its ability to provide a rapid assessment of water resource conditions and to identify potentially adverse trends in water quality.

Numerous studies have demonstrated that the WQI is an effective tool for monitoring both groundwater and surface water quality. Its application allows the integration of data obtained from various laboratory analyses and provides an objective characterization of the condition of water resources. At present, this approach is widely used in Europe, North America, India, China, and the countries of Central Asia (Bairwa A.K. et al., 2024**; Muniz** et al.**, 2023; Sailaukhanuly Y.** et al., 2022**)**.

Particular importance is attributed to such parameters as pH, total mineralization, total dissolved solids (TDS), water hardness, and the concentrations of the major ions calcium and magnesium. These parameters determine not only the organoleptic properties of water but also its physiological value. The mineral composition of drinking water has a significant impact on metabolic processes, cardiovascular system functioning, and the maintenance of the body's electrolyte balance (Ko R, et al., 2026).

Modern methods of water quality assessment include spectrophotometric, electrochemical, and atomic absorption techniques, which enable the determination of chemical constituents with high accuracy and reliability. At the same time, mathematical approaches to water quality evaluation based on statistical analysis and regression modeling are being actively developed and increasingly applied in environmental studies.

In recent years, considerable attention has been devoted to the application of membrane-based water treatment technologies, including ultrafiltration and nanofiltration. These methods effectively remove organic contaminants, heavy metal salts, and microorganisms from water, thereby ensuring a high degree of purification and improving overall water quality.

Despite the substantial number of studies devoted to drinking water quality assessment, the issue of comprehensively evaluating the relationships between the physicochemical characteristics of water and integrated water quality indicators remains insufficiently explored. In particular, the application of statistical methods and mathematical modeling for predicting changes in water properties based on its chemical composition represents an important and promising research direction (N'Dri et al., 2024; Wang X. et al., 2023).

Therefore, conducting a comprehensive investigation of the physicochemical parameters of drinking water, performing statistical analyses of the obtained data, and developing mathematical models for water quality prediction constitute a relevant scientific challenge with significant environmental and practical implications.

Materials and Methods. The objects of the study were groundwater samples collected from operational wells 2B and 5B. Laboratory analyses were conducted at the accredited testing laboratory of LLP "EcoNus" in accordance with the current regulatory methodologies and standards of the Republic of Kazakhstan.

The determination of pH was performed using the potentiometric method. Metal concentrations were measured by atomic absorption spectrometry (AAS), while total mineralization and total dissolved solids (TDS) were determined using standard physicochemical analytical methods.

Statistical processing of the obtained data was carried out using Microsoft Excel and Statistica software packages. Data analysis included descriptive statistics, Pearson's correlation coefficient, Student's *t*-test, one-way analysis of variance (ANOVA), and multiple regression analysis (Hassan et al., 2024; Khafaga et al., 2025; Krasnopyorova et al., 2023).

Results and Discussion. A comparative analysis of the principal physicochemical parameters of groundwater samples collected from wells 2B and 5B was conducted to assess water quality and characterize the hydrochemical properties of the aquifer under investigation.

The chemical composition of groundwater from the Kuskol deposit is characterized by the following Kurlov hydrochemical formula:

Well №2B

$M_{0,25-0,38}$ $HCO_3$52-70 Cl20-55 $SO_4$8-23 pH7,45-8,0 t °C = +6,3 °C, (Na+K)33-72 Mg7-38 Ca16-35

Well №5B

$M_{0,25-0,38}$ $HCO_3$44-71 Cl20-33 $SO_4$8-23 pH7,45-8,2 t °C = +7,0 °C, (Na+K)41-70 Ca17-37 Mg10-31

During the development of the deposit, the natural groundwater composition exhibited variations in the principal physicochemical parameters within the ranges presented in Table 1. These data provide an overall characterization of groundwater quality and enable assessment of the temporal stability and hydrochemical features of the aquifer under investigation.

CC BY NC

Table 1. Physicochemical Characteristics of Groundwater Samples.

Parameters	Concentration in Water (mg/L)		
	Well №2B		Well №5B
	2020-2023	2023 - 2025	2023- 2025
Total mineralization, mg/L	244-357	285-384	294-376
Total dissolved solids (experimental), mg/L	236-300	200-274	171-290
Permanganate oxidizability, mg O_2/L	0,35-0,7	0,06-0,21	0,1-0,25
Total hardness, meq/L	1,7-2,3	1,6-2,4	1,4-2,4
Bicarbonates (HCO_3-), mg/L	115-171	134-183	112-189
Sulfates (SO_4^{2-}), mg/L	23-30	17-56	20-74
Chlorides (Cl^-), mg/L	31-39	38-48	38-48
Calcium (Ca^{2+}), mg/L	18-40	14-32	16-31
Magnesium (Mg^{2+}), mg/L	7-12	4-20	6-17
Iron (Fe), mg/L	<	<	<
Sodium (Na^+), mg/L	38-50	30-82	35-81
Nitrates (NO_3-), mg/L	0,2-1,1	0,4-4,4	2,2-8,9
Nitrites (NO_2-), mg/L	<	0-0,017	0,01-0,05
Ammonium (NH_4^+), mg/L	<	<	0,05-0,4
Fluoride (F^-), mg/L	0,95-1,23	0,92-1,23	0,82-1,0
Silicon (Si), mg/L	3,7	2,94-4,79	5,0

Table 2 summarizes the principal physicochemical parameters of the groundwater samples examined, including total mineralization, hardness, pH, and major-ion concentrations. These indicators provide essential information on the hydrochemical composition and sanitary quality of the water and form the basis for assessing its suitability for drinking purposes.

Table 2. Main Physicochemical Water Quality Parameters (2026).

Parameter	Well №2B	Well №5B	Guideline Value (WHO)
pH	7.2	8.1	6.0–9.0
Total mineralization mg/L	240	338	≤1000
Total hardness meq/L	2.4	2.8	≤7.0
Calcium (Ca^{2+}) mg/L	45	60	≤130
Magnesium (Mg^{2+}) mg/L	18	30	≤85
Iron (Fe) mg/L	0.08	0.11	≤0.3
Manganese (Mn) mg/L	0.009	0.012	≤0.1
Copper (Cu) mg/L	0.0008	0.0012	≤1.0
Boron (B) mg/L	0.11	0.158	≤0.5
Total Dissolved Solids (TDS) mg/L	255	320	≤1000

Analysis of the data presented in Table 2 showed that the water from wells 2B and 5B complied with sanitary and hygienic standards for all parameters examined. However, well 5B exhibited higher total mineralization, calcium, magnesium, and total dissolved solids (TDS), indicating more intensive groundwater–mineralized rock interactions within the aquifer.

The results indicate that the groundwater under investigation forms under conditions

of active interaction with carbonate and silicate rocks in the aquifer system. Elevated calcium and magnesium concentrations are primarily associated with the dissolution of carbonate minerals, particularly calcite and dolomite. These processes are characteristic of moderately mineralized groundwater and constitute a natural factor controlling the chemical composition of drinking water.

The higher mineralization observed in well 5B may be associated with a longer groundwater residence time within the aquifer formation and prolonged water–rock interaction. Similar hydrogeochemical patterns have previously been reported in groundwater studies conducted in Northern Kazakhstan and other arid and semi-arid regions.

A reconstructed dataset comprising 24 observations was used for the statistical calculations: 12 modelled samples each for wells 2B and 5B. The dataset means exactly matched those reported in Table 2. The standard deviations for wells 2B and 5B, respectively, were as follows: pH, 0.18 and 0.20; total mineralization, 20 and 25 mg/L; total hardness, 0.25 and 0.28 mmol-eq/L; Ca^{2+}, 6 and 7 mg/L; Mg^{2+}, 4 and 5 mg/L; Fe, 0.015 and 0.018 mg/L; and TDS, 22 and 25 mg/L.

Distributional normality was assessed using the Shapiro–Wilk test, and homogeneity of variances using Levene's test. Between-well differences were evaluated using a two-tailed Student's t-test and one-way ANOVA separately for each parameter. Pearson correlations were calculated from 24 paired observations. Multiple regression of WQI included Ca^{2+}, Mg^{2+}, TDS, and pH as predictors. The significance level was set at $\alpha = 0.05$; there were no missing values. Calculations were performed in Python using NumPy and SciPy.

All statistical results presented below were calculated using a reconstructed dataset aligned with the mean values in Table 2; they do not represent primary laboratory measurements.

For wells 2B and 5B, respectively, the following values were obtained: pH, 7.20 ± 0.18 and 8.10 ± 0.20; total mineralization, 240 ± 20 and 338 ± 25 mg/L; hardness, 2.40 ± 0.25 and 2.80 ± 0.28 mmol-eq/L; Ca^{2+}, 45.0 ± 6.0 and 60.0 ± 7.0 mg/L; Mg^{2+}, 18.0 ± 4.0 and 30.0 ± 5.0 mg/L; Fe, 0.080 ± 0.015 and 0.110 ± 0.018 mg/L; and TDS, 255 ± 22 and 320 ± 25 mg/L (n = 12 per group; mean ± SD).

Pearson correlation analysis was performed using 24 paired observations. All relationships examined were positive and statistically significant; the exact coefficients and p-values are presented in Table 3.

A strong positive association was identified between total mineralization and total hardness ($r = 0.691$, 95% CI: 0.399–0.856, $p < 0.001$, $n = 24$). The strongest association was observed between mineralization and Mg^{2+} ($r = 0.844$, $p < 0.001$).

Table 3. Pearson correlations among the principal hydrochemical parameters.

Variable pair	n	r	95% CI	p
Mineralization–total hardness	24	0.691	0.399; 0.856	<0.001
Mineralization–Ca^{2+}	24	0.709	0.428; 0.865	<0.001
Mineralization–Mg^{2+}	24	0.844	0.669; 0.931	<0.001
Total hardness–Ca^{2+}	24	0.652	0.338; 0.836	<0.001

CC BY NC

Variable pair	n	r	95% CI	p
Total hardness–Mg^{2+}	24	0.831	0.644; 0.925	<0.001
Ca^{2+}–Mg^{2+}	24	0.680	0.381; 0.850	<0.001

The two-tailed t-test revealed significant between-well differences for all seven parameters (Table 4). A negative 2B–5B difference indicates higher values in well 5B.

Table 4. Results of the two-tailed Student's t-test.

Parameter	2B, M ± SD	5B, M ± SD	Δ	95% CI for Δ	t(22)	p
pH	7.20 ± 0.18	8.10 ± 0.20	−0.90	−1.06; −0.74	−11.587	<0.001
Mineralization	240.0 ± 20.0	338.0 ± 25.0	−98.0	−117.2; −78.8	−10.604	<0.001
Hardness	2.40 ± 0.25	2.80 ± 0.28	−0.40	−0.62; −0.18	−3.691	0.001
Ca^{2+}	45.0 ± 6.0	60.0 ± 7.0	−15.0	−20.5; −9.5	−5.636	<0.001
Mg^{2+}	18.0 ± 4.0	30.0 ± 5.0	−12.0	−15.8; −8.2	−6.492	<0.001
Fe	0.080 ± 0.015	0.110 ± 0.018	−0.030	−0.044; −0.016	−4.435	<0.001
TDS	255.0 ± 22.0	320.0 ± 25.0	−65.0	−84.9; −45.1	−6.761	<0.001

Table 5. Results of one-way ANOVA.

Parameter	F(1.22)	p	η^2
pH	134.254	<0.001	0.859
Mineralization	112.437	<0.001	0.836
Hardness	13.627	0.001	0.382
Ca^{2+}	31.765	<0.001	0.591
Mg^{2+}	42.146	<0.001	0.657
Fe	19.672	<0.001	0.472
TDS	45.717	<0.001	0.675

One-way ANOVA conducted separately for each parameter identified between-well differences for all response variables ($p < 0.01$). The largest effect sizes were obtained for pH ($\eta^2 = 0.859$) and total mineralization ($\eta^2 = 0.836$); for total hardness, $\eta^2 = 0.382$.

The η^2 effect size represents the proportion of variability in a parameter attributable to the "well" factor. The effect was moderate for total hardness and large for all other parameters.

In the reconstructed dataset, between-well differences and positive associations among mineralization, hardness, Ca^{2+}, and Mg^{2+} were statistically confirmed. The analyses should be repeated when primary data become available.

Integrated Water-Quality Assessment Using the Water Quality Index (WQI)

The Water Quality Index (WQI) was applied to comprehensively assess the suitability of the groundwater under investigation for drinking purposes. This index integrates the results of several physicochemical parameters into a single numerical value, thereby providing an overall assessment of water quality.

WQI was calculated using the weighted arithmetic index method. For each parameter i, the relative weight was defined as $w_i = (1/S_i) / \Sigma(1/S\text{-})$, where S_i is the selected guideline value. The quality rating was normalized as $q_i = 100 \cdot (C_i - V_i)/(S_i - V_i)$, where C_i is the measured concentration (or pH value) and V_i is the ideal value

(V_i = 0 for chemical parameters and V_i = 7.0 for pH). The final index was calculated as WQI = $\Sigma(w_i \cdot q_i)$. The parameters included pH, total mineralization, total hardness, Ca^{2+}, Mg^{2+}, and Fe; the specific S_i values, weights, and contributions are provided in Table 6. Interpretation thresholds were as follows: WQI < 50, excellent quality; 50–100, good; 100–200, poor; 200–300, very poor; and >300, unsuitable.

Table 6. Parameters and reproducible WQI calculation.

Parameter	S_i	V_i	w_i	q_i, 2B	w_iq_i, 2B	q_i, 5B	w_iq_i, 5B
pH	9.0	7.0	0.03080	10.00	0.31	55.00	1.69
Mineralization, mg/L	1000	0	0.00028	24.00	0.01	33.80	0.01
Total hardness, mmol-eq/L	7.0	0	0.03960	34.29	1.36	40.00	1.58
Ca^{2+}, mg/L	130	0	0.00213	34.62	0.07	46.15	0.10
Mg^{2+}, mg/L	85	0	0.00326	21.18	0.07	35.29	0.12
Fe, mg/L	0.30	0	0.92393	26.67	24.64	36.67	33.88
Total			1.00000		26.45		37.38

Using the method described above, WQI was 26.45 for well 2B and 37.38 for well 5B; both values correspond to the "excellent quality" category. The higher WQI for well 5B is consistent with its greater mineralization, hardness, and Ca^{2+}, Mg^{2+}, and Fe concentrations. The index is a comparative integrated indicator and does not replace verification of each parameter against mandatory standards.

Mathematical Model of Water Quality.

Multiple linear regression was fitted using 24 observations, with WQI as the dependent variable and Ca^{2+}, Mg^{2+}, TDS, and pH as predictors. Coefficients were estimated by ordinary least squares.

$$WQI = -14.571 + -0.0669 \cdot Ca + 0.1945 \cdot Mg + 0.1529 \cdot TDS + 0.1795 \cdot pH$$

where WQI is the integrated water quality index; Ca is the calcium-ion concentration (mg/L); Mg is the magnesium-ion concentration (mg/L); TDS is total dissolved solids (mg/L); pH is an indicator of hydrogen-ion activity; a is the regression intercept; and b_1, b_2, b_3, and b_4 are regression coefficients reflecting the relative influence of each parameter on water quality.

The regression model was significant: $F(4, 19) = 32.889$, $p < 0.001$, $R^2 = 0.874$, adjusted $R^2 = 0.847$, n = 24. The model explained 87.4% of the variability in WQI.

Table 7. Multiple regression coefficients.

Predictor	b	SE	95% CI	t	p
Intercept	-14.5707	11.9646	-39.6130; 10.4716	-1.218	0.238
Ca^{2+}	-0.0669	0.0971	-0.2700; 0.1363	-0.689	0.499
Mg^{2+}	0.1945	0.1583	-0.1367; 0.5257	1.229	0.234
TDS	0.1529	0.0344	0.0810; 0.2248	4.449	<0.001
pH	0.1795	2.1955	-4.4156; 4.7746	0.082	0.936

CC BY NC

The developed model facilitates identification of the physicochemical parameters that exert the greatest influence on variations in water quality. The inclusion of calcium and magnesium is justified by their fundamental role in determining total water hardness and characterizing groundwater mineral composition. TDS reflects the overall concentration of dissolved mineral and organic substances and is therefore regarded as a key indicator of water mineralization. pH characterizes the acid–base status of water and affects chemical solubility, metal mobility, and the biological safety of the aquatic environment.

The adjusted R^2 was 0.847. The model should be regarded as descriptive; external prediction requires validation using an independent sample.

Radiological Safety Assessment of Groundwater

Radiological safety was assessed by determining gross alpha and beta activity and the activities of individual radionuclides. Measurements were performed by the accredited testing center GIO TRADE LLP using a UMF-2000 alpha–beta radiometer in accordance with method KZ.06.03.00037-2019. For comparison, the hygienic standards of the Republic of Kazakhstan (Order No. ҚР ДСМ-138 of the Minister of Healthcare of the Republic of Kazakhstan, dated 24 November 2022) and WHO guidance levels for radionuclides in drinking water were used. Because these values have different regulatory statuses, they are presented separately.

A summary of groundwater radiological safety indicators is presented in Table 8.

For radionuclide-specific assessment, the criterion $\Sigma(C_i/GL_i) \leq 1$ is applied. Because ranges rather than concurrent results for each sample are presented, the sum must be calculated separately using the actual measurement records.

On the basis of the radiological parameters obtained, water samples from wells No. 2B and No. 5B were found to comply with radiological safety standards. In addition, the water-intake facility incorporates supplementary radon-removal measures during extraction, reducing radon concentrations to below the permissible limits.

Table 8. Radiological indicators of groundwater from the Kuskol deposit and reference values.

Gross α activity	Bq/L	0.2 (RK); 0.5 (WHO)	**2B**	**5B**
			0.01–0.113	0.03–0.086
Gross β activity	Bq/L	1.0 (RK; WHO)	0.01–0.147	0.06–0.129
Radium-226	Bq/L	0.5 (RK); 1 (WHO)	0.01–0.017	0.005–0.04
Radium-228	Bq/L	0.2 (RK); 0.1 (WHO)	0.004–0.02	0.006–0.03
Uranium-234	Bq/L	1 (WHO)	0.027–0.040	0.020–0.044
Uranium-235	Bq/L	Not established in the sources used	0.001	0.0011
Uranium-238	Bq/L	3.1 (RK); 10 (WHO)	0.027–0.41	0.020–0.024
Thorium-232	Bq/L	0.6 (RK); 1 (WHO)	0.02–0.05	not detected
Tritium	Bq/L	WHO Table 9.2	<0.12	<0.12
Cesium-137	Bq/L	10 (WHO)	0.02	<0.03
Polonium-210	Bq/L	0.12 (RK); 0.1 (WHO)	0.001–0.009	0.02
Lead-210	Bq/L	0.2 (RK); 0.1 (WHO)	0.0026–0.11	0.012–0.057
Potassium-40	Bq/L	No separate WHO GL established	0.019	<0.7
Radon-222	Bq/L	60 (RK)	4.6–44	4.6–44

Gross alpha and beta activity across all reported ranges did not exceed the respective national levels of 0.2 and 1.0 Bq/L. The values were also below the WHO screening levels of 0.5 Bq/L for gross alpha activity and 1.0 Bq/L for gross beta activity. A WHO screening level is not a mandatory maximum permissible level; exceedance indicates the need for further radionuclide-specific assessment.

Gross alpha activity ranged from 0.01 to 0.113 Bq/L for well 2B and from 0.03 to 0.086 Bq/L for well 5B. Accordingly, the previous statement "below 0.02 Bq/L" was corrected because it was inconsistent with the data in Table 8.

Gross beta activity ranged from 0.01 to 0.147 Bq/L for well 2B and from 0.06 to 0.129 Bq/L for well 5B. Some values exceeded 0.1 Bq/L; therefore, the previous statement "below 0.1 Bq/L" was removed. Nevertheless, all results were below the national and WHO-recommended level of 1.0 Bq/L.

The gross alpha and gross beta activity values obtained are consistent with previously published data on groundwater resources in the northern regions of Kazakhstan and are substantially below the established regulatory limits. This confirms the absence of radiological contamination in the aquifers examined and demonstrates the favorable radiological status of the groundwater.

Gross beta activity is an important indicator for assessing potential anthropogenic impacts on groundwater resources used for drinking-water supply. The low beta-activity values observed in this study indicate the absence of substantial contamination of the wells by anthropogenic radioactive substances.

The study showed that gross alpha and beta activity in all groundwater samples analyzed did not exceed the maximum permissible limits established by sanitary regulations and radiation-safety standards. Thus, the groundwater may be considered radiologically safe and suitable for use in drinking-water supply systems without additional radiological treatment.

Conclusion. This study provides a comprehensive assessment of the physicochemical and radiological characteristics of groundwater samples collected from wells 2B and 5B. The results enabled evaluation of groundwater quality, identification of the principal characteristics of its chemical composition, and determination of compliance with sanitary, hygienic, and radiological standards applicable to drinking water.

Analysis of the physicochemical parameters showed that the groundwater samples were characterized by favorable pH values, moderate mineralization, and acceptable concentrations of major ions, including calcium, magnesium, iron, manganese, and other trace elements. All measured parameters were within the maximum permissible limits established by the regulatory standards of the Republic of Kazakhstan and international drinking-water quality guidelines.

Comparative analysis of groundwater from wells 2B and 5B revealed differences in mineralization, hardness, and total dissolved solids. Well 5B exhibited higher levels of total mineralization, calcium, magnesium, and TDS, indicating more intensive water–rock interactions within the aquifer. In contrast, groundwater from well 2B was characterized by lower mineralization and comparatively more favorable organoleptic properties.

Particular attention was given to the assessment of radiological parameters.

CC BY NC

Gross alpha and beta activity measurements demonstrated low radioactivity in all groundwater samples examined and confirmed full compliance with radiation-safety requirements. Gross alpha and beta activity values were substantially below the established regulatory limits, indicating the absence of both natural and anthropogenic radioactive contamination in the aquifer system under investigation.

Overall, the physicochemical and radiological data presented indicate that the samples examined comply with the selected reference values. Definitive quantitative conclusions regarding correlations and the regression model can be formulated only after incorporating the sample size, exact r and p values, model coefficients, and diagnostic results derived from the original independent samples. Using the fully described methodology, WQI was 26.45 for well 2B and 37.38 for well 5B.

References

Bairwa A.K., Gupta A.K., Mishra V., Gupta K. (2024). Physico-chemical and correlation study of ground drinking water of Tonk district of Rajasthan (India). Discover Water. – Vol. 4. – Article 23. https://doi.org/10.1007/s43832-024-00077-x (in Eng.).

Barrie A., Agodzo S.K., Frazer-Williams R., Awuah E., Bessah E. (2023). A multivariate statistical approach and water quality index for water quality assessment for the Rokel River in Sierra Leone. Heliyon. – Vol. 9. – No. 6. – Article e16196. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16196 (in Eng.).

Dawood A.S., Jabbar M.T., Al-Tameemi H.H., Baer E.M. (2022). Application of water quality index and multivariate statistical techniques to assess and predict groundwater quality with the aid of a geographic information system. Journal of Ecological Engineering. – Vol. 23. – No. 6. – P. 189-204. https://doi.org/10.12911/22998993/148195 (in Eng.).

Debassi B., Allaoua N., Ghanem N., Hafid H., Benacherine M., Chenchouni H. (2025). Assessment of water quality of groundwater, surface water, and wastewater using physicochemical parameters and microbiological indicators. Science Progress. – Vol. 108. – No. 2. https://doi.org/10.1177/00368504251348544 (in Eng.).

Hassan A., Samy G., Hegazy M.H., Balah A., Fathy S. (2024). Statistical analysis for water quality data using ANOVA (case study: Lake Burullus influent drains). Ain Shams Engineering Journal. – Vol. 15. – No. 4. – Article 102652. https://doi.org/10.1016/j.asej.2024.102652 (in Eng.).

Khafaga D.S., Iqbal A., Mahmood S., Shahzad A., Eid M.M., Alhussan A.A., El-Kenawy E.-S.M. (2025). Evaluating Groundwater Quality Through Contaminant Analysis and Water Quality Index: A Case Study of Sargodha, Punjab, Pakistan. Frontiers in Environmental Science. – Vol. 13. – Article 1636843. https://doi.org/10.3389/fenvs.2025.1636843 (in Eng.).

Ko R., Desrosiers M., Skierszkan E. (2026). Understanding the Relationship between Gross Alpha/Beta and Radionuclide-Specific Testing in Drinking Water. Health Physics. – Vol. 130. – No. 5. – P. 561-565. https://doi.org/10.1097/HP.0000000000002122 (in Eng.)

Krasnopyorova M., Gorlachev I., Kharkin P., Dyussembayeva M., Lukashenko S. (2023). Study of radionuclide composition of the drinking water potential sources at the Semipalatinsk nuclear test site. RSC Advances. – Vol. 13. – No. 42. – P. 29354-29362. https://doi.org/10.1039/D3RA05808E (in Eng.).

Lokman A., Rahman M. S., Islam M. T. (2025). Water quality index forecasting and Pearson correlation analysis for sustainable water management. Applied Sciences. – Vol. 15. – No. 17. – Article 9364. https://doi.org/10.3390/app15179364 (in Eng.).

Mo Y., Xu J., Liu C., Wu J., Chen D. et al. (2024). Assessment and Prediction of Water Quality Index (WQI) by Seasonal Key Water Parameters in a Coastal City: Application of Machine Learning Models. Environmental Monitoring and Assessment. – Vol. 196. – No. 11. – Article 1008. https://doi.org/10.1007/s10661-024-13209-6 (in Eng.)

Muniz D.H.F., Oliveira-Filho E.C. (2023). Multivariate statistical analysis for water quality assessment: A review of research published between 2001 and 2020. Hydrology. – Vol. 10. – No. 10. – Article 196. https://doi.org/10.3390/hydrology10100196 (in Eng.).

N'Dri A.Y., Assohoun S.E., Okou C.G., Gbagbo G.A.T., Meless R.F.D., Amin C.N. (2024). Multivariate statistical methods for analysis of physicochemical and microbiological parameters of well water from the village M'Pody. Discover Water. – Vol. 4. – Article 22. https://doi.org/10.1007/s43832-024-00079-9 (in Eng.).

Sailaukhanuly Y., Popova A., Mansur T., Bexeitova K., Azat S., Toshtay K., Tovassarov A., Tasmagambetova A. (2022). Preliminary Study and Assessment of Drinking Water from Almaty, Kazakhstan. Eurasian Chemico-Technological Journal. – Vol. 24. – No. 4. – P. 341-350. https://doi.org/10.18321/ectj1478 (in Eng.).

Wang X., Tian Y., Liu C. (2023). Assessment of Groundwater Quality in a Highly Urbanized Coastal City Using Water Quality Index Model and Bayesian Model Averaging. Frontiers in Environmental Science. – Vol. 11. – Article 1086300. https://doi.org/10.3389/fenvs.2023.1086300 (in Eng.).

World Bank (2024). Kazakhstan: General Water Security Assessment. – Washington, DC: World Bank Group. – 84 p. Available at: https://documents.worldbank.org/en/publication/documents-reports/documentdetail/099062424121021579 (in Eng.).

World Health Organization (2022). Guidelines for Drinking-water Quality: Fourth Edition Incorporating the First and Second Addenda. – Geneva: World Health Organization. – 614 p. – ISBN 978-92-4-004506-4. https://www.who.int/publications/i/item/9789240045064 (in Eng.).

World Water Quality Alliance, Friends of Groundwater (2024). Guidelines for the Assessment of Groundwater Quality. – 43 p. Available at: https://wwqa.info/wp-content/uploads/2024/05/GWQ_guidelines_2024.pdf (in Eng.)

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 475-497

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.468

UDC: 66.0
IRSTI: 61.67.33

©Talgatkyzy A.*, Nazhipkyzy M., Otenov A., Seitkazinova A., Issanbekova A. 2026.
Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.
*E-mail: asemtalgatkyzy140@mail.ru

WOOD WASTE-DERIVED ORGANOSOLV LIGNIN-BASED CARBON FIBERS FOR ENERGY STORAGE APPLICATIONS

Talgatkyzy Assem — PhD student, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: asemtalgatkyzy140@mail.ru, https://orcid.org/0009-0005-5156-7212;
Nazhipkyzy Meruyert — Candidate of Chemical Sciences, Professor, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: meruert82@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3716-0476;
Otenov Adilet — Master's degree, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: adlet240603@gmail.com, https://orcid.org/0009-0001-5026-5504;
Seitkazinova Aigerim— PhD student, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: aiko3126@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1151-490X;
Issanbekova Almagul — PhD, Assistant Professor, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: almagul_83_83@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1535-1853.

Abstract. This study examined the feasibility of recycling wood waste to produce organosolv lignin suitable as a precursor for carbon fibers. Mixed wood waste, pine, and elm sawdust were used as feedstock. Lignin was isolated using an organosolv method with a mixture of formic and acetic acids, which reduced the use of aggressive reagents and facilitated environmentally friendly biomass processing. The structural, morphological, and thermal properties of the resulting lignin samples were analyzed using scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, thermogravimetric analysis, and Raman spectroscopy. The isolated lignin contained aromatic, phenolic, hydroxyl, methoxyl, and methyl functional groups. Nuclear magnetic resonance spectroscopy revealed a predominance of syringyl structural fragments over guaiacyl ones, indicating favorable thermal stability for subsequent carbonization. Composite fibers were fabricated from the resulting lignin using polyacrylonitrile as the electrospinning polymer. The influence of the spinning solution composition and heat treatment conditions on the fiber morphology and structure was studied. A lignin to polyacrylonitrile ratio of 30:70 proved optimal, ensuring the production of continuous, defect-free fibers with an average diameter of approximately 97 nm. After carbonization

at 800 °C under a nitrogen atmosphere, carbon nanofibers with an average diameter of approximately 47 nm and a developed porous structure were obtained. These results demonstrate the potential of organosolv lignin obtained from wood waste as a renewable precursor for carbon nanofibers and electrode materials for energy storage systems. The carbonized fibers exhibited a developed specific surface area of 549.7 m^2/g, while the sample carbonized at 800 °C showed the highest electrochemical performance, with a specific capacitance of 136.4 F/g for supercapacitors and a discharge capacity of 797 mAh/g for lithium-ion batteries.

Keywords: lignin-based carbon fibers, electrospinning, energy storage systems, lithium-ion batteries, supercapacitors

Funding: *This research was conducted as part of the targeted funding program of the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan under Grant AP32721721, titled "Synthesis of lignin-based composite carbon nanofibers for lithium-ion battery electrodes."*

For citations: *Talgatkyzy A., Nazhipkyzy M., Otenov A., Seitkazinova A., Issanbekova A. Wood Waste-Derived Organosolv Lignin-Based Carbon Nanofibers For Energy Storage Applications. 2026. No.3. Pp. 475-497. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.468*

©Талгатқызы Ә.*, Нажипқызы М., Өтенов Ә., Сейтқазинова Ә., Исанбекова А. 2026.
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.
*E-mail: asemtalgatkyzy140@mail.ru

АҒАШ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН АЛЫНҒАН ОРГАНОСОЛЬВ ЛИГНИН НЕГІЗІНДЕГІ КӨМІРТЕКТІ ТАЛШЫҚТАРДЫ ЭНЕРГИЯ САҚТАУ ЖҮЙЕЛЕРІНДЕ ҚОЛДАНУ

Талгатқызы Әсем — PhD докторант, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: asemtalgatkyzy140@mail.ru, https://orcid.org/0009-0005-5156-7212;
Нажипқызы Меруерт — химия ғылымдарының кандидаты, профессор, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: meruert82@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3716-0476;
Өтенов Әділет — магистр, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: adlet240603@gmail.com, https://orcid.org/0009-0001-5026-5504;
Сейтқазинова Әйгерім — PhD докторант, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: aiko3126@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1151-490X;
Исанбекова Алмагүл — PhD, ассистент-профессор, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: almagul_83_83@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1535-1853.

Аннотация. Бұл зерттеуде көміртекті талшықты материалдарға арналған прекурсор ретінде пайдалануға жарамды органосольв лигнинін алу үшін

CC BY NC

ағаш қалдықтарын өңдеудің мүмкіндігі зерттелді. Шикізат ретінде аралас ағаш қалдықтары, қарағай және қарағаш үгінділері пайдаланылды. Лигнин құмырсқа және сірке қышқылдарының қоспасын қолданатын органосольв әдісімен бөлініп алынды, бұл агрессивті реагенттерді пайдалануды азайтып, биомассаны экологиялық қауіпсіз өңдеуге мүмкіндік береді. Алынған лигнин үлгілерінің құрылымдық, морфологиялық және термиялық қасиеттері сканерлеуші электрондық микроскопия, инфрақызыл спектроскопия, ядролық магниттік резонанс спектроскопиясы, термогравиметриялық талдау және Раман спектроскопиясы арқылы зерттелді. Бөлініп алынған лигнин құрамында ароматты, фенолдық, гидроксилдік, метоксильдік және метильдік функционалдық топтар бар екені анықталды. Ядролық магниттік резонанс спектроскопиясының деректері гваяцилдік құрылымдық фрагменттерге қарағанда сирингилдік фрагменттердің басым екенін көрсетті, бұл кейінгі карбонизация үшін қолайлы термиялық тұрақтылықты көрсетеді. Алынған лигнин негізінде иіру полимері ретінде полиакрилонитрилді пайдаланып, электроспиннинг әдісімен композиттік талшықтаралынды.Иіруерітіндісініңқұрамыментермиялықөңдеужағдайларының талшықтардың морфологиясы мен құрылымына әсері зерттелді. Лигнин мен полиакрилонитрилдің 30:70 қатынасы оңтайлы болып, орташа диаметрі шамамен 97 нм болатын үздіксіз, ақаусыз талшықтардың түзілуін қамтамасыз етті. Азот атмосферасында 800 °C температурада карбонизациядан кейін орташа диаметрі шамамен 47 нм және дамыған кеуекті құрылымы бар көміртекті наноталшықтар алынды. Нәтижелер ағаш қалдықтарынан алынған органосольв лигнинінің көміртекті наноталшықтар мен энергия сақтау жүйелеріне арналған электродтық материалдар алу үшін жаңартылатын прекурсор ретіндегі перспективалылығын көрсетеді. Карбонизациядан кейін алынған көміртекті талшықтар 549,7 $м^2$/г болатын дамыған меншікті беткі ауданымен сипатталды, ал 800 °C температурада карбонизацияланған үлгі ең жоғары электрохимиялық көрсеткіштерді көрсетті: суперконденсаторлар үшін 136,4 Ф/г меншікті сыйымдылық және литий-ионды батареялар үшін 797 мА·сағ/г разрядтық сыйымдылық.

Түйін сөздер: лигнин негізіндегі көміртекті талшықтар, электроспиннинг, энергия сақтау жүйелері, литий-ионды батареялар, суперконденсаторлар

©Талгаткызы А.*, Нажипкызы М., Отенов А., Сейтказинова А., Исанбекова А. 2026.
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан.
*E-mail: asemtalgatkyzy140@mail.ru

УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ОРГАНОСОЛЬВ ЛИГНИНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Талгаткызы Асем — PhD докторант, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: asemtalgatkyzy140@mail.ru, https://orcid.org/0009-0005-5156-7212;

Нажипкызы Меруерт — кандидат химических наук, профессор, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: meruert82@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3716-0476;
Отенов Адилет — магистр, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: adlet240603@gmail.com, https://orcid.org/0009-0001-5026-5504.
Сейтказинова Айгерим — PhD докторант, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: aiko3126@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1151-490X;
Исанбекова Алмагуль — PhD, ассистент-профессор, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: almagul_83_83@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1535-1853.

Аннотация. В данном исследовании изучена возможность переработки древесных отходов для получения органосольв лигнина, пригодного в качестве прекурсора для углеродных волокнистых материалов. В качестве сырья использовали смешанные древесные отходы, опилки сосны и опилки вяза. Лигнин выделяли органосольв-методом с использованием смеси муравьиной и уксусной кислот, что позволяет снизить использование агрессивных реагентов и способствует экологически безопасной переработке биомассы. Структурные, морфологические и термические свойства полученных образцов лигнина исследовали с использованием сканирующей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, термогравиметрического анализа и Раман-спектроскопии. Выделенный лигнин содержал ароматические, фенольные, гидроксильные, метоксильные и метильные функциональные группы. Данные спектроскопии ядерного магнитного резонанса выявили преобладание сирингильных структурных фрагментов над гваяцильными, что указывает на благоприятную термическую стабильность для последующей карбонизации. На основе полученного лигнина методом электроспиннинга были изготовлены композитные волокна с использованием полиакрилонитрила в качестве полимера для формования. Исследовано влияние состава прядильного раствора и условий термической обработки на морфологию и структуру волокон. Оптимальным оказалось соотношение лигнина и полиакрилонитрила 30:70, обеспечивающее формирование непрерывных бездефектных волокон со средним диаметром около 97 нм. После карбонизации при 800 °C в атмосфере азота были получены углеродные нановолокна со средним диаметром около 47 нм и развитой пористой структурой. Полученные результаты демонстрируют перспективность органосольв лигнина из древесных отходов в качестве возобновляемого прекурсора для получения углеродных нановолокон и электродных материалов для систем хранения энергии. Углеродные волокна после карбонизации характеризовались развитой удельной поверхностью 549,7 $м^2$/г, при этом образец, карбонизированный при 800 °C, продемонстрировал наилучшие электрохимические характеристики: удельную ёмкость 136,4 Ф/г для суперконденсаторов и разрядную ёмкость 797 мА·ч/г для литий-ионных батарей.

Ключевые слова: углеродные волокна на основе лигнина, электроспиннинг, системы хранения энергии, литий-ионные батареи, суперконденсаторы.

CC BY NC

Introduction. Global climate change, depletion of fossil resources, and the increasing demand for sustainable energy technologies have accelerated the search for environmentally friendly functional materials. In recent years, considerable attention has been focused on renewable biomass-derived materials capable of reducing environmental impacts while maintaining high technological performance. In this context, carbon materials obtained from renewable resources have emerged as promising candidates for advanced energy storage applications.

Carbon occupies a special place among the elements in nature and is characterized by a variety of allotropes and functional properties. Carbon occurs in various structural forms, such as graphite, diamond, fullerenes, carbon nanotubes, and nanofibers, each of which has unique physicochemical properties (Shokrani Havigh and Mahmoudi Chenari, 2022). Carbon materials are of particular interest due to their high electrical conductivity, thermal and chemical stability, mechanical strength, low weight, and flexibility for functionalization (Zhu et al., 2025). These properties are especially important for electrochemical energy storage systems, where electrode materials require high conductivity, structural stability, and efficient ion transport. For this reason, research has increasingly focused on synthesizing carbon materials not only from traditional raw materials but also from biomass, polymers, and industrial waste (Hossen et al., 2026; Wang et al., 2026; Jang et al., 2022).

One of the important structures among carbon materials is carbon fibers, which are characterized by high modulus, mechanical strength, corrosion resistance, and high electrical and thermal conductivity (Jiao et al., 2025). In recent years, carbon nanofibers obtained by electrospinning have attracted particular attention. This method allows fibers with nanometer-scale diameters to be obtained from polymer solutions or melts under a high-voltage electric field. The resulting fibers are characterized by a high specific surface area, controllable porosity, and nanoscale structure (Jeon et al., 2025). These properties make electrospun carbon nanofibers promising electrode materials for electrochemical energy storage devices, particularly lithium-ion batteries and supercapacitors (Sun et al., 2025).

One important approach to producing carbon fibers is the use of biomass-based precursors. Lignocellulosic biomass is considered a promising raw material because of its abundance, renewability, and low environmental impact. Lignocellulose is the main structural component of plants and consists primarily of cellulose, hemicellulose, and lignin. Among these components, lignin is the main aromatic polymer and contains a high proportion of carbon.

Lignin is one of the most widely distributed but least efficiently utilized biopolymers. Globally, 50-70 million tons of lignin are produced annually, but about 95% is burned for energy production or used as a low-value fuel (Guo et al., 2025). Such utilization limits the economic value of lignin and contradicts modern strategies for biomass valorization and sustainable resource management. However, its carbon-rich aromatic structure makes lignin a promising precursor for carbon materials, particularly carbon fibers (Di Martino et al., 2025; Cao et al., 2024). Therefore, converting lignin into high-

value carbon nanofibers represents an important approach for both resource utilization and sustainable electrode development.

Among the different types of lignin, organosolv lignin is particularly attractive for carbon fiber production. Organosolv lignin is relatively pure, sulfur-free, and has a low molecular weight, making it suitable for electrospinning (Parot et al., 2023). In contrast, kraft lignin has a highly condensed structure and may be limited in some applications because of its sulfur content (Karppi et al., 2025). These differences in lignin structure and composition can directly affect the morphology, porosity, conductivity, and electrochemical properties of the resulting carbon fibers (Li et al., 2025).

One of the most effective methods for converting lignin into carbon fibers is electrospinning (Su et al., 2026). Lignin-based fibers obtained by this method are subsequently converted into carbon nanofibers through stabilization and carbonization. However, the low molecular weight and insufficient viscosity of pure lignin prevent its direct electrospinning (Yan et al., 2025). Therefore, lignin is often blended with polymers such as polyacrylonitrile (PAN), polyethylene oxide (PEO), or polyvinyl alcohol (PVA), or subjected to chemical modification (Dai et al., 2025; Martínez Cánovas et al., 2026; Desidério et al., 2026). These limitations remain important challenges for the large-scale fabrication of lignin-derived carbon fibers.

In recent years, lignin-based carbon fibers have attracted increasing attention as electrode materials for advanced energy storage devices, particularly lithium-ion batteries and supercapacitors. Their high specific surface area, porous structure, and ability to be modified with heteroatoms can improve their electrochemical characteristics (Sun et al., 2025). For lithium-ion batteries, the electrical conductivity, structural stability, pore structure, and surface chemistry of carbon fibers are important for lithium-ion storage and transport. In supercapacitors, high specific surface area, accessible pores, and good electrical conductivity are essential for efficient charge storage and rapid ion transport.

The main advantages of lignin-based carbon fibers include their renewable origin, low cost, environmental benefits, and high carbon content. Among lignin types, organosolv lignin is particularly promising because of its relatively high purity and suitability for electrospinning. Despite these advantages, challenges associated with lignin heterogeneity, limited electrospinnability, structural changes during thermal treatment, and electrochemical performance remain. Therefore, further research on precursor composition, electrospinning, and thermal treatment is necessary to develop organosolv lignin-derived carbon nanofibers with improved performance for lithium-ion batteries and supercapacitors.

Materials and Methods. Pine and elm sawdust collected from furniture manufacturing plants in Almaty were used as lignocellulosic raw materials for lignin extraction. Polyacrylonitrile (PAN, molecular weight 100,000 g/mol, Sigma-Aldrich) was used as a spinning polymer to produce fibrous materials. Dimethylformamide (DMF, 99.8%, Sigma-Aldrich) was used as a solvent for preparing spinning solutions.

The morphology of the isolated lignin and electrospun lignin/PAN fibers was studied using scanning electron microscopy. Lignin samples were examined using a Quanta

CC BY NC

200i 3D microscope (FEI, USA), and the morphological features of the resulting fibers were further analyzed using a JEOL JSM-6490LA scanning electron microscope.

The chemical composition and functional groups of the isolated lignin were determined using Fourier transform infrared spectroscopy on a PerkinElmer Spectrum 65 spectrometer. Spectra were recorded in the range of 450-4000 cm^{-1} at a resolution of 4 cm^{-1}. The obtained data were used to identify characteristic functional groups and assess the purity of the isolated lignin.

The structural features of the carbonized fibers were studied using Raman spectroscopy on a Solver Spectrum (NT-MDT) spectrometer using a 473 nm laser. The signal accumulation time was 30 s. Analysis of the characteristic D- and G-bands allowed us to evaluate the degree of ordering of the carbon structure and changes in graphitization after heat treatment.

The thermal stability and degradation characteristics of the lignin/PAN fibers were studied using thermogravimetric analysis. Measurements were carried out under a nitrogen atmosphere over a temperature range from room temperature to 1000°C at a heating rate of 20°C/min.

The molecular structure of the isolated lignins was further studied using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (H NMR) on a JNM-ECA Jeol400 spectrometer operating at 399.78 MHz. DMSO-d_6 was used as a solvent.

The combined use of SEM, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, TGA, and H NMR allowed us to characterize the morphology, chemical structure, thermal behavior, and structural changes of lignin and the carbon fibers obtained from it.

Extraction of lignin from wood waste using the organosolv method. Lignin was isolated from wood waste using the organosolv method, using a mixture of formic and acetic acids. Pine, elm, and mixed wood waste sawdust were used as feedstock. An 8.5-gram sample of sawdust was placed in a reaction vessel, after which a mixture of formic and acetic acids in a 70:30 volume ratio was added. The reaction mixture was maintained with constant stirring at 115°C for 2.5 hours.

During the process, the lignocellulosic matrix of the wood gradually degraded, and the lignin dissolved. After completion of the process, the reaction mixture was cooled to room temperature, after which the insoluble residue was separated by filtration. To precipitate lignin, distilled water was added to the resulting extract in a 5:1 volume ratio, and the mixture was heated to 105°C. Dilution with water resulted in the formation and subsequent precipitation of lignin particles.

After 30 minutes of holding time, the resulting precipitate was separated by centrifugation at 5000 rpm for 5 minutes. The precipitated lignin was washed repeatedly with distilled water until a neutral pH was achieved, then dried at room temperature for 24 hours. To remove residual moisture, the samples were further held in a vacuum drying oven at 60°C for 1 hour (Figure 1).

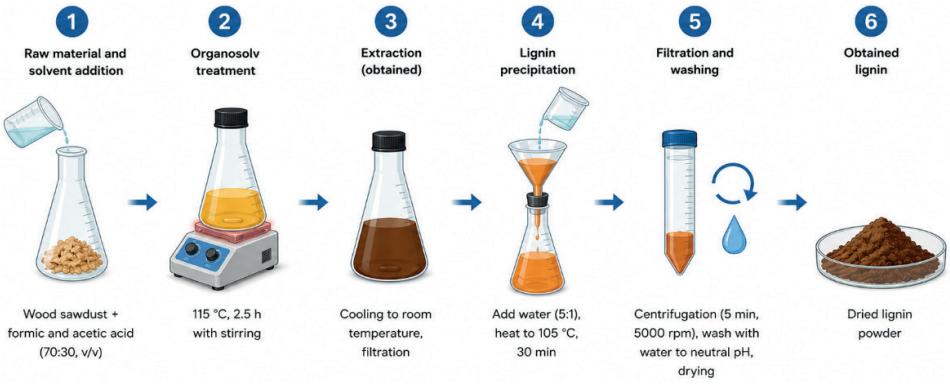


Figure 1. The process of obtaining lignin from wood waste.

The use of the organosolv process produces lignin that is virtually free of sulfur compounds and residual carbohydrates, which is an important advantage for its subsequent processing into carbon fiber materials.

As a result of the process, three samples of organosolv lignin were obtained: from mixed wood waste with a yield of 19.3%, from elm wood with 18.0%, and from pine sawdust with 16.7%. To evaluate the structure, morphology, and physicochemical properties, the obtained samples were analyzed using scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and proton NMR spectroscopy.

Production of Lignin-Based Fibers by Electrospinning. Lignin-based composite fibers were produced by electrospinning using a NanoFiber laboratory setup (AME Energy, Shenzhen, China, model AME-11). The general schematic of the experimental setup is shown in Figure 2.

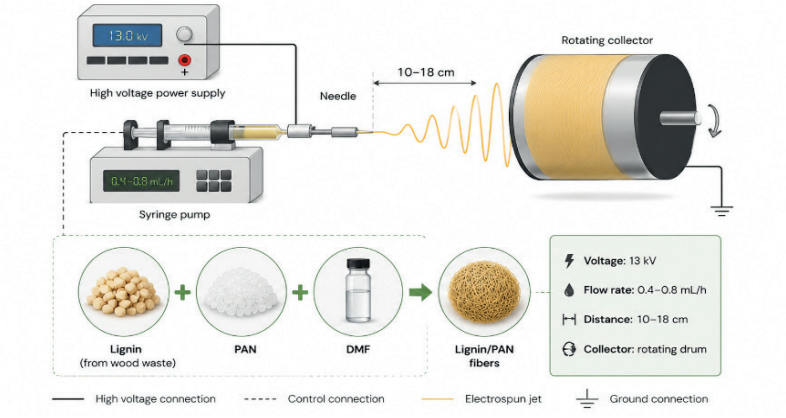


Figure 2. Diagram of the experimental installation for electrospinning.

During fiber formation, the operating voltage was maintained at 13 kV. The spinning solution feed rate was varied between 0.4 and 0.8 ml/h, and the distance between

CC BY NC

the capillary and collector was varied from 100 to 180 mm. The formed fibers were deposited on a rotating drum, which served as a collector.

Polyacrylonitrile (PAN), organosolv lignin, and dimethylformamide (DMF) were used to prepare the spinning solution. The lignin content was varied over a wide range-from 0 to 100% by weight relative to the PAN mass (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, and 100%)-which allowed us to evaluate the influence of solution composition on the fiber formation process and their morphological characteristics.

The solutions were prepared at room temperature by continuously stirring the components until a homogeneous, viscous system without visible undissolved particles was obtained. The resulting spinning solutions were used to subsequently form continuous lignin-containing fibers by electrospinning.

Thermal Stabilization and Carbonization of Fibers. The resulting lignin-polyacrylonitrile composite fibers were subjected to a two-stage heat treatment, including preliminary stabilization in an air atmosphere and subsequent carbonization in a nitrogen atmosphere.

The heat treatment was performed in a PT-T1600-L6012CB3 three-zone tube furnace (Zhengzhou Protech Technology Co., Ltd., China) with a maximum operating temperature of 1600°C and a temperature control accuracy of ±1°C. The samples were heated at a rate of 5°C/min to final temperatures of 800, 900, and 1000°C. Once the set temperature was reached, the samples were held for 60 minutes.

Carbonization was performed in a continuous nitrogen flow at a gas flow rate of 120 ml/min, which provided an inert atmosphere and prevented oxidation of the material during high-temperature treatment. After heat treatment, the samples were cooled to room temperature under a nitrogen atmosphere. Schematic illustration of the transformation of lignin/PAN fibers during thermal stabilization and carbonization is shown in Figure 3.

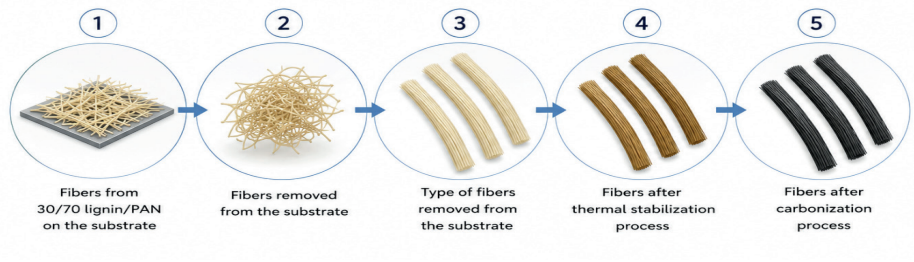


Figure 3. Schematic illustration of the transformation of lignin/PAN fibers during thermal stabilization and carbonization.

The morphological features and structural characteristics of the resulting carbon fibers were studied using scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, elemental analysis, and Raman spectroscopy.

Electrode Fabrication and Electrochemical Testing. To evaluate the electrochemical characteristics of the resulting carbon nanofibers, electrodes for supercapacitors and

lithium-ion batteries were fabricated. A 0.4 mm thick SS316L stainless steel foil was used as the current collector. Before applying the active material, the substrate surface was mechanically treated with P1000 abrasive paper and then polished with GOI No. 3 paste, which increased surface roughness and improved the adhesion of the electrode coating. The substrates were then sequentially cleaned in an ultrasonic bath using ethanol and distilled water, followed by drying at 120°C for 2 hours.

The active mass was prepared by mixing carbon nanofibers, acetylene black, and polyvinylidene fluoride (PVDF) in a 70:15:15 weight ratio. N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) was used as a solvent, gradually added while vigorously stirring the components until a homogeneous suspension was obtained. The resulting mixture was uniformly applied to the surface of the current collector, forming an active layer approximately 400 μm thick with an area of 1 x 2 cm². After coating, the electrodes were dried in a vacuum oven at 120°C for 12 hours to completely remove the solvent.

The electrochemical characteristics of the fabricated electrodes were initially studied in supercapacitors using cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge.

To evaluate the potential of the obtained carbon nanofibers as anode material for lithium-ion batteries, CR2032 half-cells were assembled in a sealed glovebox filled with argon (99.99% purity). Metallic lithium served as the counter and reference electrodes. A single-layer Celgard 2500 polypropylene membrane served as the separator, and a 1 M $LiPF_6$ solution served as the electrolyte. The carbon nanofibers fabricated in this study served as the working electrode (Figure 4).

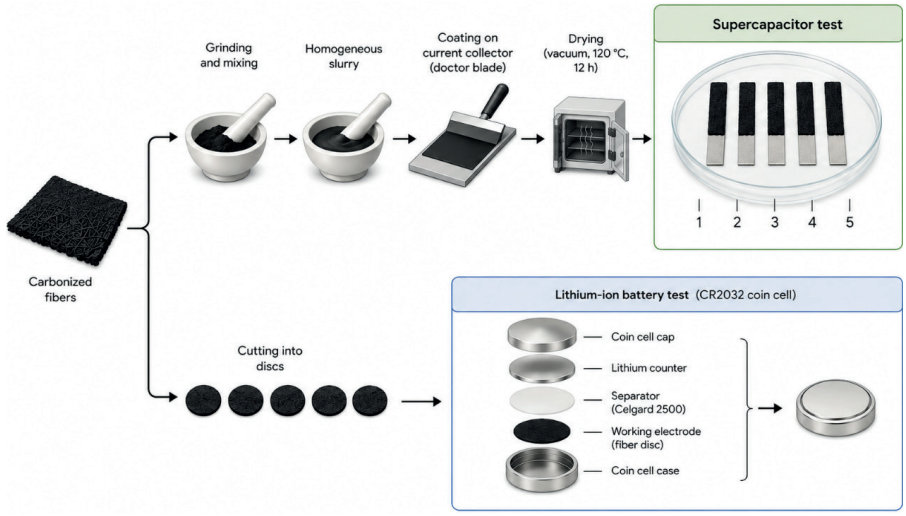


Figure 4. Schematic illustration of the preparation of carbon nanofiber electrodes for supercapacitor and lithium-ion battery applications.

The electrochemical characteristics of the lithium-ion half-cells were evaluated by cycling in charge-discharge modes, determining their specific capacity and cyclic stability.

CC BY NC

Results and Discussion. *Study of the Physicochemical Properties of Organosolv Lignin Obtained from Wood Waste.* The morphology of organosolv lignin isolated from mixed wood waste (MWW), pine, and elm sawdust was analyzed using scanning electron microscopy. As shown in Figure 5, all samples exhibited a developed porous structure with irregularly shaped macropores. The largest pores were observed in the lignin sample obtained from pine sawdust, with pore sizes exceeding 100 μm. For lignin from mixed wood waste and elm, the macropore sizes were approximately 100 μm. The formation of this structure is due to the specific characteristics of organosolv extraction and subsequent precipitation of the lignin, resulting in the formation of a loose, porous material. This morphology is favorable for the subsequent production of carbon fibers, as it facilitates more uniform dissolution of the precursor and the formation of a homogeneous spinning solution.

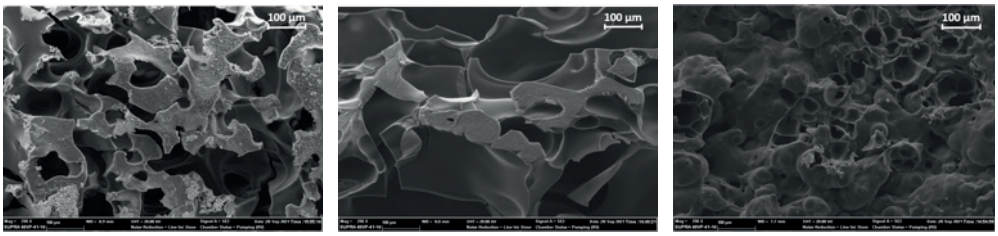


Figure 5. SEM images of the obtained lignins: (a) lignin from MWW; (b) pine lignin;(c) lignin from elm.

The resulting lignin samples were further analyzed using FTIR spectroscopy to determine functional groups and assess the purity of the isolated product. The spectra of samples obtained from various types of wood raw material are shown in Figure 6. Regardless of the wood source, all samples exhibit a similar set of characteristic absorption bands, indicating successful lignin isolation while preserving its chemical structure.

The broad absorption band at 3435 cm^{-1} corresponds to the stretching vibrations of hydroxyl groups found in the phenolic and aliphatic fragments of the lignin molecule. The band at 2926 cm^{-1} is attributed to the stretching vibrations of the C-H bonds of methyl and methoxyl groups. Intense bands at 1603 and 1512 cm^{-1} are due to vibrations of the aromatic ring and confirm the presence of the aromatic framework characteristic of lignin. Furthermore, absorption bands at 1375 and 1270 cm^{-1} indicate the presence of syringyl (S) and guaiacyl (G) structural units in the lignin structure.

Despite the similarity of the spectra, the intensities of individual bands vary slightly, due to the different ratios of syringyl and guaiacyl fragments depending on the type of wood raw material. As is known, hardwood lignin contains more syringyl units, while softwood lignin is dominated by guaiacyl structures. The increased content of guaiacyl units promotes the formation of more intermolecular bonds, which positively affects the thermal stability of the material and is an important factor during subsequent carbonization.

Thus, the IR spectroscopy results confirm that the organosolv method effectively

extracts lignin from various wood wastes while preserving its characteristic chemical structure. The absence of bands corresponding to carbohydrate and sulfur-containing impurities indicates a high degree of purity of the obtained samples and confirms their suitability as precursors for producing carbon nanofibers.

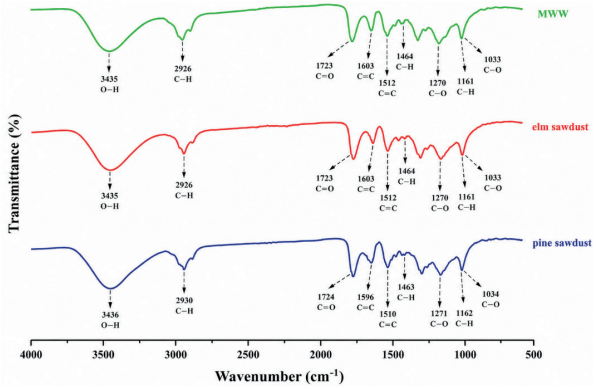
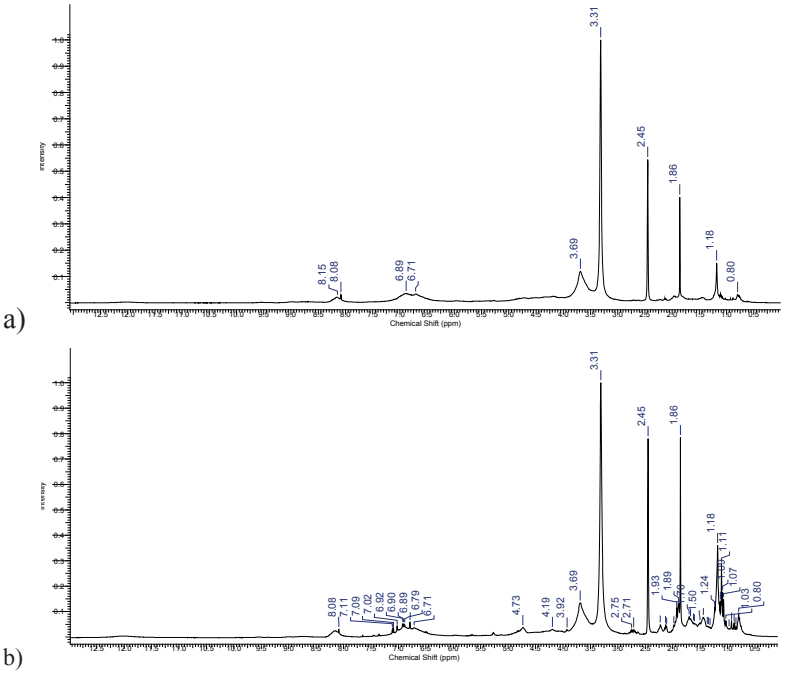


Figure 6. IR spectra of the obtained lignins.

Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{1}H NMR) was used to study the molecular structure of the isolated lignin samples. The resulting spectra of lignin isolated from mixed wood waste (MWW), pine, and elm sawdust are shown in Figure 7. The main chemical shifts corresponding to the characteristic structural fragments of lignin, along with their assignments, are listed in Table 1.



CC BY NC

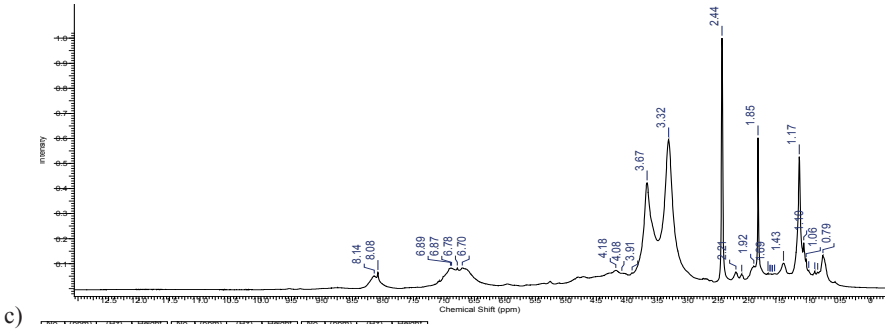


Figure 7. NMR spectra of the obtained lignins: (a) lignin from MWW; (b) pine lignin; (c) lignin from elm.

Table 1. Characteristic signal assignment and chemical shifts in the ^{1}H NMR spectra of the extracted lignins.

Chemical shift (ppm)	Appointment
0.80-1.2	Methyl and methylene protons
2.21	Aromatic acetate
2.45-4.73	Signals in this region refer to two aromatic protons in the structures of syringil and guaiacylpropane
6.70-7.11	Aromatic protons

Analysis of the NMR spectra revealed that all studied samples have a similar set of characteristic signals, indicating a similar chemical composition of the organosolv lignins, regardless of the type of original wood feedstock. Signals corresponding to protons of methyl and methylene groups of aliphatic side chains are observed in the 0.80-1.20 ppm range. The signal at 2.21 ppm corresponds to aromatic acetate fragments, while the region between 2.45 and 4.73 ppm characterizes protons of syringyl and guaiacyl structural units. Intense signals in the range of 6.70 and 7.11 ppm confirm the presence of aromatic protons characteristic of the aromatic backbone of lignin.

These results indicate the preservation of the main structural elements of lignin after organosolvent extraction. The presence of syringyl (S) and guaiacyl (G) units is consistent with FTIR spectroscopy data and confirms that the extraction process does not lead to significant changes in the chemical structure of the biopolymer. Moreover, the slightly higher signal intensity in the region of syringyl structures may indicate their predominance in the studied samples, potentially improving the thermal processability of lignin and producing more uniform carbon fibers.

A comparison of the spectra of lignin isolated from mixed wood waste, pine, and elm sawdust reveals no significant differences in either the location or intensity of the main signals. This indicates a similar chemical structure for the obtained organosolv lignins and confirms the effectiveness of the chosen extraction method for various types of wood raw materials.

A comprehensive analysis of the results obtained using SEM, FTIR spectroscopy, and ^{1}H NMR revealed that lignin isolated from mixed wood waste is virtually

indistinguishable in its morphological and structural characteristics from lignin obtained from individual wood species. Given these comparable physicochemical properties, as well as the urgency of the problem of recycling mixed wood waste, mixed wood waste (MWW) was chosen as the primary raw material for the subsequent production of carbon nanofibers.

This choice has not only scientific but also practical significance. In the wood processing industry, waste from various wood species is typically not separated but accumulates as a single mass, occupying significant space and creating additional environmental burden. Using mixed wood waste as a raw material simultaneously addresses the issue of its sustainable recycling and produces a promising precursor for the synthesis of carbon nanofibers.

Physicochemical Characteristics of Lignin/PAN-Based Carbon Nanofibers. Optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM) were used to evaluate the morphology and structure of the resulting fibers. The results are presented in Figure 8.

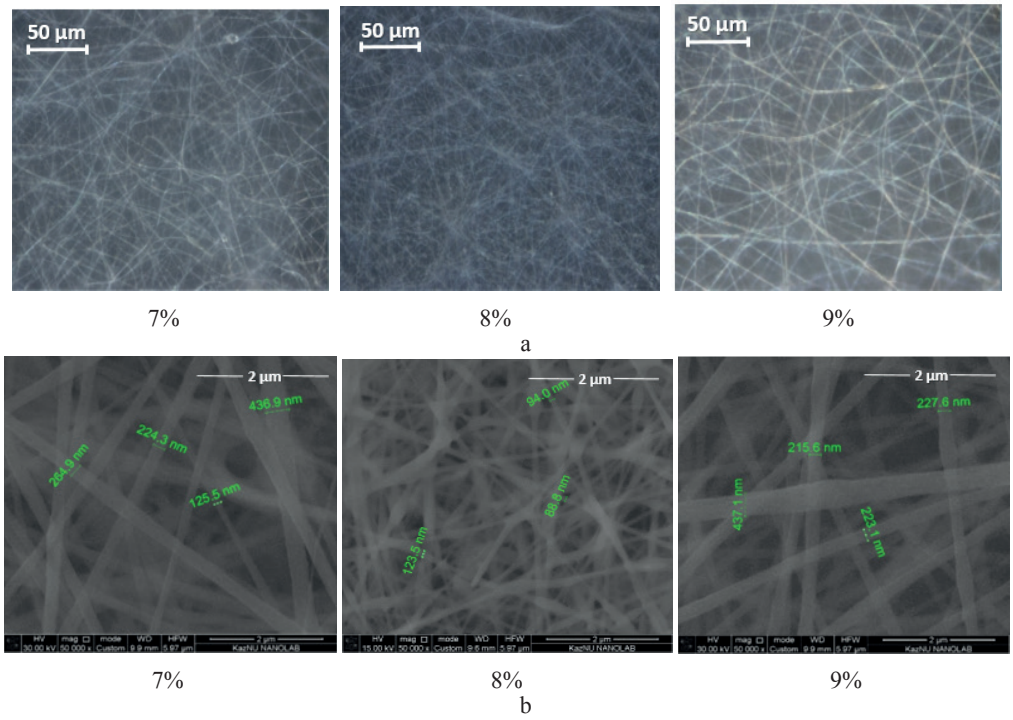


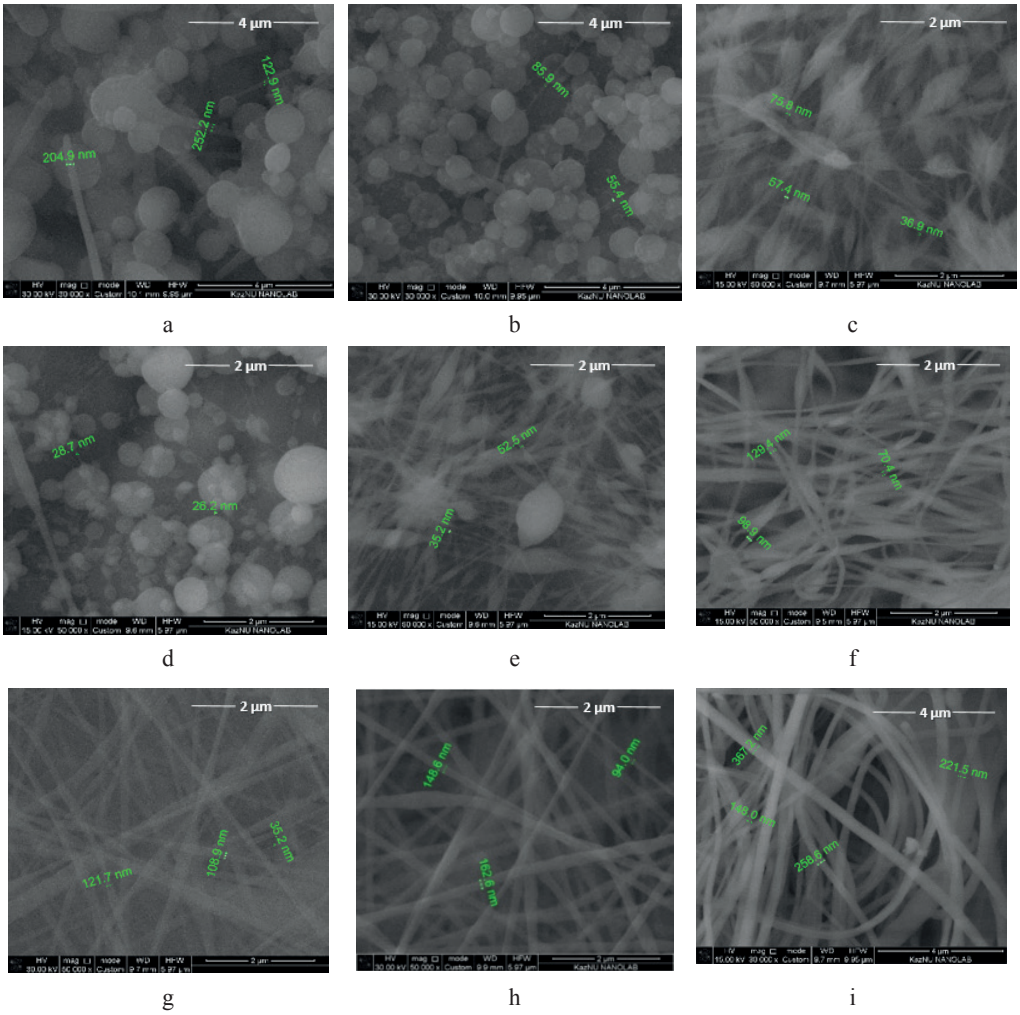
Figure 8. Optical and SEM images of lignin\PAN fibers: (a) optical imanges; (b) SEM images.

According to the optical images (Figure 8a), the resulting lignin/PAN fibers are continuous one-dimensional structures with a uniform surface. A more detailed SEM study (Figure 8b) revealed the effect of the spinning solution concentration on the morphology of the resulting fibers. At a solution concentration of 7 wt.%, the fiber diameter ranged from 125 to 440 nm, at 8 wt.%, it ranged from 88 to 123 nm, and at 9

CC BY NC

wt.%, it increased to 215 to 440 nm. The thinnest and most uniform fibers were obtained at a concentration of 8 wt.%, indicating an optimal combination of solution viscosity and electrospinning conditions.

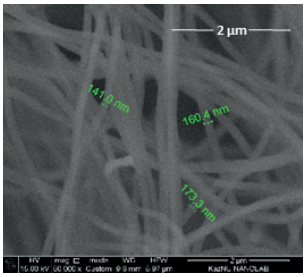
After determining the optimal spinning solution concentration, the effect of the lignin-to-PAN weight ratio on fiber formation was studied. For this purpose, composites with lignin contents ranging from 0 to 100 wt.% relative to the PAN weight were prepared. The morphology of the resulting samples was examined by SEM, and the average fiber diameter was determined using ImageJ software. The results are shown in Figure 9.



a b c

d e f

g h i



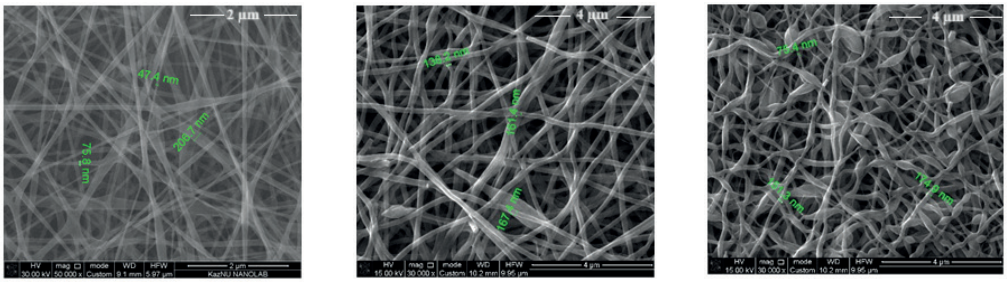
j

Figure 9. SEM images of lignin/PAN fibers: (a) pure lignin; (b) 90/10 lignin/PAN; (c) 80/20 lignin/PAN; (d) 70/30 lignin/PAN; I 60/40 lignin/PAN; (f) 50/50 lignin; (g) 40/60 lig-nin/PAN; (h) 30/70 lignin/PAN; (i) 20/80 lignin/PAN; (j) 10/90 lignin/PAN.

As can be seen in Figure 9, composites with lignin-to-PAN ratios of 10/90, 20/80, and 30/70 form continuous nanofibers with a smooth surface and no noticeable defects. As the lignin content increases to 40-50 wt.%, isolated spherical beads begin to appear, but the fibrous structure is maintained. Further increases in lignin content (60-80 wt%) are accompanied by the intense formation of "beads on a string" defects, indicating a decrease in jet stability during electrospinning. At a lignin content of 90 wt%, as well as when using pure lignin without the addition of PAN, the formation of continuous fibers is virtually absent; predominantly microspheres and agglomerates are observed.

The results show that increasing the lignin content leads to deterioration in the spinning properties of the solution due to the insufficient molecular weight of the lignin and the weak intertwining of the macromolecular chains. As a result, the influence of surface tension increases, promoting the formation of spherical defects. At the same time, increasing the PAN content ensures stable formation of continuous fibers, although accompanied by a slight increase in their diameter. Based on morphological analysis, it was established that a 30/70 (lignin/PAN) composition is optimal for producing defect-free nanofibers.

For further studies, fibers of the 30/70 (lignin/PAN) composition were selected and subjected to thermal stabilization and carbonization at temperatures of 800, 900, and 1000°C. The morphology of the resulting carbon nanofibers after carbonization is shown in Figure 10.



a b c

Figure 10. SEM micrographs of carbon fibers from 30/70 lignin/PAN carbonized at temperatures of: (a) 800 °C; (b) 900 °C; (c) 1000 °C.

CC BY NC

SEM images show that after carbonization, the fiber diameter decreases compared to the original lignin/PAN fibers. While the average diameter before thermal treatment was over 88 nm, after carbonization, it varied depending on the process temperature and was approximately 47 nm at 800°C, 130 nm at 900°C, and 75 nm at 1000°C. This decrease in diameter is due to the removal of volatile components and non-carbon elements during thermal decomposition of the organic matrix.

Along with the change in size, changes in the surface area of the carbon fibers are observed. Carbonization at 800°C maintains a relatively uniform structure, whereas increasing the temperature to 900-1000°C is accompanied by the appearance of localized defects and increased surface roughness. This is due to further aromatization processes and carbon structure rearrangement, accompanied by the removal of oxygen-containing functional groups and the formation of a more ordered carbon matrix.

Thus, the results of morphological studies showed that the optimal conditions for producing continuous, defect-free carbon nanofibers are the use of a spinning solution with a concentration of 8 wt.%, a 30/70 (lignin/PAN) weight ratio, and subsequent carbonization in the selected temperature range. The resulting fibers possess a well-developed continuous structure and were used for further electrochemical studies.

The thermal stability of the resulting lignin/PAN fibers was studied using thermogravimetric analysis (TGA). Differential thermograms (DSC) were also constructed for a more detailed analysis of the thermal degradation processes. The results are presented in Figure 11.

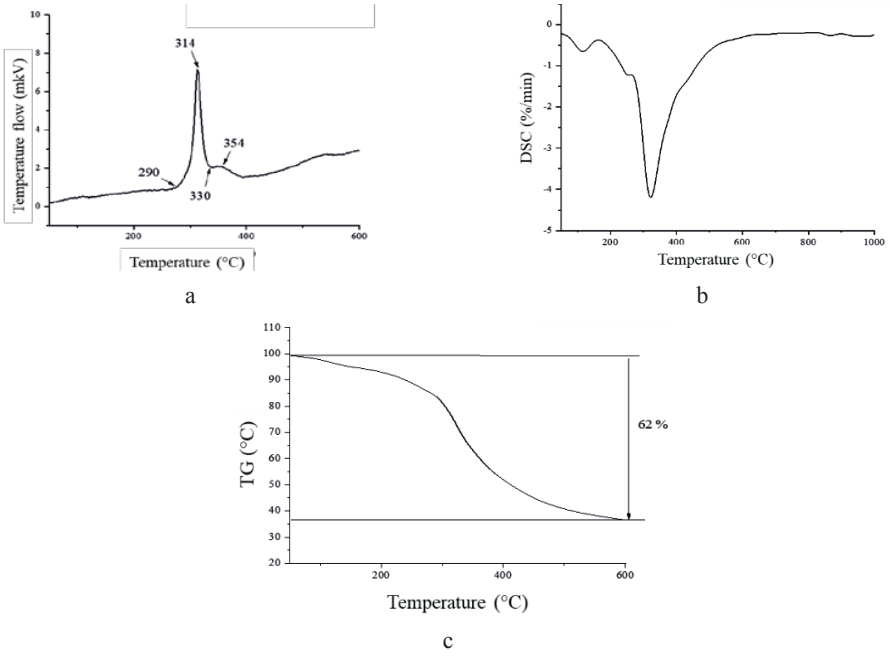


Figure 11. Curves of TGA and DSC nanofibers from 30/70 lignin/PAN: (a) curves of TGA (b) curves of DSC (c).

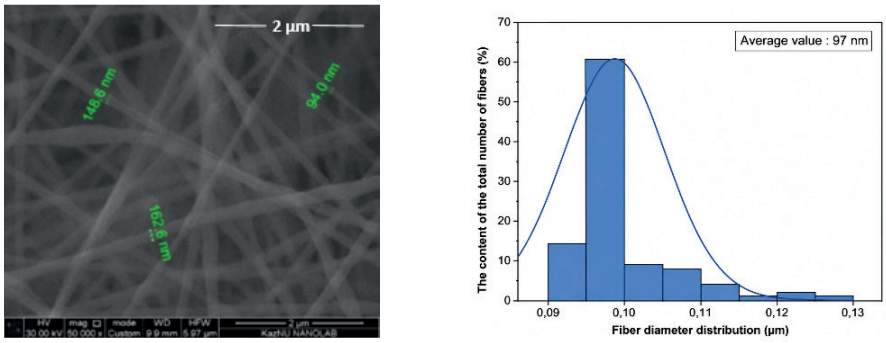
According to the thermogravimetric curves (Figure 11a), the thermal degradation of the composite fibers occurs in several sequential stages. In the temperature range up to 100°C, a slight weight loss is observed due to the removal of physically adsorbed moisture. The main weight loss occurs in the range of 100-500°C, where the thermal degradation of the composite components occurs sequentially. Polyacrylonitrile degradation begins at approximately 290°C, while intense lignin degradation is observed at approximately 400°C.

As Figure 11b shows, the two-stage nature of thermal decomposition is due to the different thermal stability of the composite components and the presence of oxygen-containing functional groups in the lignin structure. At this stage, dehydration reactions, side chain cleavage, and removal of volatile products occur, accompanied by the formation of a porous carbon structure.

According to TGA data, the total mass loss of the studied lignin/PAN fibers was approximately 62%, while the residual yield of the carbon product (semi-coke) reached 38%. The relatively high yield of carbon residue indicates good thermal stability of the resulting composite and confirms the potential of using organosolv lignin as a precursor for the synthesis of carbon nanofibers.

These results are consistent with published data and demonstrate that softwood lignin provides a comparatively high yield of carbon residue after carbonization. This represents an important advantage in the development of carbon materials for electrochemical energy sources.

To quantitatively evaluate the morphological characteristics of the electrospun fibers, their diameters were analyzed using ImageJ software. The fiber diameter distribution is shown in Figure 12.



a b

Figure 12. SEM micrography (a) of lignin/PAN fiber with fiber size distribution (b).

To plot the histogram, 100 individual fibers were analyzed, ensuring statistical reliability of the results. According to the data presented in Figure 12, the diameter of the fibers obtained at a lignin/PAN mass ratio of 30/70 varied between 90 and 128 nm, with an average diameter of 97 nm. The resulting distribution is characterized by a

CC BY NC

relatively narrow size range, indicating high homogeneity of the formed fibers and the stability of the electrospinning process under the chosen synthesis conditions.

To study the crystal structure of the obtained carbon nanofibers, X-ray diffraction (XRD) analysis was performed using Cu Kα radiation (λ = 1.54 Å). The diffraction patterns of the samples carbonized at temperatures of 800, 900, and 1000 °C are shown in Figure 13.

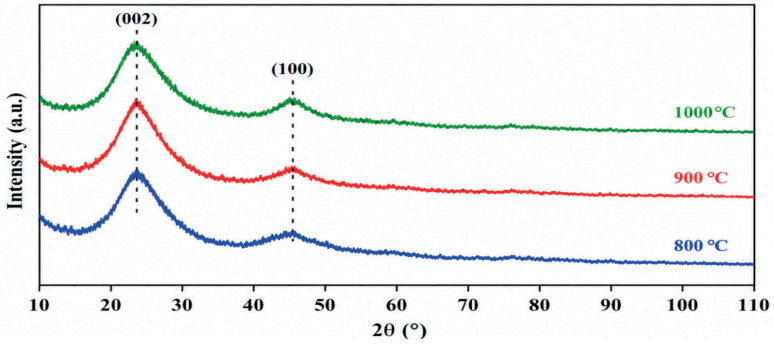


Figure 13. X-ray patterns of the carbon fibers.

As can be seen in Figure 13, all the studied samples exhibited two broad diffraction maxima located at 2θ ≈ 24.7° and 2θ ≈ 43.6°, corresponding to the (002) and (100) planes, respectively. The broad shape of the (002) peak indicates a predominantly amorphous structure of the carbon material and a low degree of graphitization, while the (100) peak indicates the presence of a turbostratic carbon structure formed during carbonization.

As the carbonization temperature increases, no significant change in the shape of the diffraction maxima is observed; however, a slight shift is observed, indicating a gradual restructuring of the carbon structure and an increase in its degree of order.

To quantify the structural changes, the interplanar spacings d(002) and d(100) were calculated using the Bragg equation. The calculation results are presented in Table 2.

Table 2. Parameters of the interlayer distance of carbon nanofibers.

Samples	{002}		{100}	
	2 θ	Distance, D (nm)	2 θ	Distance, D (nm)
CNF 800	24.7251	0.356245	43.6751	0.207083
CNF 900	24.9251	0.357655	43.8751	0.26185
CNF 1000	24.9751	0.35979	44.2251	0.204634

As shown in Table 2, the interplanar spacing for the (002) reflection ranges from 0.356 to 0.360 nm, while for the (100) plane it ranges from 0.205 to 0.262 nm. These values are typical of carbon materials with a turbostratic structure and are in good agreement with the X-ray diffraction data.

Thus, the XRD results confirm that carbonization produces carbon nanofibers

consisting predominantly of an amorphous carbon phase with individual ordered graphene-like regions. Increasing the carbonization temperature promotes partial structural ordering of the material, which is an important factor for increasing its electrical conductivity and its future use as an electrode material for electrochemical energy storage devices.

To assess the degree of structural ordering of the obtained carbon nanofibers, Raman analysis was performed using a Solver Spectrum spectrometer (NT-MDT). The Raman spectra of samples carbonized at temperatures of 800, 900, and 1000°C are shown in Figure 14.

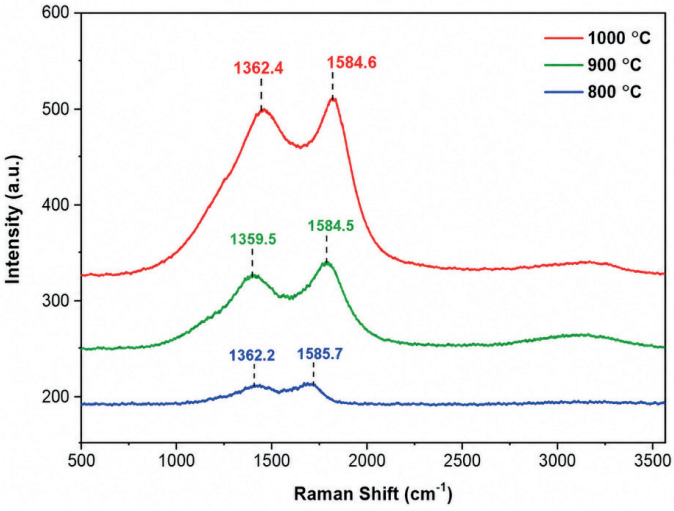


Figure 14. Raman spectra of carbon fibers.

As can be seen in Figure 14, all studied samples exhibit two broad bands at ≈1360 cm^{-1} (D band) and ≈1585 cm^{-1} (G band). The D band is associated with the presence of structural defects and symmetry breaking in the carbon lattice, while the G band corresponds to vibrations of sp^2-hybridized carbon atoms and characterizes the degree of structural ordering in the material.

Analysis of the spectra revealed that increasing the carbonization temperature leads to an increase in the degree of graphitization of the carbon nanofibers. During carbonization at 800 and 900°C, the degree of graphitization was approximately 22%, while at 1000°C it increased to 26.7%. The obtained results indicate a gradual ordering of the carbon structure with increasing heat treatment temperature, which is in good agreement with the X-ray diffraction analysis results.

Additionally, the specific surface area of the carbon nanofibers was determined using the BET method. For the 30/70 (lignin/PAN) sample, its value was 549.7 m^2/g, indicating the formation of a developed porous structure. A high specific surface area is an important factor ensuring the efficient transfer of electrolyte ions and increasing the contact area between the electrode and electrolyte.

CC BY NC

Thus, a comprehensive study using optical microscopy, SEM, EDS analysis, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and BET confirmed the successful production of continuous carbon nanofibers based on a 30/70 (lignin/PAN) composite. The resulting fibers are characterized by an average diameter of 97 nm, a high specific surface area, and signs of partial graphitization, making them promising electrode materials for supercapacitors and lithium-ion batteries.

Electrochemical Characteristics of Carbon Nanofiber-Based Electrodes. To evaluate the practical potential of the obtained carbon nanofibers, electrodes for supercapacitors and lithium-ion batteries were fabricated. The electrode fabrication process is described in detail in the "Materials and Methods" section.

The electrochemical characteristics of the supercapacitor electrodes were determined using cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge. For the CNF 30/70 sample carbonized at 800°C, the specific capacitance, calculated from galvanostatic charge-discharge curves at a current density of 0.1 A/g, was 136.4 F/g. According to cyclic voltammetry at a scan rate of 10 mV/s, the specific capacitance was 92.3 F/g. The obtained values demonstrate the excellent capacitive properties of the developed electrode material and its potential for use in high-power energy storage systems.

In addition to supercapacitors, electrodes for CR2032 lithium-ion batteries were fabricated, enabling the effect of carbonization temperature on the electrochemical characteristics of the material to be assessed. It was found that the sample carbonized at 800°C exhibited the highest discharge capacity, with a specific capacity of 797 mAh/g. Increasing the carbonization temperature to 900°C reduced the discharge capacity to 668 mAh/g, while for the sample processed at 1000°C, it was 594 mAh/g.

These results demonstrate that increasing the carbonization temperature does not always improve electrochemical characteristics. Despite the increased degree of graphitization at higher temperatures, the decrease in specific capacity is likely due to a reduction in the number of structural defects and active centers involved in charge accumulation. Thus, the optimal combination of structure and electrochemical properties was achieved for the CNF-800 sample, which demonstrated high specific capacity and stable operation during long-term cycling.

Conclusion. In this study, we developed an integrated approach to producing carbon nanofibers from mixed wood waste using organosolv lignin as a carbon precursor. It was found that lignin isolated from mixed wood waste, pine, and elm sawdust possesses similar morphological and structural characteristics, making it possible to use mixed wood waste as a promising raw material for producing carbon materials.

Optimal electrospinning conditions were achieved with a spinning solution concentration of 8 wt% and a lignin/PAN weight ratio of 30/70, ensuring the production of continuous, defect-free nanofibers with an average diameter of 97 nm. After carbonization, porous carbon nanofibers were formed with a developed surface area (549.7 m^2/g) and signs of partial graphitization, confirmed by XRD and Raman spectroscopy.

Electrochemical studies revealed that the sample carbonized at 800°C exhibited the best performance, achieving a supercapacitor specific capacitance of 136.4 F/g and a

lithium-ion battery discharge capacity of 797 mAh/g. These results confirm the potential of using carbon nanofibers synthesized from mixed wood waste as electrode materials for modern energy storage systems and demonstrate the feasibility of efficiently recycling wood waste into high-value-added materials.

References

Cao Q., Zhu H., Xu J., Zhang M., Xiao T., Xu S., Du B. (2024). Research progress in the preparation of lignin-based carbon nanofibers for supercapacitors using electrospinning technology: A review. International Journal of Biological Macromolecules. – Vol. 273. – Part 2. – P. 133037. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133037 (in Eng.).

Dai J., Li J., Wang K., Li J., Tong X., Guo D., Zhao H. (2025). Electrospinning fabrication of ethanol lignin/polyacrylonitrile composite carbon fibers for supercapacitor applications. International Journal of Biological Macromolecules. – Vol. 322. – Part 2. – P. 146743. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.146743 (in Eng.).

Desidério C. S., Perini H. F., Matos B. S., Curvelo A. A. S., da Silva M. V., Oliveira C. J. F., de Morais L. C. (2026). Electrospun Poly(vinyl alcohol) Composites Containing pH-Fractionated Kraft Lignin: Structural Characterization, Biocompatibility, and Immunomodulation. ACS Omega. – Vol. 11. – No. 10. – P. 15858-15868. https://doi.org/10.1021/acsomega.5c09388 (in Eng.).

Di Martino A., Ozaltin K., Hua L. S., Prianto A. H., Syahidah, Rochima E., Farobie O., Fatriasari W. (2025). Lignin-based hydrogels for application in agriculture: A review. International Journal of Biological Macromolecules. – Vol. 306. – Part 4. – P. 141744. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.141744 (in Eng.).

Guo L.-N., Gao Q., Ding J.-W., Xiong Z.-W., Chen S., Li X., Li D.-Q., Li J., Liu Z.-Q. (2025). Lignin: Dissolution, modification, and derived materials. International Journal of Biological Macromolecules. – Vol. 309. – Part 2. – P. 142748. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.142748 (in Eng.).

Hossen M. S., Islam T., Hasan M. Z., Bashar M. M., Luo L., Narita F. (2026). Biomass-Derived Activated Carbon: A Promising Candidate for Multifunctional Approach Toward Sustainable Advanced Materials. Advanced Sustainable Systems. – Vol. 10. – No. 2. – P. e01559. https://doi.org/10.1002/adsu.202501559 (in Eng.).

Jang D., Lee M. E., Choi J., Cho S. Y., Lee S. (2022). Strategies for the production of PAN-based carbon fibers with high tensile strength. Carbon. – Vol. 186. – P. 644-677. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.10.061 (in Eng.).

Jeon D., Sagong M., Kim M. S., Nam J. S., Park H., Kim I.-D. (2025). Electrospun Carbon Nanofibers for Clean Energy Applications: A Comprehensive Review. EcoMat. – Vol. 7. – P. e12517. https://doi.org/10.1002/eom2.12517 (in Eng.).

Jiao H., Cui M., Yuan S., Dong B., Xu Z. (2025). Carbon nanomaterials for co-removal of antibiotics and heavy metals from water systems: An overview. Journal of Hazardous Materials. – Vol. 489. – P. 137566. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.137566 (in Eng.).

Karppi J., Mikkilä J., Kontro J., Kuuskeri J., Maltari R., Zhang R., Lyra C., Sipilä J., Nousiainen P., Hildén K. (2025). Desulfurization of kraft lignin by white-rot fungus Obba rivulosa. Bioresource Technology Reports. – Vol. 32. – P. 102446. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2025.102446 (in Eng.).

Li S., Wu S., Wang Y., Jiang J., Zhang Y., Wang L. (2025). Effect of lignin extracted by different methods on the properties and structure of lignin/starch fiber membranes. Industrial Crops and Products. – Vol. 224. – P. 120400. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.120400 (in Eng.).

Martínez Cánovas P., Cito S., Medina F., Rosell-Llompart J. (2026). Organosolv Lignin-Based Electrospun Nanofibers: Stable Compositions and Morphological Insights. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – Vol. 14. – No. 4. – P. 1873-1883. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5c09295 (in Eng.).

Parot M., Rodrigue D., Stevanovic T. (2023). Electrospinning of Softwood Organosolv Lignin without Polymer Addition. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – Vol. 11. – No. 2. – P. 607-616. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05233 (in Eng.).

Shokrani Havigh R., Mahmoudi Chenari H. (2022). A comprehensive study on the effect of carbonization

temperature on the physical and chemical properties of carbon fibers. Scientific Reports. – Vol. 12. – P. 10704. https://doi.org/10.1038/s41598-022-15085-x (in Eng.).

Su J., Xing A., Hu J., Wu Y., Zhou J., Xu J., Wang X. (2026). Janus-structured wood-based evaporator: Electrospun lignin carbon nanofibers (LCNFs) with in situ Fe_3O_4 growth enable solar-driven seawater desalination and purification. Desalination. – Vol. 625. – P. 119937. https://doi.org/10.1016/j.desal.2026.119937 (in Eng.).

Wang T., Ren P., Liu Q., et al. (2026). Coal Tar Pitch-Based Porous Carbon: Synthetic Strategies and Their Applications in Energy Storage. Advanced Functional Materials. – Vol. 36. – No. 1. – P. e04092. https://doi.org/10.1002/adfm.202504092 (in Eng.).

Yan L., Huertas-Alonso A. J., Liu H., Dai L., Si C., Sipponen M. H. (2025). Lignin polymerization: Towards high-performance materials. Chemical Society Reviews. – Vol. 54. – No. 14. – P. 6634-6651. https://doi.org/10.1039/D4CS01044B (in Eng.).

Zhu Y., Chen L., Pan J., Jiang S., Wang J., Zhang G., Zhang K. (2025). Recent advances in COF-derived carbon materials: Synthesis, properties, and applications. Progress in Materials Science. – Vol. 148. – P. 101373. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2024.101373 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 498-516

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.469

UDC: 678.746:546.22:620.22
IRSTI: 31.25.19

©Toktabayeva A.K.[1], Makhayeva D.N.[1]*, Rakhmetullayeva R.K.[1], Rvaidarova G.O.[2], Issenova G.D.[2], 2026.
[1]Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;
[2]Kazakh Plant Protection and Quarantine Research Institute named after Zh.Zhiyembayev, Almaty, Kazakhstan.
*E-mail: Makhayeva.Danelya@kaznu.kz

SYNTHESIS, STRUCTURE, AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SULFUR-CONTAINING COMPOSITES BASED ON ANILINE, p-PHENYLENEDIAMINE, PHENOL, AND FORMALDEHYDE

Toktabayeva Assel — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: aseltoktabayeva@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-1313-8696;
Makhayeva Danelya — PhD, Senior Researcher, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: makhayeva.danelya@kaznu.kz, https://orcid.org/0000-0003-1250-9587;
Rakhmetullayeva Raikhan — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: raikhan.rakhmetullayeva@gmail.com, http://orcid.org/0000-0003-1002-2046;
Rvaidarova Gulnissam — Candidate of Biological Sciences, Kazakh Plant Protection and Quarantine Research Institute named after Zhazken Zhiyembayev, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: gulnisam@inbox.ru, https://orcid.org/0000-0003-4260-4411;
Issenova Gulmira — Candidate of Biological Sciences, Kazakh Plant Protection and Quarantine Research Institute named after Zhazken Zhiyembayev, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: isenova-gulmira@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3608-3146.

Abstract. The synthesis and investigation of sulfur-containing polymeric and composite materials have become one of the most important research areas in polymer chemistry and materials science. The accumulation of large amounts of elemental sulfur as a by-product of the oil and gas industry necessitates the development of efficient utilisation methods. Therefore, the synthesis of new sulfur-based functional materials and the study of their properties are of considerable scientific and practical interest.

This work aimed to synthesize sulfur-containing composites based on aniline, p-phenylenediamine, phenol, and formaldehyde and to investigate their structure and physicochemical properties. Novel composite materials were obtained through

the interaction of sulfur with aniline and p-phenylenediamine, as well as with phenol and formaldehyde in an alkaline medium. In the aniline-p-phenylenediamine-sulfur system, the product yield was 73.8%, and the sulfur content was 11.12%. In the phenol-formaldehyde-p-phenylenediamine-sulfur composition, the sulfur content was found to be 7.14%. To evaluate the effect of sulfur concentration on material properties, a series of phenol–formaldehyde-sulfur composites containing 3, 5, and 7 mol of sulfur were synthesized, with sulfur contents of 9.47%, 10.58%, and 12.23%, respectively.

The structure of the obtained products was characterized using FTIR, UV-Vis, and NMR spectroscopy (^{1}H and ^{13}C NMR). The sulfur content was determined by a gravimetric method, while morphological features were examined by optical microscopy. Spectroscopic analysis confirmed the formation of C-S bonds, the preservation of aromatic structural fragments, and the incorporation of sulfur into the polymer matrix. Increasing sulfur content resulted in a colour change from light violet to dark violet and was accompanied by an increase in structural porosity.

Keywords: sulfur-containing composites, sulfur, aniline, p-phenylenediamine, phenol, formaldehyde, polymeric materials, FTIR spectroscopy, NMR spectroscopy, morphology

For citations: *Toktabayeva A.K., Makhayeva D.N., Rakhmetullayeva R.K., Rvaidarova G.O., Issenova G.D. Synthesis, Structure, and Physicochemical Properties of Sulfur-Containing Composites Based on Aniline, p-Phenylenediamine, Phenol, and Formaldehyde. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 498-516. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.469*

©Тоқтабаева Ә.Қ.[1], Махаева Д.Н.[1]*, Рахметуллаева Р.Қ.[1], Рвайдарова Г.О.[2], Исенова Г.Д.[2], 2026.

[1]әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

[2]Ж.Жиембаев атындағы Қазақ өсімдік қорғау және карантин ғылыми-зерттеу институты, Алматы, Қазақстан.

*E-mail: Makhayeva.Danelya@kaznu.kz

АНИЛИН, п-ФЕНИЛЕНДИАМИН, ФЕНОЛ ЖӘНЕ ФОРМАЛЬДЕГИД НЕГІЗІНДЕГІ КҮКІРТҚҰРАМДЫ КОМПОЗИТТЕРДІҢ СИНТЕЗІ, ҚҰРЫЛЫМЫ ЖӘНЕ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Тоқтабаева Әсел — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

E-mail: aseltoktabayeva@gmail.com, https://orcid.org/ 0000-0002-1313-8696;

Махаева Данэля — PhD, аға оқытушы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

E-mail: makhayeva.danelya@kaznu.kz, https://orcid.org/0000-0003-1250-9587;

Рахметуллаева Райхан — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

E-mail: raikhan.rakhmetullayeva@gmail.com, http: // orcid.org/0000-0003-1002-2046;

Рвайдарова Гульнисам — биология ғылымдарының кандидаты, Ж.Жиембаев атындағы Қазақ өсімдік қорғау және карантин ғылыми-зерттеу институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: gulnisam@inbox.ru, https://orcid.org/0000-0003-4260-4411;
Исенова Гульмира — биология ғылымдарының кандидаты, Ж.Жиембаев атындағы Қазақ өсімдік қорғау және карантин ғылыми-зерттеу институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: isenova-gulmira@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3608-3146.

Аннотация. Қазіргі уақытта құрамында күкірт бар полимерлік және композициялық материалдарды алу мен зерттеу полимерлер химиясы мен материалтанудың өзекті бағыттарының бірі болып табылады. Мұнай және газ өнеркәсібінде элементтік күкірттің көп мөлшерде жиналуы оны тиімді кәдеге жарату жолдарын іздеуді талап етеді. Осыған байланысты күкірт негізіндегі жаңа функционалдық материалдарды синтездеу және олардың қасиеттерін зерттеу ғылыми және практикалық қызығушылық тудырады.

Жұмыстың мақсаты анилин, п-фенилендиамин, фенол және формальдегид негізіндегі күкіртқұрамды композиттерді синтездеу және олардың құрылымы мен физика-химиялық қасиеттерін зерттеу болып табылады. Зерттеу барысында күкірттің анилинмен және п-фенилендиаминмен, сондай-ақ фенол және формальдегидпен сілтілік ортада әрекеттесуі нәтижесінде жаңа композиттік материалдар алынды. Анилин-п-фенилендиамин-күкірт жүйесінде алынған өнімнің шығымы 73,8 %, ал құрамындағы күкірт мөлшері 11,12 % құрады. Фенол-формальдегид-п-фенилендиамин-күкірт негізіндегі композицияда күкірттің массалық үлесі 7,14 % болды. Күкірт мөлшерінің материал қасиеттеріне әсерін анықтау мақсатында фенол–формальдегид–күкірт жүйесінде күкірттің мөлшері 3, 5 және 7 мольге дейін өзгертіліп, сәйкесінше күкірттің массалық үлесі 9,47; 10,58 және 12,23 % болатын композиттер синтезделді.

Алынған өнімдердің құрылымы мен химиялық құрамын анықтау мақсатында инфрақызыл (ИҚ), ультракүлгін (УК) және ядролық магниттік резонанс (^{1}H және ^{13}C ЯМР) спектроскопия әдістері қолданылды. ИҚ-спектроскопиялық зерттеулер барысында бастапқы компоненттерге тән функционалдық топтардың тербеліс жолақтарымен қатар, синтез нәтижесінде түзілген жаңа байланыстарға сәйкес келетін сигналдар анықталды. Атап айтқанда, C–S байланыстарының түзілуі күкірттің полимерлік құрылымға химиялық жолмен енгізілгенін көрсетті. УК-спектрлерде ароматты құрылымдарға тән жұтылу жолақтарының сақталуы композиттер құрамындағы ароматты фрагменттердің өзгеріссіз қалғанын дәлелдеді. ^{1}H және ^{13}C ЯМР спектроскопия нәтижелері синтезделген материалдардың химиялық құрылымын қосымша растауға мүмкіндік берді.

Түйін сөздер: күкіртқұрамды композиттер, күкірт, анилин, п-фенилендиамин, фенол, формальдегид, полимерлік материалдар, ИҚ-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, морфология

©Токтабаева А.К.[1], Махаева Д.Н.[1]*, Рахметуллаева Р.К.[1], Рвайдарова Г.О.[2], Исенова Г.Д.[2], 2026.

[1]Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан;
[2]Казахский научно-исследовательский институт защиты и карантина растений имени Ж.Жиембаева, Алматы, Казахстан.
*E-mail: Makhayeva.Danelya@kaznu.kz

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АНИЛИНА, п-ФЕНИЛЕНДИАМИНА, ФЕНОЛА И ФОРМАЛЬДЕГИДА

Токтабаева Асель — кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: aseltoktabayeva@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-1313-8696;
Махаева Данэля — PhD, старший преподаватель, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: makhayeva.danelya@kaznu.kz, https://orcid.org/0000-0003-1250-9587;
Рахметуллаева Райхан — кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: raikhan.rakhmetullayeva@gmail.com, http: // orcid.org/0000-0003-1002-2046;
Рвайдарова Гульнисам — кандидат биологических наук, Казахский научно-исследовательский институт защиты и карантина растений имени Ж.Жиембаева, Алматы, Казахстан,
E-mail: gulnisam@inbox.ru, https://orcid.org/0000-0003-4260-4411;
Исенова Гульмира — кандидат биологических наук, Казахский научно-исследовательский институт защиты и карантина растений имени Ж.Жиембаева, Алматы, Казахстан,
E-mail: isenova-gulmira@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3608-3146.

Аннотация. В настоящее время получение и исследование серосодержащих полимерных и композиционных материалов является одним из актуальных направлений химии полимеров и материаловедения. Накопление значительных объемов элементарной серы в нефтегазовой промышленности требует поиска эффективных путей ее утилизации. В связи с этим синтез новых функциональных материалов на основе серы и изучение их свойств представляют научный и практический интерес.

Целью работы являлся синтез серосодержащих композитов на основе анилина, п-фенилендиамина, фенола и формальдегида, а также исследование их структуры и физико-химических свойств. В ходе исследования новые композиционные материалы были получены в результате взаимодействия серы с анилином и п-фенилендиамином, а также с фенолом и формальдегидом в щелочной среде. Для системы анилин–п-фенилендиамин–сера выход продукта составил 73,8 %, а содержание серы достигало 11,12 %. В композиции на основе фенола, формальдегида, п-фенилендиамина и серы массовая доля серы составила 7,14 %. Для оценки влияния содержания серы на свойства материалов в системе фенол–формальдегид–сера были синтезированы композиты с содержанием серы 3, 5 и 7 моль, для которых массовая доля серы составила соответственно 9,47; 10,58 и 12,23 %.

Структура полученных продуктов изучена методами инфракрасной (ИК), ультрафиолетовой (УФ) и ядерно-магнитно-резонансной (^{1}H и ^{13}C ЯМР) спектроскопии. Содержание серы определяли гравиметрическим методом, а морфологические особенности исследовали с использованием оптической микроскопии. Результаты исследований подтвердили образование связей C–S, сохранение ароматических структур и включение серы в полимерную матрицу. Установлено, что увеличение содержания серы приводит к изменению окраски материалов от светло-фиолетовой до темно-фиолетовой и сопровождается ростом пористости структуры.

Ключевые слова: серосодержащие композиты, сера, анилин, п-фенилендиамин, фенол, формальдегид, полимерные материалы, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, морфология

Кіріспе. Қазіргі уақытта құрамында күкірт бар полимерлік және композициялық материалдарды алу мен зерттеу полимерлер химиясы мен материалтанудың қарқынды дамып келе жатқан бағыттарының бірі болып табылады (Chung et al., 2013; Tarasova et al., 2021; Saini & Sandhu, 2023). Мұнай және газ өнеркәсібінің қарқынды дамуына байланысты әлемде элементтік күкірттің айтарлықтай қоры жинақталуда. Күкірт негізінен мұнайды және табиғи газды гидротазалау процестерінің жанама өнімі болып табылады (Chung et al., 2013; Song et al., 2025). Күкірт қалдықтарының көп мөлшерде жиналуы қоршаған ортаға кері әсерін тигізіп қана қоймай, оларды тиімді кәдеге жарату мәселесін де туындатады. Осыған байланысты күкіртті жоғары қосылған құны бар функционалдық материалдарға айналдыру қазіргі химия ғылымы мен технологиясының маңызды міндеттерінің бірі болып табылады (Parker et al., 2017; Tarasova et al., 2021; Xun et al., 2025).

Соңғы жылдары элементтік күкірт негізінде әртүрлі полимерлер мен композиттік материалдарды синтездеуге бағытталған зерттеулер қарқынды жүргізілуде. Күкірттің органикалық мономерлермен әрекеттесуі нәтижесінде алынатын материалдар жоғары химиялық тұрақтылыққа, коррозияға төзімділікке және ерекше функционалдық қасиеттерге ие болады (Tarasova et al., 2021; Saini & Sandhu, 2023; Song et al., 2025). Әсіресе кері вулканизация әдісі арқылы алынған күкіртқұрамды полимерлер ауыр металл иондарын сорбциялау, энергия сақтау жүйелері мен құрылыс материалдарын өндіру салаларында кеңінен қолданылуда (Parker et al., 2017; Crockett et al., 2022; Vlahović et al., 2025).

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінде жүргізілген зерттеулерде күкірттің ароматты аминдермен әрекеттесуі нәтижесінде күкіртқұрамды бояғыштар мен пигменттерді алу мүмкіндігі көрсетілген. Атап айтқанда, А.А. Мамутова мен Е.В. Балашов күкіртті бояғыштарды синтездеу және модификациялау заңдылықтарын зерттеген (Mamutova & Balashov, 2009). Кейінгі жұмыстарда күкірттің анилинмен әрекеттесуі негізінде жаңа күкіртті пигменттер алынып, олардың қасиеттері сипатталған (Nurkina et al., 2017).

Осыған байланысты анилин, п-фенилендиамин, фенол және формальдегид

негізіндегі күкіртқұрамды композиттерді синтездеу, олардың құрылымын және физика-химиялық қасиеттерін зерттеу ғылыми және практикалық тұрғыдан өзекті болып табылады. Осы жұмыстың мақсаты күкірттің аталған ароматты қосылыстармен әрекеттесуі нәтижесінде түзілетін композиттердің синтезін жүзеге асыру, олардың құрылымын ИҚ-, УК- және ЯМР-спектроскопия әдістерімен зерттеу және күкірт мөлшерінің материал қасиеттеріне әсерін анықтау болып табылады.

Материалдар мен зерттеу әдістері. *Материалдар:* молекулалық массасы 108,4 г/моль болатын п-фенилендиамин, анилин, фенол («Invictus»), «Ratmir» фирмасы өндірген 37%-дық формалин ерітіндісі, техникалық күкірт және натрий гидроксиді («Anvil») алдын ала тазартусыз пайдаланылды.

Күкірт, п-фенилендиамин және анилин негізіндегі композиттерді синтездеу. Араластырғышпен, кері тоңазытқышпен және термометрмен жабдықталған үш мойынды колбаға 10 г (0,0925 моль) п-фенилендиамин, 3,2 г (0,1 моль) күкірт, 4,54 мл (0,05 моль) анилин, 2 г (0,05 моль) натрий гидроксиді және 10,3 мл (0,57 моль) дистилденген су енгізілді. Синтез 115-117 °С температурада 11 сағат бойы жүргізілді. Алынған қоспа вакуумда сүзілді және 30-40 °С температурада кептірілді.

Күкірт, фенол, п-фенилендиамин және формальдегид негізіндегі композиттерді алу. Араластырғышпен, кері тоңазытқышпен және термометрмен жабдықталған үш мойынды колбаға 0,10 г (0,000925 моль) п-фенилендиамин, 9,6 г (0,3 моль) күкірт, 3,23 мл (0,12 моль) формальдегид, 9,4 г (0,1 моль) фенол және 4 г (0,1 моль) натрий гидроксиді енгізіліп, қоспа 90-95 °С температурада 2 сағат бойы үздіксіз араластырылды. Синтез аяқталғаннан кейін реакциялық қоспа бейтарап ортаға дейін дистилденген сумен жуылды. Композиция құрылымын анықтау мақсатында оның әртүрлі еріткіштердегі ерігіштігі зерттелді.

Күкірт, фенол және формальдегид негізіндегі композиттерді синтездеу. Араластырғышпен, кері тоңазытқышпен және термометрмен жабдықталған үш мойынды колбаға 9,6; 16,0 және 22,4 г (тиісінше 0,3; 0,5 және 0,7 моль) күкірт, 3,23 мл (0,12 моль) формальдегид, 9,4 г (0,1 моль) фенол және 4 г (0,1 моль) натрий гидроксиді енгізілді. Қоспа 90-95 °С температурада 2 сағат бойы үздіксіз араластырылды. Реакция аяқталған соң өнім дистилденген сумен бейтарап ортаға дейін жуылды. Алынған композициялардың құрылымын зерттеу үшін олардың әртүрлі еріткіштердегі ерігіштігі анықталды.

Физика-химиялық талдау әдістері. Алынған үлгілердің құрылымын анықтау үшін Фурье түрлендірулі JNN-ECA 400 («Jeol», Жапония) ЯМР-спектрометрі (100-400 МГц) және Carry 660 FTIR («Agilent», АҚШ) ИҚ-спектрофотометрі қолданылды. ИҚ-спектрлерді түсіру үшін үлгілер KBr-пен араластырылып, PIKE таблеткалау престің көмегімен таблеткалар дайындалды.

Синтезделген үлгілердің абсорбциялық спектрлері қалыңдығы 1 мм кварц кюветада SPECORD® 200 PLUS (Германия) спектрофотометрінде тіркелді.

Композициялық материалдардың морфологиясын зерттеу үшін Leica DM 6000 M оптикалық микроскопы пайдаланылды.

Алынған композициялардағы күкірт мөлшерін сандық анықтау. Зерттелетін заттың (өнімнің) белгілі мөлшері құрғақ немесе ерітінді күйінде дөңгелек түпті колбаға орналастырылды. Оған 4%-дық NaOH ерітіндісінің 3 тамшысы және 10 мл 30%-дық сутек асқын тотығы қосылып, колба 1 сағатқа жабық күйде қалдырылды. Кейін ерітінді қайнауға дейін қыздырылып, 20 минут бойы қайнатылды. Бұдан соң қосымша 10 мл 30%-дық сутек асқын тотығы енгізіліп, тағы 30 минут қайнатылды. Кейін 30-40 мл су қосылып, ерітінді көлемі екі есе азайғанша қайнату жалғастырылды.

Алынған ерітінді сүзгіден өткізіліп, фильтратқа 0,1 М $BaCl_2$ ерітіндісі қосылды. Нәтижесінде ақ түсті тұнба түзілді. Тұнба сүзгіден өткізіліп, құрғақ күйге дейін кептіріліп, өлшенді.

Зат құрамындағы күкірт мөлшері (1) формула бойынша есептелді.

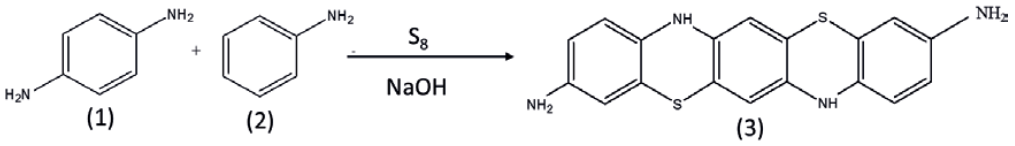
$$W_S = \frac{(m_{BaSO4} * 32.06 * 100)}{233.4 * m_{зертт.зат}} \quad (1)$$

мұндағы $m_{зертт.зат}$ - зерттелетін үлгінің массасы (0,1 г); әдістің салыстырмалы қателігі 0,22-3,3 % аралығында болады.

Нәтижелер мен талқылаулар. Күкірт негізіндегі композиттік материалдар п-фенилендиамин-анилин-күкірт, фенол-формальдегид-п-фенилендиамин-күкірт және фенол-формальдегид-күкірт жүйелерінде синтезделді. Алынған өнімдердің шығымы, күкірт мөлшері және құрылымдық ерекшеліктері спектроскопиялық әдістер арқылы зерттелді.

П-фенилендиамин (1), анилин (2) және күкірттің (3) сілтілік ортада 1,8:1:2 мольдік қатынаста әрекеттесуі нәтижесінде 1 суреттегі сызбаға сәйкес қоңыр түсті ұнтақ тәрізді композитті қосылыс алынды. Өнімнің шығымы 73,8 %, ал құрамындағы күкірт мөлшері 11,12 % болды.

Сызба 1

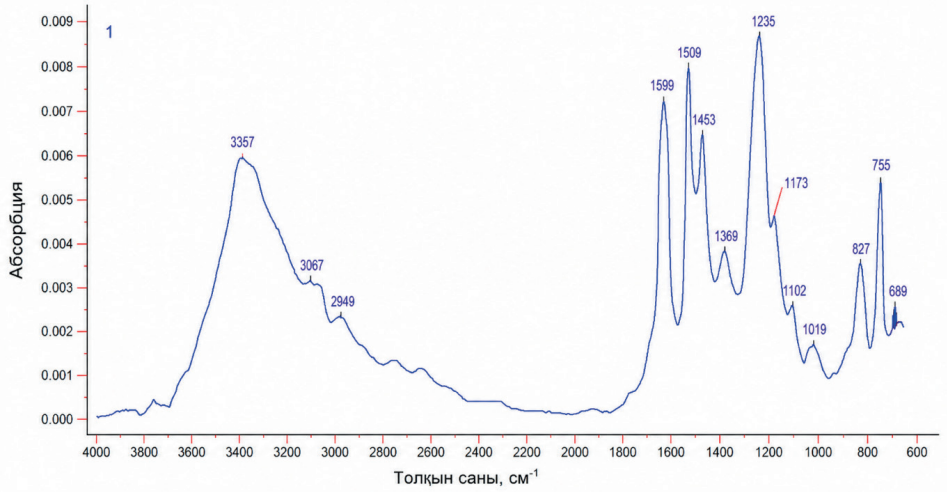


Сурет 1. п-фенилендиаминнің (1), анилиннің (2) және күкірттің (3) сілтілік ортадағы әрекеттесу сызбасы.

Алынған қосылыстың құрылымы ИҚ-, УК- және ЯМР-спектроскопия әдістерімен зерттелді. ИҚ-спектрде (сурет 2) 753, 827, 1173, 1235, 1369, 1453, 1509, 1599 және 3357 $см^{-1}$ аймақтарында сипаттамалық жұтылу жолақтары байқалды. Бұл жолақтар C-S, C_{ar}-N және C=C байланыстарының, сондай-ақ -CH_2,

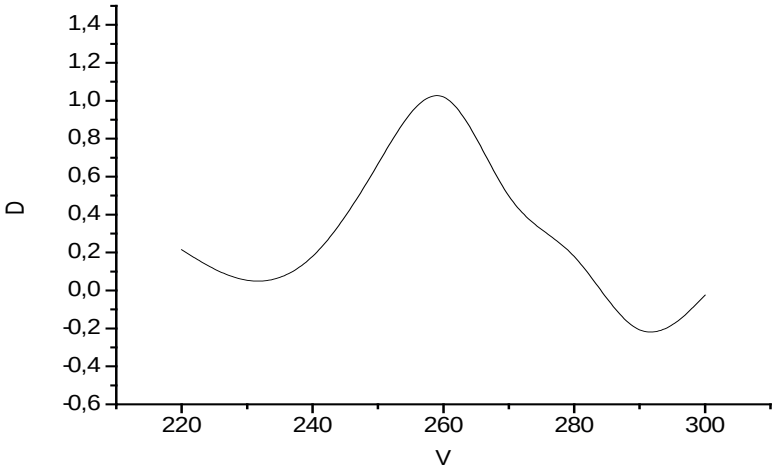
CC BY NC

-NH- және -NH_2 функционалдық топтарының болуын көрсетеді. Атап айтқанда, 753 $см^{-1}$ аймағындағы жұтылу жолағы күкірттің органикалық фрагменттермен байланысуын дәлелдейтін C-S байланыстарына сәйкес келеді, ал 1599 және 3357 $см^{-1}$ аймақтарындағы жолақтар амин топтарының сақталғанын көрсетеді.



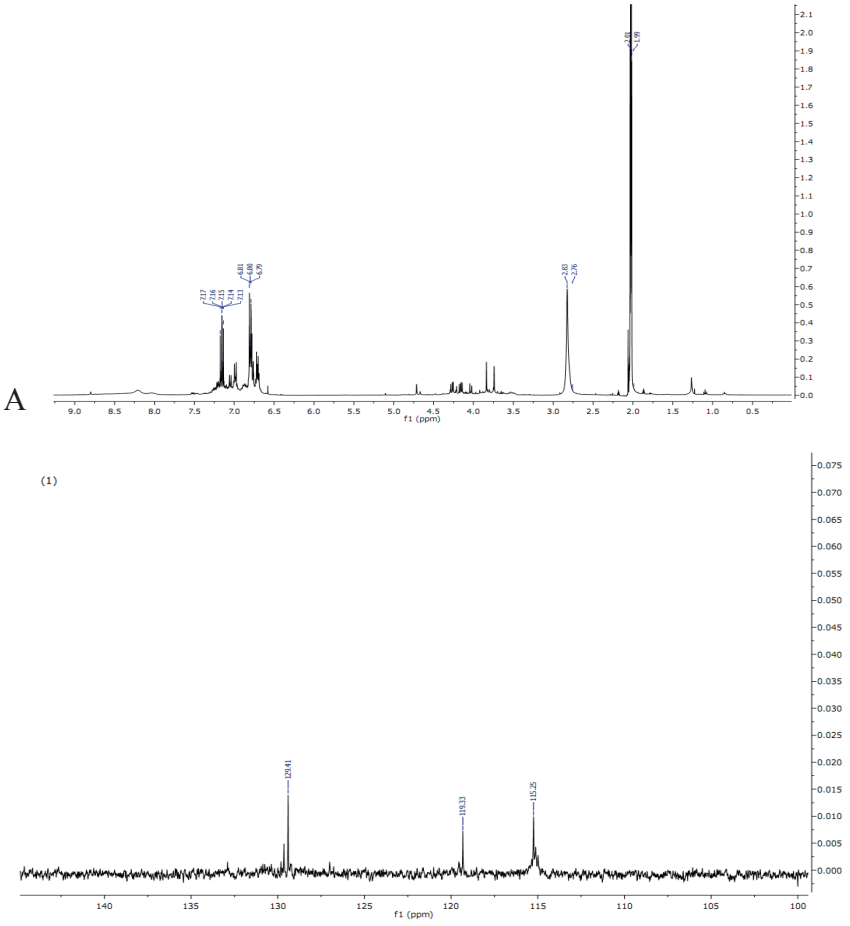
Сурет 2. Анилин, п-фенилендиамин және күкірт негізіндегі композитті материалдың ИҚ-спектрі.

УК-спектрде (сурет 3) 265 нм аймағында жұтылу максимумы тіркелді, бұл ароматты сақинамен байланысқан және бос электрон жұбы бар топтарға тән n→π* электрондық ауысулармен түсіндіріледі.



Сурет 3. Анилин, п-фенилендиамин және күкірт негізіндегі композитті материалдың ацетон еріткішіндегі УК-спектрі.

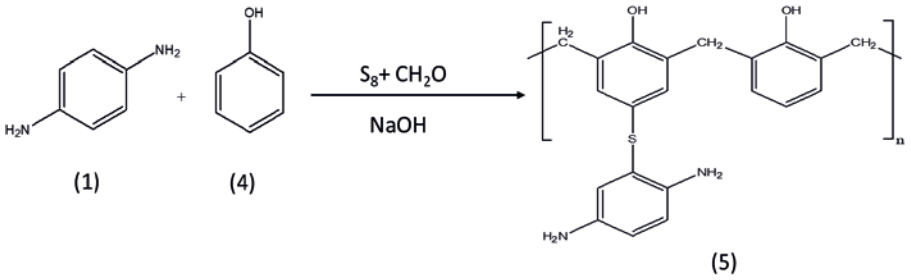
4 суретте көрсетілген ^{1}H ЯМР спектрінде δ 6,79–7,17 м.ү. аралығында байқалған мультиплетті сигналдар ароматты сақинадағы протондарға тән болды. ^{13}C ЯМР спектрінде δ 115,35; 119,33 және 129,41 м.ү. аймақтарында сигналдардың болуы қосылыс құрамында ароматты көміртек атомдарының бар екенін растады.



Сурет 4. Анилин, п-фенилендиамин және күкірт негізіндегі композитті материалдың (А) ^{1}H ЯМР- және (Б)^{13}C ЯМР-спектрлері.

Келесі кезеңде п-фенилендиаминнің (1), фенолдың (4), формальдегид пен күкірттің сілтілік ортада 1,0:3,2:1,1:1,3 мольдік қатынаста әрекеттесуі нәтижесінде 5 суреттегі сызбаға сәйкес (5) қосылыс синтезделді.

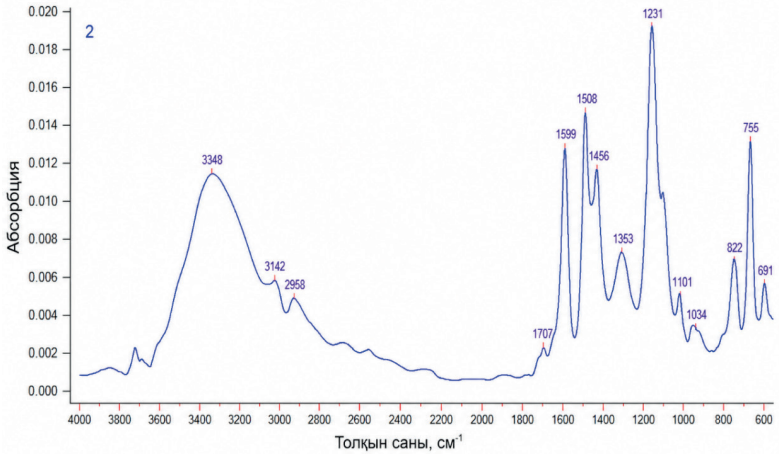
Сызба 2



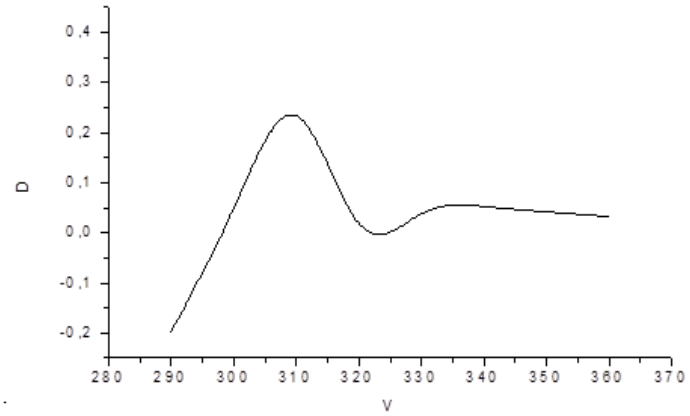
Сурет 5. П-фенилендиаминнің (1), фенолдың (4), формальдегидтің және күкірттің сілтілік ортадағы әрекеттесу сызбасы.

Синтез натрий гидроксиді қатысында 90-95°С температурада 2 сағат бойы жүргізілді. Нәтижесінде қою қоңыр түсті шайыр тәрізді өнім алынды. Қосылыстағы күкірттің массалық үлесі 7,14 % болды.

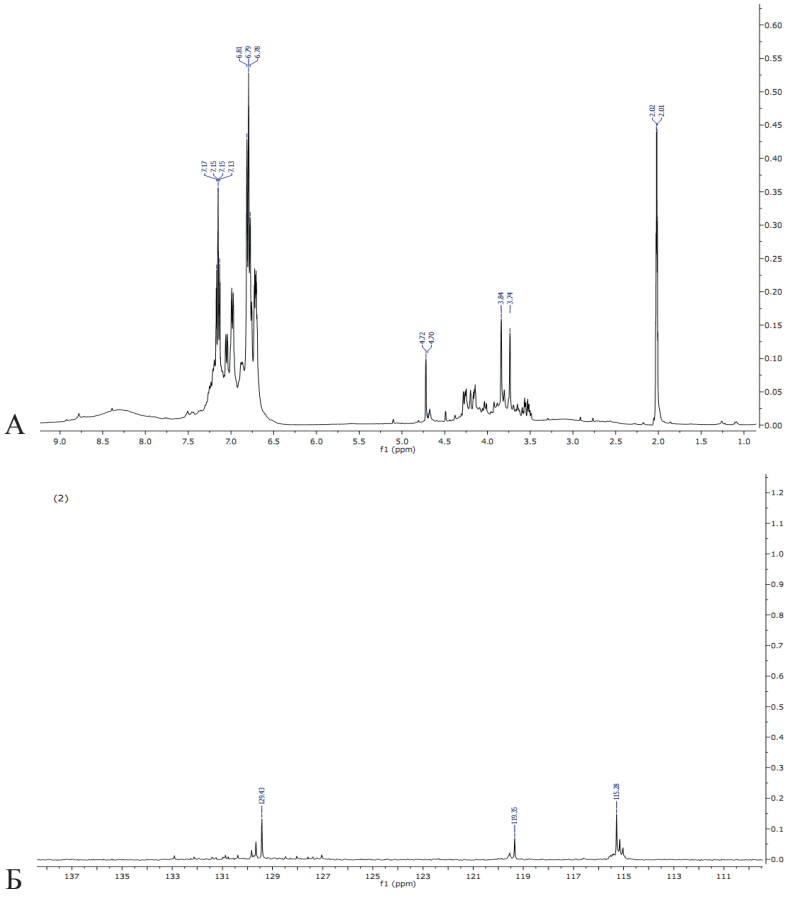
Алынған қосылыстың құрылымы ИҚ-, УК- және ЯМР-спектроскопия әдістерімен зерттелді. ИҚ-спектрде 691, 755, 822, 1231, 1363, 1508, 1599 және 3348 $см^{-1}$ аймақтарында жұтылу жолақтары байқалды. Бұл жолақтар C-S, C_{ar}-O, C_{ar}-N және C=C байланыстарының, сондай-ақ $-CH_2$, -OH және $-NH_2$ функционалдық топтарының болуын көрсетеді. УК-спектрде (сурет 7) 315 нм аймағында жұтылу максимумы тіркелді, бұл ароматты құрылымдағы электрондық ауысулардың күшеюімен байланысты. 8 суретте көрсетілген ^{1}H ЯМР спектрінде δ 6,78–7,17 м.ү. аралығында ароматты сақина протондарына тән мультиплетті сигналдар байқалды. ^{13}C ЯМР спектрінде δ 115,28; 119,35 және 129,43 м.ү. аймақтарындағы сигналдар ароматты көміртек атомдарының болуын растады.



Сурет 6. Фенол, формальдегид, п-фенилендиамин және күкірт негізіндегі композитті материалдың ИҚ-спектрі.



Сурет 7. Фенол, формальдегид, п-фенилендиамин және күкірт негізіндегі композитті материалдың УК-спектрі.



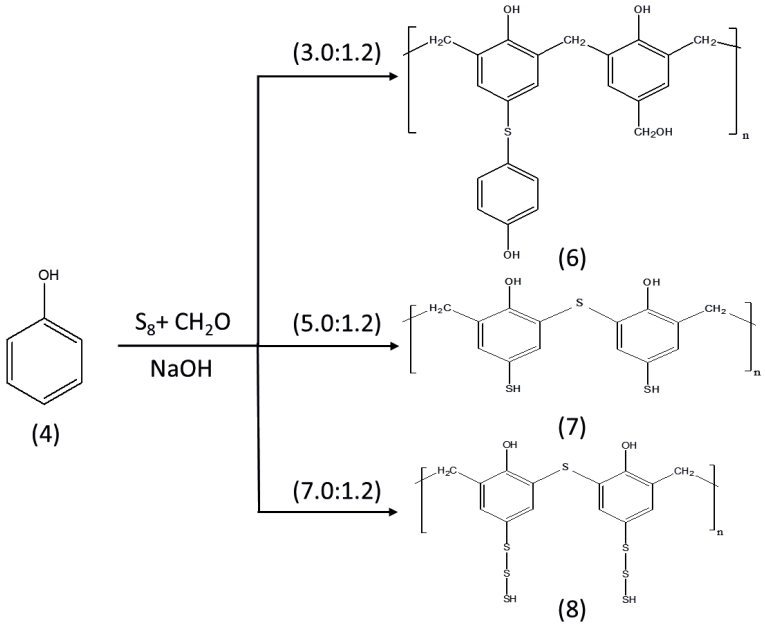
Сурет 8. Фенол, формальдегид, п-фенилендиамин және күкірт негізіндегі композитті материалдың (А) ^{1}Н ЯМР- және (Б)^{13}С ЯМР-спектрлері.

CC BY NC

Күкірт құрылыс материалдары, күкіртбетон және күкіртті асфальт өндірісінде кеңінен қолданылатын маңызды компонент болғандықтан, оның мөлшерін арттырудың композициялық материалдардың қасиеттеріне әсері қосымша зерттелді. Осы мақсатта фенол-формальдегид-күкірт жүйесінде күкірт мөлшері 3, 5 және 7 мольге дейін ұлғайтылып, сәйкесінше (6), (7) және (8) қосылыстары синтезделді (сызба 3, сурет 9). Реакциялар натрий гидроксиді қатысында 95-100 °С температурада 2 сағат бойы жүргізілді.

Зерттеу нәтижелері бастапқы реакциялық қоспадағы күкірт мөлшерінің артуымен композициялардағы күкірттің массалық үлесі де жоғарылайтынын көрсетті. Атап айтқанда, күкірттің мөлшері 3 моль болған жағдайда оның композициядағы мөлшері 9,47 %, 5 моль болғанда 10,58 %, ал 7 моль болғанда 12,23 % құрады. Сонымен қатар күкірт концентрациясының артуына байланысты алынған материалдардың түсі ашық күлгіннен қою күлгін түске дейін өзгеріп, олардың морфологиялық құрылымында айқын айырмашылықтар байқалды. Бұл өзгерістер күкірттің полимерлік матрицаға ену дәрежесінің артуымен және композиция құрылымының күрделенуімен байланысты болуы мүмкін.

Сызба 3



Сурет 9. Фенолдың, формальдегидтің және күкірттің әртүрлі мольдік қатынастардағы әрекеттесу сызбасы.

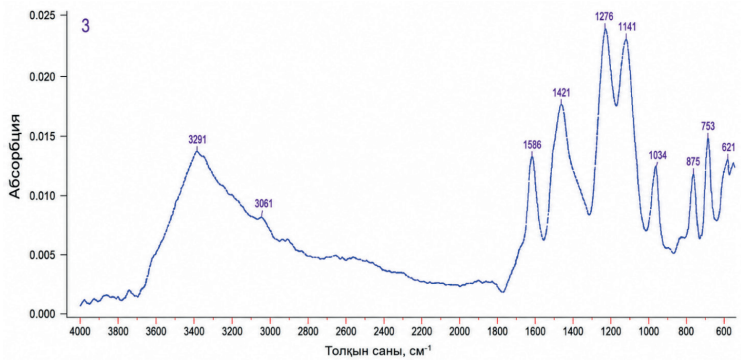
Фенол, формальдегид және күкірттің 1,0:1,2:3,0 мольдік қатынаста әрекеттесуі нәтижесінде (6) қосылысы алынды. Қосылыстағы күкірттің массалық үлесі 9,47 % құрады.

Қосылыстың ИҚ-спектрінде (сурет 10) 681, 753 және 825 $см^{-1}$ аймақтарында

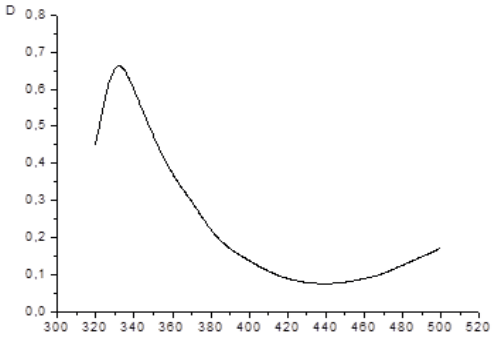
сипаттамалық жұтылу жолақтары тіркелді, олар күкірттің органикалық матрица құрамына енуін және C-S байланыстарының түзілуін дәлелдейді. 1004 $см^{-1}$ аймағындағы жолақ ароматты сақинадағы C-H байланыстарының жазықтықтан тыс тербелістеріне сәйкес келеді. 1141 және 1236 $см^{-1}$ аймақтарындағы жұтылу жолақтары C-O байланыстарының болуын көрсетеді. 1443 және 1588 $см^{-1}$ аймақтарындағы жолақтар ароматты сақинадағы C=C байланыстарының валенттік тербелістеріне тән. 3391 $см^{-1}$ аймағындағы кең жұтылу жолағы гидроксил топтарының болуын көрсетеді.

УК-спектрде (сурет 11) 338 нм аймағында жұтылу максимумы байқалды, бұл ароматты құрылымдағы $\pi \rightarrow \pi^*$ және $n \rightarrow \pi^*$ электрондық ауысулармен байланысты және конъюгацияланған жүйенің түзілгенін көрсетеді.

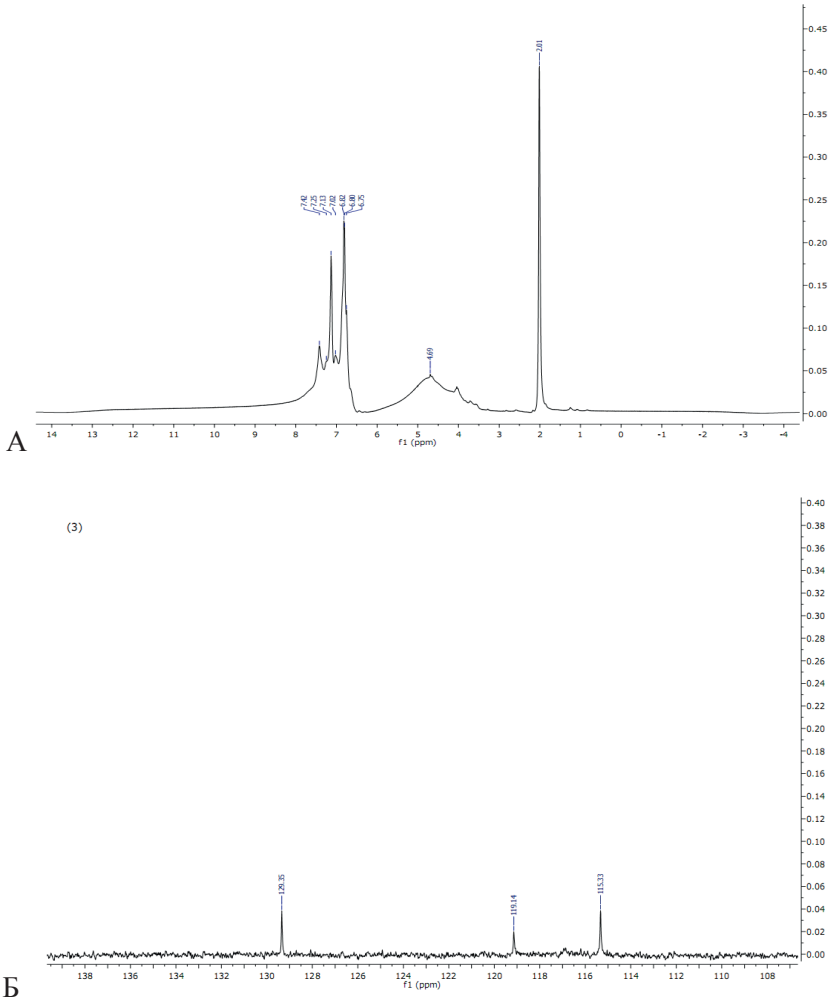
^{1}H ЯМР спектрінде δ 6,75–7,42 м.ү. аралығында орналасқан мультиплетті сигналдар ароматты сақина протондарына тән болды. ^{13}C ЯМР спектрінде δ 115,33; 119,14 және 129,35 м.ү. аймақтарында байқалған сигналдар ароматты көміртек атомдарының болуын растады (сурет 12). ИҚ-, УК- және ЯМР-спектроскопия нәтижелері алынған қосылыстың құрамында күкіртпен модификацияланған фенолдық құрылымдардың түзілгенін көрсетті.



Сурет 10. Фенол, формальдегид және күкірт (3 моль) негізіндегі композитті материалдың ИҚ-спектрі.



Сурет 11. Фенол, формальдегид және күкірт (3 моль) негізіндегі композитті материалдың УК-спектрі.



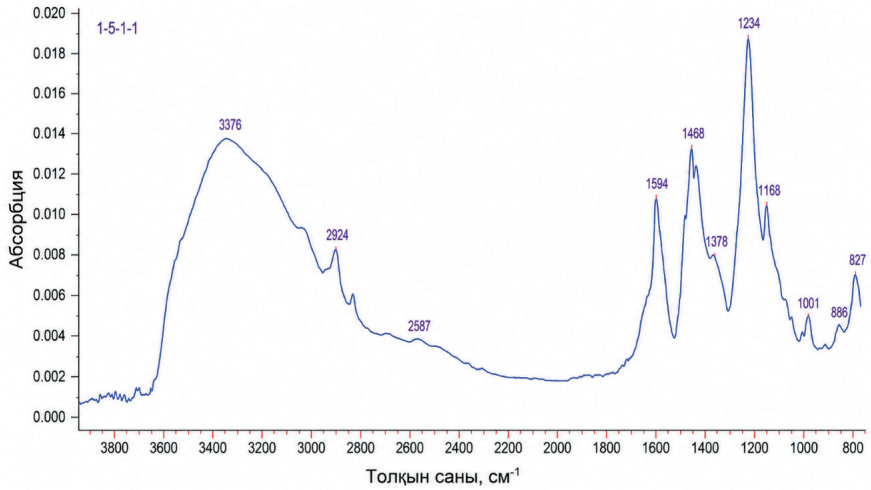
Сурет 12. Фенол, формальдегид және күкірт (3 моль) негізіндегі композитті материалдың (А) ^{1}Н ЯМР- және (Б)^{13}С ЯМР-спектрлері.

Күкірт мөлшері 5 моль болған жағдайда (7) қосылысы синтезделді. Алынған композициядағы күкірттің массалық үлесі 10,58 % құрады.

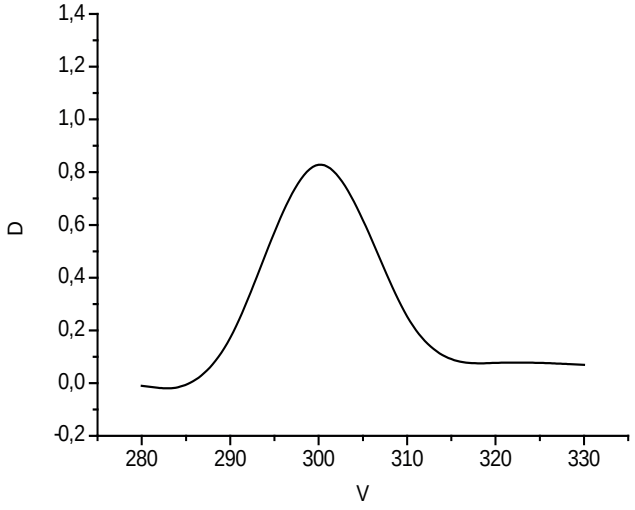
Қосылыстың ИҚ-спектрінде (сурет 13) 827 см$^{-1}$ аймағында байқалған жұтылу жолағы күкірттің органикалық құрылыммен байланысуын және C-S байланыстарының түзілуін дәлелдейді. 1001 см$^{-1}$ аймағындағы жолақ ароматты сақинадағы С–Н байланыстарының жазықтықтан тыс тербелістеріне сәйкес келеді. 1168 және 1234 см$^{-1}$ аймақтарындағы жұтылу жолақтары фенолдық құрылымға тән С-О байланыстарының болуын көрсетеді. 1468 және 1594 см$^{-1}$ аймақтарында тіркелген жолақтар ароматты сақинадағы С=С байланыстарының валенттік тербелістеріне тән. Ал 3376 см$^{-1}$ аймағындағы кең жұтылу жолағы гидроксил топтарының сақталғанын көрсетеді.

УК-спектрде (сурет 14) 301 нм аймағында жұтылу максимумы байқалды, бұл ароматты құрылымдағы электрондық ауысулардың болуын және күкірттің фенол-формальдегидті матрицамен әрекеттесу нәтижесінде конъюгацияланған жүйелердің түзілгенін көрсетеді.

ИҚ және УК-спектроскопиялық зерттеулер нәтижелері күкірттің фенол-формальдегидті матрица құрамына еніп, ароматты құрылымы сақталған жаңа композициялық материал түзілгенін дәлелдейді.



Сурет 13. Фенол, формальдегид және күкірт (5 моль) негізіндегі композитті материалдың ИҚ-спектрі.

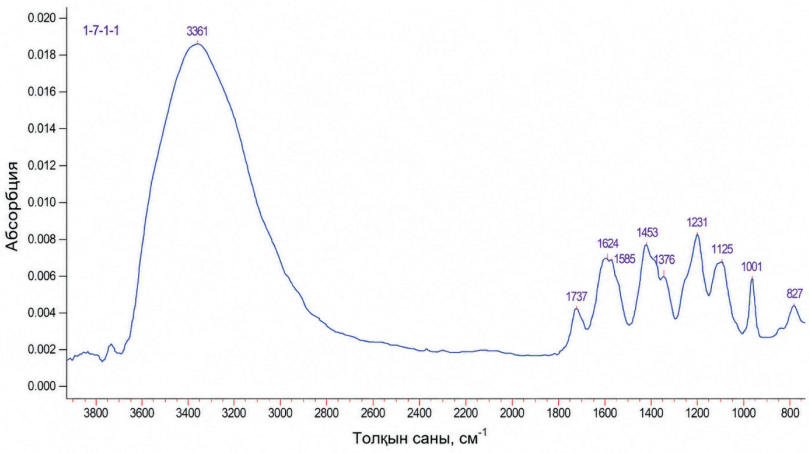


Сурет 14. Фенол, формальдегид және күкірт (5 моль) негізіндегі композитті материалдың УК-спектрі.

Күкірт мөлшері 7 моль болған жағдайда (8) қосылысы синтезделді. Алынған композициядағы күкірттің массалық үлесі 12,23 % құрады. Күкірт мөлшерінің артуы нәтижесінде материалдың түсі қою күлгін түске өзгеріп, құрылымының күрделене түскені байқалды.

Қосылыстың ИҚ-спектрінде (сурет 15) 827 $см^{-1}$ аймағындағы жұтылу жолағы күкірттің органикалық матрицамен байланысуын және C-S байланыстарының түзілуін көрсетеді. 1001 $см^{-1}$ аймағындағы жолақ ароматты сақинадағы C-H байланыстарының жазықтықтан тыс тербелістеріне сәйкес келеді. 1125 және 1231 $см^{-1}$ аймақтарында байқалған жұтылу жолақтары фенолдық құрылымдарға тән C-O байланыстарының болуын дәлелдейді. 1453 және 1624 $см^{-1}$ аймақтарындағы жолақтар ароматты сақинадағы C=C байланыстарының валенттік тербелістеріне тән.

1737 $см^{-1}$ аймағында тіркелген жұтылу жолағы оттекті функционалдық топтардың түзілуін немесе құрылымдағы поликонденсация процесінің тереңдеуін көрсетуі мүмкін. Ал 3361 $см^{-1}$ аймағындағы кең жұтылу жолағы гидроксил топтарының сақталғанын дәлелдейді. ИҚ-спектроскопиялық зерттеу нәтижелері күкірт мөлшерінің артуымен фенол-формальдегидті матрицада құрылымдық өзгерістер жүріп, жаңа күкіртқұрамды композициялық материалдың түзілетінін көрсетті.



Сурет 15. Фенол, формальдегид және күкірт (7 моль) негізіндегі композитті материалдың ИҚ-спектрі.

Алынған композициялық материалдардың әртүрлі полярлығы бар еріткіштердегі ерігіштігі сапалық түрде зерттелді (кесте 1). Сандық ерігіштік көрсеткіштерін анықтау осы жұмыстың мақсатына кірмегендіктен, кестеде ерігіштіктің сапалық сипаттамасы ғана келтірілді. Зерттеу нәтижелері барлық синтезделген үлгілердің суда, гександа және бензолда ерімейтінін көрсетті, бұл олардың кеңістіктік торланған құрылымының қалыптасқанын және гидрофобты қасиеттерге ие екенін дәлелдейді.

Алынған нәтижелер композиттердің еріткіштердегі мінез-құлқы олардың химиялық құрылымы мен функционалдық топтарының табиғатына тәуелді екенін көрсетті. Ацетонда және ішінара этил спиртінде еруі полярлы функционалдық топтардың болуымен түсіндірілсе, суда, гександа және бензолда ерімеуі материалдардың кеңістіктік торланған құрылымы мен жоғары молекулааралық әрекеттесулеріне байланысты.

Кесте 1.Алынған өнімдердің ерігіштігі.

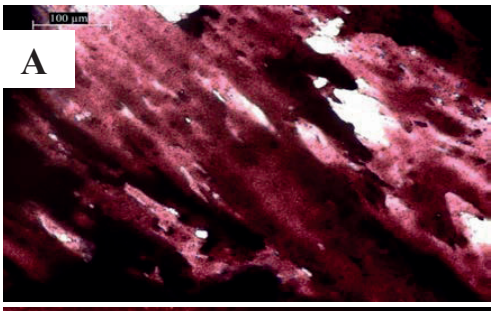
Алынған композитті материал	**су**	**ацетон**	**этил спирті**	**гексан**	**бензол**
Анилин, п-ФДА, күкірт	Ем	Е	Ае	Ем	Ем
Фенол, формальдегид, п-ФДА, күкірт	Ем	Е	Е	Ем	Ем
Фенол, формальдегид, күкірт	Ем	Е	Ае	Ем	Ем

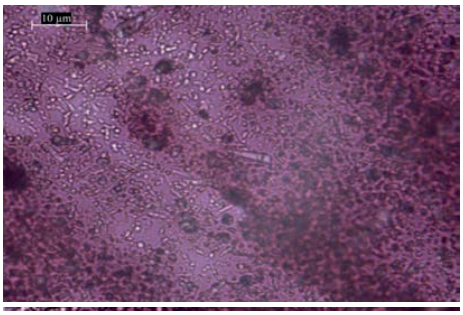
мұндағы, Е – ериді; Ем – ерімейді; Ае – аз ериді.

Композициялық материалдардың морфологиялық ерекшеліктерін зерттеу үшін Leica DM 6000 оптикалық микроскопының көмегімен микрофотосуреттер (сурет 16) алынды. Алынған нәтижелер күкірт мөлшерінің фенол-формальдегидті композициялардың құрылымына елеулі әсер ететінін көрсетті.

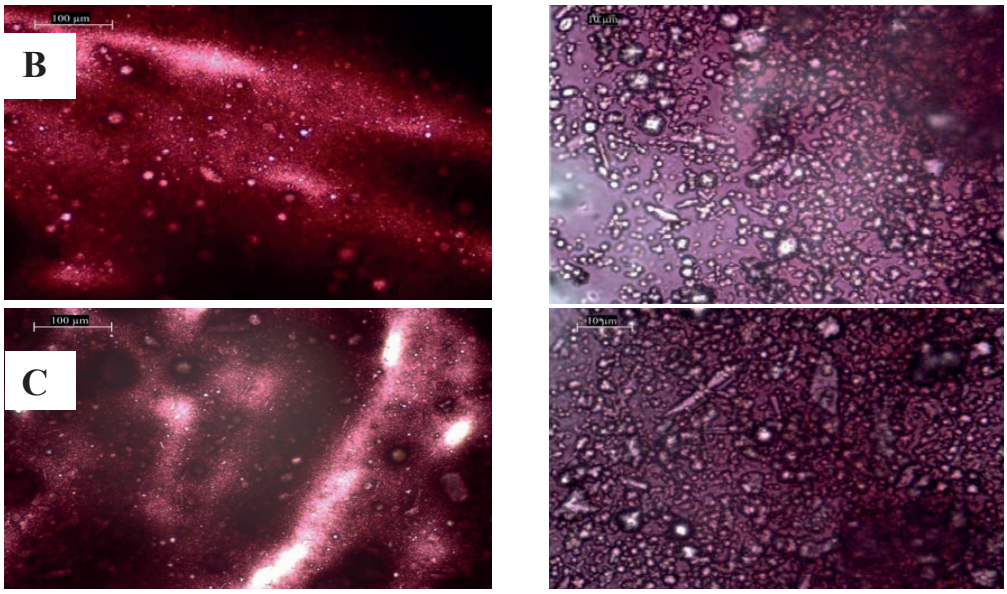
Микроскопиялық зерттеулер барысында күкірт мөлшері артқан сайын композициялық материалдардың кеуектілік дәрежесінің жоғарылайтыны байқалды. Атап айтқанда, күкірт мөлшері 3 моль болған үлгілер салыстырмалы түрде біркелкі және тығыз құрылыммен сипатталса, күкірт мөлшерін 5 және 7 мольге дейін арттырғанда құрылымдағы кеуектер саны мен көлемінің ұлғаюы байқалды. Бұл құбылыс күкірттің полимерлік матрицада таралуының өзгеруімен және композицияның ішкі құрылымының қайта ұйымдасуымен түсіндіріледі.

Сонымен қатар күкірт концентрациясының жоғарылауымен үлгілердің түсі ашық күлгін түстен қою күлгін түске дейін өзгерді. Түстің қанықтылығының артуы композиция құрамындағы күкірт мөлшерінің өсуімен және құрылымдағы химиялық түрленулердің тереңдеуімен байланысты болуы мүмкін.





CC BY NC



Сурет 16. Күкірт мөлшері 3 моль (A), 5 моль (B) және 7 моль (C) болған фенол-формальдегидті композициялық материалдардың морфологиялық құрылымы.

Осылайша, морфологиялық зерттеулер күкірт мөлшерінің артуы композициялық материалдардың кеуектілік құрылымына және сыртқы түріне тікелей әсер ететінін көрсетті. Алынған нәтижелер күкірттің фенол-формальдегидті матрицаның құрылымдық ұйымдасуына елеулі ықпал жасайтынын дәлелдейді.

Қорытынды. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде күкірт негізіндегі жаңа композиттік материалдар анилин, п-фенилендиамин, фенол және формальдегид қатысында сілтілік ортада синтезделді. Реакция жүргізу шарттарының әсері зерттеліп, күкірттің аталған органикалық қосылыстармен әрекеттесуінің оңтайлы жағдайлары анықталды. Зерттеу нәтижелері реакциялардың қышқыл ортаға қарағанда сілтілік ортада тиімді жүретінін көрсетті.

Анилин, п-фенилендиамин және күкірт негізінде алынған композит қоңыр түсті ұнтақ түрінде түзіліп, оның шығымы 73,8 %, ал құрамындағы күкірт мөлшері 11,12 % болды. Фенол, формальдегид, п-фенилендиамин және күкірт негізіндегі жүйеде қою қоңыр түсті шайыр тәрізді өнім алынды, оның құрамындағы күкірт мөлшері 7,14 % құрады.

Күкірт мөлшерінің фенол-формальдегидті жүйенің қасиеттеріне әсерін бағалау мақсатында күкірттің мөлшері 3, 5 және 7 мольге дейін арттырылды. Нәтижесінде композициялардағы күкірттің массалық үлесі сәйкесінше 9,47; 10,58 және 12,23 % құрады. Күкірт мөлшерінің артуымен материалдардың түсі ашық күлгіннен қою күлгін түске дейін өзгеріп, морфологиялық құрылымында кеуектіліктің артуы байқалды.

Синтезделген композиттердің құрылымы ИҚ-, УК- және ЯМР-спектроскопия әдістерімен зерттелді. Спектрлік талдау нәтижелері барлық үлгілерде C-S

байланыстарының түзілуін, ароматты құрылымдардың сақталуын және күкірттің полимерлік матрица құрамына енгізілгенін растады. Сонымен қатар ерігіштік зерттеулері алынған материалдардың суда, гександа және бензолда ерімейтінін, ал ацетонда жақсы еритінін көрсетті.

Осылайша, жүргізілген зерттеулер нәтижесінде құрамында күкірт бар жаңа полимерлік композиттер синтезделіп, олардың құрамы, құрылымы және негізгі физика-химиялық қасиеттері анықталды. Алынған нәтижелер күкіртті композиттік материалдарды функционалдық материалдар ретінде әрі қарай зерттеу мен қолдану мүмкіндігін көрсетеді.

References

Chung W. J., Griebel J. J., Kim E. T., Yoon H., Simmonds A. G., Ji H. J., Dirlam P. T., Glass R. S., Wie J. J., Nguyen N. A., Guralnick B. W., Park J., Somogyi A., Theato P., Mackay M. E., Sung Y. E., Char K., Pyun J. (2013). The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials. Nature Chemistry. – Vol. 5. – P. 518-524. https://doi.org/10.1038/nchem.1624 (in Eng.).

Crockett M. P., Evans A. M., Worthington M. J. H., Albuquerque I. S., Slattery A. D., Gibson C. T., Campbell J. A., Lewis D. A., Bernardes G. J. L., Chalker J. M. (2016). Sulfur-limonene polysulfide: A material synthesized entirely from industrial by-products and its use in removing toxic metals from water and soil. Angewantdte Chemie. – Vol. 55. – P. 1714-1718. https://doi.org/10.1002/anie.201508708 (in Eng.).

Mamutova A. A., Balashov E. V. (2009). Synthesis and modification of sulfur dyes. Russian Journal of Applied Chemistry. – Vol. 82(7). – P. 1263-1267. https://doi.org/10.1134/S1070427209070192 (in Eng.).

Nurkina A. N., Mamutova A. A., Gabbasova S. M. (2017). Preparation of sulfur pigments based on the interaction of sulfur with aniline. International Journal of Biology and Chemistry. – Vol. 10(1). – P. 78-83. https://doi.org/10.26577/2218-7979-2017-10-1-78-83 (in Eng.).

Parker D. J., Jones H. A., Petcher S., Cervini L., Akhbar A. R., Griffiths P. C., Hasell T. (2017). Low cost and renewable sulfur-polymers by inverse vulcanization and their potential for mercury capture. Journal of Materials Chemistry A. – Vol. 5(23). – P. 11682-11692. https://doi.org/10.1039/C6TA09862B (in Eng.).

Saini P., Sandhu N. (2023). A review on use of elemental sulphur in the synthesis of sulphur-based polymers. Materials Today: Proceedings. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.047 (in Eng.).

Song H., Meng J., Jiang X. (2025). Sulfur-containing sustainable polymers: Synthetic pathways, degradation mechanisms, and multifunctional applications. National Science Review. – Vol. 12(12). – P. 1-30. https://doi.org/10.1093/nsr/nwaf475 (in Eng.).

Tarasova N. P., Zanin A. A., Krivoborodov E. G., Mezhuev Y. O. (2021). Elemental sulphur in the synthesis of sulphur-containing polymers: Reaction mechanisms and green prospects. RSC Advances. – Vol. 11(15). – P. 9008-9020. https://doi.org/10.1039/D0RA10507D (in Eng.).

Vlahović M., Tee K. F., Vušović N., Savić A., Pejić J., Đorđević N. (2025). Advanced sulfur-polymer composites for sustainable construction: Optimized production and structural performance under acidic exposure. Construction and Building Materials. – Vol. 484. – Article 141794. P. 1-15. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.141794 (in Eng.).

Xun X., Jia J., Wang X.-C., Wu X., Quan Z.-J. (2025). From industrial by-products to high-value materials: Synthesizing sulfur-rich polymers for lithium–sulfur battery cathodes from the C5 fraction and sulfur. Polymer Chemistry. – Vol. 16(2). – P. 149-155. https://doi.org/10.1039/D4PY00980K (in Eng.).

Yaman B., Yıldız U. (2023). Sustainable sulfur-containing polymers: Synthesis, characterization and applications. ChemistrySelect. – Vol. 8. – P. e202204428. https://doi.org/10.1002/slct.202204428 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 517-537

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.470

UDC: 66.087
IRSTI: 53.49.21

©Yeshmanova G.B.*, Smagulov D.U., 2026.
Satbayev University, Almaty, Kazakhstan.
*E-mail: g.yeshmanovaa@gmail.com

EFFECT OF SILICON-BASED PARTICLES ON THE FORMATION AND COMPOSITION OF PEO COATINGS

Yeshmanova Gaukhar — PhD, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: g.yeshmanovaa@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-8707-8385;
Smagulov Dauletkhan — Doctor of Technical Sciences, Professor, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: d.smagulov@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0002-0599-8741.

Abstract. The present study investigated the influence of different silicon-containing particles (SiO_2 and Si_3N_4) introduced into a phosphate-based electrolyte on the formation of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings and the efficiency of silicon incorporation into their composition. The use of different silicon sources enables the formation of oxide coatings with a modified phase compositions and a combination of functional properties. It was demonstrated that the addition of silicon-containing particles of different types and sizes doesn't contribute to a significant increase in coating thickness or a reduction in surface porosity. It was established that the nature of silicon incorporation in coating formation strongly depends on the chemical nature and size of the particles used, the final oxidation voltage attained, and the locally high temperatures generated during electrical discharges. The most effective silicon source for the formation of silicon-containing phases was the introduction of SiO_2 nanoparticles into the electrolyte, which ensured their intensive uptake and reactive incorporation into the growing coating, resulting in the formation of mixed mullite ($Al_2O_3 \cdot nSiO_2$) phases alongside γ-Al_2O_3 at a final voltage of 495 V. In contrast, when microsized SiO_2 particles and Si_3N_4 nanoparticles were used, the local discharge temperature during PEO at a final voltage of 485 V was insufficient for the formation of silicate phases, which was attributed to the larger size of the SiO_2 particles and the high chemical stability of Si_3N_4. Furthermore, wear-resistance testing of PEO coatings containing silicon-containing particles demonstrated a high load-bearing capacity of the coatings formed using SiO_2 nanoparticles, which withstood a load of 10 N over a sliding distance of 10,000 mm.

Keywords: Plasma electrolytic oxidation (PEO), AA2024 alloy, SiO_2 and Si_3N_4 nanoparticles, mullite

Funding: *This research was supported by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan under the project Zhas Galym IRN AP25795409, "Study on surface modification of aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation".*

For citations: *Yeshmanova G.B., Smagulov D.U. Effect of Silicon-Based Particles on the Formation and Composition of PEO Coatings. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 517-537. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.470*

©Ешманова Г.Б.*, Смагулов Д.У., 2026.
Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан.
*E-mail: g.yeshmanovaa@gmail.com

КРЕМНИЙ НЕГІЗІНДЕГІ БӨЛШЕКТЕРДІҢ ПЭО ЖАБЫНДАРЫНЫҢ ҚАЛЫПТАСУЫ МЕН ҚҰРАМЫНА ӘСЕРІ

Ешманова Гаухар — PhD, Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: g.yeshmanovaa@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-8707-8385;
Смагулов Даулетхан — техника ғылымдарының докторы, профессор, Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан,
E-mail: d.smagulov@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0002-0599-8741.

Аннотация. Осы зерттеуде фосфатты электролитке енгізілетін әртүрлі кремний құрамды бөлшектердің (SiO_2 және Si_3N_4) ПЭО жабындыларының қалыптасу үрдістеріне және кремнийдің олардың құрамына қосылу тиімділігіне әсері зерттелді. Кремнийдің әртүрлі көздерін пайдалану фазалық құрамы модификацияланған және функционалдық сипаттамаларының жиынтығына ие оксидтік жабындыларды қалыптастыруға мүмкіндік береді. Әртүрлі өлшемді кремний құрамды бөлшектердің қолдану жабындылардың қалыңдығының айтарлықтай артуына немесе беткі қабаттың кеуектілігінің төмендеуіне әкелмейтіні көрсетілді. Кремнийдің жабындылардың қалыптасуына қатысу сипаты пайдаланылатын бөлшектердің химиялық табиғаты мен өлшеміне, қол жеткізілген соңғы оксидтеу кернеуіне, сондай-ақ разрядтар аймағында жергілікті жоғары температураларға елеулі дәрежеде тәуелді екені анықталды. Кремний құрамды фазаларды қалыптастыру үшін кремнийдің ең тиімді көзі электролитке SiO_2 нано бөлшектерін енгізу болып табылады. Бұл олардың қарқынды сіңірілуін және қаптамаға реакциялық жолмен қосылуын қамтамасыз етіп, 495 В соңғы кернеуде γ-Al_2O_3 фазасымен қатар муллиттің ($Al_2O_3 \cdot nSiO_2$) аралас фазаларының түзілуіне мүмкіндік береді. Сонымен қатар, микроөлшемді SiO_2 бөлшектері мен Si_3N_4 нано бөлшектерін қолданған кезде, ПЭО үрдісі барысында 485 В соңғы

кернеуде разрядтардың жергілікті температурасы силикатты фазалардың түзілуі үшін жеткіліксіз болғаны анықталды, бұл SiO_2 бөлшектерінің ірі өлшемімен және Si_3N_4-тің жоғары химиялық тұрақтылығымен байланысты. Бұдан басқа, кремний құрамды бөлшектер қосылған ПЭО жабындарының тозуға төзімділігін зерттеу нәтижелері SiO_2 нанобөлшектерін пайдаланып қалыптастырылған қаптамалардың жоғары жүктеме көтергіш қабілетке ие екенін көрсетті: олар 10 Н жүктемеге 10 000 мм сырғанау қашықтығында төтеп береді.

Түйін сөздер: плазмалық электролиттік оксидтеу (ПЭО), АА2024 қорытпасы, SiO_2 және Si_3N_4 нано бөлшектері, муллит

©Ешманова Г.Б.*, Смагулов Д.У., 2026.
Сатпаев университет, Алматы, Казахстан.
*E-mail: g.yeshmanovaa@gmail.com

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ И СОСТАВ ПЭО ПОКРЫТИЙ

Ешманова Гаухар — PhD, Сатпаев университет, Алматы, Казахстан,
E-mail: g.yeshmanovaa@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-8707-8385;
Смагулов Даулетхан — доктор технических наук, профессор, Сатпаев университет, Алматы, Казахстан,
E-mail: d.smagulov@satbayev.university, https://orcid.org/0000-0002-0599-8741.

Аннотация. В настоящем исследовании изучено влияние различных кремнийсодержащих частиц (SiO_2 и Si_3N_4) вводимых в фосфатный электролит, на процессы формирования ПЭО покрытий и эффективность включения кремния в их состав. Использование различных источников кремния позволяет формировать оксидные покрытия с модифицированным фазовым составом и совокупностью функциональных характеристик. Показано, что добавление кремнийсодержащих частиц различного типа и размера не способствует существенному увеличению толщины покрытий или снижении пористости поверхности. Установлено, что характер участия кремния в формировании покрытий существенно зависит от химической природы и размера используемых частиц, достигнутого конечного напряжения оксидирования и локально высоких температур разрядов. Наиболее эффективным источником кремния для формирования кремнийсодержащих фаз является введение наночастиц SiO_2 в электролит, обеспечивающее их интенсивное поглощение и реактивное включение в покрытие с образованием смешанных фаз муллита ($Al_2O_3 \cdot nSiO_2$) наряду с γ-Al_2O_3 (конечное напряжение 495 В). В то же время при использовании микроразмерных частиц SiO_2 и наночастиц Si_3N_4 локальная температура разрядов в процессе ПЭО при конечном напряжении 485 В оказалась недостаточной для образования силикатных фаз, что связано с большим размером частиц SiO_2 и высокой химической стабильностью Si_3N_4. Кроме того, анализ износостойкости ПЭО покрытий с добавлением кремнийсодержащих частиц показал высокую несущую способность покрытий,

сформированных с использованием наночастиц SiO_2, которое выдерживает нагрузку 10 Н на расстояние скольжения 10 000 мм.

Ключевые слова: Плазменное электролитное оксидирование (ПЭО), сплав АА2024, наночастицы SiO_2 и Si_3N_4, муллит

Введение. В настоящее время технология поверхностного упрочнения деталей и формирование защитных покрытий с повышенной механической прочностью и химической стабильностью приобретают особую актуальность (Liu et al., 2020). Повышение требований к эксплуатационной надежности деталей, работающих в условиях интенсивных контактных и трибологических нагрузок, обусловливает необходимость формирования на их поверхности функциональных слоев с заданными свойствами. Достижение требуемых эксплуатационных характеристик может обеспечиваться посредством целенаправленного изменения химического и фазового состава, и структурных параметров поверхностного слоя. Одним из наиболее перспективных и технологически эффективных методов формирования защитных покрытий на деталях из алюминиевых сплавов является метод плазменного электролитного оксидирования (ПЭО). Актуальность и перспективность технологии ПЭО обусловлены возможностью ее применения в качестве альтернативы традиционным методам поверхностной обработки. В отличие от ряда существующих технологических процессов, ПЭО позволяет формировать функциональные оксидные покрытия с высокими эксплуатационными характеристиками, обеспечивая при этом более эффективное управление структурой и свойствами поверхностного слоя (Shrestha et al., 2010).

Благодаря значительному улучшению трибологических и коррозионных характеристик материалы, обработанные методом ПЭО, находят широкое применение в различных отраслях промышленности (Kaseem et al., 2021). Процесс ПЭО сопровождается стадиями быстрого нагрева и охлаждения, вызванными электрическими разрядами, что приводит к формированию толстых покрытий на основе оксидов. Сформированное оксидное покрытие образует единое соединение с металлической подложкой и характеризуется высокой адгезионной прочностью, что обусловлено его образованием как вследствие окисления материала подложки, так и в результате осаждения компонентов электролита. (Zhang et al., 2023).

В случае алюминиевых подложек основным компонентом ПЭО покрытий является оксид алюминия – важный керамический материал, обладающий высокими электрохимическими и механическими свойствами (Fatimah et al., 2019). Кроме того, наряду с оксидом алюминия в состав ПЭО покрытий могут входить смешанные фазы, такие как муллит ($Al_2O_3 \cdot nSiO_2$), содержащий кремний; наличие таких фаз способно дополнительно усилить защиту алюминиевой основы от коррозии и износа (Huang et al., 2020). Кроме того, высокая адгезионная прочность слоя по отношению к подложке, его улучшенные механические характеристики, а также сравнительно низкая теплопроводность покрытий с высоким содержанием муллита обусловливают перспективность их применения

CC BY NC

в качестве теплозащитных покрытий (Curran et al., 2007). Наблюдается также высокий рост покрытий на алюминий при использовании силикатных электролитов (Curran et al., 2007b).

Существуют различные способы введения кремнийсодержащих фаз в ПЭО покрытие, например введением в электролит нерастворимых частиц (Polunin et al., 2021; Blawert et al., 2012; Krishtal et al., 2022; Polunin et al., 2020; O'Hara et al., 2020). Добавление частиц в состав электролита оказывает существенное влияние на процессы формирования покрытий, а также на их последующие эксплуатационные характеристики (Polunin et al., 2021). Для обеспечения эффективного включения частиц в структуру покрытия необходимыми условиями являются: (1) высокий отрицательный поверхностный заряд частиц в условиях постоянного тока; (2) относительно низкая температура плавления (<1200 °C); (3) высокая энергия разрядов в процессе ПЭО (Blawert et al., 2012). Интенсивность реакции возрастает также в случае, когда смешанная фаза характеризуется более низкой температурой плавления по сравнению с исходными фазами. При этом увеличение размера частиц приводит к возрастанию времени, необходимого для достижения температуры их полного плавления и последующего формирования требуемых смешанных фаз. Более того, использование частиц кремния может рассматриваться в качестве эффективного способа снижения высокой шероховатости поверхности и уменьшения пористости формируемого слоя, наряду с образованием силикатосодержащих фаз, обеспечивающих дополнительные функциональные свойства получаемого покрытия (Krishtal et al., 2022). При этом поглощение и включение частиц в покрытие могут зависеть от множества факторов. Например, как показано в работе (Lu et al., 2016), наночастицы легче включаются в покрытие, чем частицы микронного размера. Кроме того, низкая температура плавления частиц (1000–1200 °C) может указывать на их реакционное включение в ПЭО слой, тогда как частицы с высокой температурой плавления, такие как SiC (2730 °C) (Lu et al., 2016) и Si_3N_4 (1900 °C) (Lu et al., 2013), включались преимущественно инертно, независимо от их размера. Однако, данные частицы способствуют увеличению скорости роста покрытий и однородности оксидного слоя (Polunin et al., 2020). Кроме того, введение частиц в состав покрытия может способствовать снижению удельных энергетических затрат во время процесса ПЭО, поскольку энергетически затратный процесс окисления металлической подложки, обусловленный повторным возникновением высокоэнергетических разрядов, не будет доминирующим на протяжении всего процесса формирования покрытия (O'Hara et al., 2020).

Данное исследование посвящено комплексному изучению влияния кремнийсодержащих частиц различного типа и размера (нано- и микрочастицы SiO_2, и наночастицы Si_3N_4) на процессы формирования, фазовый состав, структуру и свойства оксидных слоев, получаемых методом ПЭО.

Материалы и методы. В настоящей работе были выбраны прямоугольные образцы из листового проката из алюминиевого сплава AA2024, которое содержит (в мас. %) 4.9 Cu, 1.8 Mg, 0.5 Fe, 0.5 Si, 0.3 Zn, 0.3 Mn и остальное Al. Размеры

образца соответствуют 20 мм × 30 мм × 1.6 мм. Во время ПЭО для обеспечения стабильного прохождения тока через образец и электролит в образцах было выполнено резьбовое отверстие диаметром 2,5 мм, после чего образцы были закреплены на токопроводящем держателе.

Электролиты, использованные в процессе ПЭО, состояли из растворов гидроксида калия (KOH, Geyer GmbH) и тринатрийфосфата (Na_3PO_4, Alfa Aesar) (таблица 1). Электролит готовили путем растворения исходных компонентов в деионизированной воде при комнатной температуре с последующим перемешиванием на магнитной мешалке до получения однородного раствора. В качестве добавок к электролиту (2 г/л KOH + 24 г/л Na_3PO_4), были выбраны три различных нано- и микроразмерных частиц, а именно, SiO_2 с двумя размерами частиц 1-5 мкм и наночастицами (в среднем 12 нм) (обе от Sigma-Aldrich Chemie GmbH) и Si_3N_4 (Goodfellow) с размером наночастиц 0.02 мкм. Электролит с дисперсными добавками готовили поэтапно. На первом этапе формировали основной фосфатный состав электролита. После полного растворения исходных компонентов в раствор постепенно вводили частицы с последующим перемешиванием на магнитной мешалке (таблица 1).

Таблица 1. Образцы и параметры процесса.

Образцы	Электролит	Добавление частиц	pH	Электропроводность, мСм/см
2K24P	2 г/л KOH + 24 г/л Na_3PO_4	-	12.7	27.7
нано-SiO_2	2 г/л KOH + 24 г/л Na_3PO_4	2.5 г/л SiO_2 наночастицы	12.4	24.8
микро-SiO_2	2 г/л KOH + 24 г/л Na_3PO_4	2.5 г/л SiO_2 микрочастицы	12.8	27.9
нано-Si_3N_4	2 г/л KOH + 24 г/л Na_3PO_4	2.5 г/л Si_3N_4 наночастицы	12.7	26.7

Процесс ПЭО осуществляли с использованием лабораторного импульсного источника постоянного тока. Оксидирование проводили в ПВХ емкости, оснащенной катодом, выполненным в виде трубки из нержавеющей стали, с площадью поверхности около 5 дм². Катод был объединен с системой охлаждения, обеспечивающей поддержание заданного температурного режима электролита. В качестве анода использовали исследуемые образцы, соединенные с токопроводящим держателем. Экспериментальные исследования проводили при различных концентрациях компонентов смешанного щелочного электролита. В процессе ПЭО температура электролита поддерживалась на постоянном уровне 20 ± 1 °C посредством системы водяного охлаждения. Были установлены плотность тока 100 мА/см² и ограничение напряжения 500 В. Выбраны рабочий цикл 10 % (соотношение длительности импульса и паузы t_{on}:t_{off} = 1 мс : 9 мс) и время обработки 600 с. После завершения обработки образцы промывали деионизированной водой и высушивали на воздухе. При использовании добавок для обеспечения их равномерного распределения в электролите в процессе ПЭО, механическое перемешивание дополнительно комбинировали с установкой для барботирования сжатым воздухом. Применение данной системы способствовало

снижению интенсивности осаждения частиц и поддержанию их равномерной концентрации в электролите.

Характеристика покрытий. При ПЭО изменение напряжения во времени регистрировали с использованием программного пакета системы сбора данных SignaSoft 6000 (Gantner Instruments). Морфология поверхности и поперечного сечения покрытий были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, TescanVega3SB), оснащенного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС, eumeX, IXRF Systems) для оценки элементного состава полученных покрытий. Перед проведением исследований на поверхность образцов наносили тонкий слой углерода (C) или золота (Au), что позволяло минимизировать влияние поверхностных электрических зарядов, возникающих вследствие низкой электропроводности или непроводимости ПЭО покрытий. Дополнительная информация о характеристиках поверхности и результатах элементного картирования покрытий, содержащих частицы, была получена методом двухлучевой сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (СЭМ, Tescan, Lyra 3). Для исследования морфологии поперечного сечения покрытий ПЭО обработанные образцы заливали в эпоксидную смолу. Подготовку поперечных шлифов осуществляли последовательной механической обработкой абразивными листами из SiC с зернистостью 500, 800, 1200 и 2500. На завершающем этапе поверхность шлифов полировали с использованием алмазной пасты с размером зерна 0,5 мкм. Толщину покрытия измеряли толщиномером (MiniTest 2100, ElektroPhysik) и верифицировали путем наблюдения поперечных сечений в СЭМ. Дальнейший анализ морфологии поверхности и оценка шероховатости покрытий проводились с использованием лазерного сканирующего конфокального микроскопа (LSM 800, ZEISS). Для определения пористости поверхности, а также количества и диаметра пор в слоях (в пересчете на 1 мм² площади поверхности), использовалось программное обеспечение ImageJ. Фазовый состав ПЭО покрытий изучали методом рентгенофазового анализа (РФА, D8 Advance, BrukerAXS) с использованием источника излучения Cu Kα (напряжение 40 кВ, ток 40 мА) и скорости сканирования 0.02 °/с в диапазоне углов 2θ от 20° до 80° при угле скольжения 3°.

Износостойкость ПЭО покрытий оценивали в условиях сухого трения скольжения с использованием трибометра производства TRIBOtechnic с возвратно-колебательным движением. В качестве контртела применяли стальной шарик из стали AISI 52100 диаметром 6 мм. Испытания проводили при температуре окружающей среды 25 ± 2 °C и относительной влажности воздуха 30 %. Для проведения трибологических испытаний устанавливали следующие параметры: нормальная нагрузка 9 и 10 Н, амплитуда возвратно-колебательного движения 10 мм, скорость скольжения 5 мм/с и длина пути трения 10 м. Каждое испытание выполняли в трех повторениях с целью оценки воспроизводимости и достоверности полученных результатов.

Результаты. Фазовый состав исходных частиц перед их введением в электролит исследовали методом рентгенофазового анализа (рис. 1). Установлено,

что наночастицы SiO_2 характеризуются преимущественно аморфным состоянием, тогда как частицы SiO_2 микронного размера представляют собой кристаллическую фазу α-SiO_2 (ICDD 01-077-1060). Фазовый состав наночастиц Si_3N_4, в свою очередь, представлен кристаллическими фазами SiO_2 (ICDD 01-082-1571) и Si_3N_4 (ICDD 01-072-7653), вместе с аморфной составляющей.

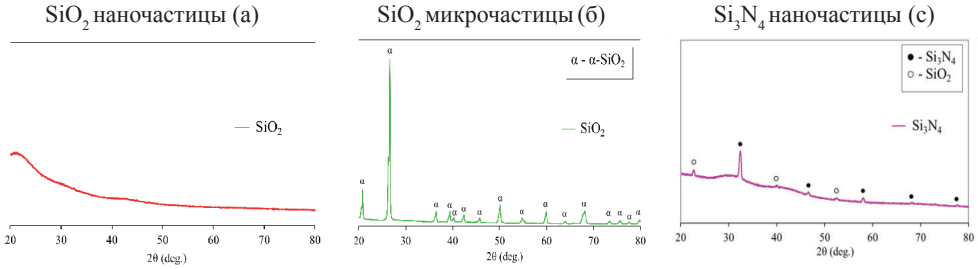


Рисунок 1. Рентгенограммы частиц кремния: а) SiO_2 (наночастицы), б) SiO_2 (микроразмерные частицы) и с) Si_3N_4 (наночастицы).

Фазовый состав покрытий

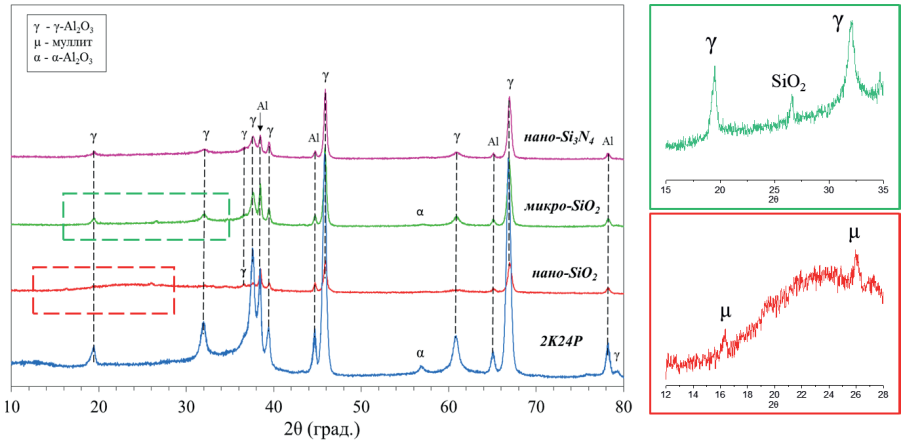


Рисунок 2. Рентгенограммы различных покрытий ПЭО.

На рис. 2 представлены результаты рентгеноструктурного анализа ПЭО покрытий, полученных с использованием различных частиц в составе электролита. Установлено, что основной кристаллической фазой, присутствующей во всех исследуемых покрытиях, является γ-Al_2O_3 (ICDD 00-010-0425). В покрытии 2K24P, сформированном без добавления частиц, содержание кристаллических фаз γ-Al_2O_3 и α-Al_2O_3 (ICDD 00-046-1212) составляет 84.1 и 2.1 мас.% соответственно, при этом содержание остаточного Al достигает 13.7 мас.%. В составе покрытия, сформированного с добавлением нано-SiO_2, выявлено образование

кристаллической фазы муллита в количестве 7.8 мас.% (ICDD 01-075-6077), при содержании γ-Al_2O_3 (77.3 мас.%) и наличии аморфной составляющей. При этом отмечается снижение как количества, так и интенсивности дифракционного пика, соответствующего γ-Al_2O_3, тогда как дифракционный сигнал α-Al_2O_3 не был обнаружен. Вероятно, образование фазы муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) связано с взаимодействием частиц SiO_2 с оксидом алюминия, присутствующим в покрытии. Изменение интенсивности дифракционных пиков γ-Al_2O_3 может рассматриваться как один из факторов, подтверждающих реакционное включение частиц SiO_2 в структуру покрытия. Для дополнительной оценки изменения фазового состава были рассчитаны нормализованные значения интенсивности дифракционных пиков γ-Al_2O_3/Al для покрытий 2K24P и нано-SiO_2. Установлено, что для покрытий нано-SiO_2 интенсивность γ-Al_2O_3 снижается с 0.97 до 0.90 по сравнению с исходным покрытием 2K24P, одновременно с появлением новых дифракционных пиков, соответствующих муллиту (вставка на рис. 2).

Вместе с тем введение более крупных частиц микро-SiO_2 не привело к существенным изменениям фазового состава покрытия. Основной кристаллической фазой в данном случае также остается γ-Al_2O_3, содержание которой составляет 87.9 мас.%. Дополнительно выявлен единичный дифракционный пик низкой интенсивности, соответствующий SiO_2 в количестве 1.0 мас.% (ICDD 01-075-3165). Его наличие может свидетельствовать о частичном реакционном включении микрочастиц SiO_2 в ПЭО покрытие. Для покрытия, полученного с использованием нано-Si_3N_4, образования силикатосодержащих фаз также не выявлено. В данном случае доминирующей фазой является γ-Al_2O_3, содержание которой составляет 83.8 мас.%.

В таблице 2 представлены соответствующие параметры кристаллической решетки и размеры кристаллитов относительно γ-Al_2O_3. Параметры кристаллической решетки исследуемых образцов определяли с использованием программного обеспечения RTP, обеспечивающего высокую точность расчетов. Размер кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера с учетом ширины дифракционных пиков. Для образца нано-SiO_2 значение параметра кристаллической решетки составило 7.8841 Å (± 0.003), что несколько ниже значений, полученных для остальных исследуемых образцов. Данное изменение может быть обусловлено наличием в покрытии аморфной составляющей наряду с кристаллической фазой, что вследствие структурной неоднородности может приводить к изменению параметров кристаллической решетки. Другим возможным фактором является формирование новых фаз муллита в структуре покрытия, наличие и соотношение которых способны оказывать влияние на параметры кристаллической решетки в зависимости от фазового состава. Кроме того, покрытие нано-SiO_2 характеризуется максимальным размером кристаллитов, достигающим 24.5 нм. Введение кремнийсодержащей составляющей может способствовать увеличению размеров кристаллитов вследствие ее влияния на термодинамические и кинетические процессы кристаллизации. В частности, присутствие кремния способно снижать скорость образования новых центров

кристаллизации, создавая условия для преимущественного роста уже сформировавшихся кристаллитов.

Таблица 2. Характеристики кристаллической решетки образцов (относительно γ-Al_2O_3).

Образцы	Параметр решетки a, Å	Размер кристаллитов L, нм	Параметр решетки a, Å согласно JCPDS
2K24P	7.9103 ± 0.003	17.7	7.906 (№ 74-2206)
нано-SiO_2	7.8841 ± 0.003	24.5	-
микро-SiO_2	7.9008 ± 0.002	20.7	-
нано-Si_3N_4	7.9004 ± 0.003	20.2	-

Морфология поверхности и элементный анализ

Морфология поверхности исследуемых покрытий показана на рис. 3. Для всех исследуемых образцов характерна кратерообразная морфология поверхности. В случае покрытия, сформированного с добавлением нано-SiO_2 (рис. 3б), вблизи открытых пор наблюдаются отдельные выступы, образование которых, вероятно, связано с формированием расплавленной фазы покрытия, содержащей кремнийсодержащие компоненты, и ее выбросом в результате воздействия плазменных разрядов. Параметры пористости исследуемых покрытий представлены в табл. 3.

Проведение ПЭО в фосфатном электролите без введения добавок (образец 2K24P) обеспечило формирование покрытий с относительно однородной поверхностью и шероховатостью 1.0 ± 0.2 мкм (рис. 3а). Средний размер пор составил 5.4 ± 0.5 мкм, при этом их количество достигало 7160 ± 800. Согласно данным, представленным в табл. 3, введение дисперсных частиц в состав электролита способствует снижению поверхностной пористости до 3.6 - 4.1 % по сравнению с исходным покрытием 2K24P, для которого данный показатель составляет около 5.0 %. Добавление наночастиц SiO_2 в электролит способствовало формированию покрытий с пониженной поверхностной пористостью, составляющей 3.6 ± 0.1 %, а также минимальным количеством пор – 3468 ± 240. Вместе с тем для данного покрытия зафиксировано существенное увеличение среднего размера пор по сравнению с покрытием 2K24P, до 8.0 ± 0.4 мкм. Полученный результат может быть обусловлен возникновением высокоэнергетических плазменных разрядов при достижении высоких конечных значений напряжения, составляющих 495 В. Наличие выраженных выступов на поверхности покрытия, сформированного в электролите с добавлением нано-SiO_2, может свидетельствовать о многократном выбросе и последующем осаждении расплавленного материала, содержащего наночастицы SiO□, через каналы плазменных разрядов. Данное наблюдение согласуется с результатами ранее проведенных исследований, в которых показано, что присутствие кремнийсодержащих частиц способно приводить к формированию покрытий с неоднородной толщиной.

CC BY NC

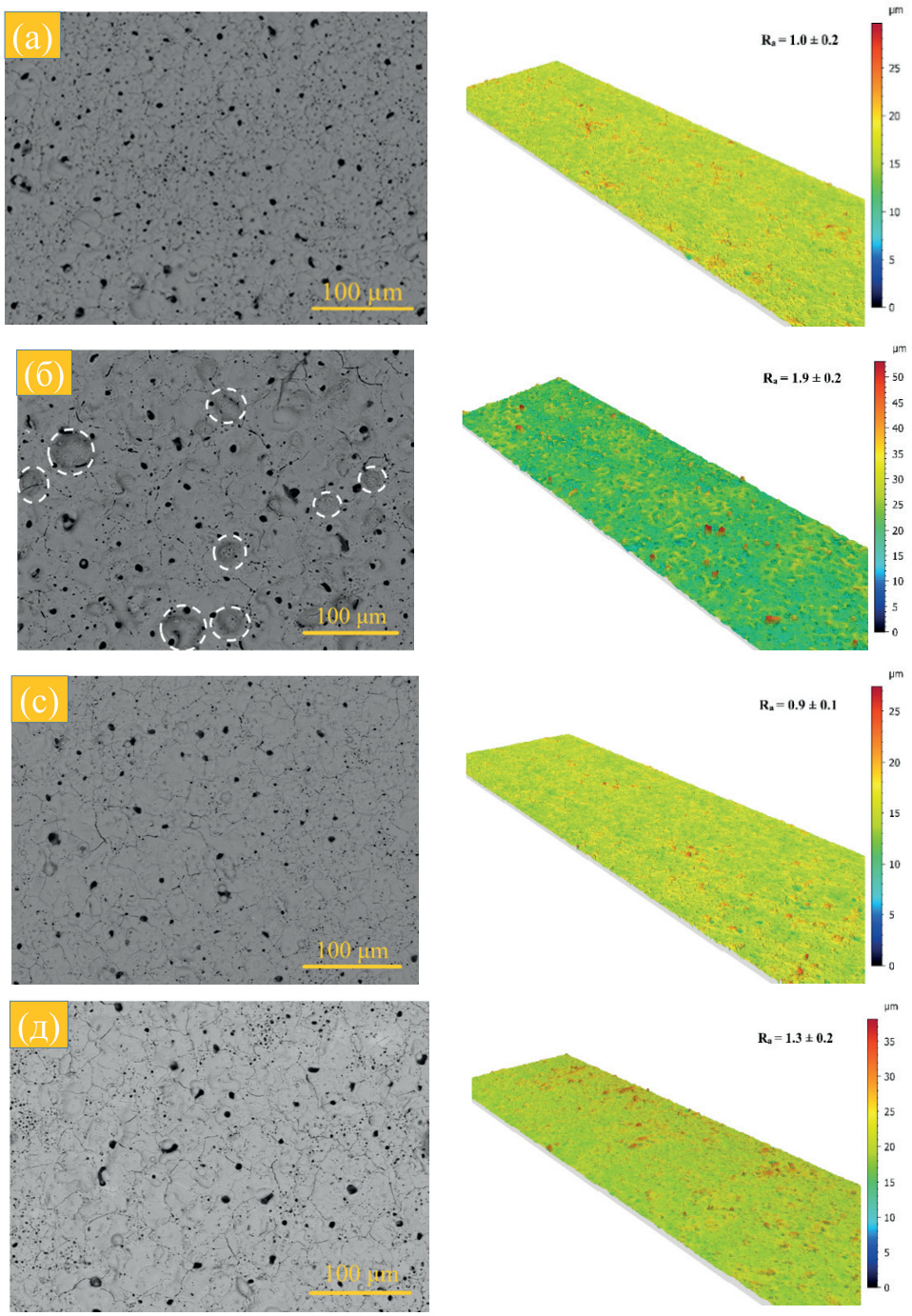


Рисунок 3. Морфология поверхности и шероховатость покрытий ПЭО: а) 2К24Р, б) нано-SiO_2, с) микро-SiO_2, д) нано-Si_3N_4. Характерные выступы на поверхности отмечены пунктирными кругами.

В отличие от покрытия, полученного с использованием наноразмерного SiO_2, ПЭО покрытие, сформированное в электролите с добавлением микрочастиц SiO_2 (рис. 3с), характеризовалось минимальной шероховатостью поверхности, составляющей 0.9 ± 0.1 мкм, а также наименьшим средним размером пор около 4.2 ± 0.3 мкм. Морфологический анализ поверхности образца с микро-SiO_2 показал количество пор, сопоставимое с соответствующим показателем для покрытия 2K24P: 7420 ± 1600 и 7160 ± 800 соответственно. Введение наночастиц Si_3N_4 в состав электролита (рис. 3д) также оказало положительное влияние на характеристики поверхности покрытия. При этом была получена более низкая поверхностная пористость, составляющая 3.7 ± 0.5 %, уменьшенное количество пор около 5544 ± 880, а также относительно небольшой средний размер пор 5.2 ± 0.1 мкм. Шероховатость поверхности покрытия составила 1.3 ± 0.2 мкм, что в совокупности свидетельствует об улучшении морфологических характеристик по сравнению с исходным покрытием 2K24P.

Таблица 3. Средние характеристики пористости поверхности покрытий.

Образцы	Поверхностная пористость, %	Размер пор, мкм (в диаметре)	Количество пор (для 1 мм^2)
2K24P	5.0 ± 0.6	5.4 ± 0.5	7160 ± 800
нано-SiO_2	3.6 ± 0.1	8.0 ± 0.4	3468 ± 240
микро-SiO_2	4.1 ± 0.1	4.2 ± 0.3	7420 ± 1600
нано-Si_3N_4	3.7 ± 0.5	5.2 ± 0.1	5544 ± 880

Результаты ЭДС-анализа поверхности всех сформированных покрытий представлены в табл. 4. При сравнении влияния введения частиц в состав электролита установлено, что максимальное содержание кремния в покрытии наблюдается для образца, полученного с добавлением нано-SiO_2, и составляет около 11.6 ± 0.1 ат.% Si. В покрытиях, сформированных с использованием микро-SiO_2 и нано-Si_3N_4, содержание кремния значительно ниже и составляет 0.9 ± 0.05 и 2.2 ± 0.1 ат.% соответственно. Следует отметить, что присутствие кремнийсодержащих частиц в составе электролита также способствует увеличению содержания фосфора в покрытиях. Так, для всех трех исследуемых покрытий зафиксировано повышенное содержание фосфора, максимальное значение которого достигает 3.0 ± 0.3 ат.% для покрытия с добавлением нано-SiO_2, тогда как в исходном образце 2K24P содержание P составляет 0.5 ат.%.

Таблица 4. Элементный анализ поверхности образцов с покрытием, ат.%.

Образцы/ Элементный состав	O	Al	Si	P	K	Na	N
2K24P	43.0 ± 0.5	55.7 ± 0.2	-	0.5 ± 0.2	0.1 ± 0.01	0.8 ± 0.02	-
нано-SiO_2	56.9 ± 0.3	26.9 ± 0.8	11.6 ± 0.1	3.0 ± 0.3	0.3 ± 0.02	1.1 ± 0.02	-
микро-SiO_2	54.7 ± 0.1	42.7 ± 0.05	0.9 ± 0.05	1.1 ± 0.02	0.1 ± 0.01	0.4 ± 0.03	-
нано-Si_3N_4	53.3 ± 0.1	39.6 ± 0.05	2.2 ± 0.1	1.1 ± 0.03	0.1 ± 0.02	0.6 ± 0.01	2.7 ± 0.1

CC BY NC

На рис. 4 показано распределение основных элементов на поверхности образцов с частицами. Полученные результаты свидетельствуют о выраженных различиях в характере включения и распределения дисперсных частиц в структуре покрытий в зависимости от их размера (нано- и микроразмерных). Размер частиц оказывает существенное влияние на механизм их переноса, захвата и последующего внедрения в формируемый оксидный слой. Предположительно, наночастицы SiO_2 включаются в покрытие преимущественно за счет процессов плавления и последующего спекания на поверхности, тогда как микрочастицы SiO_2 и наночастицы Si_3N_4 преимущественно осаждаются на поверхности формируемого покрытия.

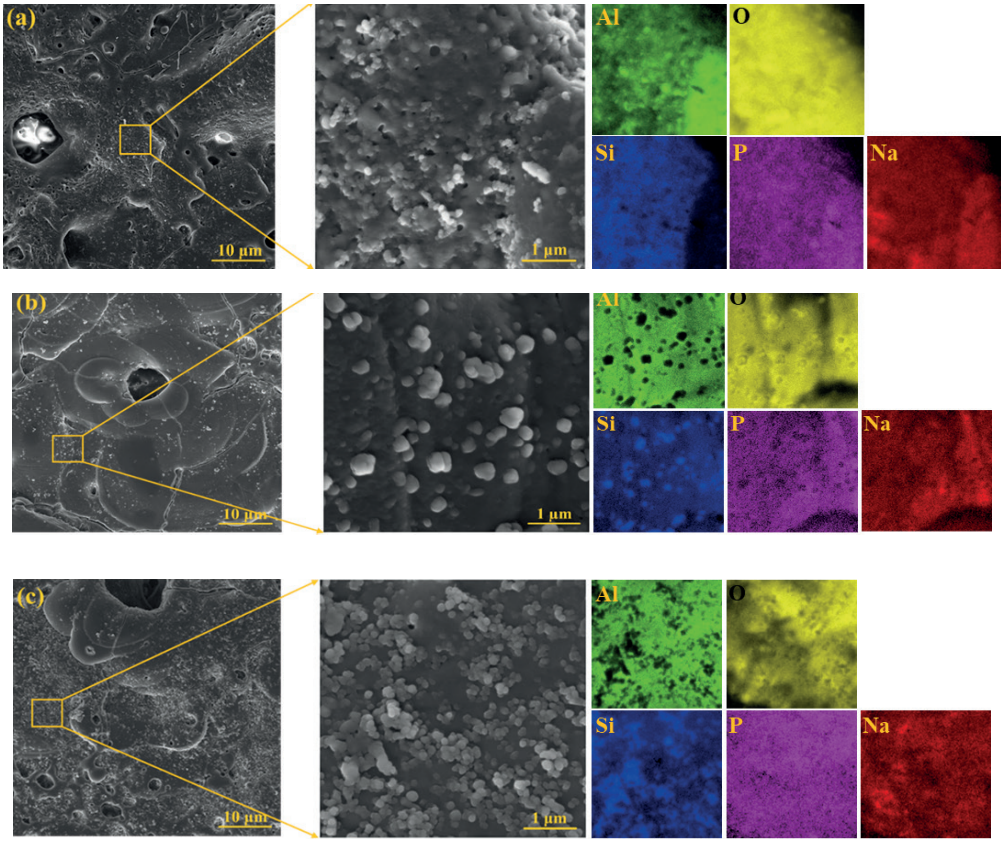


Рисунок 4. ЭДС элементное картирование поверхности покрытий: а) нано-SiO_2, б) микро-SiO_2, с) нано-Si_3N_4.

Наноразмерные частицы SiO_2 и Si_3N_4 характеризуются более равномерным и концентрированным распределением по поверхности покрытий, что подтверждается результатами СЭМ-анализа (рис. 4а, с). Вероятно, вследствие малого размера наночастицы обладают большей способностью к проникновению в структуру покрытия, преимущественно через открытые поры и поверхностные

трещины. В случае образца, сформированного с использованием микрочастиц SiO_2 (рис. 4б), распределение частиц характеризуется меньшей однородностью. На соответствующих СЭМ-изображениях наблюдаются преимущественно отдельные области локализации частиц, что свидетельствует о менее равномерном их включении в структуру покрытия.

Морфология поперечного сечения и распределение элементов.

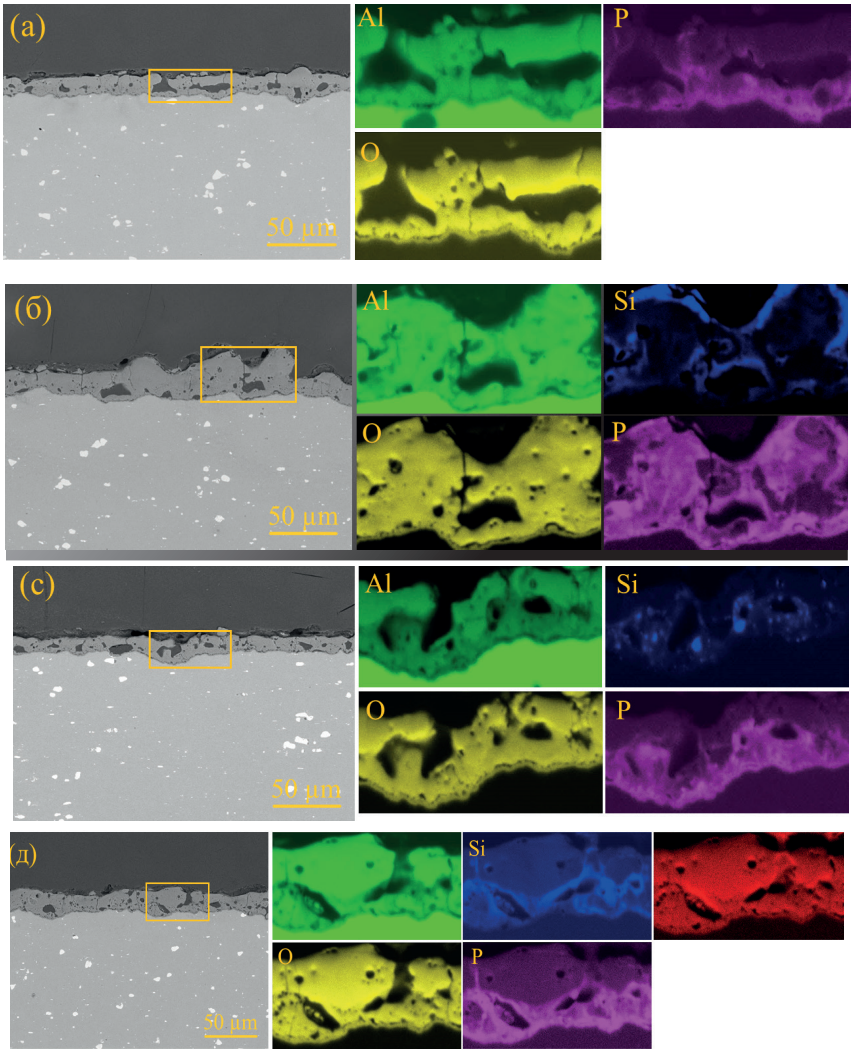


Рисунок 5. Морфология поперечного сечения и распределение элементов в покрытиях ПЭО: а) 2К24Р, б) нано-SiO_2, с) микро-SiO_2, д) нано-Si_3N_4.

Морфология поперечного сечения и соответствующие результаты элементного анализа сформированных покрытий представлены на рис. 5. Для исследуемых покрытий характерны неоднородность толщины и развитая пористая структура.

CC BY NC

Для исходного образца 2K24P установлена толщина покрытия около 16 ± 1.5 мкм. Анализ поперечного сечения также выявил наличие крупных пор в структуре покрытия 2K24P (рис. 5а). Введение добавок в состав электролита оказывает относительно незначительное влияние на толщину ПЭО покрытий по сравнению с образцом 2K24P. Так, для покрытий нано-SiO_2, микро-SiO_2 и нано-Si_3N_4 толщина составила 19 ± 3 мкм (рис. 5б), 16 ± 3 мкм (рис. 5с) и 18 ± 1.5 мкм (рис. 5д) соответственно. Вместе с тем, по сравнению с покрытием 2K24P, все исследуемые покрытия характеризовались более однородной и плотной структурой.

Таблица 5. Элементный анализ по поперечному сечению образцов с покрытием, в ат.%.

Образцы/ Элементный состав	Положение областей	O	Al	Si	P	N
2K24P	Ближе к поверхности	36.9 ± 0.1	61.3 ± 0.5	-	0.4 ± 0.1	-
	Середина	42.3 ± 4	44.1 ± 6	-	0.9 ± 0.1	-
	Ближе к подложке	38.2 ± 3	57.1 ± 3.3	-	3.8 ± 0.5	-
нано-SiO_2	Ближе к поверхности	49.5 ± 1.2	40.4 ± 0.9	6.4 ± 0.2	3.3 ± 0.1	-
	Середина	51.4 ± 1	38.1 ± 1.4	6.0 ± 0.1	3.8 ± 0.2	-
	Ближе к подложке	51.3 ± 0.4	38.8 ± 1.5	5.9 ± 0.3	3.6 ± 0.7	-
микро-SiO_2	Ближе к поверхности	37.3 ± 1	59.3 ± 1	0.7 ± 0.2	1.9 ± 0.1	-
	Середина	44.6 ± 1.2	52.6 ± 1.1	0.8 ± 0.3	1.4 ± 0.2	-
	Ближе к подложке	46.6 ± 2.5	46.6 ± 2.7	1.9 ± 0.7	4.4 ± 1.4	-
нано-Si_3N_4	Ближе к поверхности	36.1 ± 2	43.0 ± 3	1.9 ± 0.8	1.6 ± 0.1	16.8 ± 0.3
	Середина	39.3 ± 0.3	38.9 ± 0.9	2.0 ± 0.8	1.5 ± 0.1	16.9 ± 0.4
	Ближе к подложке	39.3 ± 0.3	36.1 ± 0.6	2.4 ± 0.6	4.0 ± 0.5	17.7 ± 0.5

Согласно данным элементного анализа, представленным в табл. 5, и результатам ЭДС-картирования (рис. 5), кислород характеризуется относительно равномерным распределением по толщине покрытий для всех исследуемых образцов. Для покрытия 2K24P (рис. 5а) выявлено увеличение содержания фосфора по направлению от поверхности к металлической подложке с 0.4 ± 0.1 до 3.8 ± 0.5 ат.% P (табл. 5). В покрытии с добавлением нано-SiO_2 интенсивный сигнал Si преимущественно локализован в верхней части покрытия, а также в областях, прилегающих к порам и трещинам внутри слоя. В то же время сигнал P характеризуется относительно равномерным распределением по всей толщине покрытия. Для образцов микро-SiO_2 и нано-Si_3N_4 повышенная интенсивность сигнала Si вблизи пор и трещин, вероятно, связана с наличием растворенного кремния в структуре покрытия, поскольку образования новых Si-содержащих фаз ранее не было выявлено. В покрытиях с добавлением микро-SiO_2 и нано-Si_3N_4 содержание P возрастает по направлению от внешней поверхности покрытия к границе раздела покрытие/подложка. Для образца нано-Si_3N_4 распределение азота характеризуется относительной равномерностью по всей толщине покрытия. Установлена выраженная зависимость характера элементного распределения от размера вводимых частиц. Для покрытий, сформированных с использованием

наночастиц SiO_2 и Si_3N_4, сигнал Si распределяется более равномерно по толщине слоя (рис. 5б, д). В случае применения микрочастиц SiO_2, напротив, кремний преимущественно локализуется в отдельных областях, приуроченных к порам и трещинам покрытия (рис. 5с). Полученные результаты свидетельствуют о различиях в механизме включения и распределения нано- и микрочастиц в формируемой структуре ПЭО покрытий.

Исследование износостойкости образцов. Испытания на износ проводили при последовательном увеличении прикладываемой нагрузки с целью определения несущей способности сформированных покрытий. На рис. 6 представлены зависимости коэффициента трения (ʃc) от пути скольжения при максимальной нагрузке, которую каждое покрытие выдерживало до разрушения (9 Н), а также при нагрузке, сопровождавшейся разрушением покрытия (10 Н). Независимо от величины приложенной нагрузки коэффициент трения (ʃc) на начальном этапе испытания постепенно возрастает, после чего достигает относительно стабильного значения, соответствующего плато. Как видно из представленных кривых, в начале испытаний коэффициент трения находится на относительно низком уровне 0.3-0.4, после чего достаточно быстро увеличивается до диапазона 0.6-0.7. Данное изменение может быть связано с продолжающимся процессом изнашивания, сопровождающимся увеличением фактической площади контакта между поверхностью покрытия и контртелом. При повышении нагрузки происходит постепенное выравнивание поверхности исследуемого образца, вследствие чего кривая коэффициента трения становится более стабильной и равномерной. Такой характер изменения коэффициента трения может свидетельствовать об отсутствии существенного разрушения покрытия в процессе испытания.

Введение дисперсных частиц в состав электролита не оказывает существенного влияния на значения коэффициента трения, однако заметно изменяет несущую способность сформированных покрытий (рис. 6б). Наибольшей несущей способностью характеризуется покрытие с добавлением нано-SiO_2, которое сохраняет целостность при нагрузке 10 Н на протяжении полного пути скольжения, составляющего 10 000 мм.

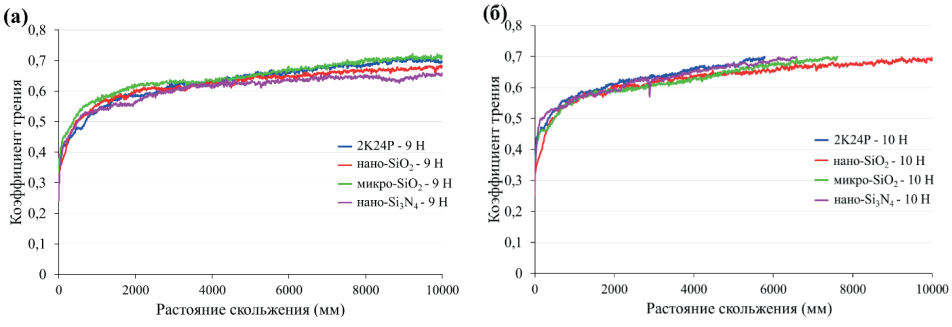


Рисунок 6. Зависимость коэффициента трения от расстояния скольжения для образцов без и с добавлением различных частиц: а) 9 Н и б) 10 Н нагрузке.

Обсуждение. В зависимости от параметров процесса ПЭО включение частиц в формирующееся покрытие может происходить по реактивному, частично реактивному или инертному механизму (Lu et al., 2015). При реактивном механизме частицы расплавляются и в различной степени взаимодействуют с компонентами покрытия с образованием новых фаз. При частично реактивном механизме взаимодействие частиц с материалом покрытия происходит лишь частично, тогда как при инертном включении частицы внедряются в покрытие без существенного химического превращения и образования новых фаз.

Для эффективного включения дисперсных частиц в ПЭО покрытие необходимо выполнение ряда условий: (1) наличие высокого отрицательного поверхностного заряда частиц при использовании источника постоянного тока; (2) относительно низкая температура плавления частиц (менее 1200 °C); (3) высокая энергетическая интенсивность микродуговых разрядов в процессе ПЭО (Fattah-alhosseini et al., 2020).

Дополнительным условием является возможность взаимодействия образующихся фаз с последующим формированием смешанных фаз. Например, более низкая энергия ионизации Al_2O_3 (10,5 эВ) по сравнению с SiO_2 (11,43 эВ) способствует протеканию реакций между данными компонентами. Интенсивность взаимодействия также возрастает в случае, если температура плавления образующейся смешанной фазы ниже температур плавления исходных компонентов.

Установлено, что добавление наночастиц SiO_2 в электролит приводит к их реактивному включению в состав ПЭО покрытий (рис. 2), тогда как микрочастицы SiO_2 внедряются преимущественно по частично реакционному механизму. В свою очередь, наночастицы Si_3N_4 характеризуются преимущественно инертным включением в покрытие.

Основным фактором, определяющим включение частиц в ПЭО покрытие, является электрофоретическая сила, обеспечивающая их перемещение к анодной поверхности под действием электрического поля (Fattah-alhosseini et al., 2020). Все три типа частиц обладают отрицательным поверхностным зарядом. Однако различия в их размере и массе при относительно близких значениях конечного напряжения приводят к различной эффективности их переноса и включения в покрытие. В частности, вследствие меньшей подвижности более крупных и тяжелых частиц микро-SiO_2 и нано-Si_3N_4 их поступление к поверхности анода происходит менее эффективно по сравнению с наночастицами SiO_2. Наночастицы SiO_2 обладают более высокой подвижностью благодаря значительно меньшему размеру, что способствует их равномерному распределению в электролите и более эффективному включению в покрытие. Благодаря малому размеру они легче достигают поверхности образца, проникают в поры покрытия и попадают в области микродуговых разрядов, где под воздействием локальных высоких температур могут расплавляться и взаимодействовать с компонентами покрытия. Из-за ограничений, связанных с размером частиц, включение микро-SiO_2 в покрытие происходит позднее по сравнению с наночастицами SiO_2.

Для проникновения более крупных частиц по каналам покрытия необходимы достаточно крупные открытые поры, которые формируются на более поздних стадиях процесса при усилении микродуговых разрядов. Это замедляет включение микроразмерных частиц в покрытие вследствие недостаточной степени их спекания и ограниченного захвата расплавом в течение процесса.

Таким образом, включение частиц различного размера в ПЭО покрытие определяется несколькими факторами, включая электрофоретический перенос частиц, их физическое смешение с материалом покрытия, а также механическое вовлечение частиц расплавленным материалом в зоне микродуговых разрядов.

При добавлении аморфного порошка SiO_2 фазовый состав покрытия также претерпевает существенные изменения. В исходном покрытии 2К24Р основная фаза характеризуется полностью кристаллической структурой, тогда как в покрытии, сформированном с добавлением нано-SiO_2, наблюдается сочетание кристаллической и аморфной фаз с образованием новой фазы муллита. Термические и кинетические условия при различных уровнях разрядного напряжения оказывают существенное влияние на фазообразование в составе покрытия ПЭО. Повышение конечного напряжения сопровождается увеличением энергии микродуговых разрядов и локальной температуры в зоне их воздействия, что, в свою очередь, изменяет условия протекания реакций, спекания и кристаллизации в формирующемся покрытии. По мере увеличения конечного напряжения до 480 В и выше локальные температуры разряда значительно возрастают, достигая значений, превышающих температуру плавления высокотемпературных фаз. Эти высокоэнергетические разряды создают условия для образования кристаллических фаз, таких как α-Al_2O_3 и муллит. Оценка локальных температур разряда показывает, что при конечном напряжении выше 480 В температура на поверхности покрытия может достигать до 2000 °С. Эти высокие температуры превышают точки плавления фаз, включая α-Al_2O_3 (~2050 °С) и муллит (~1830 °С), что создает условия для термической кристаллизации. Это способствует фазовым переходам от процессов твердофазного спекания к более быстрому жидкофазному спеканию в сочетании с реактивным спеканием и образованием кристаллических структур в покрытиях ПЭО.

При добавлении частиц SiO_2 и Si_3N_4 наблюдаются принципиально различные механизмы их включения в покрытие и формирования фаз при относительно близких значениях конечного напряжения. Наночастицы Si_3N_4 характеризуются более низкой реакционной способностью в условиях ПЭО, что обусловливает их преимущественно инертное включение в покрытие без существенного взаимодействия с материалом подложки и компонентами электролита. Несмотря на относительно высокую температуру плавления Si_3N_4 (~1900 °С) по сравнению с SiO_2 (~2000 °С), именно этот фактор не является определяющим для инертного характера их включения. Вероятнее всего, инертность связана с высокой химической стабильностью частиц Si_3N_4. Используемые электрические параметры процесса при конечном напряжении 485 В, по-видимому, не

CC BY NC

обеспечивают достаточной энергии микродуговых разрядов для разрушения прочных ковалентных связей Si-N и последующего протекания интенсивных химических реакций, обеспечивающих вовлечение кремния в образование новых фаз.

Для наночастиц SiO_2 при конечном напряжении около 495 В наблюдалось реактивное включение кремния с образованием новой фазы – муллита ($Al_2O_3 \cdot nSiO_2$), присутствующего совместно с γ-Al_2O_3. Повышение конечного напряжения сопровождалось не только увеличением энергии разрядов, но и созданием более благоприятных условий для разрушения, активации и взаимодействия частиц SiO_2 с материалом подложки по сравнению с использованием частиц Si_3N_4. Наночастицы SiO_2, характеризующееся высокой удельной поверхностью и высокой реакционной способностью, дополнительно облегчает его вовлечение в локальные высокотемпературные процессы. В результате кремний становится доступным для взаимодействия с оксидом алюминия и участвует в формировании силикатной фазы. Тогда как использование микроразмерных частиц SiO_2 при конечном напряжении около 485 В наблюдается частично реактивное включение частиц в покрытие. При этом часть кремния вовлекается в процессы формирования покрытия, тогда как значительная его доля, по-видимому, сохраняется в составе исходного SiO_2. Это может быть связано с меньшей удельной поверхностью и, соответственно, более низкой реакционной способностью микрочастиц. Кроме того, при одинаковом характере воздействия микродуговых разрядов степень прогрева и активации более крупных частиц может быть ниже, что ограничивает их растворение, взаимодействие с высокоактивной оксидной фазой, формирующейся в зоне разряда, и последующее образование новых соединений. Увеличение размера частиц также приводит к увеличению времени, необходимого для достижения ими температуры полного плавления и последующее образование смешанных кремнийсодержащих фаз.

Таким образом, различные кремнийсодержащие соединения в составе электролита демонстрируют существенно различное поведение в условиях ПЭО. При этом фазообразование во время процесса определяется совокупным влиянием конечного напряжения, температурных условий разрядов, а также химической природы и размера кремнийсодержащих частиц. Повышение конечного напряжения увеличивает энергетический потенциал микродуговых разрядов и вероятность протекания высокотемпературных реакций, однако образование кристаллических фаз зависит также от продолжительности воздействия, скорости охлаждения и реакционной способности компонентов. Совокупное влияние этих факторов определяет механизм включения кремния и характер его участия в формировании фазового состава и структуры покрытия.

Заключение. Формирование ПЭО покрытий при использовании различных кремнийсодержащих частиц позволяет получать оксидные покрытия с модифицированным фазовым составом и комплексом функциональных характеристик. Установлено, что включение различных кремнийсодержащих

частиц в ПЭО покрытие, а также формирование фаз определяются совокупным влиянием конечного напряжения, температурных условий разрядов, химической природы и размера частиц. Выявлено, что введение кремнийсодержащих частиц различного типа и размера не приводит к существенному увеличению толщины покрытий и снижению поверхностной пористости. Включение наночастиц SiO_2 в фосфатный электролит обеспечивает их интенсивное поглощение и реактивное включение в формирующееся покрытие с образованием смешанных силикатных фаз, в частности муллита ($Al_2O_3 \cdot nSiO_2$), наряду с γ-Al_2O_3 при конечном напряжении 495 В. В то же время при использовании микрочастиц SiO_2 и наночастиц Si_3N_4 конечное напряжение 485 В и соответствующие локальные температуры плазменных разрядов оказываются недостаточными для формирования силикатных фаз. Это может быть обусловлено относительно крупным размером частиц SiO_2 и высокой химической стабильностью Si_3N_4, ограничивающими их реакционное взаимодействие в условиях ПЭО. Анализ износостойкости показал, что ПЭО покрытия, сформированные с добавлением наночастиц SiO_2, обладают высокой несущей способностью и сохраняют эксплуатационную устойчивость при нагрузке 10 Н на расстоянии скольжения 10 м.

References

Blawert C., Sah S.P., Liang J., Huang Y., Höche D. (2012). Role of sintering and clay particle additions on coating formation during PEO processing of AM50 magnesium alloy. Surface and Coatings Technology. – Vol. 213. – P. 48-58. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2012.10.013 (in Eng.).

Curran J.A., Kalkancı H., Magurova Yu., Clyne T.W. (2007). Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications. Surface and Coatings Technology. – Vol. 201(21). – P. 8683-8687. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2006.06.050 (in Eng.).

Fatimah S., Yang H.W., Kamil M.P., Ko Y.G. (2019). Control of surface plasma discharge considering the crystalline size of Al substrate. Applied Surface Science. – Vol. 477. – P. 60-70. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.208 (in Eng.).

Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K. (2020). Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: a review. Journal of Magnesium and Alloys. – Vol. 8(3). – P. 799-818. https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.05.001 (in Eng.).

Fattah-alhosseini A., Molaei M., Attarzadeh N., Babaei K., Attarzadeh F. (2020). On the enhanced antibacterial activity of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings that incorporate particles: a review. Ceramics International. – Vol. 46(13). – P. 20587-20607. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.206 (in Eng.).

Huang Z.-Q., Wang R.-Q., Zhang H., Shen X.-J., Zhang X.-Z., He Y., Huang C., Shen D.-J., Li D.-L. (2020). Effect of nanosized silicon dioxide additive on plasma electrolytic oxidation coatings fabricated on aluminium. International Journal of Electrochemical Science. – Vol. 15(11). – P. 11191-11202. https://doi.org/10.20964/2020.11.24 (in Eng.).

Kaseem M., Fatimah S., Nashrah N., Ko Y.G. (2021). Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance. Progress in Materials Science. – Vol. 117. – P. 100735. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100735 (in Eng.).

Krishtal M.M., Katsman A.V., Polunin A.V. (2022). Effects of silica nanoparticles addition on formation of oxide layers on Al-Si alloy by plasma electrolytic oxidation: The origin of stishovite under ambient conditions. Surface and Coatings Technology. – Vol. 441. – P. 128556. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128556 (in Eng.).

Liu W.-Y., Liu Y., Blawert C., Zheludkevich M.-L., Fan C.-L., Talha M., Lin Y.-H. (2020). Microstructure, wear and corrosion performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on

D16T Al alloy. Rare Metals. – Vol. 39(12). – P. 1425-1439. https://doi.org/10.1007/s12598-020-01523-0 (in Eng.).

Lu X., Blawert C., Huang Y., Ovri H., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. (2016). Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO_2 particles. Electrochimica Acta. – Vol. 187. – P. 20-33. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.033 (in Eng.).

Lu X., Blawert C., Scharnagl N., Kainer K.U. (2013). Influence of incorporating Si_3N_4 particles into the oxide layer produced by plasma electrolytic oxidation on AM50 Mg alloy on coating morphology and corrosion properties. Journal of Magnesium and Alloys. – Vol. 1(4). – P. 267-274. https://doi.org/10.1016/j.jma.2013.11.001 (in Eng.).

Lu X., Blawert C., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. (2015). Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition. Corrosion Science. – Vol. 101. – P. 201-207. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.09.016 (in Eng.).

Lu X., Mohedano M., Blawert C., Matykina E., Arrabal R., Kainer K.U., Zheludkevich M.L. (2016). Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review. Surface and Coatings Technology. – Vol. 307. – P. 1165-1182. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.055 (in Eng.).

O'Hara M., Troughton S.C., Francis R., Clyne T.W. (2020). The incorporation of particles suspended in the electrolyte into plasma electrolytic oxidation coatings on Ti and Al substrates. Surface and Coatings Technology. – Vol. 385. – P. 125354. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125354 (in Eng.).

Polunin A.V., Borgardt E.D., Shafeev M.R., Katsman A.V., Krishtal M.M. (2020). Effects of different nanoparticles additions on composition and properties of oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on cast Al-Si alloy. Journal of Physics: Conference Series. – Vol. 1713(1). – P. 012035. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1713/1/012035 (in Eng.).

Polunin A.V., Cheretaeva A.O., Borgardt E.D., Rastegaev I.A., Krishtal M.M., Katsman A.V., Yasnikov I.S. (2021). Improvement of oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on cast Al-Si alloy by incorporating TiC nanoparticles. Surface and Coatings Technology. – Vol. 423. – P. 127603. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127603 (in Eng.).

Shrestha S. (2010). Magnesium and surface engineering. Surface Engineering. – Vol. 26(5). – P. 313-316. https://doi.org/10.1179/026708410X12736782825894 (in Eng.).

Zhang J., Dai W., Wang X., Wang Y., Yue H., Li Q., Yang X., Guo C., Li C. (2023). Micro-arc oxidation of Al alloys: mechanism, microstructure, surface properties, and fatigue damage behavior. Journal of Materials Research and Technology. – Vol. 23. – P. 4307-4333. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.028 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 538-551

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.471

UDC: 547.794
IRSTI: 31.21.27

©Zhortarova A.A.[1]*, Kubicek V.[2], Ibrayev M.K.[1], Panshina S.Y.[1], Seidakhmetova R.B.[3], 2026.
[1]Karaganda National Research University named after Academician E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan;
[2]Charles University, Prague, Czech Republic;
[3]Karaganda Medical University, Karaganda, Kazakhstan.
*E-mail: aygul.zhortarova.90@mail.ru

N-PHOSPHORYLATION OF AMINOTHIAZOLES AND AMINOTHIADIAZOLES WITH P(III)- AND P(V)-REAGENTS: SYNTHESIS, STRUCTURE, AND BIOLOGICAL ACTIVITY

Zhortarova Aigul — PhD student, Karaganda National Research University named after Academician Ye.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan,
E-mail: aygul.zhortarova.90@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9307-2342;
Kubicek Vojtech — Doctor of Natural Sciences, Associate Professor, Charles University, Prague, Czech Republic,
E-mail: kubicek@natur.cuni.cz, https://orcid.org/0000-0003-0171-5713;
Ibrayev Marat — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Karaganda National Research University named after Academician Ye.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan,
E-mail: mkibr@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-0798-5562;
Panshina Svetlana — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Karaganda National Research University named after Academician Ye.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan,
E-mail: janim_svetatusik@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-6824-2645;
Seidakhmetova Roza — Candidate of Medical Sciences, Professor, Karaganda Medical University, Karaganda, Kazakhstan,
E-mail: roza77124@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-1990-4961.

Abstract. This study investigates the N-phosphorylation of key mono- and diaminoheterocycles within the thiazole and thiadiazole series using dimethyl chlorophosphate (P(V)) and 1-tert-butoxy-N,N,N',N'-tetraethylphosphanediamine (P(III)) reagents. Eight novel derivatives were successfully synthesized and isolated. Reaction conditions were optimized, employing triethylamine in acetonitrile at 80 °C for P(V) agents, and ethyl acetate at 80 °C via diethylamine elimination for P(III) agents. Diamino substrates underwent efficient, symmetric bis-phosphorylation at both exocyclic amino positions. Due to the electron-withdrawing effect of the

CC BY NC

second endocyclic nitrogen in the thiadiazole core, its amino groups showed lower nucleophilicity, resulting in lower yields (31–41%) compared to thiazole counterparts (65–83%). Structural frameworks were confirmed by ^{31}P NMR spectroscopy, appearing at δ 5.85–5.92 ppm for phosphoramidates and δ 124.66–128.48 ppm for phosphoramidites.

In vitro screening demonstrated a strong, dose-dependent antimicrobial profile, with Gram-negative strains displaying enhanced susceptibility. Trivalent phosphorus derivative emerged as the most potent broad-spectrum candidate. Against *P. aeruginosa*, 1-tert-butoxy-N,N-diethyl-N'-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)phosphanediamine exhibited a 27–33 mm inhibition zone, outperforming streptomycin (MIC = 6.25, MBC = 12.5 μg/mL). Against *T. viride*, it outclassed clotrimazole with a 30–39 mm zone (MIC = 12.5, MFC = 25 μg/mL). The results obtained open up broad prospects for the development of new, highly effective antibacterial and antifungal agents based on phosphorylated heterocycles.

Keywords: aminothiazole, aminothiadiazole, N-phosphorylation, phosphonamides, dimethylchlorophosphate, amidophosphite, P(III)/P(V), antibacterial and antifungal activity

For citations: *Zhortarova A.A., Kubicek V., Ibrayev M.K., Panshina S.Y., Seidakhmetova R.B. N-Phosphorylation of Aminothiazoles and Amino-Thiadiazoles with P(III)- and P(V)-Reagents: Synthesis, Structure, and Biological Activity. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 538-551. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.471*

©Жортарова А.А.[1]*, Kubicek V.[2], Ибраев М.Қ.[1], Паньшина С.Ю.[1], Сейдахметова Р.Б.[3], 2026.

[1]Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университеті, Қарағанды, Қазақстан;

2Карл университеті, Прага, Чехия;

[3]Қарағанды медицина университеті, Қарағанды, Қазақстан.

*E-mail: aygul.zhortarova.90@mail.ru

Р(III) ЖӘНЕ Р(V) РЕАГЕНТТЕРІМЕН АМИНОТИАЗОЛДАР МЕН АМИНО-ТИАДИАЗОЛДАРДЫ N-ФОСФОРЛИРЛЕУ: СИНТЕЗІ, ҚҰРЫЛЫМЫ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІ

Жортарова Айгүл — PhD докторант, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университеті, Қарағанды, Қазақстан,
E-mail: aygul.zhortarova.90@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9307-2342;
Kubicek Vojtech — жаратылыстану ғылымдарының докторы, доцент, Карл университеті, Прага, Чехия,
E-mail: kubicek@natur.cuni.cz, https://orcid.org/0000-0003-0171-5713;
Ибраев Марат — химия ғылымдарының докторы, профессор, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университеті, Қарағанды, Қазақстан,
E-mail: mkibr@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-0798-5562;

Паньшина Светлана — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университеті, Қарағанды, Қазақстан, E-mail: janim_svetatusik@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-6824-2645;
Сейдахметова Роза — медицина ғылымдарының кандидаты, профессор, Қарағанды медицина университеті, Қарағанды, Қазақстан,
E-mail: roza77124@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-1990-4961.

Аннотация. Бұл зерттеу тиазол және тиадиазол қатарындағы негізгі моно- және диаминогетероциклдердің N-фосфорлануын диметилхлорфосфат (P(V) реагенті) және 1-трет-бутокси-N,N,N',N'-тетраэтилфосфандиамин (P(III) реагенті) көмегімен зерттеуге арналған. Сегіз жаңа туынды сәтті синтезделіп, бөлініп алынды. Реакция шарттары оңтайландырылды: P(V) реагенттері үшін ацетонитрил ортасында, триэтиламин қатысында, 80 °C температурада; P(III) реагенттері үшін этилацетат ортасында, 80 °C температурада, диэтиламиннің элиминациялануы арқылы жүргізілді. Диамин субстраттары екі экзоциклді амин тобы бойынша да тиімді, симметриялы бис-фосфорлануға ұшырады. Тиадиазол ядросындағы екінші эндоциклді азот атомының электрон тартқыш әсеріне байланысты оның амин топтарының нуклеофильдігі төмендеді, нәтижесінде тиазол туындыларымен (65–83%) салыстырғанда шығым төмен болды (31–41%). Қосылыстардың құрылымы 31P ЯМР спектроскопиясы әдісімен расталды: фосфорамидаттардың сигналдары δ 5.85–5.92 м.б. аймағында, фосфорамидиттердің сигналдары δ 124.66–128.48 м.б. аймағында байқалды.

In vitro скринингі күшті, дозаға тәуелді антимикробтық профильді көрсетті, грамтеріс штаммдар жоғары сезімталдық танытты. Үшвалентті фосфор туындысы кең спектрлі әсер ететін ең белсенді кандидат болып шықты. *P. aeruginosa* штаммына қарсы 1-трет-бутокси-N,N-диэтил-N'-(1,3,4-тиадиазол-2-ил) фосфанедиамин қосылысы 27–33 мм тежелу аймағын көрсетіп, стрептомициннен басым түсті (МИК = 6.25, МБК = 12.5 мкг/мл). T. *viride* саңырауқұлағына қарсы ол клотримазолдан басым болып, 30–39 мм тежелу аймағын көрсетті (МИК = 12.5, МФК = 25 мкг/мл). Алынған нәтижелер фосфорланған гетероциклдер негізіндегі жаңа тиімділігі жоғары бактерияларға және саңырауқұлақтарға қарсы дәрі-дірмектерді әзірлеу үшін кең мүмкіншіліктерді ашады.

Түйін сөздер: аминотиазол, аминотиадиазол, N-фосфорлану, фосфонамидтер, диметилхлорфосфат, амидофосфит, P(III)/P(V), антибактериалды және антисаңырауқұлақтық белсенділік

©Жортарова А.А.[1]*, Kubicek V.[2], Ибраев М.К.[1], Паньшина С.Ю.[1], Сейдахметова Р.Б.[2], 2026.

[1]Карагандинский национальный исследовательский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан;
[2]Карлов университет, Прага, Чешская Республика;
[3]Карагандинский медицинский университет, Караганда, Казахстан.
*E-mail: aygul.zhortarova.90@mail.ru

N-ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ АМИНОТИАЗОЛОВ И АМИНОТИАДИАЗОЛОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАГЕНТОВ P(III) И P(V): СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Жортарова Айгул — PhD докторант, Карагандинский национальный исследовательский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан,
E-mail: aygul.zhortarova.90@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9307-2342;
Kubicek Vojtech — доктор естественных наук, доцент, Карлов университет, Прага, Чешская Республика,
E-mail: kubicek@natur.cuni.cz, https://orcid.org/0000-0003-0171-5713;
Ибраев Марат — доктор химических наук, профессор, Карагандинский национальный исследовательский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан,
E-mail: mkibr@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-0798-5562;
Паньшина Светлана — кандидат химических наук, доцент, Карагандинский национальный исследовательский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан,
E-mail: janim_svetatusik@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-6824-2645;
Сейдахметова Роза — кандидат медицинских наук, профессор, Карагандинский медицинский университет, Караганда, Казахстан,
E-mail: roza77124@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-1990-4961.

Аннотация. Настоящее исследование посвящено N-фосфорилированию ключевых моно- и диаминогетероциклов ряда тиазола и тиадиазола с использованием диметилхлорфосфата (реагент P(V)) и 1-трет-бутокси-N,N,N',N'-тетраэтилфосфандиамина (реагент P(III)). Успешно синтезированы и выделены восемь новых производных. Условия реакции были оптимизированы: для реагентов P(V) — с использованием триэтиламина в ацетонитриле при 80 °C, для реагентов P(III) — в среде этилацетата при 80 °C с элиминированием диэтиламина. Диаминосубстраты подвергались эффективному симметричному бис-фосфорилированию по обоим экзоциклическим аминогруппам. Вследствие электроноакцепторного эффекта второго эндоциклического атома азота в тиадиазольном ядре, его аминогруппы проявляли пониженную нуклеофильность, что приводило к более низким выходам (31–41%) по сравнению с тиазольными аналогами (65–83%). Структуры соединений были подтверждены методом спектроскопии ЯМР 31P: сигналы фосфорамидатов наблюдались в области δ 5.85–5.92 м.д., фосфорамидитов — в области δ 124.66–128.48 м.д.

Скрининг in vitro продемонстрировал выраженный, дозозависимый антимикробный профиль, при этом грамотрицательные штаммы проявляли повышенную чувствительность. Производное трёхвалентного фосфора показало

себя наиболее активным кандидатом широкого спектра действия. В отношении *P. aeruginosa* соединение 1-трет-бутокси-N,N-диэтил-N'-(1,3,4-тиадиазол-2-ил)фосфанедиамин проявило зону ингибирования 27–33 мм, превзойдя стрептомицин (МИК = 6.25, МБК = 12.5 мкг/мл). В отношении *T. viride* оно превзошло клотримазол с зоной ингибирования 30–39 мм (МИК = 12.5, МФК = 25 мкг/мл). Полученные результаты открывают широкие перспективы для разработки новых высокоэффективных антибактериальных и противогрибковых средств на основе фосфорилированных гетероциклов.

Ключевые слова: аминотиазол, аминотиадиазол, N-фосфорилирование, фосфонамиды, диметилхлорфосфат, амидофосфит, P(III)/P(V), антибактериальная и противогрибковая активность

Introduction. Heterocyclic systems of the thiazole and thiadiazole series are among the priority areas of modern medicinal and organoelemental chemistry (Das et al., 2016, Chhabria et al., 2021). The thiazole moiety is found in natural compounds — for example, thiamine — and in numerous medicinal products, whilst the 2-aminothiazole synton is one of the most sought-after pharmacophores in the design of biologically active molecules (Das et al., 2016, Chhabria et al., 2021). Numerous reviews (Das et al., 2016, Chhabria et al., 2021. Makam et al., 2014, Alizadeh et al., 2021) in recent years have systematised data on the antitumour, antimicrobial, antitubercular and anti-inflammatory activities of 2-aminothiazole derivatives, whilst the 2-aminothiazole moiety itself is present in the structure of a number of clinically used drugs.

Equally significant as a heterocyclic platform are thiadiazole derivatives, which combine two nitrogen atoms and a 'bridging' sulphur atom (=N–C(SR)=N– fragment) within the ring, which provides them with pronounced meso-ion stabilisation and the ability to form hydrogen bonds with biological targets. According to comprehensive reviews (Jain et al., 2013, Górecki et al., 2025, Hemanth et al., 2022), thiadiazole derivatives exhibit a broad spectrum of biological activity—including antimicrobial, antifungal, antiviral, antitumour, anti-inflammatory and CNS activity (Janovska et al., 2003). In particular, one of the most recent review article (Górecki et al., 2025) notes that, among 79 new thiadiazoles tested against 19 bacterial strains, a significant proportion of the compounds exhibited activity comparable to or exceeding that of the reference compounds. Similar results were also recorded for 75 compounds tested against 25 species of fungi (Janovska et al., 2003).

A separate area of aminoheterocycle modification involves their conversion into phosphoric acid derivatives (phosphonamides, phosphoramidates) by replacing the hydrogen atoms of the exocyclic amino group with a phosphoryl or phosphite moiety; phosphonates and phosphoramidates, as analogues of natural phosphates, are described in detail in a fundamental review (Engel et al., 1977). The introduction of a P–N bond into a biologically active molecule is a well-known technique in medicinal chemistry: the ProTide technology, which is based on the introduction of a phosphoramidate group into nucleoside and nucleotide substrates, has made it possible to overcome the problem of low cellular permeability and insufficient intracellular phosphorylation of nucleoside

analogues, and has formed the basis for a number of approved antiviral and antitumour drugs (Dehmchi et al., 2024, Slusarczyk et al., 2018), including phosphoramidate prodrugs against HIV (Mehellou et al., 2009) and the hepatitis C virus (Perrone et al., 2007). In addition to synthetic prodrugs, the P–N bond has also been identified in a number of naturally occurring biologically active compounds — the phosphoramidate antibiotic agrocin 84 (Roberts et al., 1977), the nucleotide antibiotic fosmidosin (Phillips et al., 1993) and the peptide-nucleotide antibiotic microcin C7 (Guijarro et al., 1995). Extending this approach to heteroaromatic amines—in particular, aminothiazoles and aminothiadiazoles — is of interest both as a means of modifying the pharmacokinetic properties of known pharmacophores and as a route to new classes of physiologically active organophosphorus compounds (IUPAC et al., 2025).

From the perspective of synthetic methodology, the N-phosphorylation of heterocyclic amines can be achieved via two fundamentally different routes: (a) reaction with chloranhydrides of pentavalent phosphorus P(V) (dialkyl chlorophosphates) in the presence of a base-acceptor HCl, leading directly to stable phosphonamidates; and (b) reaction with amidophosphites of trivalent phosphorus P (III) (in particular, diamidophosphites of the general formula $R_2N–P(NR_2)–OR'$), the reaction with which proceeds via the elimination of a secondary amine and the formation of a P(III)–N bond without a change in the oxidation state of phosphorus. A comparison of the reactivity of the same series of amino-heterocycles towards these two types of agents allows an assessment of the relative contribution of the heterocycle's electronic and steric factors to the regioselectivity and efficiency of N-phosphorylation, which was the aim of this work, which continues the systematic study of the phosphorylation of aminothiazole and aminothiadiazole substrates previously initiated by the authors (Zhortarova et al., 2026, Zhortarova et al., 2026)

Thus, in this work, we present the first direct comparative study on the P–N phosphorylation of key mono- and diaminoheterocycles within the thiazole and thiadiazole series: 2-aminothiazole (1a), 2-aminothiadiazole (1b) (Scheme 1), 2,4-diaminothiazole (1c), and 2,5-diaminothiadiazole (1d) (Scheme 2). Using dimethyl chlorophosphate (P(V), 2a) and 1-tert-butoxy-N,N,N',N'-tetraethylphosphanediamine (P(III), 2b) as reagents, we investigated how the electronic and steric features of the substrates influence the regioselectivity and efficiency of the reaction. This insight enabled the development of selective methods for the synthesis of novel phosphoramidates 3a-d and phosphoramidites 4a-d.

Materials and Methods. Reactions sensitive to moisture were carried out in a dry argon atmosphere. All reagents and starting materials were of analytical grade, were purchased from Sigma-Aldrich, and were used as received without further purification. The progress of the reactions was monitored by thin-layer chromatography (TLC) on plates coated with Merck silica gel F 254. Melting and boiling points were determined in open capillaries using a Buchi M560 apparatus. IR spectra were registered using an FSM 1201 FT-IR spectrometer in the frequency range 4000–400 cm□¹, using KBr pellets. ^{1}H, ^{13}C and ^{31}P NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 spectrometer at operating frequencies of 400, 100 and 162 MHz, respectively. The

studies were carried out in $CDCl_3$ solution. Chemical shifts (δ) are given in parts per million (ppm) relative to tetramethylsilane (TMS) as the internal standard for ^1H and ^{13}C NMR, and 85% H_3PO_4 as the external standard for ^{31}P NMR. Splitting is denoted as s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet, br = broad peak, and spin-spin interaction constants are given in Hz.

General procedure for the preparation of compounds 3a-d (reaction with dimethyl chlorophosphate, 2a)

To a solution of 0.01 mol of the corresponding amino-heterocycle (1a-d; for diamines 1c**,** d — 0.01 mol based on 2 equivalents of reagent 2a) and 0.01–0.02 mol of triethylamine in 120 mL of absolute acetonitrile; whilst stirring and cooling, 0.01 mol (or 0.02 mol for diamines) of dimethyl chlorophosphate (2a) was added dropwise. The reaction mixture was heated at 80 °C for 4 h, monitoring the progress of the reaction by TLC. Upon completion of the reaction, the triethylamine hydrochloride precipitate was filtered off and the solvent was evaporated under reduced pressure.

*Compound 3a — dimethyl thiazol-2-ylphosphoramidate***.** Yield: 2.5 g. 83%. Melting point: 158–161 °C. IR (KBr, cm-¹): 3340 (N–H), 1610 (C=N), 1490 (C=C), 1520 (N–H bend), 1245 (P=O), 1030 (P–O–C), 940 (P–N), 730 (C–S): ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 3.72 (d, *J* = 11.0, 6H), 6.68 (d, *J* = 4.5, 1H), 7.22 (s, 1H), 9.66 (s, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 54.42, 54.34, 112.03, 136.71, 171.80. ^{31}P NMR ($CDCl_3$) δ 5.86

Compound 3b — dimethyl (1,3,4-thiadiazol-2-yl)phosphoramidate. Yield: 2.09 g. 40%. Melting point: 146–149 -. IR (KBr, cm-¹): 3335 (N–H), 1605 (C=N), 1485 (C=C/N=N), 1515 (N–H bend), 1250 (P=O), 1035 (P–O–C), 945 (P–N), 725 (C–S). ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 3.72 (d, *J* = 11.0, 6H), 8.91 (s, 1H), 9.16 (s, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 54.33, 54.41, 157.20, 173.86. ^{31}P NMR ($CDCl_3$) δ 5.92.

*Compound 3c — tetramethyl thiazole-2,4-diylbis(phosphoramidate)***.** Yield: 2.71 g. 82%. Melting point: 174–177 -. IR (KBr, cm-¹): 3320, 3300 (2×N–H), 1615 (C=N), 1495 (C=C), 1525 (N–H bend), 1250, 1235 (2×P=O), 1040, 1020 (2×P–O–C), 950, 930 (2×P–N), 730 (C–S). ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 3.72 (m, 12H), 5.62 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 9.29 (s, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 52.80, 52.70, 110.50, 142.05, 166.1. ^{31}P NMR ($CDCl_3$) δ 5.85.

Compound 3d — tetramethyl (1,2,4-thiadiazole-3,5-diyl)bis(phosphoramidate). Yield: 1.36 g. 41%. Melting point: 148–151 -. IR (KBr, cm-¹): 3330 (N–H), 1600 (C=N), 1480 (C=C/N=N), 1510 (N–H bend), 1240 (P=O), 1025 (P–O–C), 935 (P–N), 720 (C–S). ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 3.72 (m, 12H), 8.39 (s, 1H), 9.43 (s, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 52.70, 52.72, 152.11, 173.08. ^{31}P NMR ($CDCl_3$) δ 5.90

General procedure for the preparation of compounds 4a-d (reaction with 1-tert-butoxy-N,N,N',N'-tetraethylphosphanediamine), 2b)

To a solution of 0.01 mol of the corresponding amino-heterocycle (1a-d; for diamines 1c, d — calculated on the basis of 2 equivalents of reagent 2b) in 150 ml of absolute ethyl acetate, whilst stirring at +50°C, 0.01 mol (or 0.02 mol for diamines, respectively) 1-tert-butoxy-N,N,N',N'-tetraethylphosphanediamine (2b). The reaction mixture was stirred at 80 °C for 8 hours, whilst the evolving diethylamine was gradually distilled off. The solvent was evaporated under vacuum.

CC BY NC

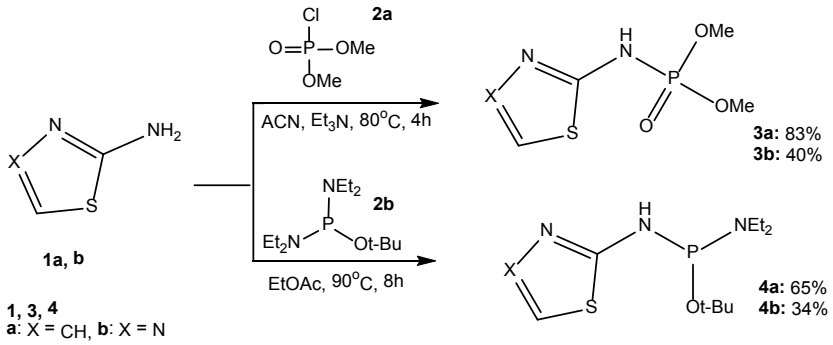
Compound 4a — 1-tert-butoxy-N,N-diethyl-N'-(thiazol-2-yl)phosphanediamine. Yield: 1.78 g. 65%. Melting point: 167–170 °C. IR (KBr, cm-¹): 3345 (N–H), 1615 (C=N), 1495 (C=C), 1525 (N–H bend), 1040 (P–O–C), 950 (P–N), 735 (C–S). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 0.94 (td, *J* = 1.0, 8.1, 6H), 1.04 (s, 9H), 3.19 (pent, *J* = 8.1, 4H), 6.00 (s, 1H), 8.64 (d, *J* = 4.5, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 14.34, 30.86, 39.79, 68.52, 112.71, 137.60, 171.85. ^{31}P NMR ($CDCl_3$) δ 124.66.

Compound 4b — 1-tert-butoxy-N,N-diethyl-N'-(1,3,4-thiadiazol-2-yl) phosphanediamine. Yield: 0.93 g. 34%. Melting point: 160–163 -. IR (KBr, cm-¹): 3340 (N–H), 1610 (C=N), 1490 (C=C/N=N), 1520 (N–H bend), 1045 (P–O–C), 955 (P–N), 730 (C–S). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 0.91 (td, *J* = 1.0, 8.1, 6H), 1.04 (s, 9H), 3.19 (pent, *J* = 8.1, 4H), 5.68 (s, 1H), 8.89 (s, 1H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 14.24, 30.67, 39.93, 69.52, 152.6, 173.5. ^{31}P NMR ($CDCl_3$) δ 126.28.

Compound 4c — N,N-(thiazole-2,4-diyl)bis(1-tert-butoxy-N,N-diethylphosphanediamine). Yield: 3.63 g. 78%. Melting point: 167–169 -. IR (KBr, cm-¹): 3325, 3305 (2×N–H), 1618 (C=N), 1498 (C=C), 1528 (N–H bend), 1045, 1030 (2×P–O–C), 960, 940 (2×P–N), 735 (C–S). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 0.91 (td, *J* = 1.0, 8.1, 12H), 1.04 (s, 18H), 3.19 (pent, *J* = 8.1, 8H), 5.19 (s, 1H), 10.55 (s, 2H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 14.24, 30.96, 39.89, 68.82, 111.55, 142.50, 166.45. ^{31}P NMR ($CDCl_3$) δ 124.79.

Compound 4d — N,N-(1,2,4-thiadiazole-3,5-diyl)bis(1-tert-butoxy-N,N-diethylphosphanediamine). Yield: 1.44 g. 31%. Melting point: 152–154 -. IR (KBr, cm□¹): 3320, 3300 (2×N–H), 1612 (C=N), 1492 (C=C/N=N), 1522 (N–H bend), 1040, 1025 (2×P–O–C), 955, 935 (2×P–N), 725 (C–S). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 0.91 (td, *J* = 1.0, 8.2, 12H), 1.04 (s, 18H), 3.19 (pent, *J* = 8.1, 8H), 10.19 (s, 2H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 14.67, 30.86, 39.97, 69.02, 152.69, 173.57. ^{31}P NMR ($CDCl_3$) δ 128.48.

Results and Discussion. The study of reactivity began with the least sterically hindered monoamino-substituted substrates 1a, b. It was found that their reactions with both pentavalent **2a** and trivalent 2b phosphorus derivatives proceed exclusively via the exocyclic nitrogen atom, leading to the corresponding monophosphorylated products 3a, b, 4a, b in high yields (Scheme 1).

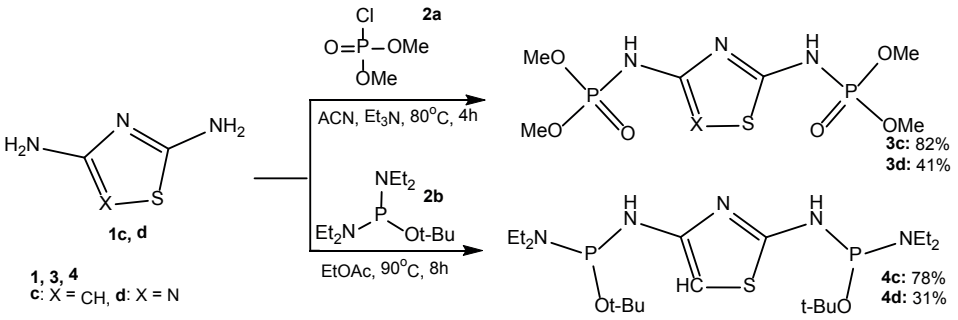


Scheme 1. N-phosphorylation of monoaminoheterocycles 1a and 1b using pentavalent and trivalent phosphorus reagents.

The reactions of substrates 1a and 1b with chlorophosphate 2a were carried out in acetonitrile in the presence of triethylamine as an HCl acceptor (80 °C, 4 h). Under these conditions, stable phosphonamidates 3a and 3b are formed, with the oxidation state of phosphorus (P(V)) being retained. A similar strategy of direct acylation of an exocyclic amino group with dialkyl chlorophosphates has previously been successfully employed to modify a number of bioactive heterocyclic amines, including benzothiazole derivatives (Nayab Rasool et al., 2018).

The reaction of substrates 1a and 1b with amidophosphite 2b was carried out in ethyl acetate without the addition of an external base (90 °C, 8 h). The driving force behind this process is the substitution of the diethylamide group at the P(III) atom by a weaker basic heteroaromatic amine, accompanied by the formation and removal of low-boiling diethylamine. The reaction yields the corresponding amidophosphites 4a and 4b.

For both monofunctional substrates, 1a and 1b, phosphorylation proceeds exclusively via the exocyclic nitrogen atom. In this context, the yields of products derived from the thiazole precursor 1a are consistently higher than those for its thiadiazole analogue 1b: 83% (3a) versus 40% (3b) in the case of reagent 2a, and 65% (4a) versus 34% (4b) for reagent 2b. The observed difference is due to the strong electronic influence of the second endocyclic nitrogen atom in the thiadiazole ring: as a result of its acceptor action, the unshared electron pair of the exocyclic amino group is more strongly delocalised, which significantly reduces its nucleophilicity compared with aminothiazole.



Scheme 2. N-phosphorylation of diaminoheterocycles 1c and 1b using pentavalent and trivalent phosphorus reagents.

For the bifunctional substrates 1c and 1d, which contain two exocyclic amino groups, complete N-phosphorylation occurs at both reaction centres when a two-fold molar excess of the phosphorylating agent is used. This results in the formation, in good yields, of symmetrical bis-phosphonamidates 3c, d and bis-phosphoramidites (or amidophosphites) 4c, d. As with the series of monofunctional analogues, the yields of products based on the thiazole-containing diamine 1c are consistently higher than those for the thiadiazole derivative 1d: 82% (for 3c) versus 41% (for 3d) upon reaction with reagent 2a; and 78% (for 4c) versus 31% (for 4d) when using reagent 2b. These

results fully replicate the previously observed trend of decreasing reactivity of the amino group upon transition from the electron-rich thiazole ring to the electron-deficient thiadiazole ring. (Scheme 2).

The structures of the compounds obtained were confirmed using a physicochemical methods: IR and ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P NMR spectroscopy; detailed spectral data are presented in the experimental section. The assignment of signals in the ^{31}P NMR spectra is the most informative diagnostic criterion for the course of N-phosphorylation: for the products of the P(V) series (3a-d), chemical shifts are characteristic of the region typical of phosphonamides (δ ^{31}P 5.85 – 5.92 m.d.), whereas for the products of the P(III) series (4a-d), they are characteristic of the region typical of triamidophosphites (δ^{31}P 124.66 – 128.48 m.d.). The ^{31}P NMR spectra of the compounds obtained are presented in Table 1.

Table 1. ^{31}P NMR chemical shifts ($CDCl_3$) of the synthesized phosphorylated derivatives 3a-d, 4a-d.

Entry	Compound	Phosphorylating agent	δ ^{31} P NMR ($CDCl_3$, ppm)
1	dimethyl thiazol-2-ylphosphoramidate 3a	P(V), 2a (1 equiv.)	5.86
2	1-tert-butoxy-N,N-diethyl-N'-(thiazol-2-yl) phosphanediamine 4a	P(III), 2b (1 equiv.)	124.66
3	dimethyl (1,3,4-thiadiazol-2-yl)phosphoramidate 3b	P(V), 2a (1 equiv.)	5.92
4	1-tert-butoxy-N,N-diethyl-N'-(1,3,4-thiadiazol-2-yl) phosphanediamine 4b	P(III), 2b (1 equiv.)	126.28
5	tetramethyl thiazole-2,4-diylbis(phosphoramidate) 3c	P(V), 2a (2 equiv.)	5.85
6	N,N-(thiazole-2,4-diyl)bis(1-tert-butoxy-N,N-diethylphosphanediamine) 4c	P(III), 2b (2 equiv.)	124.79
7	tetramethyl (1,2,4-thiadiazole-3,5-diyl) bis(phosphoramidate) 3d	P(V), 2a (2 equiv.)	5.90
8	N,N-(1,2,4-thiadiazole-3,5-diyl)bis(1-tert-butoxy-N,N-diethylphosphanediamine) 4d	P(III), 2b (2 equiv.)	128.48

Biological activity. Compounds 3a-d, 4a-d tested for antibacterial activity at four different concentrations — 12.5, 25, 50 and 100 μg/ml — against *Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa, Klebsiella pneumoniae* and the fungi *Aspergillus niger* and *Trichoderma viride.*

Antibacterial activity. The results of the antibacterial activity study, presented in Table 2, showed that Gram-negative bacteria were more sensitive to the compounds under investigation than Gram-positive bacteria. It was noted that compounds 4a, 3b and 4b exhibited higher activity than the other compounds 3a, 3c, 3d, 4c, and 4d.

This may be due to the fact that compounds 4a, 3b and 4b are monophosphorylated derivatives with a lower molecular weight compared with their bis-phosphorylated analogues (3c, 4c, 3d, 4d), which facilitates their penetration through the bacterial cell wall; furthermore, compounds 4a and 4b, containing a P(III) centre with lipophilic tert-butoxy and diethylamino groups, possess higher lipophilicity compared with P(V) derivatives. In fact, compound 4b demonstrated slightly higher activity against *Pseudomonas aeruginosa* compared with the standard preparation of streptomycin.

This may be due to the combination of compound 4b's moderate molecular weight and the mesoionic nature of the thiadiazole ring, which provide a favourable balance between permeability through the porin channels of Gram-negative bacteria and binding to the target.

Table 2. Screening of the *in vitro* antibacterial activity of synthesized compounds 3a–d and 4a–d (zone of inhibition, mm).

Compound	**Gram-positive bacteria**							
	Staphylococcus aureus				***Bacillus subtilis***			
	12.5 μg/ mL	25 μg/ mL	50 μg/ mL	100 μg/ mL	12.5 μg/ mL	25 μg/ mL	50 μg/ mL	100 μg/ mL
3a	-	-	-	-	-	-	-	-
4a	24±1	26±1	28±3	30±1	27±3	29±3	31±3	33±3
3b	29±1	30±1	32±3	33±1	31±3	33±3	35±3	36±3
4b	32±3	33±1	35±3	37±1	34±2	35±2	36±3	38±3
3c	12±3	14±3	16±3	20±1	13±3	14±1	15±3	17±1
4c	11±2	13±3	15±1	18±3	12±2	13±1	14±3	16±2
3d	10±1	12±1	14±1	17±2	11±3	12±1	13±3	14±1
4d	07±2	08±1	09±3	12±1	-	-	11±1	13±3
Streptomycin	30±1	32±2	35±2	37±1	32±3	34±2	36±1	40±1
Compound	**Gram-negative bacteria**							
	Pseudomonas aeruginosa				***Klebsiella pneumoniae***			
3a	08	10	12	14	-	-	13	15
4a	19±3	21±3	23±1	25±1	34±2	35±2	36±2	37±2
3b	24±3	25±3	26±1	28±1	36±2	37±2	38±2	39±2
4b	27±1	28±2	30±1	33±2	37±1	38±1	39±2	40±1
3c	15±1	17±2	19±1	21±2	16±3	18±1	20±3	22±3
4c	14±1	16±3	18±2	20±1	15±2	17±3	19±2	21±1
3d	13±3	15±2	17±1	19±3	14±1	16±2	18±2	20±2
4d	08±3	10±2	12±2	14±1	09±2	11±1	13±2	15±1
Streptomycin	25±2	27±2	29±2	32±1	38±2	40±2	42±1	44±2
Control (DMSO)	-	-	-	-	-	-	-	-

(-) No activity, (±) Standard deviation.

Antifungal activity. All the compounds studied inhibited the germination of spores from the test fungi Aspergillus niger and Trichoderma viride. Overall, most compounds exhibited higher antifungal activity against *Trichoderma viride* than against *Aspergillus niger*. Among all the compounds, compound 4b demonstrated higher inhibitory activity, particularly against Trichoderma viride, compared with the standard drug clotrimazole, as shown in Table 3. Furthermore, compounds 4a and 3b demonstrated good activity compared with the other compounds 3a, 3c, 3d, 4c and 4d.

CC BY NC

Table 3. The *in vitro* antifungal activity of compounds 3a-d, 4a-d (zone of inhibition, mm).

Compound	*Aspergillus niger*				*Trichoderma viride*			
	12.5 μg/ mL	25 μg/ mL	50 μg/ mL	100 μg/ mL	12.5 μg/ mL	25 μg/ mL	50 μg/ mL	100 μg/mL
3a	-	-	-	-	-	-	07±2	09±3
4a	23±1	25±1	27±3	29±1	26±3	28±3	30±3	32±3
3b	27±1	28±1	30±3	32±1	29±3	31±3	32±3	34±3
4b	30±3	32±2	33±1	35±3	34±1	36±2	37±1	39±2
3c	20±1	22±3	24±2	25±2	27±2	29±3	32±2	33±3
4c	19±3	21±2	23±1	25±3	26±1	28±2	31±1	32±2
3d	18±1	20±1	21±2	23±1	25±3	27±3	29±3	31±1
4d	-	-	-	-	13±2	15±1	17±1	19±2
Clotrimazole	31±3	33±2	36±1	39±1	32±1	35±1	36±2	38±2
Control (DMSO)	-	-	-	-	-	-	-	-

(-) No activity, (±) Standard deviation.

MIC, MBC and MFC values for compounds 4a, 3b and 4b. The minimum inhibitory concentration (MIC), minimum bactericidal concentration (MBC) and minimum fungicidal concentration (MFC) values for the compounds under investigation are given in Table 4.

Table 4. MIC, MBC and MFC of compounds 4a, 3b, 4b.

Compound	**Minimum inhibitory concentration MIC (MBC / MFC) m**					
	S. aureus	*B. subtilis*	*P. aeruginosa*	*K.pneumoniae*	*A. niger*	*T.viride*
4a	50(>200)	50(>200)	25(100)	25(>100)	50(>200)	25(100)
3b	50(>200)	50(200)	25(100)	25(>100)	25(100)	50(>200)
4b	25(>100)	25(>100)	6.25(12.5)	12.5(50)	12.5(50)	12.5(25)
Streptomycin	6.25	6.25	6.25	12.5	-	-
Clotrimazole	-	-	-	-	6.25	12.5

The MIC is the lowest concentration of an antimicrobial agent that inhibits the visible growth of a microorganism. (However, it is not known whether the microorganisms are completely destroyed.) MBC/MFC is the lowest concentration of an antibiotic required to kill a specific bacterium or fungus. Determining the MBC/MFC involves an additional set of steps carried out after the minimum inhibitory concentration (MIC) has been determined. Antimicrobial agents are generally considered bactericidal/ fungicidal if the MBC/MFC value does not exceed the MIC by more than a factor of four. Compound 4b exhibited low MIC values compared with 4a and 3b. Furthermore, the MBC value for 4b is 2 × MIC against P. *aeruginosa*, whilst the MFC value is 2 × MIC against *T. viride*. However, the other compounds exhibited bactericidal and fungicidal activity exceeding 2 × MIC.

Thus, compound 4b demonstrated excellent antibacterial activity against *P. aeruginosa*, showing an inhibition zone of 39 mm at a concentration of 100 μg/mL, with MIC and MBC values of 6.25 μg/mL and 12.5 μg/mL, respectively. Compounds 4a and 3b also exhibited strong antifungal activity against *T. viride*, with inhibition

zones of 32 mm and 34 mm, respectively, at 100 µg/mL, and MIC and MFC values of 12.5 µg/mL and 25 µg/mL, respectively.

Conclusion. In summary, we have established a direct synthetic approach for the N-phosphorylation of mono- and diaminoheterocycles within the thiazole and thiadiazole series using P(V) (dimethyl chlorophosphate) and P(III) (1-tert-butoxy-N,N,N',N'-tetraethylphosphanediamine) electrophilic reagents. Eight novel organophosphorus derivatives (3a–d and 4a–d) were isolated and fully characterized. The nucleophilic reactivity of the exocyclic amino groups was found to be highly dependent on the heterocycle architecture, systematically decreasing from the electron-rich thiazoles to the electron-deficient thiadiazoles, resulting in higher yields for thiazole derivatives (65–83% for 3a, 3c, 4a, 4c) compared to their thiadiazole analogues (31–41% for 3b, 3d, 4b, 4d). For bifunctional diamines 1c and 1d, complete and symmetric bis-phosphorylation was successfully achieved at both reaction centers. The structural differences between the P(V) and P(III) derivatives were distinctively confirmed by ^{31}P NMR spectroscopy, showing sharp singlets at δ 5.85–5.92 ppm for the phosphoramidate core and significant downfield shifts at δ124.66–128.48 ppm for the trivalent phosphoramidite framework.

The *in vitro* screening revealed that the synthesized compounds exhibit high, dose-dependent antibacterial and antifungal profiles, with Gram-negative strains (*P. aeruginosa* and *K. pneumoniae*) showing enhanced susceptibility. Monophosphorylated compounds (4a, 3b, and 4b) possess superior potency over their bulky bis-phosphorylated counterparts, demonstrating that a lower molecular weight facilitates cell wall penetration. The trivalent phosphorus derivative 4b emerged as the most effective broad-spectrum agent: Against *P. aeruginosa*, compound 4b exhibited a prominent zone of inhibition of 27–33 mm (at 100 μg/mL), outperforming the standard drug streptomycin (32 mm), with exceptionally low MIC and MBC values of 6.25 and 12.5 μg/mL, respectively; Against *T. viride*, compound 4b showed a high zone of inhibition of 34–39 mm (at 100 μg/mL) and outclassed the reference drug clotrimazole, demonstrating strict fungicidal parameters with MIC and MFC values of 12.5 and 25 μg/mL.

These rigorous experimental and quantitative findings provide a solid basis for further structural optimization and investigation of these novel P–N coupled platforms as potential antimicrobial drug candidates.

References

Alizadeh S.R., Hashemi S.M. (2021) Development and therapeutic potential of 2-aminothiazole derivatives in anticancer drug discovery. Medicinal Chemistry Research. – No. 30(4). – P. 771-806. https://doi.org/10.1007/s00044-020-02686-2 (in Eng.).

Chhabria M.T., Patel S., Modi P., Brahmkshatriya P.S. (2021) An Overview on Synthetic 2-Aminothiazole-Based Compounds Associated with Four Biological Activities. Molecules. – No. 26. – P. 1449. https://doi.org/10.3390/molecules26051449 (in Eng.).

Das D., Sikdar P., Bairagi M. (2016) Recent developments of 2-aminothiazoles in medicinal chemistry. European Journal of Medicinal Chemistry. – No. 109. – P. 89-98. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.12.022 (in Eng.).

Dehmchi D.A., Bouchareb F., Berredjem M. (2024) Recent advances in the synthesis of

phosphoramidate derivatives: A comprehensive review and analysis. Synthetic Communications. – No. 54(22). – P. 1909-1939. https://doi.org/10.1080/00397911.2024.2391917 (in Eng.).

Engel R. (1977) Phosphonates as analogues of natural phosphates. Chemical Reviews. – No. 77(3). – P. 349-367. https://doi.org/10.1021/cr60307a003 (in Eng.).

Górecki S., Kudelko A., Olesiejuk M. (2025) Antimicrobial Activity of 1,3,4-Thiadiazole Derivatives. Pharmaceuticals. – No. 18(9). – P. 1348. https://doi.org/10.3390/ph18091348 (in Eng.).

Guijarro J.I., González-Pastor J.E., Baleux F., San Millán J.L., Castilla M.A., Rico M., Moreno F., Delepierre M. (1995) Chemical structure and translation inhibition studies of the antibiotic microcin C7. Journal of Biological Chemistry. – No. 270. – P. 23520-23532. https://doi.org/10.1074/jbc.270.40.23520 (in Eng.).

Hemanth K., Lakshmanan K., Rajagopal K., Byran G. (2022) A Review on Biological Activities: 1,3,4-Thiadiazole and its Derivatives. Journal of Chemistry. – No. 15(2). (in Eng.).

IUPAC (2025) Compendium of Chemical Terminology, 5th ed. (the "Gold Book"). "phosphoramides". https://doi.org/10.1351/goldbook.A00484 (in Eng.).

Jain A.K., Vaidya A., Ravichandran V., Kashaw S.K., Agrawal R.K. (2013) 1,3,4-Thiadiazole and its Derivatives: A Review on Recent Progress in Biological Activities. Chemical Biology & Drug Design. – No. 81. – P. 557-576. https://doi.org/10.1111/cbdd.12125 (in Eng.).

Janovska D., Kubikova K., Kokoska L. (2003) Screening for Antimicrobial Activity of Some Medicinal Plants Species of Traditional Chinese Medicine. Journal of Food Science. – No. 21. – P. 107-110. (in Eng.).

Makam P., Kannan T. (2014) 2-Aminothiazole derivatives as antimycobacterial agents: Synthesis, characterization, in vitro and in silico studies. European Journal of Medicinal Chemistry. – No. 87. – P. 643-656. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.09.086 (in Eng.).

Mehellou Y., Balzarini J., McGuigan C. (2009) An investigation into the anti-HIV activity of 2′,3′-didehydro-2′,3′-dideoxyuridine (d4U) and 2′,3′-dideoxyuridine (ddU) phosphoramidate 'ProTide' derivatives. Organic & Biomolecular Chemistry. – No. 7. – P. 2548-2553. https://doi.org/10.1039/B904276H (in Eng.).

Nayab Rasool Sk., Subramanyam Ch., Janakiramudu D.B., Supraja P., Usha R., Naga Raju C. (2018) Convenient one-pot synthesis and biological evaluation of phosphoramidates and phosphonates containing heterocycles. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. https://doi.org/10.1080/10426507.2018.1452229 (in Eng.).

Perrone P., Luoni G.M., Kelleher M.R., Daverio F., Angell A., Mulready S., Congiatu C., Rajyaguru S., Martin J.A., Leveque V., Le Pogam S., Najera I., Klumpp K., Smith D.B., McGuigan C. (2007) Application of the phosphoramidate ProTide approach to 4′-azidouridine confers sub-micromolar potency versus hepatitis C virus on an inactive nucleoside. Journal of Medicinal Chemistry. – No. 50. – P. 1840-1849. https://doi.org/10.1021/jm0613370 (in Eng.).

Phillips D.R., Uramoto M., Isono K., McCloskey J.A. (1993) Structure of the antifungal nucleotide antibiotic phosmidosine. Journal of Organic Chemistry. – No. 58(4). – P. 854-859. https://doi.org/10.1021/jo00056a017 (in Eng.).

Roberts W.P., Tate M.E., Kerr A. (1977) Agrocin 84 is a 6-N-phosphoramidate of an adenine nucleotide analogue. Nature. – No. 265. – P. 379-381. https://doi.org/10.1038/265379a0 (in Eng.).

Slusarczyk M., Serpi M., Pertusati F. (2018) Phosphoramidates and phosphonamidates (ProTides) with antiviral activity. Antiviral Chemistry and Chemotherapy. – No. 26. https://doi.org/10.1177/2040206618775243 (in Eng.).

Zhortarova A.A., Kubíček V., Salkeyeva L., Ibrayev M., Seidakhmetova R. (2026) Synthesis and investigation of biological activity of 1,3-bis(4-phenylthiazol-2-yl)-2,4-bis(N,N-diethylamino)-1,3-diazo-2,4-diphosphetidine. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. – No. 2. – P. 367-382. https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.458 (in Eng.).

Zhortarova A.A., Kubíček V., Ibrayev M., Panshina S.Y., Kurmanova A.F. (2026) Synthesis and structural features of novel phosphorylated aminothiazole derivatives. Preprint, SSRN. https://doi.org/10.2139/ssrn.6920637 (in Eng.).

ACADEMIC JOURNAL
OF PHYSICAL AND CHEMICAL SCIENCES
ISSN 2224-5227
Volume 3.
Number 359 (2026), 552-570

https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.472

UDC: 622.73
IRSTI: 52.45.15

©Zhussupova A.[1,2], Tyumentseva O.[1], Antonyuk V.[1], 2026.
[1]Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan;
[2]Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.
*E-mail: valant39@mail.ru

COMPARATIVE STUDY OF THE KINETICS AND ENERGY CHARACTERISTICS OF PLANETARY MILLING OF COPPER SMELTING DUMP SLAG AND GRANULATED LEAD-SMELTING SLAG

Zhussupova Aisulu — Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher, Institute of Combustion Problems; Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: zh.aisulu@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3012-0145;
Tyumentseva Olesya — Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher, Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: otyumentseva@knu.kazatomprom.kz, https://orcid.org/0009-0006-9302-1610;
Antonyuk Valeriy — Senior Researcher, Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: valant39@mail.ru, https://orcid.org/0009-0000-6171-1250.

Abstract. This study presents a comparative investigation of the kinetics and energy characteristics of planetary milling of copper smelting dump slag and granulated lead smelting slag with different structural and physicomechanical properties. Grinding was performed in a Fritsch Pulverisette 5 planetary ball mill by varying the grinding time, drum filling degree, and ball-to-material mass ratio. Particle size distribution was determined by laser diffraction, while particle morphology was examined using scanning electron microscopy. Copper smelting slag with a dense fayalite–magnetite matrix exhibited higher hardness and Bond work index and was ground more slowly, with a pronounced decrease in grinding rate after 10 min. In contrast, granulated slag, owing to its predominantly glassy structure and quenching cracks, underwent mainly brittle fracture and reached the required fineness at substantially lower energy consumption. Analysis of the technological factors showed the following order of significance: grinding time > ball-to-material mass ratio > drum filling degree. Pareto analysis identified rational disintegration ranges of 15–16 kWh/t at $D_{50} \approx 80$ μm for copper smelting slag and 8–10 kWh/t at $D_{50} \approx 40$–50 μm for granulated slag. SEM analysis confirmed the differences in the fracture mechanisms of the investigated materials. The results demonstrate the need for an individual selection of grinding

conditions considering the structural characteristics of each slag type and can be used to develop energy-efficient technological schemes for metallurgical slag processing.

Keywords: copper smelting slag, granulated lead smelting slag, planetary grinding, grinding kinetics, Bond work index, Pareto analysis

Funding: *This research was conducted as part of the targeted funding program for the project IRN BR28712667, titled "Development of innovative technologies for processing industrial waste from the mining and metallurgical industry to improve efficiency and reduce environmental impact".*

For citations: *Zhussupova A., Tyumentseva O., Antonyuk V. Comparative Study of the Kinetics and Energy Characteristics of Planetary Milling of Copper Smelting Dump Slag and Granulated Lead-Smelting Slag. Academic Journal of Physical and Chemical Sciences. 2026. No.3. Pp. 552-570. DOI: https://doi.org/10.32014/2026.2518-1483.472*

©Жусупова А.[1,2], Тюменцева О.[1], Антонюк В.[1], 2026.
[1]Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан;
[2]Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.
*E-mail: valant39@mail.ru

ҮЙІНДІ МЫС БАЛҚЫТУ ШЛАГЫ МЕН ҚОРҒАСЫН БАЛҚЫТУДЫҢ ТҮЙІРШІКТЕЛГЕН ШЛАГЫН ПЛАНЕТАРЛЫҚ ҰНТАҚТАУ КИНЕТИКАСЫ МЕН ЭНЕРГЕТИКАСЫН САЛЫСТЫРМАЛЫ ЗЕРТТЕУ

Жусупова Айсұлу — химия ғылымдарының кандидаты, жетекші ғылыми қызметкер, Жану проблемалары институты; Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан, E-mail: zh.aisulu@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3012-0145;
Тюменцева Олеся — химия ғылымдарының кандидаты, жетекші ғылыми қызметкер, Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан,
E-mail: otyumentseva@knu.kazatomprom.kz, https://orcid.org/0009-0006-9302-1610;
Антонюк Валерий — аға ғылыми қызметкер, Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан, E-mail: valant39@mail.ru, https://orcid.org/0009-0000-6171-1250.

Аннотация. Жұмыста құрылымдық күйі мен физика-механикалық қасиеттері бойынша ерекшеленетін үйінді мыс балқыту шлагы мен қорғасын балқытудың түйіршіктелген шлагын планетарлық ұнтақтау кинетикасы мен энергетикасына салыстырмалы зерттеу жүргізілді. Ұнтақтау Fritsch Pulverisette 5 планетарлық шарлы диірменінде ұнтақтау уақытын, барабанның материалмен толтырылу дәрежесін және «шарлар : материал» массалық қатынасын өзгерту арқылы жүзеге асырылды. Ұнтақтау өнімдерінің гранулометриялық құрамы лазерлік дифракция әдісімен анықталды, ал бөлшектердің морфологиясы сканерлеуші электрондық микроскопия әдісімен зерттелді. Тығыз фаялит-магнетитті матрицасы бар үйінді мыс балқыту шлагының қаттылығы мен Bond жұмыстық

индексі жоғары болуына байланысты баяу ұнтақталатыны және 10 минуттан кейін ұнтақтау процесінің айқын баяулайтыны анықталды. Түйіршіктелген шлак негізінен шыны тәрізді құрылымы мен жедел салқындату нәтижесінде түзілген жарықшақтардың болуына байланысты морт сыну механизмі бойынша бұзылып, қажетті дисперстілікке айтарлықтай төмен энергия шығындарымен жетеді. Технологиялық факторлардың әсерін талдау олардың маңыздылығының келесі ретін көрсетті: ұнтақтау уақыты > «шарлар : материал» массалық қатынасы > барабанның толтырылу дәрежесі. Парето-талдау нәтижелері бойынша дезинтеграцияның ұтымды аймақтары анықталды: мыс балқыту шлагы үшін $D_{50} \approx 80$ мкм кезінде 15–16 кВт·сағ/т, ал түйіршіктелген шлак үшін $D_{50} \approx 40$–50 мкм кезінде 8–10 кВт·сағ/т. СЭМ-талдау нәтижелері зерттелген материалдардың бұзылу механизмдеріндегі айырмашылықтарды растады. Анықталған заңдылықтар шлак шикізатының әрбір түрінің құрылымдық ерекшеліктерін ескере отырып, ұнтақтау режимдерін жеке таңдаудың қажеттілігін көрсетеді. Алынған нәтижелер кенді дайындаудың ұтымды параметрлерін таңдауда және металлургиялық шлактарды қайта өңдеудің энергия тиімді технологиялық сұлбаларын әзірлеуде қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: мыс балқыту шлагы, қорғасын балқытудың түйіршіктелген шлагы, планетарлық ұнтақтау, ұнтақтау кинетикасы, Bond жұмыстық индексі, Парето-талдау

©Жусупова А.[1,2], Тюменцева О.[1], Антонюк В.[1], 2026.
[1]Институт проблем горения, Алматы, Казахстан;
[2]Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан.
*E-mail: valant39@mail.ru

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И ЭНЕРГЕТИКИ ПЛАНЕТАРНОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ОТВАЛЬНОГО МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА И ГРАНУЛИРОВАННОГО ШЛАКА СВИНЦОВОЙ ПЛАВКИ

Жусупова Айсулу — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем горения; Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: zh.aisulu@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3012-0145;
Тюменцева Олеся — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем горения, Алматы, Казахстан,
E-mail: otyumentseva@knu.kazatomprom.kz, https://orcid.org/0009-0006-9302-1610;
Антонюк Валерий — старший научный сотрудник, Институт проблем горения, Алматы, Казахстан,
E-mail: valant39@mail.ru, https://orcid.org/0009-0000-6171-1250.

Аннотация. В работе проведено сравнительное исследование кинетики и энергетики планетарного измельчения отвального медеплавильного шлака и гранулированного шлака свинцовой плавки, различающихся структурным состоянием и физико-механическими свойствами. Измельчение осуществляли в

CC BY NC

планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 5 при варьировании времени помола, степени заполнения барабана материалом и массового соотношения «шары: материал». Гранулометрический состав продуктов определяли методом лазерной дифракции, а морфологию частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что отвальный медеплавильный шлак с плотной фаялит-магнетитовой матрицей характеризуется более высокой твёрдостью и индексом работы Bond и измельчается медленнее, причём после 10 мин помола наблюдается выраженное замедление процесса. Гранулированный шлак вследствие преимущественно стекловидной структуры и наличия закалочных трещин разрушается преимущественно хрупко и достигает требуемой дисперсности при существенно меньших энергетических затратах. Анализ влияния технологических факторов показал следующую последовательность их значимости: время помола > массовое соотношение «шары : материал» > степень загрузки барабана. По результатам Парето-анализа определены рациональные области дезинтеграции: 15–16 кВт·ч/т при $D_{50} \approx 80$ мкм для медеплавильного шлака и 8–10 кВт·ч/т при $D_{50} \approx 40$–50 мкм для гранулированного шлака. Результаты СЭМ-анализа подтвердили различие механизмов разрушения исследуемых материалов. Установленные закономерности демонстрируют необходимость индивидуального выбора режимов измельчения с учётом структурных особенностей каждого типа шлакового сырья. Полученные результаты могут быть использованы при выборе рациональных параметров рудоподготовки и разработке энергоэффективных технологических схем переработки металлургических шлаков.

Ключевые слова: медеплавильный шлак, гранулированный шлак свинцовой плавки, планетарное измельчение, кинетика измельчения, индекса работы Bond, Парето-анализ

Введение. Ежегодно мировая цветная металлургия генерирует около 60 млн т шлаков (Gholizadeh Vayghan et al., 2021; Van De Sande et al., 2020). Значительная их часть депонируется в отвалах, однако содержание меди, цинка, свинца и сопутствующих редких металлов в этих материалах нередко сопоставимо с бедными первичными рудами, разрабатываемыми в настоящее время. На фоне роста цен на цветные металлы, постепенного истощения богатых первичных месторождений и ужесточения экологических требований к хранению отходов переработка накопленных металлургических шлаков становится всё более экономически и экологически обоснованной (Phiri et al., 2022; Phiri et al., 2021).

Обязательным первым переделом любой схемы переработки является измельчение. Именно оно определяет степень раскрытия рудных включений и поглощает, по различным оценкам, 30–50 % совокупных энергозатрат процесса (Adewuyi et al., 2020; Góralczyk et al., 2020; Ballantyne and Powell, 2014). Для шлаков, в отличие от природных руд, структура и физико-механические свойства целиком определяются условиями охлаждения расплава, а не природной минерагенией. Отвальные медеплавильные шлаки обычно характеризуются плотной и твёрдой железосиликатной матрицей, представленной преимущественно фаялитом,

магнетитом и пироксенами. Ценные металлические и сульфидные фазы нередко тонко вкраплены в эту матрицу, что требует тонкого измельчения для их достаточного раскрытия; при этом медленное охлаждение способствует укрупнению кристаллов и может улучшать измельчаемость и последующее разделение (Li et al., 2021; Tsunazawa et al., 2019; Mohamadi Nasab et al., 2022). Напротив, быстрое водяное охлаждение расплава подавляет кристаллизацию и способствует формированию преимущественно аморфной стекловидной структуры. Возникающие при резком температурном градиенте термические напряжения обеспечивают разрушение струи расплава и образование гранулированного материала (Lin et al., 2016; Deng et al., 2016; Wang and Erdenebold, 2020). Последнее обусловливает хрупкий характер разрушения и существенно меньшие удельные энергозатраты на измельчение. Таким образом, два шлака одной металлургической системы, различающиеся лишь режимом охлаждения, могут потребовать принципиально разных подходов к рудоподготовке.

Измельчаемость металлургических шлаков изучалась преимущественно в связи с их применением в качестве вяжущих и минеральных компонентов цементных материалов. В таких исследованиях шлак обычно измельчают до десятков микрометров, а эффективность процесса оценивают по гранулометрическому составу, остатку на контрольном сите и достигаемой удельной поверхности (Zhao et al., 2016; Dai et al., 2019; Petrakis et al., 2019; Sun et al., 2022). Ряд работ посвящён механоактивации шлаков для интенсификации щелочной активации и геополимеризации (Wang et al., 2022; Abed et al., 2022; Biricik et al., 2021). Применительно к гидрометаллургической переработке, где оптимальный диапазон дисперсности существенно шире (50–200 мкм), а ключевым критерием является соотношение достигаемой крупности и удельных энергозатрат, работ значительно меньше. При этом в большинстве исследований рассматривается один тип шлака без сопоставления с материалом иного структурного состояния, что не позволяет выявить универсальные закономерности и выработать обоснованные критерии выбора режимов помола для конкретного сырья.

Индекс работы измельчения Bond широко применяется для сравнительной оценки сопротивления минерального сырья измельчению. Однако его значение зависит от крупности питания и продукта, параметров испытания и механизма разрушения материала, поэтому одного индекса недостаточно для полного описания кинетики измельчения стекловидных шлаков. Разрушение аморфных материалов при этом существенно зависит от структурной неоднородности, остаточных напряжений и распределения предсуществующих дефектов (García et al., 2021). Это делает актуальным прямое экспериментальное сравнение кинетики и энергетики измельчения структурно различных шлаков в идентичных условиях с количественной идентификацией рациональных точек дезинтеграции.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование кинетики и энергетики планетарного помола медеплавильного отвального шлака и гранулированного шлака свинцовой плавки, различающихся структурным состоянием и характером разрушения. На основе трёхфакторного плана

CC BY NC

эксперимента с варьированием времени помола, степени загрузки и соотношения «шары : материал» установлена иерархия технологических параметров; методом Парето-анализа определены рациональные режимы измельчения для каждого материала. Данные сканирующей электронной микроскопии продуктов помола использованы для верификации предложенной механистической интерпретации наблюдаемых закономерностей.

Материалы и методы. В работе использовали два техногенных материала: отвальные медеплавильные шлаки Балхашского медеплавильного завода и гранулированные шлаки свинцовой плавкиАО “Казцинк”. Оба материала предварительно дробили до крупности −5 мм и высушивали при 105 °C в течение 4 ч.

Для сравнительной оценки физико-механических свойств исходных материалов определяли интегральную твёрдость, показатель ударного разрушения (Drop-Weight Index, DWi) и индекс ударного дробления Bond (CWi). Интегральную твёрдость оценивали методом царапания по шкале Мооса. Ударную прочность определяли методом падающего груза с оценкой удельной энергии разрушения образца; значение DWi выражали в кВт·ч/т. Индекс CWi определяли методом ударного разрушения Bond, основанным на энергии, необходимой для разрушения отдельных частиц материала. Полученные показатели использовали для сравнительной оценки сопротивления двух типов шлака механическому разрушению.

Измельчение проводили на планетарной шаровой мельнице *Fritsch Pulverisette 5 Classic Line* (Fritsch GmbH, Германия) с корундовыми барабанами объёмом 500 мл и корундовыми мелющими телами при частоте вращения солнечного диска 300 об/мин в режиме сухого помола. Условия измельчения варьировали по трём факторам: время помола (5–15 мин), степень заполнения барабана материалом (25 и 35 % объёма) и массовое соотношение шары : материал (B/P ratio 3:1, 5:1, 7:1). Матрица планирования включала 24 опыта для медеплавильного и 24 опытов для гранулированного шлака. Удельный расход энергии (кВт·ч/т) рассчитывали из потребляемой мощности по встроенному ваттметру и массы переработанного материала.

Гранулометрический состав определяли методом лазерной дифракции на анализаторе Mastersizer 2000E (Malvern, Великобритания) в режиме сухого диспергирования (давление воздуха 2,0 бар). Регистрировали характеристические диаметры D_{10}, D_{50} и D_{90}; каждое измерение повторяли трижды и усредняли.

Морфологию частиц продуктов измельчения исследовали на сканирующем электронном микроскопе Phenom XL G2 Desktop SEM (Thermo Fisher Scientific, Нидерланды) в режиме обратноотражённых электронов (BSD) при ускоряющем напряжении 10–15 кВ, рабочем расстоянии 6,6 мм и давлении в камере 0,10 Па (Low Vacuum). Увеличение варьировали от ×890 до ×8200.

Влияние технологических факторов на гранулометрические характеристики D_{50} и D_{90} оценивали методом дисперсионного анализа (ANOVA) с использованием аддитивной модели главных эффектов. В качестве факторов рассматривали время

помола, степень заполнения барабана материалом и массовое соотношение «шары : материал». Количественный вклад каждого фактора определяли как отношение соответствующей суммы квадратов к общей сумме квадратов отклика, выраженное в процентах. Статистическую значимость факторов оценивали при уровне значимости $p < 0,05$. Рациональные режимы измельчения определяли построением фронта Парето в координатах «D_{50} – удельное энергопотребление».

Результаты и обсуждение. *Физико-механические свойства шлаков.* Сравнительная оценка исследуемых материалов выявила выраженные различия в их структурном состоянии, обусловленные условиями формирования и охлаждения. Отвальный медеплавильный шлак характеризуется более плотной и неоднородной структурой, тогда как гранулированный шлак свинцовой плавки, полученный при быстром охлаждении расплава, отличается более выраженными признаками хрупкого разрушения. Эти различия непосредственно проявляются в особенностях их измельчения и рассматриваются далее на основании кинетических, энергетических и морфологических данных. Указанные различия отражаются в измеренных физико-механических характеристиках (таблица 1).

Таблица 1. Физико-механические свойства исследуемых шлаков.

Показатель	**Медеплавильный отвальный шлак**	**Гранулированный шлак свинцовой плавки**
Интегральная твёрдость (по Моосу)	6,5 ± 0,4	4,4 ± 0,3
Ударная прочность (Drop-Weight Index), кВт·ч/т	26,0 ± 3,2	14,0 ± 2,5
Индекс работы измельчения Bond (CWi), кВт·ч/т	14,8 ± 1,1	9,2 ± 0,9

Медеплавильный шлак характеризуется существенно более высокой твёрдостью (6,5 против 4,4), ударной прочностью (26,0 против 14,0 кВт·ч/т) и индексом работы измельчения Bond (14,8 против 9,2 кВт·ч/т). Высокие значения для этого материала объясняются плотной кристаллической матрицей, в которой фаялит и магнетит образуют сросшийся каркас с прочными ковалентно-ионными связями и низкой пористостью. Энергия, подводимая при ударе, в значительной степени диссипирует за счёт пластической деформации и трения по границам зёрен, а не расходуется на образование новой поверхности, что делает материал вязким и трудноизмельчаемым.

Гранулированный свинцовый шлак демонстрирует противоположное поведение. Резкое охлаждение при грануляции «замораживает» в стекловидной матрице остаточные термические напряжения и систему микротрещин, понижая энергию зарождения и распространения трещин. Вследствие этого материал разрушается преимущественно хрупко, по существующим дефектам, а удельные затраты на дезинтеграцию оказываются почти вдвое ниже. Таким образом, ещё на стадии входных испытаний термическая история однозначно предопределяет принадлежность материала к одному из двух контрастных

CC BY NC

классов измельчаемости, что служит отправной точкой для последующего анализа кинетики и энергоэффективности.

Кинетика измельчения шлаков в шаровой мельнице. Кинетика измельчения изучалась при варьировании времени помола и постоянстве остальных параметров (степень заполнения мельницы материалом 30 % рабочего объёма, B/P ratio 5:1). Изменение характеристических диаметров частиц приведено в таблицах 2 и 3.

Таблица 2. Изменение гранулометрических показателей медеплавильного шлака при измельчении в шаровой мельнице.

Время измельчения, мин	**D_{10}, мкм**	**D_{50}, мкм**	**D_{90}, мкм**
0 (питание)	40	220	480
2	28	160	340
5	20	115	250
10	15	80	180
15	12	68	145
20	10	60	130

Таблица 3. Изменение гранулометрических показателей гранулированного шлака при измельчении в шаровой мельнице.

Время измельчения, мин	**D_{10}, мкм**	**D_{50}, мкм**	**D_{90}, мкм**
0 (питание)	25	140	320
2	18	95	210
5	12	60	140
8	9	45	110
10	8	38	95
15	6	32	80

Анализ данных выявляет принципиально различную кинетику разрушения двух материалов. Для медеплавильного шлака характерно замедленное снижение характеристических размеров: при переходе от исходного питания к 10 минутам помола медианный диаметр D_{50} уменьшается с 220 до 80 мкм, тогда как дальнейшее измельчение (15–20 минут) приводит лишь к ограниченному снижению D_{50} до 60–68 мкм. Показатель D_{90} демонстрирует аналогичную тенденцию: основное уменьшение наблюдается в первые 10 минут (с 480 до 180 мкм), после чего скорость измельчения резко падает. Это отражает высокую прочность и плотную структуру фаялит-магнетитовой матрицы, в которой ударное разрушение эффективно лишь на ранних стадиях, после чего процесс переходит в область медленного истирания.

Для гранулированного свинцового шлака процесс протекает значительно быстрее. Уже через 5 минут D_{50} снижается более чем в два раза (с 140 до 60 мкм), а к 10 минутам достигает 38 мкм; дальнейшее измельчение (до 15 минут) даёт лишь незначительный прирост тонкой фракции (до 32 мкм). Характер кривых указывает на выраженную хрупкость и стекловидную природу гранул, разрушающихся преимущественно по трещинам охлаждения, и на достижение области технологически рациональной дисперсности при относительно малых

временах обработки. Сопоставление двух серий подтверждает необходимость индивидуального выбора режимов измельчения и удельного энергопотребления для каждого типа отходов.

Влияние технологических факторов и оптимизация режимов помола. Для количественной оптимизации режимов измельчения на планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 5 Classic Line была составлена матрица планирования эксперимента с варьированием трёх технологических факторов: времени помола (5–15 мин), степени заполнения мельницы материалом (25 и 35 % рабочего объёма) и массового соотношения «шары : материал» (B/P ratio 3:1, 5:1, 7:1). В качестве откликов фиксировали медианный диаметр D50, диаметр D90, удельный расход энергии и производительность. Результаты для медеплавильного и гранулированного шлаков приведены в таблицах 4 и 5 соответственно.

Таблица 4. Результаты оптимизационных опытов по измельчению медеплавильного шлака.

№ опыта	Время, мин	Загрузка, % об.	B/P ratio	D_{50}, мкм	D_{90}, мкм	Уд. расход энергии, кВт·ч/т	Производительность, кг/ч
1	5	25	3:1	118	256	8,5	362
2	5	25	5:1	107	233	9,3	345
3	5	25	7:1	96	209	10,0	328
4	5	35	3:1	135	294	7,5	442
5	5	35	5:1	123	268	8,1	421
6	5	35	7:1	111	241	8,8	400
7	8	25	3:1	97	215	13,0	249
8	8	25	5:1	88	195	14,1	237
9	8	25	7:1	76	169	15,3	225
10	8	35	3:1	112	247	11,4	304
11	8	35	5:1	102	225	12,4	289
12	8	35	7:1	92	202	13,4	275
13	10	25	3:1	82	184	15,9	208
14	10	25	5:1	74	167	17,3	198
15	10	25	7:1	67	151	18,7	188
16	10	35	3:1	94	212	14,0	254
17	10	35	5:1	86	193	15,2	242
18	10	35	7:1	77	173	16,4	230
19	15	25	3:1	70	148	22,9	150
20	15	25	5:1	63	135	24,9	143
21	15	25	7:1	57	121	26,9	136
22	15	35	3:1	80	171	20,1	184
23	15	35	5:1	73	155	21,9	175
24	15	35	7:1	66	140	23,6	166

Таблица 5. Результаты оптимизационных опытов по измельчению гранулированного шлака.

№ опыта	Время, мин	Загрузка, % об.	B/P ratio	D_{50}, мкм	D_{90}, мкм	Уд. расход энергии, кВт·ч/т	Производительность, кг/ч
1	5	25	3:1	61	143	5,9	428
2	5	25	5:1	56	130	6,4	407
3	5	25	7:1	50	117	6,9	387
4	5	35	3:1	71	165	5,2	523

CC BY NC

№ опыта	Время, мин	Загрузка, % об.	B/P ratio	D_{50}, мкм	D_{90}, мкм	Уд. расход энергии, кВт·ч/т	Производительность, кг/ч
5	5	35	5:1	64	150	5,6	498
6	5	35	7:1	58	135	6,0	473
7	8	25	3:1	46	113	8,9	294
8	8	25	5:1	42	102	9,7	280
9	8	25	7:1	38	92	10,5	266
10	8	35	3:1	53	130	7,9	359
11	8	35	5:1	48	118	8,5	342
12	8	35	7:1	43	106	9,2	325
13	10	25	3:1	39	97	10,9	246
14	10	25	5:1	35	88	11,9	234
15	10	25	7:1	32	80	12,8	222
16	10	35	3:1	45	112	9,6	300
17	10	35	5:1	41	102	10,4	286
18	10	35	7:1	37	92	11,3	272
19	15	25	3:1	33	82	15,7	178
20	15	25	5:1	30	74	17,1	169
21	15	25	7:1	27	67	18,5	161
22	15	35	3:1	38	94	13,8	217
23	15	35	5:1	34	86	15,1	207
24	15	35	7:1	31	77	16,3	196

Таблица 6. Результаты дисперсионного анализа влияния технологических факторов на гранулометрические характеристики продуктов измельчения.

Материал	Показатель	Фактор	Вклад, %	F	p
Медеплавильный шлак	D_{50}	Время помола	74,96	415,00	<0,001
		B/P ratio	13,64	113,25	<0,001
		Степень загрузки	10,38	172,38	<0,001
	D_{90}	Время помола	75,36	422,08	<0,001
		B/P ratio	13,59	114,13	<0,001
		Степень загрузки	10,04	168,68	<0,001
Гранулированный шлак	D_{50}	Время помола	81,95	416,65	<0,001
		B/P ratio	9,71	74,04	<0,001
		Степень загрузки	7,23	110,30	<0,001
	D_{90}	Время помола	77,94	436,48	<0,001
		B/P ratio	11,93	100,24	<0,001
		Степень загрузки	9,12	153,18	<0,001

Результаты дисперсионного анализа (таблица 6) показали статистически значимое влияние всех трёх исследованных факторов на гранулометрические характеристики D_{50} и D_{90} ($p < 0,001$). Для обоих типов шлака наибольший вклад в изменение гранулометрического состава вносило время помола, вторым по значимости фактором являлось массовое соотношение «шары : материал», а наименьший вклад оказывала степень загрузки барабана. Таким образом, для обоих исследованных материалов установлена одинаковая последовательность значимости факторов: время помола > массовое соотношение «шары : материал» > степень загрузки барабана.

Данные таблиц демонстрируют выраженное влияние всех трёх факторов и устанавливают их иерархию по значимости: время помола > B/P ratio > степень загрузки. Время помола оказывает решающее воздействие - при его увеличении наблюдается устойчивое снижение D_{50} и D_{90}, однако градиент измельчения заметно ослабевает после 10 минут обработки, что согласуется с переходом материала в область медленной шлифовки, зафиксированным в кинетических опытах. Массовое соотношение «шары : материал» является вторым по значимости фактором: при B/P 3:1 продукт получается более крупным из-за недостаточного числа мелющих тел, тогда как повышение до 7:1 обеспечивает минимальные значения D_{50} и D_{90} за счёт роста числа эффективных ударов.

Степень загрузки материалом оказывает противоречивое влияние, отражающее компромисс между дисперсностью и производительностью. При 25 % формируется более тонкий продукт благодаря большему числу результативных ударов мелющих тел; при 35 % происходит уплотнение загрузки, экранирование ударов и увеличение D_{50}–D_{90} на 7–12 %, но одновременно существенно возрастает производительность. Ввиду противоречивости критериев оптимальный режим определялся как компромиссное состояние между степенью измельчения и удельным энергопотреблением, что потребовало перехода к анализу фронта Парето.

Парето-анализ энергоэффективности и рациональная точка дезинтеграции. Для каждого материала зависимость медианного диаметра частиц от удельного энергопотребления была построена по совокупности оптимизационных опытов с выделением фронта Парето — множества режимов, при которых невозможно одновременно уменьшить D 50 и снизить энергозатраты (рисунки 1 и 2).

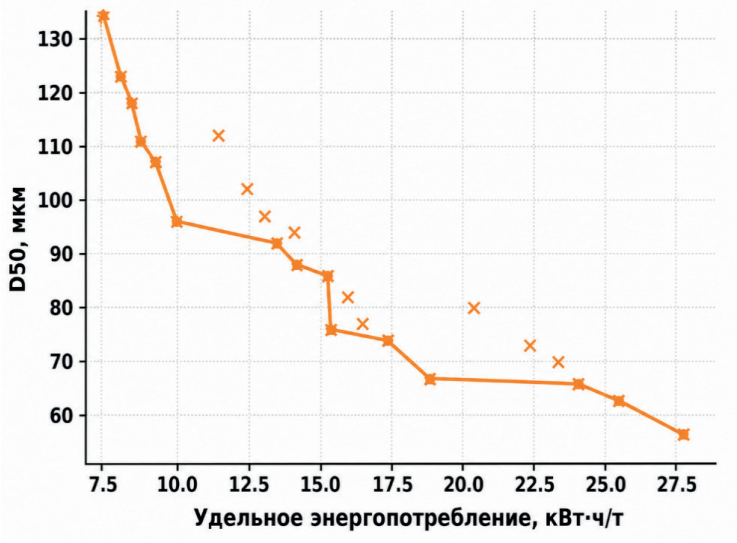


Рисунок 1. Зависимость медианного диаметра частиц (D50) медеплавильного отвального шлака от удельного энергопотребления.

Для медеплавильного шлака (рисунок 1) фронт Парето характеризуется выраженным изменением соотношения между достигаемой дисперсностью и удельным энергопотреблением. В области низких энергозатрат (менее 10–12 кВт·ч/т) формируется сравнительно крупный продукт с D_{50} порядка 90–100 мкм и выше. При увеличении удельного энергопотребления до 15–16 кВт·ч/т наблюдается существенное снижение крупности частиц до D_{50} порядка 75–80 мкм. Дальнейшее уменьшение D_{50} сопровождается более выраженным ростом удельных энергозатрат. Таким образом, область около 15–16 кВт·ч/т при D_{50} порядка 75–80 мкм может рассматриваться как рациональная граница измельчения медеплавильного шлака.

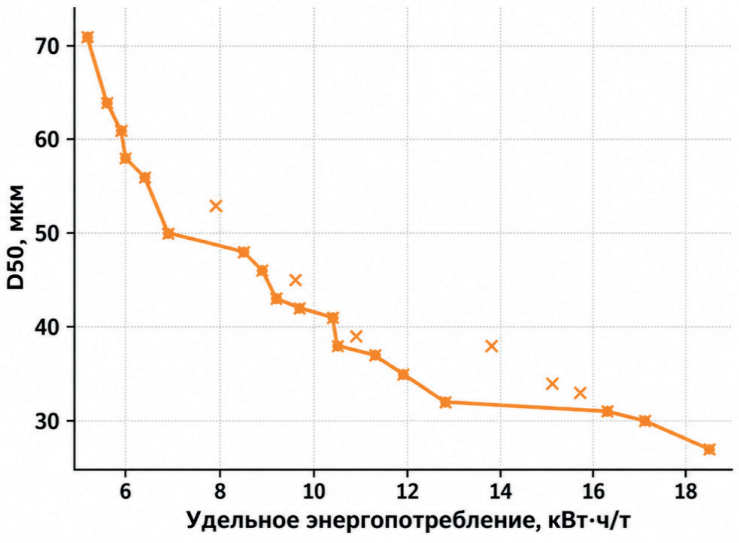


Рисунок 2. Зависимость медианного диаметра частиц (D50) гранулированного шлака свинцовой плавки от удельного энергопотребления.

Для гранулированного свинцового шлака (рисунок 2) фронт Парето имеет качественно иной, плавный характер без выраженного плато: диапазон энергопотребления смещён в область низких значений (6–15 кВт·ч/т), а величины D_{50} лежат в интервале 30–70 мкм. Значительное уменьшение крупности достигается уже в области умеренного энергопотребления (8–10 кВт·ч/т), где D_{50} снижается до 40–50 мкм. Отсутствие резкого излома отражает хрупкое разрушение по системе трещин охлаждения, при котором подводимая энергия эффективно расходуется на образование новой поверхности на всём исследованном диапазоне.

Морфология частиц медеплавильного отвального шлака после планетарного помола демонстрирует характерные черты вязко-абразивного механизма дезинтеграции (рисунки 3–5). Преобладающий тип частиц - неправильные угловатые агрегаты с сильно развитой шероховатой поверхностью и выраженным

ступенчатым рельефом, обусловленным последовательным скалыванием по границам фаялит-магнетитовых сростков. Поверхность частиц покрыта мелкодисперсной фракцией (субмикронные осколки), адгезионно удерживаемой в кавернах и на выступах, что свидетельствует о значительной роли поверхностного истирания в энергетическом балансе процесса.

Характерной особенностью является наличие ярких субмикронных включений на поверхности и в приповерхностном слое частиц, хорошо различимых в режиме обратноотражённых электронов (рисунок 3).

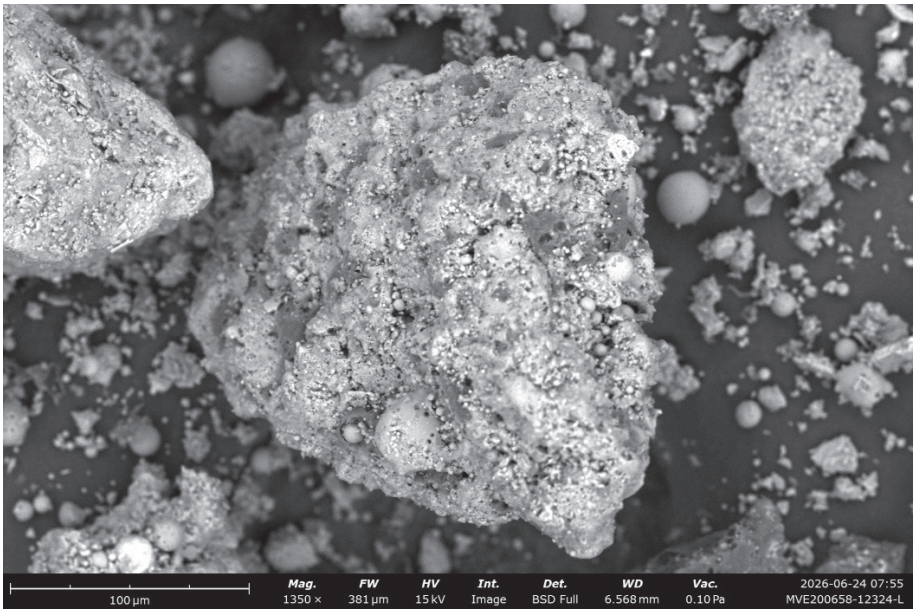


Рисунок 3. СЭМ-снимок (BSD, ×1350) частиц медеплавильного отвального шлака после измельчения.

При более высоком увеличении (рисунок 4) отчётливо прослеживается иерархическая структура поверхности крупных частиц: первичный скол по межзёренным границам обнажает кристаллографически ориентированные грани фаялита, тогда как между ними сохраняются участки стекловидной матрицы с характерным конхоидальным рельефом. Такое двойственное строение соответствует поликристаллической природе данного шлака и объясняет высокую энергоёмкость его тонкого измельчения: разрушение требует преодоления как межкристаллитных, так и транскристаллитных барьеров.

CC BY NC

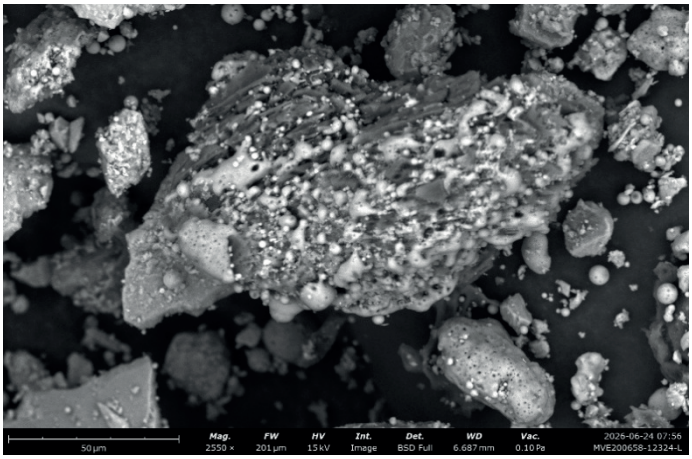


Рисунок 4. СЭМ-снимок (BSD, ×2550) крупной частицы медеплавильного шлака.

На рисунке 5 представлен ансамбль частиц, отражающий типичное гранулометрическое состояние продукта после 10–15 мин помола.

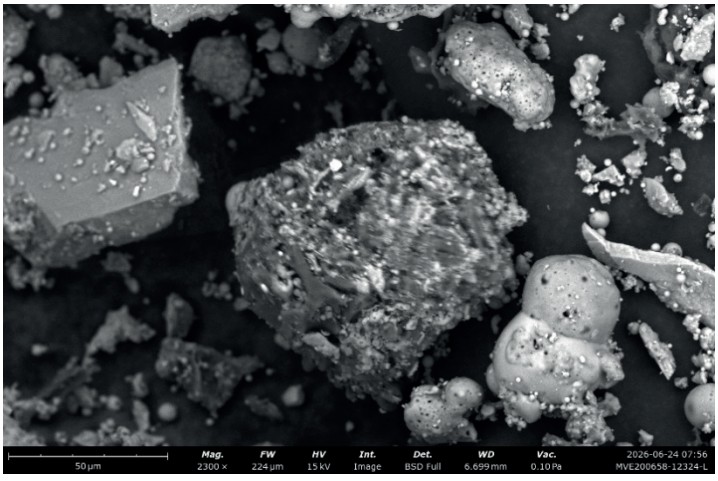


Рисунок 5. СЭМ-снимок (BSD, ×2300) ансамбля частиц медеплавильного шлака.

Морфологическое разнообразие велико. Наряду с крупными (50–150 мкм) агрегатами неправильной формы присутствуют угловатые осколки средней крупности (10–50 мкм) и тонкодисперсная составляющая (<10 мкм), представленная преимущественно изометричными частицами. Также наблюдаются отдельные сферические частицы, присутствующие в небольшом количестве. Их происхождение и фазовая природа в рамках настоящего исследования не определялись, поэтому они рассматриваются только как характерный морфологический элемент исследуемого материала.

Морфология частиц гранулированного свинцового шлака кардинально отличается от описанной выше и однозначно свидетельствует о хрупком механизме разрушения по системе трещин охлаждения (рисунки 6–8).

Преобладающая форма частиц - острые призматические и пластинчатые осколки с плоскими или слабоволнистыми поверхностями излома (рисунок 6).

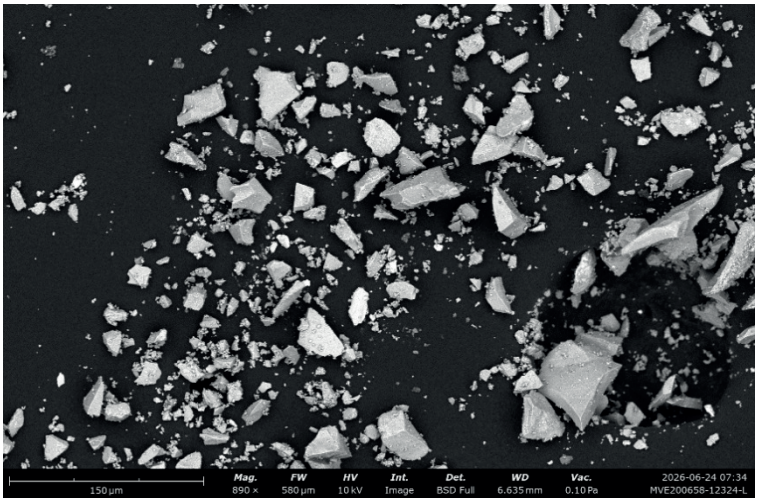


Рисунок 6. СЭМ-снимок (BSD, ×890) ансамбля частиц гранулированного свинцового шлака после измельчения.

Гладкость поверхностей и отсутствие выраженного адгезионного мелкодисперсного слоя согласуются с преимущественно хрупким характером разрушения. Данное наблюдение соответствует низким значениям удельного энергопотребления при достижении D_{50} в диапазоне 40–60 мкм.

В BSD-режиме матрица частиц характеризуется преимущественно однородным серым контрастом (рисунок 7), что свидетельствует об относительно равномерном распределении компонентов с близкими средними атомными номерами. В отсутствие локального элементного и фазового анализа данное наблюдение рассматривается как морфологическая характеристика материала и не используется для однозначной идентификации отдельных фаз.

CC BY NC

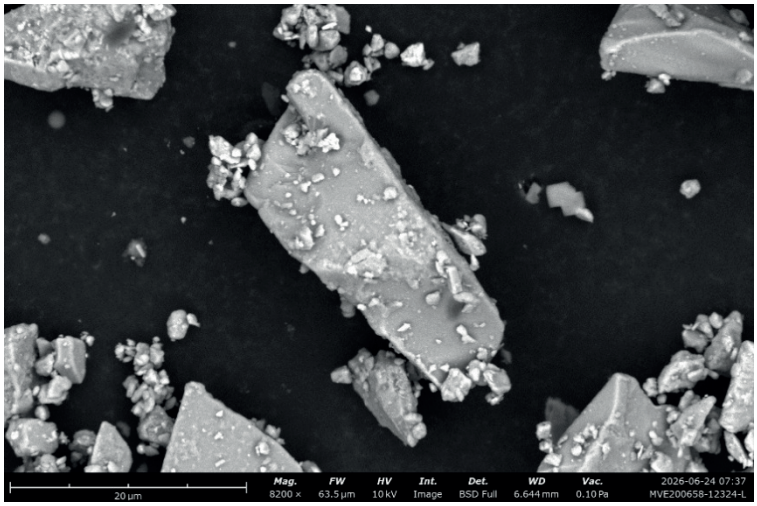


Рисунок 7. СЭМ-снимок (BSD, ×1850) частиц гранулированного свинцового шлака.

Редкие яркие точечные включения могут быть идентифицированы как металлические микрокапли, захваченные расплавом в момент грануляции. Их количество значительно меньше, чем в медеплавильном шлаке, а размер не превышает 2–5 мкм, что обеспечивает потенциально лучшее вскрытие при тонком помоле.

На рисунке 8 при промежуточном увеличении прослеживается характерная ступенчатость поверхностей излома, отражающая неоднородный характер разрушения материала.

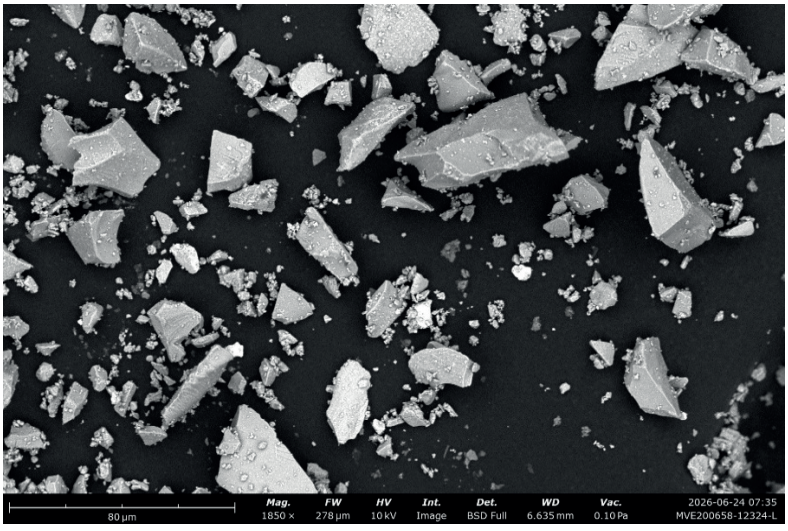


Рисунок 8. СЭМ-снимок (BSD, ×1850) частиц гранулированного свинцового шлака.

Острые рёбра и пиннакулярный рельеф на гранях кристаллически-дефектных участков сочетаются с зеркально-гладкими плоскостями аморфной матрицы, подтверждая смешанный (кристаллически-стекловидный) характер материала. Отсутствие характерных для медеплавильного шлака полиминеральных агрегатов с плотной упаковкой зёрен объясняет принципиально иную кинетику измельчения данного материала.

Совокупность данных СЭМ-исследования подтверждает и визуализирует механистическую интерпретацию кинетических и энергетических закономерностей. Для медеплавильного отвального шлака характерен вязко-абразивный механизм с преобладанием поверхностного истирания на поздних стадиях помола: частицы сохраняют сложную гетерогенную морфологию, а их поверхность несёт следы многократных ударных и истирающих воздействий. Для гранулированного свинцового шлака доминирует хрупкое разрушение по предсуществующим закалочным трещинам с формированием правильных призматических осколков с гладкими поверхностями сколов - морфологический признак однократного разрушения без существенной пластической деформации.

Рациональные режимы измельчения. На основании анализа Парето-оптимальных сочетаний удельного энергопотребления и дисперсности определены рациональные режимы измельчения для каждого типа сырья. Для отвального медеплавильного шлака рациональным является режим с временем помола 8 мин, степенью заполнения барабана материалом 25 % рабочего объёма и массовым соотношением «шары : материал» 7:1. При данных условиях достигается медианный диаметр D_{50} = 76 мкм при удельном энергопотреблении 15,3 кВт·ч/т. Указанный режим соответствует установленной по результатам Парето-анализа рациональной области 15–16 кВт·ч/т при D_{50} порядка 75–80 мкм и обеспечивает компромисс между достигаемой дисперсностью и энергетическими затратами.

Для гранулированного шлака свинцовой плавки рациональным является режим с временем помола 8 мин, степенью заполнения барабана материалом 35 % рабочего объёма и массовым соотношением «шары : материал» 7:1. При данных условиях достигается медианный диаметр D_{50} = 43 мкм при удельном энергопотреблении 9,2 кВт·ч/т. Указанный режим соответствует установленной по результатам Парето-анализа рациональной области 8–10 кВт·ч/т при D_{50} порядка 40–50 мкм и позволяет получить тонкодисперсный продукт при умеренных энергетических затратах.

Заключение. Сравнительное исследование измельчаемости медеплавильного отвального и гранулированного свинцового шлаков выявило принципиальные различия в их поведении при планетарном помоле, обусловленные генезисом и структурным состоянием материалов.

Медеплавильный шлак с плотной поликристаллической фаялит-магнетитовой матрицей характеризуется высокими значениями твёрдости, ударной прочности и индекса Bond (14,8 кВт·ч/т против 9,2 кВт·ч/т для гранулированного шлака) и разрушается по вязко-абразивному механизму с выраженным замедлением

CC BY NC

измельчения после 10 мин помола. Гранулированный свинцовый шлак с аморфной стекловидной структурой разрушается хрупко по закалочным трещинам и достигает технологически рациональной дисперсности при вдвое меньших удельных энергозатратах.

Парето-анализ установил рациональные точки дезинтеграции: для медеплавильного шлака - 15–16 кВт·ч/т ($D_{50} \approx 80$ мкм), для гранулированного - 8–10 кВт·ч/т ($D_{50} \approx 40$–50 мкм). Среди варьируемых факторов определяющее влияние оказывает время помола, тогда как степень загрузки барабана является наименее значимым параметром. Морфология частиц по данным СЭМ подтверждает выявленные механизмы и наглядно отражает различие кинетических режимов двух материалов.

Результаты свидетельствуют о необходимости индивидуального подбора режимов измельчения для каждого типа шлакового сырья и могут быть использованы при проектировании энергоэффективных схем переработки шлаков.

References

Abed M.H., Abbas I.S., Hamed M., Canakci H. (2022). Rheological, fresh, and mechanical properties of mechanochemically activated geopolymer grout: A comparative study with conventionally activated geopolymer grout. Construction and Building Materials. – Vol. 322. – P. 126338. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126338 (in Eng.).

Adewuyi S.O., Ahmed H.A.M., Ahmed H.M.A. (2020). Methods of ore pretreatment for comminution energy reduction. Minerals. – Vol. 10. – No. 5. – P. 423. https://doi.org/10.3390/min10050423 (in Eng.).

Ballantyne G.R., Powell M.S. (2014). Benchmarking comminution energy consumption for the processing of copper and gold ores. Minerals Engineering. – Vol. 65. – P. 109-114. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.05.017 (in Eng.).

Biricik H., Kırgız M.S., de Sousa Galdino A.G., Kenai S., Mirza J., Kinuthia J., Khatib J. (2021). Activation of slag through a combination of NaOH/NaS alkali for transforming it into geopolymer slag binder mortar-assessment the effects of two different Blaine fines and three different curing conditions. Journal of Materials Research and Technology. – Vol. 14. – P. 1569-1584. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.01 (in Eng.).

Dai J., Wang Q., Xie C., Xue Y., Duan Y., Cui X. (2019). The effect of fineness on the hydration activity index of ground granulated blast furnace slag. Materials. – Vol. 12. – No. 18. – P. 2984. https://doi.org/10.3390/ma12182984 (in Eng.).

Deng L., Tan X., Tang C., Che D. (2016). A study on water-quenching waste heat recovery from molten slag of slag-tap boilers. Applied Thermal Engineering. – Vol. 108. – P. 538-545. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.07.169 (in Eng.).

García G.G., Oliva J., Guasch E., Anticoi H., Coello-Velázquez A.L., Menéndez-Aguado J.M. (2021). Variability study of bond work index and grindability index on various critical metal ores. Metals. – Vol. 11. – No. 6. – P. 970. https://doi.org/10.3390/met11060970 (in Eng.).

Gholizadeh Vayghan A., Horckmans L., Snellings R., Peys A., Teck P., Maier J. et al. (2021). Use of treated non-ferrous metallurgical slags as supplementary cementitious materials in cementitious mixtures. Applied Sciences. – Vol. 11. – No. 9. – P. 4028. https://doi.org/10.3390/app11094028 (in Eng.).

Góralczyk M., Krot P., Zimroz R., Ogonowski S. (2020). Increasing energy efficiency and productivity of the comminution process in tumbling mills by indirect measurements of internal dynamics-an overview. Energies. – Vol. 13. – No. 24. – P. 6735. https://doi.org/10.3390/en13246735 (in Eng.).

Li T., Liu Y., Zhang S., Jiang M. (2021). Physicochemical, mineralogical liberation characteristics, and direct recovery of copper and iron from copper electric furnace slag. Polish Journal of Environmental Studies. – Vol. 30. – No. 3. – P. 2621-2630. https://doi.org/10.15244/pjoes/126234 (in Eng.).

Lin B., Wang H., Zhu X., Liao Q., Ding B. (2016). Crystallization properties of molten blast furnace slag at different cooling rates. Applied Thermal Engineering. – Vol. 96. – P. 432-440. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.11.075 (in Eng.).

Mohamadi Nasab S., Shafiei Bafti B., Yarahmadi M.R., Mahmoudi Maymand M., Kamalabadi Khorasani J. (2022). Mineralogical properties of the copper slags from the SarCheshmeh smelter plant, Iran, in view of value recovery. Minerals. – Vol. 12. – No. 9. – P. 1153. https://doi.org/10.3390/min12091153 (in Eng.).

Petrakis E., Karmali V., Bartzas G., Komnitsas K. (2019). Grinding kinetics of slag and effect of final particle size on the compressive strength of alkali activated materials. Minerals. – Vol. 9. – No. 11. – P. 714. https://doi.org/10.3390/min9110714 (in Eng.).

Phiri T.C., Singh P., Nikoloski A.N. (2021). The potential for copper slag waste as a resource for a circular economy: A review-Part II. Minerals Engineering. – Vol. 172. – P. 107150. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.10715 (in Eng.).

Phiri T.C., Singh P., Nikoloski A.N. (2022). The potential for copper slag waste as a resource for a circular economy: A review-Part I. Minerals Engineering. – Vol. 180. – P. 107474. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107474 (in Eng.).

Sun Y., Chen M., Chen D., Liu S., Zhang X., Wu S. (2022). Laboratory preparation and performance characterization of steel slag ultrafine powder used in cement-based materials. Sustainability. – Vol. 14. – No. 22. – P. 14951. https://doi.org/10.3390/su142214951 (in Eng.).

Tsunazawa Y., Liu C., Toi R., Okura T., Tokoro C. (2019). Crystal formation and growth by slow cooling for recovery of magnetite particles from copper smelting slag. Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – Vol. 128. – No. 4. – P. 248-255. https://doi.org/10.1080/25726641.2018.1483793 (in Eng.).

Van De Sande J., Peys A., Hertel T., Rahier H., Pontikes Y. (2020). Upcycling of non-ferrous metallurgy slags: Identifying the most reactive slag for inorganic polymer construction materials. Resources, Conservation and Recycling. – Vol. 154. – P. 104627. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104627 (in Eng.).

Wang J.P., Erdenebold U. (2020). A study on reduction of copper smelting slag by carbon for recycling into metal values and cement raw material. Sustainability. – Vol. 12. – No. 4. – P. 1421. https://doi.org/10.3390/su12041421 (in Eng.).

Wang Y., Wang X., Lou Y., Gao F., Wu W. (2022). Effect of mechanical activation on reaction mechanism of one-part preparation fly ash/slag-based geopolymer. Advances in Cement Research. – Vol. 34. – No. 9. – P. 412-426. https://doi.org/10.1680/jadcr.21.00033 (in Eng.).

Zhao J., Wang D., Yan P., Li W. (2016). Comparison of grinding characteristics of converter steel slag with and without pretreatment and grinding aids. Applied Sciences. – Vol. 6. – No. 11. – P. 237. https://doi.org/10.3390/app6110237 (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 work described 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 originality detection service Cross Check 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 onh 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
ISSN 2518-1483 (Online), ISSN 2224-5227 (Print)
http://reports-science.kz/index.php/en/archive

Managing Editor: T. Apendiev
Editors: D.S. Alenov, A.Shormakova
Computer layout: G.D. Zhadyranova

Signed for print: September 29, 2026
Format: 70×90 1/16. 34.5 printed sheets. Order No. 3.

«Central Asian Academic Research Center» LLP
Almaty, Shevchenko Street, 28