

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



«ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫ» РҚБ
«ХАЛЫҚ» ЖҚ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

РОО «НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ
НАУК РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН»
ЧФ «Халық»

N E W S

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

SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

3 (456)

JULY – SEPTEMBER 2023

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 4 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK



ЧФ «ХАЛЫҚ»

В 2016 году для развития и улучшения качества жизни казахстанцев был создан частный Благотворительный фонд «Халык». За годы своей деятельности на реализацию благотворительных проектов в областях образования и науки, социальной защиты, культуры, здравоохранения и спорта, Фонд выделил более 45 миллиардов тенге.

Особое внимание Благотворительный фонд «Халык» уделяет образовательным программам, считая это направление одним из ключевых в своей деятельности. Оказывая поддержку отечественному образованию, Фонд вносит свой посильный вклад в развитие качественного образования в Казахстане. Тем самым способствуя росту числа людей, способных менять жизнь в стране к лучшему – профессионалов в различных сферах, потенциальных лидеров и «великих умов». Одной из значимых инициатив фонда «Халык» в образовательной сфере стал проект *Ozgeris powered by Halyk Fund* – первый в стране бизнес-инкубатор для учащихся 9-11 классов, который помогает развивать необходимые в современном мире предпринимательские навыки. Так, на содействие малому бизнесу школьников было выделено более 200 грантов. Для поддержки талантливых и мотивированных детей Фонд неоднократно выделял гранты на обучение в Международной школе «Мирас» и в Astana IT University, а также помог казахстанским школьникам принять участие в престижном конкурсе «USTEM Robotics» в США. Авторские работы в рамках проекта «Тәлімгер», которому Фонд оказал поддержку, легли в основу учебной программы, учебников и учебно-методических книг по предмету «Основы предпринимательства и бизнеса», преподаваемого в 10-11 классах казахстанских школ и колледжей.

Помимо помощи школьникам, учащимся колледжей и студентам Фонд считает важным внести свой вклад в повышение квалификации педагогов, совершенствование их знаний и навыков, поскольку именно они являются проводниками знаний будущих поколений казахстанцев. При поддержке Фонда «Халык» в южной столице был организован ежегодный городской конкурс педагогов «Almaty Digital Ustaz».

Важной инициативой стал реализуемый проект по обучению основам финансовой грамотности преподавателей из восьми областей Казахстана, что должно оказать существенное влияние на воспитание финансовой грамотности и предпринимательского мышления у нового поколения граждан страны.

Необходимую помощь Фонд «Халык» оказывает и тем, кто особенно остро в ней нуждается. В рамках социальной защиты населения активно проводится

работа по поддержке детей, оставшихся без родителей, детей и взрослых из социально уязвимых слоев населения, людей с ограниченными возможностями, а также обеспечению нуждающихся социальным жильем, строительству социально важных объектов, таких как детские сады, детские площадки и физкультурно-оздоровительные комплексы.

В копилку добрых дел Фонда «Халык» можно добавить оказание помощи детскому спорту, куда относится поддержка в развитии детского футбола и карате в нашей стране. Жизненно важную помощь Благотворительный фонд «Халык» оказал нашим соотечественникам во время недавней пандемии COVID-19. Тогда, в разгар тяжелой борьбы с коронавирусной инфекцией Фонд выделил свыше 11 миллиардов тенге на приобретение необходимого медицинского оборудования и дорогостоящих медицинских препаратов, автомобилей скорой медицинской помощи и средств защиты, адресную материальную помощь социально уязвимым слоям населения и денежные выплаты медицинским работникам.

В 2023 году наряду с другими проектами, нацеленными на повышение благосостояния казахстанских граждан Фонд решил уделить особое внимание науке, поскольку она является частью общественной культуры, а уровень ее развития определяет уровень развития государства.

Поддержка Фондом выпуска журналов Национальной Академии наук Республики Казахстан, которые входят в международные фонды Scopus и Wos и в которых публикуются статьи отечественных ученых, докторантов и магистрантов, а также научных сотрудников высших учебных заведений и научно-исследовательских институтов нашей страны является не менее значимым вкладом Фонда в развитие казахстанского общества.

**С уважением,
Благотворительный Фонд «Халык»**

Бас редактор:

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

Редакция алқасы:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы»

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

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

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

Мерзімділігі: жылына 4 рет.

Тиражы: 300 дана.

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

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

© «Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы» РҚБ, 2023

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

Главный редактор:

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

Редакционная коллегия:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

«Известия НАН РК. Серия химии и технологий».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

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

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

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

Периодичность: 4 раз в год.

Тираж: 300 экземпляров.

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

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

© РОО «Национальная академия наук Республики Казахстан», 2023

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

Editor in chief:

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

Editorial board:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

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

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

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

Periodicity: 4 times a year.

Circulation: 300 copies.

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

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

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2023

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

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 3. Number 456 (2023), 7–21

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.173>

UDC 547.447

© A.B. Abdrakhmanova^{1*}, A.N. Sabitova¹, N.M. Omarova², 2023

¹Shakarim University of Semey, Semey, Kazakhstan;

²Eurasian National University named after L.N. Gumilev, Astana, Kazakhstan.

E-mail: zzzk2014@mail.ru

A REVIEW ON ELECTROLYTIC SYSTEMS FOR LITHIUM-ION BATTERIES

Abdrakhmanova Azhar Bayurzhanovna — 1st year PhD student, Chemical technology and ecology department, Shakarim University of Semey, 071412, Semey, Glinka street, 20A, Kazakhstan

E-mail: zzzk2014@mail.com; <https://orcid.org/0000-0003-1196-6081>;

Sabitova Alfira Nurzhanovna — PhD, Head of Chemical technologies and Ecology department, Shakarim University of Semey, 071412, Semey, Glinka street, 20A, Kazakhstan

E-mail: alfa-1983@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-3360-7998>;

Omarova Nuriya Moldagalievna — candidate of biological sciences, associate professor, Chemistry department, Eurasian National University named after L.N. Gumilev, 010008, Astana, Kazhimukana street, 13, Kazakhstan

E-mail: omarova_nm@enu.kz; <https://orcid.org/0000-0001-6074-7104>.

Abstract. *Introduction.* Lithium-ion batteries have been the dominant energy storage technology over the past decades, and demand is expected to grow tenfold over the next decade. To meet the future demand for such batteries, alternative technologies will be required to provide extended cell life and increase the overall capacity of these batteries. The development of electrolytic systems with the proper structure and composition will increase the development of lithium-ion batteries. It is imperative to consider that electrolytic systems include components, such as additives, solvents, salts, and there are two types: liquid and solid. They have a very important role in creating electrolytic systems capable of forming passivation layers. Currently, the most urgent problem of lithium power sources is safety. The main way to solve the safety problem is to replace the liquid organic electrolyte with a solid electrolyte, as well as doping liquid electrolytes with various additives. *The purpose* of this review is to analyze publications on electrolytes and their various additives used in lithium-ion batteries. *Objects of research:* liquid and solid electrolytes for lithium power sources. *Conclusion:* research in the field of electrolytic systems for lithium-ion batteries is promising and relevant. Modern studies show that doping of both liquid and solid electrolytes with additives, the use of new salts and solvents make it possible to improve the characteristics of LIB.

Keywords: lithium-ion batteries, solid-state batteries, solid electrolytes, interface, NASICON, Garnet, Perovskite type solid-state electrolytes, LLZO

Funding: This study did not receive external funding.

Acknowledgements: *The authors express their gratitude to the staff of the energy storage prototyping laboratory (Russia, Moscow region, Dubna) for conducting the necessary analyzes.*

Conflict of interest: No conflict of interest.

© А.Б. Абдрахманова^{1*}, А.Н. Сабитова¹, Н.М. Омарова², 2023

¹КеАҚ Шәкәрім атындағы университеті, Семей, Қазақстан;

²Л.Н. Гумилев атындағы Еуразиялық ұлттық университеті,

Нұр-Сұлтан, Қазақстан.

E-mail: zzzk2014@mail.ru

ЛИТИЙ-ИОНДЫ АККУМУЛЯТОРЛАРҒА АРНАЛҒАН ЭЛЕКТРОЛИТТІК ЖҮЙЕЛЕРГЕ ШОЛУ

Абдрахманова Ажар Бауыржанқызы — PhD студент. Химиялық технология және экология кафедрасы, Шәкәрім атындағы университет, 071412, Семей, Глинка к-сі, 20а, Қазақстан

E-mail: zzzk2014@mail.com ; <https://orcid.org/0000-0003-1196-6081>;

Сабитова Альфира Нұржанқызы — PhD, химиялық технологиялар және экология кафедрасының меңгерушісі, Шәкәрім университеті Семей қ., 071412, Семей, Глинка к-сі, 20а, Қазақстан

E-mail: alfa-1983@mail.ru ; <https://orcid.org/0000-0002-3360-7998>;

Омарова Нурия Молдағалиқызы — биология ғылымдарының кандидаты, Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің химия кафедрасының доценті, 010008, Астана, Қажымұқан көшесі, 13, Қазақстан

E-mail: omarova_nm@enu.kz ; <https://orcid.org/0000-0001-6074-7104>.

Аннотация. Кіріспе. Литий-ионды аккумуляторлар соңғы онжылдықта энергия сақтаудың басым технологиясы болып табылады және алдағы уақытта осы құрылғыларға сұраныс он есе өседі деп күтілуде. Литий тоқ көздеріне болашақ сұранысты қанағаттандыру үшін ұяшықтардың қызмет ету мерзімін ұзартатын және олардың жалпы сыйымдылығын арттыратын балама технологиялар қажет болады. Литий-ионды батареялардың табысты дамуы электролиттік жүйелердің дамуына тікелей байланысты болып келеді, олардың құрылымы мен құрамы тандалған электродтық материалдарға қатысты олардың тұрақтылығына байланысты айтарлықтай өзгеруі мүмкін. Литий-ионды аккумуляторларда электролит заряд-разряд процестері кезінде электродтар арасында литий иондарын тасымалдау үшін орта ретінде қызмет етеді. Бұл себеппен электролиттер осы құрылғылардың жұмысы үшін өте маңызды болып табылады. Электролиттік жүйелерге қоспалар, еріткіштер, тұздар сияқты компоненттер кіретінін ескеру қажет, және өз кезегінде электролиттер екі түрлі болып келеді: сұйық және қатты. Электролиттердің екі түрінің де артықшылықтары мен кемшіліктері бар. Олар алюминий ток жинағыштарында пассивтеуші қабаттарды қалыптастыруға қабілетті электролиттік жүйелерді құруда өте маңызды рөл атқарады. Бұл

қабат жанама реакциялардың пайда болуына және осылайша электродтың деградациясына жол бермейді. Қазіргі уақытта литий қуат көздеріне қатысты ең өзекті мәселе қауіпсіздік болып табылады. Қауіпсіздік мәселесін шешудің негізгі жолы сұйық органикалық электролиттерді қатты электролитке ауыстыру, сонымен қатар сұйық электролиттерді әртүрлі қоспалармен легирлеу болып табылады. Бұл мақаланың мақсаты негізгі сұйық және қатты электролиттердің маңызды түрлеріне, сондай-ақ олардың модификацияларына жан-жақты шолу жасау болып табылады. Зерттеу объектілері: литий-ионды аккумуляторларға арналған сұйық және қатты электролиттік жүйелер. Қорытынды: бүгінгі таңда литий-ионды аккумуляторларға арналған электролиттік жүйелер саласындағы зерттеулер маңызды және өзекті болып табылады. Заманауи зерттеулер сұйық және қатты электролиттердің жаңа түрлерін зерттеу, олардың модификациясы, сондай-ақ, жаңа тұздар мен еріткіштерді пайдалану осы құрылғылардың электрохимиялық көрестекіштеріне тікелей әсер ететінін көрсетеді.

Түйін сөздер: литий-ионды аккумуляторлар, қатты электролиттер, NASIKON қатты электролиттер, гранат типті электролиттер, перовскит, LLZO

Қаржыландыру: бұл зерттеу сыртқы қаржыландыруды алған жоқ.

Алғыс: авторлар қажетті зерттеулер жүргізгені үшін энергия жинақтағыштарды прототиптеу зертханасының (Ресей, Мәскеу облысы, Дубна қаласы) қызметкерлеріне алғыстарын білдіреді.

Мүдделер қақтығысы: мүдделер қақтығысы жоқ.

©А.Б. Абдрахманова^{1*}, А.Н.Сабитова¹, Н.М. Омарова², 2023

¹НАО Университет имени Шакарима, Семей, Қазақстан;

²Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,

Нур-Султан, Қазақстан.

E-mail: zzzk2014@mail.ru

ОБЗОР НА ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Абдрахманова Ажар Бауыржановна — PhD студент, кафедра химической технологии и экологии, Университет Шакарима г. Семей, 071412, Семей, ул. Глинки, 20А, Қазақстан

E-mail: zzzk2014@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1196-6081>;

Сабитова Альфира Нуржановна — PhD, заведующая кафедрой химических технологий и экологии, Университет Шакарима г. Семей, 071412, Семей, ул. Глинки, 20А, Қазақстан

E-mail: alfa-1983@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-3360-7998>;

Омарова Нурия Молдағалиевна — кандидат биологических наук, доцент кафедры химии Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева, 010008, Астана, ул. Казимукана, 13, Қазақстан

E-mail: omarova_nm@enu.kz; <https://orcid.org/0000-0001-6074-7104>.

Аннотация. Литий-ионные аккумуляторы являются доминирующей технологией хранения энергии в течение последних десятилетий, и ожидается, что спрос на них вырастет в десять раз в течение следующего десятилетия. С

целью удовлетворения будущего спроса на данный тип накопителей энергии потребуются альтернативные технологии, обеспечивающие продление срока службы элементов и увеличение их общей емкости. Успешное развитие литий-ионных аккумуляторов зависит от разработки электролитических систем, структура и состав которых могут существенно различаться в зависимости от их стабильности по отношению к выбранным электродным материалам. В литий-ионных аккумуляторах электролит действует как среда для переноса ионов лития между электродами во время процессов заряда-разряда. По этой причине этот компонент необходим для работы этих устройств. Необходимо обязательно учитывать, что электролитические системы включают такие компоненты, как добавки, растворители, соли, а так же, электролиты бывают двух видов: жидкие и твердые. Оба типа электролитов имеют свои преимущества и недостатки. Они играют очень важную роль в создании электролитических систем, способных образовывать пассивирующие слои на алюминиевых токосъемниках. Этот слой препятствует возникновению побочных реакций, и таким образом, деградации электрода. В настоящее время наиболее актуальной проблемой литиевых источников питания является безопасность. Основным путем решения проблемы безопасности является замена жидкого органического электролита твердым электролитом, а также легирование жидких электролитов различными добавками. *Цель* данной статьи – это предоставить всесторонний обзор некоторых основных, а также новых жидких и твердых электролитов и их модификаций. *Объекты исследования:* жидкие и твердые электролитические системы для литиевых источников питания. *Заключение:* на сегодняшний день исследования в области электролитических систем для литий-ионных аккумуляторов перспективны и актуальны. Современные исследования показывают, что легирование как жидких, так и твердых электролитов добавками, использование новых солей и растворителей позволяют улучшить характеристики литий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, твердотельные электролиты, твердотельные электролиты NASIKON, перовскит, ЛЛЗО

Финансирование: данное исследование не получало внешнего финансирования.

Благодарность: авторы выражают свою благодарность сотрудникам лаборатории прототипирования накопителей энергии (Россия, Московская область, город Дубна) за проведение необходимых анализов.

Конфликт интересов: конфликта интересов нет.

Introduction

With the ever-increasing variety of devices from portable to powerful electric vehicles, the demand for safe and long-lasting energy storage systems is increasing. The most popular and frequently used storage systems are Lithium-ion batteries (LIB). They are playing an progressively critical part in our daily lives. Batteries not only power our portable devices (such as phones, laptops and cameras), but also power vehicles (such as electric cars and hybrid EVs, and even serve as temporary storage systems

for excess energy supplied by renewable energy sources such as solar, wind, nuclear and hydroelectric power. However, as the use of Li-ion batteries increases each year, the demands on their properties, and their power density, are increasing. Obviously, improvements in these characteristics depend on technical advances in the main battery components: positive/negative electrodes and electrolytes.

The electrolyte acts as an important "connecting bridge" in LIBs for the transport of ions between two opposite electrodes during cycling processes. Electrolytes for lithium chemical power sources should have the following features (Duan, 2020):

1. Favorable layered structure for rapid transfer of lithium ions.
2. High electrical conductivity (10^{-3} to 10^{-7} S*cm⁻¹) and electrochemical stability.
3. Low melting point (from -50C) and high boiling point (up to +70C), to provide a wide operating temperature.
4. The low pressure of emitted vapors is necessary to reduce the fire hazard.

With insufficient reversibility of electrodes and electrical conductivity of lithium electrolytes (regardless of their nature), there are many factors limiting the elaboration of chemical current sources with a lithium anode. The reason why this problem is important is that the value of the current source's internal resistance directly affects its main performance characteristics, such as power and charge current.

There are two main types of electrolytes, namely liquid-phase and solid state electrolytes. Liquid electrolytes are used for a long time in commercial chemical energy storages, as they have key properties, such as, ionic conductivity approximately 10^3 - 10^2 cm⁻¹ and good electrode interface. Nevertheless, traditional electrolytes have drawbacks. They are the risk of electrolyte leakage, which leads to burning, another problem is increase of dendrites, caused by the uneven charging current of porous separators, especially chemical power sources with a metallic lithium electrode.

This problem also occurs with solid electrolytes. In 2023, was proposed a physical model of lithium coating and dendritic formation in LIB (Sahu, 2023). A side effect of fast charging is the formation of lithium metal, which leads to degradation. Model made of metallic lithium sharpened in the pores of the interfacial phase of a solid electrolyte. The model was validated by experimental studies and demonstrated the trends being more prevalent at increased C-rate and/or decreased temperature. To improve the performance of lithium ion batteries, electrolytes play a significant role in development of lithium-ion batteries, as well as researches in this area are ongoing at the moment, and this review is devoted to electrolytes used in modern lithium-ion batteries.

Electrolytes solutions for lithium-ion batteries

Due to recent achievements in solid-state batteries many safety problems with LIBs were solved, most LIB applications require capabilities. Thus, it rather difficult to eliminate LEs for commercial applications because they are still more effective at transporting lithium-ion than their solid-state analogues. There are many factors to consider when selecting the electrolyte composition. First, it is imperative to consider the environmental impact reported in a study by Flamme et al. which studied the relative environmental impact of conventional organic solvents (Flamme, 2017). Requirements for the electrolyte are ionic conductivity and chemical inertness at the electrode/

electrolyte interface. Another critical factor is the electrochemical stability window in which the electrolyte must be stable to a wide range of battery operation (0–5 V) (Flamme, 2017). Solution of lithium salt, such as LiPF_6 , LiDFOB , LiClO_4 dissolved in a mixture of solvents, such as vinylene, carbonate, ethylene carbonate, and e.t.c and additives is the electrolyte used in the LIB. Layered graphite anodes are widely used anodes in lithium batteries. In order to introduce/lead lithium ions between multiple graphite layers, a passive layer called the interfacial solid electrolyte (SEI) is required. In fact, if there is no SEI on the graphite surface, peeling processes occur, leading to degradation of the material itself and then the battery. The SEI layer consists mainly of electrolytes, which means that it has a significant impact on the charging characteristics of the electrolyte. In addition, the secondary reactions resulting from rapid charging can also decrease the stability of the electrolyte. Even worse, the generation of internal heat or growth of lithium dendrites will degrade the conductivity of the electrolyte, causing an exothermic reaction. In some cases, the high concentration of lithium ions produced at high current densities can limit battery capacity. Therefore, the use of a safe electrolyte is of high importance.

Solvents. Traditionally, liquid organic solvents are used in electrolytes for LIBs. Solvents must satisfy following criteria: to have high chemical, thermal and electrochemical stability towards to two electrodes in the working range of potentials; the ability to dissolve electrolytic salts and non-electrolytes; high conductivity in a wide temperature range. High dielectric permittivity provides lithium salt dissociation, while low rates provide ionic pair formation. Solvents with a high dielectric constant dissolve a large amount of electrolyte salts.

Low viscosity advances ion mobility. This negates the previous requirement since high-dielectric permittivity solvents are too as a high-viscosity solvents. This contrarily influences the transport of ions inside the electrolyte, specifically its ionic conductivity. As a rule, well-balanced mixtures with high dielectric constant and low viscosity solvent are preferred for such applications.

Last, the solvent must provide suitable interfacial properties, i.e., promote the formation of a stable, electron-insulating but highly ionic conductive SEI at both electrodes, especially at the anode.

The mixture of cyclic carbonates and linear carbonates are usually used as electrolyte solvents, such as ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), dimethyl carbonate (DMC), ethyl methyl carbonate (EMC). Since all solvents have different electrochemical and chemical properties, for optimal performance of LIB, their mixture is used, they compensate each other. Solvents with low viscosity promote suitable ionic conductivity by reducing the general viscosity of the mixture. Since EC and PC solvents have a high viscosity, the electrolyte based on them (1:1) demonstrates low conductivity at any temperature. The lower the temperature, the conductivity decreases due to thickening of the binary solvent. Electrolyte with composition EC-DMC (1:1) shows better conductivity.






Many LIBs use the fluorinated solvent N,N-dimethyltrifluoroacetamide (DTA) (Moller, 2001). Due to its high boiling temperature, flash point and low viscosity, DTA

is able to replace low viscosity solvents such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate. Due to its film-forming properties, it is possible to use DTA with PC in an amount of 10 %, as these solvents have a freezing point below -40°C , their mixture is used as a low temperature electrolyte.

The massive demand for lithium-ion batteries is drawing particular attention to their safety, the main reason is the flammable component - liquid electrolyte. In this paper (Gebert, 2023) represented promising non-flammable liquid electrolytes - based on phosphate derivatives and fluorinated hydrocarbons - are chosen from the literature and tested in industrial high-voltage connections under conditions. The studies were carried out on $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /graphite cells and on inert electrodes, as a result, electrochemical determinations of electrolytes were obtained. Each electrolyte was evaluated using long-term cycling and rate testing experiments, and cell resistance was monitored during aging. It has been determined that electrolytes containing phosphate and phosphonate based solvents generally perform very poorly compared to non-phosphorus fluorinated solvents; the latter resulted in an average of doubling capacity retention after 500 cycles of the former. A strong correlation was observed between long-term cycling performance, speed properties and cell resistance.

Researchers proved that many non-flammable liquid electrolytes have improved speed and cyclic stability compared to conventional flammable liquid electrolytes.

Table 1 - Some properties of electrolyte solvents for LIBs

Properties	EC	PC	DMC	DEC	EMC
Structure					
Chemical formula	$(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$	$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{CO}$	$\text{OC}(\text{OCH}_3)_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$
Dielectric constant	high	high	low	low	low
Viscosity	high	high	low	low	low
Contribution to SEI	high	low	low	low	low
Anodic stability	high	high	medium	medium	medium

According to table 1, it is shown that EC is suitable compound for LIB, as well as it is able to form film.

Salts. Inorganic lithium salts, such as LiPF_6 , LiAsPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiNO_3 , Li_2SO_4 and LiOH are the most used lithium salts in electrolytes for LIB.

During the development of LIB, various salts were used until a compromise was found in the form of LiPF_6 . There are many kinds of organic salts to choose from. However, only a few have been tested for LIB applications. The most traditional among them is LiPF_6 , but the most successful one is LiTFSI. Viscosity and conductivity of salts LiTFSI- and LiPF_6 - in EC/DMC (1/1, v/v) were compared at different temperatures from 20°C to 80°C . The authors used Waldenrul's method. The authors showed that LiTFSI 1 M in EC/DMC is more ionic than LiPF_6 1 M in the identical binary solvent. Based on physicochemical and electrochemical measurements, data were obtained that the specific capacity of activated carbon improved with increasing ionicity of the LiTFSI

salt in binary EC/DMC. LiTFSI can also be used in aqueous solutions, which makes it even more promising (Xiao, 2022).

Any salt used in the LIB should promote the formation of a passivating surface film that is inert to the current collector and thermally stable.

Additives. Existing electrolyte systems for lithium-ion batteries have disadvantages, such as non-reversible capacity, thermal limitations, safety concerns. One method of minimizing these problems is to incorporate small quantities of other components into the system to modify the certain properties of the electrolyte while maintaining its bulk properties. Many of the problems associated with surface phenomena can be solved by the applying of additives in electrolytes. This method is the most economical and effective. Additives in lithium-ion systems improve not only the properties of the interfacial layer on the electrode surface, but also safety and the ionic conductivity. Additives ought to diminish irreversible capacitance and outgassing, make strides the thermal stability of the lithium salts against organic electrolyte solvents, and protect the positive electrode material from dissolution and overcharge. Thus, improving battery performance by stabilizing the SEI is the main focus of research devoted to additives. These additives include unsaturated organic compounds (double or triple bonds, cyclic structures, phenyl, etc.), organic phosphorus/nitrides/fluoride/sulfide, new type lithium salts, etc. (Figure 1).

Several types of electrolyte additives, nitrogen-containing, fluorine-containing, phosphorus-containing additives are presented in this review.

Phosphorus-containing organic compounds are widely known and find practical application as flammability-suppressing materials of liquid electrolytes. The first additives investigated are trimethylphosphate and triethylphosphate with high phosphorus content. Their instability to the low reducing potential on the anode surface was solved by replacing the alkyl groups with aryl (phenyl) groups. This approach improved the reductive and thermal instability. Fluorine-containing additives are also attractive due to property to form strong and protective layers at the electrode boundary.

Nitrogen-containing additives mainly include nitriles which have a 7 V (Li^+/Li) electrochemical stability window. This type of additives can suppress the risk of fire due to the strong interaction between the functional group of the nitrile (-CN) and transition metal ions of the cathode material. Nitrogen-containing heterocyclic compounds can also be applied as additives. They can prevent overcharge. Heterocyclic compounds polymerize at high voltages and form an insulating polymer layer sufficient for protection.

Fluoroethylene carbonate (FEC) has been used as an additive to the electrolyte in a large number of studies. Like other additives, fluoride-containing additives are capable of forming a negative electrode film and also inhibit side reactions.

When fluorine-containing additives are used in the electrolyte, FEC molecules can bond another fluorine-containing chemical bond to the base of the EC molecules, and quantum-chemical calculations have shown that FEC in the electrolyte is reduced so much that a SEI layer with good characteristics can be formed on the negative electrode surface. Not only FEC, but also other fluorine-containing 1,2-difluoroethylene carbonate (DiFEC) is involved in film formation at the negative electrode surface.

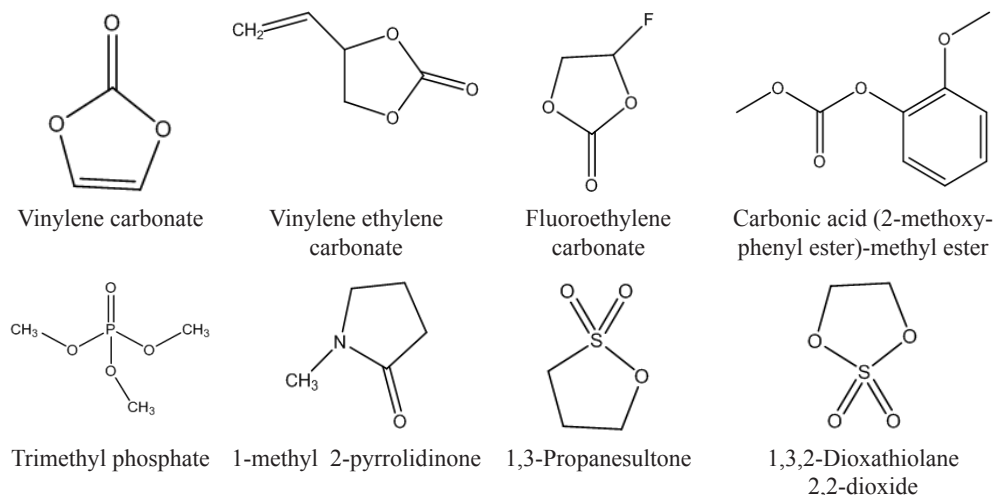


Figure 1 – Chemical composition of some electrolyte additives

As an additive in the electrolyte Bis(di-tert-butyl)-4-dimethylaminophenylphosphine (Bis-4TMPA) is used. In work (Zhuang, 2023) Bis-4TMPA was added to improve the performance of cathode material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$. The phosphine group in this molecule can react with the oxygen species released from the cathode surface, which protects electrolytes from oxidative decomposition.

For advanced lithium-ion batteries, pyrazole-based additives are used, namely 1-methyl-3,5-bis(trifluoromethyl)-1H-pyrazole (MBTFMP). It was first synthesized and characterized in work (Aspern, 2020). To compare the characteristics, the functional additive 3,5-bis(trifluoromethyl)-1H-pyrazole (BTFMP) was chosen and various studies were carried out, such as constant current cycling, cyclic voltammetry, etc. As a result of the research, the reductive and oxidative abilities of MBTFMP and BTFMP functional molecules and reactivity with a surface cathode were revealed. Both the reduction and oxidation of BTFMP molecules were accompanied by intermolecular H-transfer, which narrowed the electrochemical stability window of the electrolyte containing BTFMP, compared with the functional additive MBTFMP. Functional groups in molecule of additives can significantly affect the important physicochemical properties of LIB.

Solid State Electrolytes

Key useful properties of SSEs utilized in solid state lithium batteries (SSLBs) ought to incorporate:

- high overall bulk and grain boundary conductivities of Li^+ ions in a wide range of temperature about ($10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$),
- a wide electrochemical window for bonding with lithium metal anode and high voltage cathode,
- chemically and mechanically consistent anode and cathode interfaces,
- chemically steady within the environment,
- low interfacial resistance to protection electrodes,
- Low cost.

Inorganic solid electrolytes are more suitable for high temperatures or aggressive environments, and a wide range of inorganic electrolytes have been developed, due to their amorphous and crystalline structures.

Although solid state electrolytes have numerous appealing properties, particularly from a safety point of view, a customized SSE with comprehensive functions has not yet been developed. Various solid electrolytes face various problems that ruin their practical application. First, most solid electrolytes, counting those based on oxides and solid polymer electrolytes (SPEs), have moderately low ionic conductivity compared to their liquid analog at room temperature. For example, a polyethylene oxide-based solid polymer electrolyte (eg, a complex of polyethylene oxide with a lithium salt) has an conductivity of about 10^{-7} - 10^{-5} S/cm at 25°C. Solid electrolytes such as NASICON (e.g. $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_2\text{x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)) and $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_2\text{x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)), lithium-filled garnet material ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, (LLZO)) and perovskite ($\text{Li}_3\text{xLa}_{(2/3)}\text{xTiO}_3$, (LLTO) (Kwon, 2017) have an ionic conductivity of about 10^{-5} - 10^{-3} S/cm, electrodes also limits their practical application.

The popular oxide-based SSEs for SSLIB are: NASICON, perovskite, and garnet-type electrolytes, owing to their high ionic conductivity and stability. Classified according to different structures, solid electrolytes based on oxides have various ionic conductivity and chemical properties and occur with contacts when exposed to LIB. Typical examples are shown below in this review.

NASICON – type electrolytes. The name of solid state electrolyte NASICON was originally given to the sodium superionic conductor with formula $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ (where, M might be Ge, Ti, Zr Crystalline NASICON framework (symmetry group R-3c, a = 8.804 Å, c = 22.758 Å), composed of BO_4 tetrahedra connected at vertices with AO_6 -octahedra. The basis of the structure is three-dimensional macromolecular structure of discrete AO_6 – octahedrons and single BO_4 -tetrahedra. In combining polyhedra of different types into a single structural motif involved all oxygen atoms, i.e. each octahedra is connected to six tetrahedra, and each tetrahedron has four octahedra. M^+ ions occupy 2 positions: the M(1) ions are located in distorted MO_6 (M = Ge, Ti, Zr) octahedra, and the M(2) ions are in framework voids formed by 10 oxygen atoms. Na^+ ions, which in interstices are transported around the axis (Kumar, 2009). The NASICON solid electrolyte becomes a conductor of Li^+ ions without changes in the NASICON crystal structure when Na^+ ions are replaced by Li^+ ions.

To date, are $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) and $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) are the most popular NASICON solid electrolytes, they are formed by partial substitution of Al with Ge in $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ or for Ti in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. 10^{-3} – 10^{-2} S/cm is considered the highest ionic conductivity of NASICON solid electrolyte at room temperature (Kumar, 2009), which is not inferior to liquid electrolytes. However, the harsh nature of the NASICON electrolyte makes it difficult to achieve good contact with the electrodes. Another problem is that Ti-containing LATP can attack lithium metal and polysulfides, which greatly limits its practical application.

The garnet-type electrolytes. The garnet-type solid state electrolyte has the general chemical formula $\text{A}_3\text{B}_2(\text{XO}_4)_3$, (A = Ca, Mg, Y, La, etc. B = Al, Fe, Ga, Ge, Mn, Ni, or

V; X = Si, Ge, Al). A, B, and X may have 8, 6, 4 oxygen-coordinated cation sites in the crystal face-central-cubic structure. Studies of this type of solid electrolyte include studies of Li_3 -type $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ (where Ln might be Y, Nd, Sm-Lu), Li_5 -type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (where M might be Nb, Ta), Li_6 -type $\text{Li}_6\text{Ala}_2\text{M}_2\text{O}_{12}$ (A = Mg, Ca, Sr, Ba) and Li_7 -type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{X}_2\text{O}_{12}$ (X = Zr, Sn, Ta) (Kwon, 2017). The first three garnet-type electrolytes have a relatively low ionic conductivity at room temperature ($\sim 10^5$ S/cm), while $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) has a relatively high ionic conductivity (10^{-4} – 10^{-3} S/cm), especially high conductivity at the grain boundary. In the LLZO structure, ZrO_6 octahedra and LaO_8 dodecahedra are combined into a structure, while Li^+ ions and Li vacancies are located in the invasive position of tetrahedral and octahedral regions. The Li^+ ions are in the tetrahedral position 24d, and the other is in the octahedral position 96d. For this reason, modern studies are mainly devoted to LLZO and its derivatives with various elemental additives (Rettenwander, 2016). Garnet-type SESs have a wide electrochemical window and they are chemically resistant to lithium metal compared to NASICON oxide-based SSEs such as LATP ($\text{Li}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$) and LAGP ($\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$). For example, LAGP has an ionic conductivity comparable to LLZO SEs but exhibits mechanical/thermal failures as a result of chemical reaction with lithium metal. As a result, garnet LLZO SEs were found to be the most suitable SEs for SSLIBs, as a solid state cell with LLZO can use Li metal as an anode. Thus, they have achieved high energy densities.

The LLZO exists as two polymorphic phases: a cubic phase (c-LLZO) and a tetragonal phase (t-LLZO). At room temperature, the cubic phase has 100 times higher ionic conductivity ($\sim 10^{-4}$ S/cm) than the tetragonal phase ($\sim 10^{-6}$ S/cm), this is explained by the uniform movement of Li^+ ions in the x, y and z, while t-LLZO has low conductivity, since Li^+ ions move only in the x and y directions (Chen, 2018).

Also, problems such as poor wettability of lithium and poor ionic conductivity can be caused by the formation of Li_2CO_3 on the surface of LLZO, due to the exchange of Li^+/H^+ ions under the influence of moisture. Although LLZO has high ionic conductivity and is resistant to lithium metal anodes, the problem of lithium dendrites (Porz, 2017) and the problem of interfacial mismatch due to hard properties remain difficult for garnet-pod solid state batteries.

The ionic conductivity of garnet-type SEs can be increased in several ways: by doping and by increasing the density of the granules. The increase in ionic conductivity in LLZO SEs is to increase the grain density through the use of sintering agents, they reduce the sintering temperature and the number of grain boundaries. For example, Shin et al. In order to increase the conductivity of LLZOs, Li_3BO_3 (LBO) was considered as a sintering agent at a lower temperature than the typical sintering temperature of LLZO SEs, 1100–1250°C. When LLZO SEs are sintered below the sintering temperature, they acquire a high porosity or tetragonal phase, as well as low grain density, and low Li ionic conductivity. However, when LLZO is sintered with LBO above the melting temperature of LBO ($\sim 850^\circ\text{C}$) but below the sintering temperature of LLZO, liquid-phase sintering occurs and therefore LLZO can achieve high grain density, resulting in high ionic conductivity. Low temperature sintering of LLZO helps suppress Li evaporation and reduce chemical reactivity between SEs and active materials in composite electrodes.

Perovskite-type electrolytes. Solid electrolytes in the form of perovskite-type with the structure ABO_3 ($A = Ca, Sr, La$; $B = Al, Ti$) were first described as a conductor of oxygen ions (Shin, 2016).

Naguma et al. (Naguma, 1993) were the first to present perovskite-type solid electrolytes $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ (LLTO), which showed a bulk ionic conductivity of 1×10^{-3} S/cm and a total ionic conductivity above 2×10^{-5} S/cm at room temperature for $Li_{0.34(1)}La_{0.51(1)}TiO_{2.94(2)}$. Unfortunately, high grain boundary resistance, high interfacial resistance, and poor compatibility of Ti^{4+} with lithium metal anode limit their wide application. In general, SSEs based on oxides have a relatively high ionic conductivity and chemical stability in the environment. Oxide-based SSEs have the highest Young's modulus among all types of SSEs. The Young's moduli for LAMP, LLZO, garnet-type and perovskite-type SSEs are 115 GPa, 150 GPa and 203 GPa, respectively. This harsh property can be useful for suppressing lithium dendrites if designed correctly, but leads to the problem of electrode mismatch. There is a mismatch problem between the NASICON type electrolyte and the electrodes when there is a large gap at the interface.

An interfacial problem has been reported due to side reactions or diffusion of elements at the interface between the oxide-based SSE and the cathode (Shell, 2017). At the $LiCoO_2/LLZO$ interface, interdiffusion of Co with Zr and La occurs, forming an interface with low ionic conductivity (i.e., high interfacial resistance). Another common problem is the incompatibility of the lithium anode and the SSE based on titanium oxide. Ti^{4+} in LAMP or LLTO can be easily reduced with a lithium metal anode, resulting in a SSE phase change that reduces ionic conductivity but increases electronic conductivity. This type of interphase with high electronic conductivity is especially prone to enhanced growth of lithium dendrites (Song, 2019). Thus, interfacial mismatch and side reactions between oxide based SSE and electrodes are key issues in the application of oxide based SSE and more research is required. The interfacial issues include:

- solidifying lithium in a melting state on the SSE to ensure close contact,
- co-sintering active materials and SSE with a sintering agent,
- creating an SSE with a porous structure to increase the area of contact between the electrode materials and the SSE,
- use of a cover layer to prevent side reactions.

It is believed that the development of a high ionic conductivity soft layer interface between the SSE and the electrodes may be a good strategy to address the issues associated with SSLB with oxide-based SSE.

Sulfide-based electrolytes. SSEs are classified as amorphous, crystalline, and glass-ceramic sulfide SSCs. Typical solid electrolytes based on amorphous sulfides include $xLi_2S \cdot (1-x)P_2S_5$ and $xLi_2S \cdot (1-x)SiS_2$ systems. Both systems have an ionic conductivity at room temperature above 10^{-4} S cm^{-1} . Crystalline sulfide based solid electrolyte Li_3PS_4 was first described by Tachez et al. Later, Kanno's group reported a thio-LISICON type SSE obtained by replacing O^{2-} of the LISICON family [$Li_{14}Zn(GeO_4)_4$] with S^{2-} (Kanno, 2000). The substitution results in higher ionic conductivity at RT because S^{2-} has a larger ionic radius, higher polarizability, and lower electronegativity than O^{2-} . The replacement of O^{2-} by S^{2-} reduces the binding of Li^+ in the crystal framework and

expands the ion transport channel, thereby increasing the ionic conductivity. Most of the known SSEs based on crystalline sulfides have an ionic conductivity more than 10^{-4} S/cm at RT. Glass-ceramic ESE are obtained by crystallization of glassy SSEs. Glass-ceramic SSCs based on $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{P}_2\text{S}_5$ have attracted great attention from researchers, especially after the discovery of the $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) families and their derivatives, such as $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$, both of which exhibit ionic conductivity greater than 10^{-2} S/cm at room temperature (Kato, 2016).

As solid electrolytes, amorphous systems based on glasses with increased lithium conductivity are used. Among amorphous electrolytes, electrolytes based on lithium metaphosphate, as well as glasses formed in systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$. In the form of thin films, amorphous lithium conductors of the composition $\text{LiPO}_3-\text{Li}_3\text{N}$ (LIPON) and LiNbO_3 with ionic conductivity above 10^{-6} S/cm at 25°C .

Moreover, the highest lithium conductivity at 25°C is exhibited by sulfide glasses $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{SiS}_2$ and $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_2$ obtained by quenching from the melt or by mechanical activation of the initial components. Amorphous systems have a number of advantages: the complete absence of grain boundaries, high density and impermeability of the material for gas or liquid phases. The common disadvantages of amorphous electrolytes include their thermodynamic instability, as well as the difficulty of obtaining a reliable interfacial contact at the electrolyte verge with an electrode that changes volume during charge-discharge processes.

Due to the high ionic conductivity and the relative physical and mechanical characteristics of SSEs based on sulfides, they are used in solid states lithium ion batteries. Such batteries can be fabricated by cold pressing without high temperature exchange sintering manufactured. However, sulfide-based SSEs exhibit sensitivity to lithium metal anode sensitivity and significant cathode material, which may be due to their practical application in SSLB. The behavior of side reactions between electrodes and SSE based on sulfides attracts a lot of attention. The electrochemical stability window of various types of sulfide-based SSEs has been evaluated through theoretical calculations and experimental characterizations, where they measure that sulfide-based SSEs have a narrow electrochemical stability window. In work (Aki, 2019) was described obtaining solid electrolyte based on LGPS, having a certain crystal structure containing Li, P and S. The method for obtaining solid electrolyte based on LGPS is characterized by the presence of a stage at which a mixture of Li_3PS_4 crystals having a peak on the Raman spectrum at $420\pm 10\text{ cm}^{-1}$ and Li_4MS_4 crystals (M is selected from a group consisting of Ge, Si and Sn) is subjected to heat treatment at $300-700^\circ\text{C}$; the presence of a stage at which Li_3PS_4 crystals having a peak on the Raman spectrum at $420\pm 10\text{ cm}^{-1}$, Li_2S crystals and sulfide crystals represented by the MS_2 structure (M is selected from the group consisting of Ge, Si and Sn) are mixed, while preserving crystals and synthesizing a precursor; and a stage at which the precursor is subjected to heat treatment at $300-700^\circ\text{C}$. Technical results are high performance, stable characteristics and reduction in the formation of by-products.

The use of solid electrolytes based on sulfides is not widespread due to electrochemical

and chemical instability and the formation of a space charge layer (SCL) at the interface between the solid electrolyte and the electrode. An instability problem was identified by transmission electron microscopy at the interface of a solid electrolyte based on sulfides and a positive electrode based on LiCoO_2 , this is the formation of by-products Li_2S , CoS_3 and $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$. As a result of the difference in chemical potentials, a SCL is formed at the electrolyte/electrode interface, which reduces performance of SSLIB. Usually, SCR is formed at the interface between sulfide-based SSEs and electrode based LiCoO_2 due to the difference in chemical potentials between them (Wang, 2018).

Conclusion

As a result research, the development of electrolytic systems for lithium-ion batteries has made a great progress. Liquid electrolytes with different compositions and additives affect the stability and structure of the electrodes during the cycling process, as well as affect the overall electrochemical performance of lithium-ion batteries. All liquid and solid state electrolytes have various advantages and disadvantages. Solid polymer electrolytes are famous for their flexibility and softness, due to their low interfacial resistance towards to electrodes, especially oxide-based SSEs towards to lithium metal anode, however their practical application is limited. This is explained by the low ionic conductivity at room temperature and the relatively narrow window of electrochemical stability, furthermore, contact with electrodes is very difficult due to their rigid structure. Sensible combinations of liquid electrolytes with additives, solid electrolyte doping are promising methodologies to maximize the benefits of each component, thereby increasing the electrochemical performance of lithium-ion batteries.

REFERENCES

- Aspern N., Grunebaum M., Diddens D., Pollard T., Wolke Ch., Borodin O. (2020). Methyl-group functionalization of pyrazole-based additives for advanced lithium ion battery electrolytes. *J. Power Sources*, 461: 228159. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228159>
- Aki K., Kotaro K., Masahiro S., Yuki T., Tomohiro I. (2019). Sposob polucheniya tverdogo elektrolita na osnove LGPS [Method for producing solid electrolyte based on LGPS]. Patent RF, № 2754868. (In Russ.)
- Chen F., Li J., Huang Z., Yang Y., Shen Q., and Zhang L. (2018). Origin of the phase transition in lithium garnets. *J. Phys. Chem. C*, 122: 1963–1972. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10911>
- Duan J., Tang X., Dai H., Yang Y., Wu W., Wei X., Huang Y., 2020 – Duan J., Tang X., Dai H., Yang Y., Wu W., Wei X., Huang Y. Building Safe Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles: A Review. *Electrochem. Energ. Rev.*, 3: 1–42. <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00060-4>
- Flamme B., Garcia G.R., Weil M., Haddad M., Phansavath Ph., Ratovelomanana-Vidal V., etc. (2017). Guidelines to design organic electrolytes for lithium-ion batteries: environmental impact, physicochemical and electrochemical properties. *Green Chem.*, 19: 1828–1849. <https://doi.org/10.1039/C7GC00252A>
- Gebert F., Longhini M., Conti F., Naylor A.J. (2023). An electrochemical evaluation of state-of-the-art non-flammable liquid electrolytes for high-voltage lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 556: 232412. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232412>
- Inaguma Y., Liquean C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H., Wakihara M. (1993). High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate. *Solid State Commun.*, 86: 689–693. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90841-A](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A)
- Kumar B., Thomas D., Kumar J. (2009). Space-Charge-Mediated Superionic Transport in Lithium Ion Conducting Glass–Ceramics. *J. Electrochem. Soc.*, 156, 7: 506–A513. <https://doi.org/10.1149/1.3122903>
- Kanno R., Hata T., Kawamoto Y., Irie M. (2000). Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON–lithium germanium sulfide system. *Solid State Ionics*, 130: 97–104. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00277-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00277-0)

Kwon W.J., Kim H., Jung K.-N., Cho W., Kim S.H., Lee J.-W., Park M.-S. (2017). Enhanced Li⁺ conduction in perovskite Li₃xLa_{2/3-x/3-2x}TiO₃ solid-electrolytes via microstructural engineering. *J. Mater. Chem. A*, 5: 6257–6262. <https://doi.org/10.1039/C7TA00196G>

Moller K.-C. Appel W.K., Winter M., Besenhard J.O., Hodal T., (2001). Fluorinated organic solvents in electrolytes for lithium ion cells. *J. Power Sources*, 97-98: 595–597. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00537-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00537-7)

Porz L., Swamy T., Sheldon B.W., Rettenwander D., Fromling T., Thaman H.L., Berendts S., Uecker R., Carter W.C., Chiang Y.M. (2017). Mechanism of Lithium Metal Penetration through Inorganic Solid Electrolytes. *Adv. Energy Mater.*, 7, 20: 1701003. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701003>

Rettenwander D., Redhammer G., Preishuber-Pfllügl F., Cheng L., Miara L., Wagner R., Welzl Pflügl F., Cheng L., Miara L., Wagner R., Welzl A., Suard E., Doeff M.M. (2016). Structural and Electrochemical Consequences of Al and Ga Cosubstitution in Li₇La₃Zr₂O₁₂ Solid Electrolytes. *Chem. Mater.*, 28: 2384–2392. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00579>

Sahu S., Foster J.M. (2023). A continuum model for lithium plating and dendrite formation in lithium-ion batteries: Formulation and validation against experiment. *J. Energ. Storage*, 60: 106516. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106516>

Schell K.G., Lemke F., Bucharsky E.C., Hintennach A., Hoffmann M. (2017). Microstructure and mechanical properties of Li_{0.33}-La_{0.567}TiO₃. *J. Mater. Sci.*, 52: 2232–2240. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0516-1>

Song Y., Yang L., Zhao W., Wang Z., Zhao Y., Wang Z., Zhao Q., Liu H., Pan F. (2019). Revealing the Short-Circuiting Mechanism of Garnet-Based Solid-State Electrolyte. *Adv. Energy Mater.*, 9, 21: 190671. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900671>

Wang C., Zhao Y., Sun Q., Li X., Liu Y., Liang J., Li X., Lin X., Li R., Adair K.R., Zhang L., Yang R., Lu S., Sun X. (2018). The stabilizing interface between Li₁₀SnP₂S₁₂ and Li metal by molecular layer deposition. *Nano Energy*, 53: 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.030>

Xiao D., Li Zh., Li Zh., Dou H., Zhang X. (2022). Design strategies and research progress for Water-in-Salt electrolytes. *Energ. Storage Mater.*, 44: 10-28. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.09.035>

Zhuang Y., Zhao Y., Bao Y., Zhang W., Guan M. (2023). Bis(di-tert-butyl)-4-dimethylaminophenylphosphine as electrolyte additive to improve the electrochemical performance of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂. *Electrochim. Acta*, 441: 141745. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141745>

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 3. Number 456 (2023), 22–36

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.174>

UDC 544.6, 544.63

© **S. Ait^{1*}, Zh.Zh. Tilebergen¹, U. Sultanbek¹, M. Zhurinov¹,
A.F. Miftakhova^{1,2}, 2023**

¹«D.V. Sokolskiy Institute Of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JCS.
Almaty, Kazakhstan;

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

E-mail: ait-sauik@mail.ru

STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF α -SANTONINE ON A Pt-ELECTRODE IN ETHANOL AND ACETONITRILE MEDIUM

Ait S. — Ph.D., Senior Researcher of the Laboratory of Electrochemistry and Nanotechnological processes, D.V. Sokolskiy IFCE.

E-mail: ait-sauik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6166-2604>;

Tilebergen Zh.Zh. — Researcher of the Laboratory of Electrochemistry and Nanotechnological processes, D.V. Sokolskiy IFCE.

E-mail: zhaz.07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8370-0613>;

Sultanbek U. — Researcher of the Laboratory of Electrochemistry and Nanotechnological processes, D.V. Sokolskiy IFCE.

E-mail: ularbeksultanbek@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4205-7342>;

Zhurinov M. — Academician of the National academy of sciences of the Republic of Kazakhstan, Doctor of Chemical Sciences, head of the Electrochemistry and Nanotechnological processes laboratory, D.V. Sokolskiy IFCE.

E-mail: mur.zhurinov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5314-1219>;

Miftakhova A.F. — Ph.D., Senior Researcher of the Laboratory of Electrochemistry and Nanotechnological processes, D.V. Sokolskiy IFCE, Senior Lecturer of al-Farabi Kazakh National University.

E-mail: alfira.miftakhova1@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5518-7384>.

Abstract. Obtaining medicinal substances of high purity and stability by modifying the molecules of natural organic compounds by electrochemical methods is one of the most important areas in the field of modern medicine and pharmaceuticals. Alkoxylation reactions related to anodic substitution reactions are one of the methods for the electrochemical synthesis of organic substances. It is well known that alkoxy groups reduce toxicity and increase the duration of drugs action when included in the original molecules of pharmacologically active substances. Despite extensive studies of the chemical reactions of the santonin transformation, the processes of obtaining its derivatives by the electrochemical synthesis method are practically not studied. In this work, the electrochemical oxidation of α -santonine was studied by cyclic

voltammetry in ethanol and acetonitrile solutions on a platinum electrode in the presence of H_2SO_4 , NaOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, NH_4Br , and NaClO_4 electrolytes. According to the obtained voltammetric curves, it was established that the anodic oxidation of ethanol on a platinum electrode in alkaline and acidic media is an irreversible process. The potential values of the anode peaks are -0.75V and -0.25V in an alkaline environment and 0.65V and 1.05V in an acidic environment in the anode potential scanner and 0.45V in the cathode potential scanner, respectively. On the surface of a Pt electrode in an ethanol solution, it was found that santonin reduces the filling of the electrode surface with ethanol molecules due to competitive adsorption or reacts with the formed ethoxy radicals, as a result the process of ethanol electrooxidation slows down. When santonin is added to the supporting electrolyte acetonitrile + 0.1 M NaClO_4 , an anode current peak appears at a potential of 2.1 V , which characterizes the oxidation of santonin, the anode current increases with increasing santonin concentration.

Keywords: Alkoxylation, cyclic voltammetry curves, potential scan, anode current, electrochemical modification

Financing: This study was carried out under the program-targeted funding BR10965271 "Development of highly effective medicinal substances from plant materials with antiviral activity against COVID-19 and similar viral infections." funded by the Science Committee of the Republic of Kazakhstan.

© С. Айт^{1*}, Ж.Ж. Тілепберген¹, У. Сұлтанбек¹, М. Жұрынов¹,
А.Ф. Мифтахова^{1,2}, 2023

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

²әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.
E-mail: ait-sauik@mail.ru

α-САНТОНИННЫҢ Pt ЭЛЕКТРОДЫНДА ЭТАНОЛ ЖӘНЕ АЦЕТОНИТРИЛДІ ОРТАДА ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТОТЫГУЫН ЗЕРТТЕУ

Айт С. — Ph.D., Электрохимия және нанотехнологиялық процестер зертханасының аға ғылыми қызметкері, Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ.
E-mail: ait-sauik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6166-2604>;

Тілепберген Ж.Ж. — Электрохимия және нанотехнологиялық процестер зертханасының ғылыми қызметкері, Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ.
E-mail: zhaz.07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8370-0613>;

Сұлтанбек Ұ. — Электрохимия және нанотехнологиялық процестер зертханасының ғылыми қызметкері, Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ.
E-mail: ularbeksultanbek@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4205-7342>;

Жұрынов М. — Химия ғылымдарының докторы, Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының академигі, электрохимия және нанотехнологиялық процестер зертханасының меңгерушісі, Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ.
E-mail: mur.zhurinov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5314-1219>;

Мифтахова А.Ф. — Ph.D., Электрохимия және нанотехнологиялық процестер зертханасының аға

ғылыми қызметкері, Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ., әл-Фараби атындағы ҚазҰУ аға оқытушысы.

E-mail: alfira.miftakhova1@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5518-7384>.

Аннотация. Электрохимиялық әдістерді пайдалана отырып табиғи органикалық қосылыстардың молекулаларын түрлендіру арқылы жоғары тазалыққа және тұрақтылыққа ие дәрілік заттар алу қазіргі заманғы дамыған медицина және фармацевтика саласындағы маңызды бағыттардың бірі болып табылады. Анодты орынбасу реакцияларына жататын алкоксилдеу реакциялары органикалық заттардың электрохимиялық синтезінің бір тармағы. Алкокси топтары әдетте фармакологиялық белсенді заттардың бастапқы молекулаларының құрамына енгізілгенде уыттылықты азайтатыны және дәрілік заттардың әсер ету ұзақтығын арттыратыны белгілі. Сантонинды химиялық жолмен түрлендіру реакцияларының кең ауқымда зерттеулеріне қарамастан, оның туындыларын электрохимиялық синтез әдісімен алу процестері іс жүзінде толық зерттелмеген. Бұл жұмыста α -сантониннің электрохимиялық тотығу процесі H_2SO_4 , NaOH, C_2H_5ONa , NH_4Br және $NaClO_4$ электролиттерінің қатысуымен платина электродында, этанол және ацетонитрил ерітінділерінде циклдік вольтамперометрия әдісі арқылы зерттелінді. Алынған вольтамперлік қисықтардан этанолдың платина электродындағы, сілтілі және қышқылды ортадағы анодты тотығуы қайтымсыз процесс екені анықталынды. Анодты шыңдардың потенциал мәндері сілтілі ортада -0,75В және -0,25В және қышқылды ортада анодты потенциал сканерінде 0,65В және 1,05В, катодты потенциал сканерінде тиісінше 0,45В-ты көрсетеді. Pt электродының бетінде, этанол ерітіндісінде Сантонин бәсекелес адсорбцияның әсерінен электрод бетінің этанол молекулаларымен толтырылуын азайтатыны немесе түзілген этокси радикалдарымен әрекеттесетіні, салдарынан этанолдың электрототығу процесі баяулайтыны анықталынды. Ацетонитрил + 0,1М $NaClO_4$ фонды электролитіне сантонинды қосқан кезде 2,1В потенциалда сантонинның тотығуын сипаттайтын анодтық ток шыңы пайда болады және сантонинның концентрациясының артуымен анодтық ток шамасы артады.

Түйін сөздер: алкоксилдеу, циклдік вольтамперлік қисықтар, потенциал сканері, анодтық ток, электрохимиялық түрлендіру

Қаржыландыру: Бұл жұмыс BR10965271 «Өсімдік материалдарынан COVID-19 және осыған ұқсас вирустық инфекцияларға қарсы белсенділігі бар жоғары тиімді дәрілік заттарды әзірлеу» бағдарламалық-мақсатты қаржыландыруы аясында жүзеге асырылды. Қазақстан Республикасының Ғылым комитеті қаржыландырған.

© С. Айт^{1*}, Ж.Ж. Тилепберген¹, У. Султанбек¹, М. Журинов¹,
А.Ф. Мифтахова^{1,2}, 2023

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

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан.
E-mail: ait-sauik@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ α -САНТОНИНА НА Pt-ЭЛЕКТРОДЕ В СРЕДЕ ЭТАНОЛА И АЦЕТОНИТРИЛА

Айт С. — Ph.D., старший научный сотрудник лаборатории электрохимии и нанотехнологических процессов АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского»

E-mail: ait-sauik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6166-2604>;

Тилепберген Ж.Ж. — научный сотрудник лаборатории электрохимии и нанотехнологических процессов АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского»

E-mail: zhaz.07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8370-0613>;

Султанбек У. — научный сотрудник лаборатории электрохимии и нанотехнологических процессов, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского»

E-mail: ularbeksultanbek@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4205-7342>;

Журинов М. — Академик НАН РК, доктор химических наук, заведующий лабораторией электрохимии и нанотехнологических процессов. АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского»

E-mail: mur.zhurinov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5314-1219>;

Мифтахова А.Ф. — Ph.D., старший научный сотрудник лаборатории электрохимии и нанотехнологических процессов, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», старший преподаватель КазНУ им. аль-Фараби.

E-mail: alfira.miftakhova1@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5518-7384>.

Аннотация. Получение лекарственных веществ высокой чистоты и стабильности путем модификации молекул природных органических соединений электрохимическими методами является одним из важнейших направлений в области современной медицины и фармацевтики. Реакции алкоксилирования, относящиеся к реакциям анодного замещения, являются одним из методов электрохимического синтеза органических веществ. Общеизвестно, что алкоксигруппы снижают токсичность и увеличивают продолжительность действия лекарств при включении в исходные молекулы фармакологически активных веществ. Несмотря на обширные исследования реакций химического превращения сантонина, процессы получения его производных методом электрохимического синтеза практически не изучены. В данной работе изучен процесс электрохимического окисления α -сантонина методом циклической вольтамперометрии в растворах этанола и ацетонитрила на платиновом электроде в присутствии электролитов H_2SO_4 , NaOH, C_2H_5ONa , NH_4Br и $NaClO_4$. По полученным вольтамперометрическим кривым установлено, что анодное окисление этанола на платиновом электроде в щелочной и кислой средах является необратимым процессом. Значения потенциала анодных пиков составляют -0,75В

и $-0,25\text{В}$ в щелочной среде и $0,65\text{В}$ и $1,05\text{В}$ в кислой среде в сканере анодного потенциала и $0,45\text{ В}$ в сканере катодного потенциала соответственно. На поверхности Pt-электрода в растворе этанола установлено, что сантонин снижает заполнение поверхности электрода молекулами этанола за счет конкурентной адсорбции или реагирует с образовавшимися этоксирадикалами, в результате чего процесс электроокисления этанола замедляется. При добавлении сантонина в фоновый электролит ацетонитрила + $0,1\text{ М NaClO}_4$ появляется пик анодного тока при потенциале $2,1\text{В}$, характеризующий окисление сантонина, величина анодного тока увеличивается с ростом концентрации сантонина.

Ключевые слова: Алкоксилрование, циклические вольт-амперные кривые, сканер потенциала, анодный ток, электрохимическая модификация

Финансирование: Работа проведена в рамках программно-целевого финансирования BR10965271 «Разработка высокоэффективных лекарственных веществ из растительного сырья с противовирусной активностью в отношении COVID-19 и сходных вирусных инфекций». Финансируется Научным комитетом Республики Казахстан.

Кіріспе

Қазіргі заманғы ғылымның ерекшелігі физиологиялық белсенділігі бар органикалық қосылыстардың әсер ету механизмін зерттеудің теориялық негіздерінің қарқынды дамуы болып табылады, олардың арасында табиғи биологиялық белсенді заттар маңызды орынды иеленеді. Алайда, табиғи текті биологиялық белсенді заттар қазіргі заманғы медицина талаптарына толық қанағаттандыра алмайтындықтан олардың химиялық немесе электрохимиялық жолмен түрлендірілген туындыларын алу қажеттілігі туындайды.

Органикалық молекулаларды түрлендірудің перспективті тәсілдерінің бірі ретінде электрохимиялық процестерге негізделген әдістерді айтуға болады. Электрохимиялық реакцияларды жүргізудің бірқатар артықшылықтары бар, атап айтқанда: реакцияны жүргізудің оңай жағдайлары, реакциялардың жоғары жылдамдықта өтуі, синтезделген өнімдердің тазалығы мен тұрақтылығы — бұл дәрілік заттар үшін өте маңызды болып табылады, сондай -ақ, синтезді таңдамалы түрде жүргізу мүмкіндігі, және ток тығыздығы және потенциал сияқты параметрлерді пайдалану арқылы процесті бақылаудың ыңғайлылығы (Lund және т.б., 2001).

Электрохимиялық алкоксилдеу процесі органикалық заттардың молекуласына алкокситоптарды (мысалы, этокситопты) енгізуге негізделген және құрамында тиісті электролит – калий гидроксиді, натрий этоксиді және аммоний бромиді бар сусыз спиртті ортада органикалық қосылыстар ерітіндісін электролиздеу арқылы жүзеге асырылады. Бұл реакцияға ароматты қосылыстар (ядролық немесе бүйірлік тізбек арқылы алкоксилдеу), алкендер, N-алкиламидтер, N,N-диалкиламидер және жәй эфирлер түсуі мүмкін (Beiser және т.б., 1988).

Электрод бетінде жүретін органикалық қосылыстардың, әсіресе алкилароматты қосылыстардың анодты реакцияларының механизмін түсіндіру үшін бірқатар

зерттеулер жүргізілді. Мысалы, ядролық және бүйірлік тізбектердің анодты ароматты алмасу процестері төмендегідей топтарды енгізу реакциялары, соның ішінде, метокси (Inoue және т.б., 1964), ацетокси (Eberson және т.б., 1967) және циан топтарының (Parker және т.б., 1968) алмастыруы негізінде зерттелінді. Анодты электродта ароматты субстраттың тотығуымен байланысты анодты ароматты алмасу реакцияларының механизмін алғаш рет Эберсон ұсынған (Eberson, 1963).

Алкоксилдеу реакциялары анодты орынбасу реакцияларына жатады және оларды жалпы түрде мына теңдеумен сипаттауға болады:



Нуклеофильдер Nu ретінде H_2O , ROH , RO^- , $RCOO^-$ және басқа да топтар реакцияға түсе алады. Ал H^+ , карбен иондары немесе алкоксоний иондары әдетте электрофиль E болуы мүмкін. Бұл реакциялардың көмегімен C-H байланысындағы орынбасу реакцияларының нәтижесінде C-N және C-O байланыстарының тікелей түзілуі мүмкін болады. Әлі күнге дейін ғалымдар арасында алкокси-радикалдардың түзілуіне қатысты бірауызды пікір жоқ. Алкоксильді радикалдар спирт молекулаларының анодта тікелей тотығуы нәтижесінде түзіледі деген болжамдар да бар:



Ал кейбір авторлар (Veiser және т.б., 1988) этокси радикалдарының түзілуін спирт молекулаларының реакция аумағында электролит аниондарының разрядталуы нәтижесінде пайда болған бос радикалдарымен (немесе атомдарымен) әрекеттесуімен байланыстырады:



$X = Br, Cl, CH, SO_4^{2-}, ClO_4^-$ және т.б.

Табиғи қосылыстардың қатысуымен жүретін реакциялардың басым көпшілігі спиртті ортада жүзеге асырылады. Реакциялық орта ретінде алифатты спирттерді таңдау бұл аталған табиғи қосылыстардың көпшілігінің суда аз еритіндігімен ғана емес, сондай-ақ электрохимиялық алкоксилдеу реакциялары нәтижесінде аз уытты және жоғары тиімді физиологиялық белсенді заттардың түзілуімен де байланысты болып келеді. Әдеби деректерге (Мулдахметов және т.б., 1986) негізделсек алкокси топтары әдетте фармакологиялық белсенді заттардың бастапқы молекулаларының құрамына енгізілгенде уыттылықты азайтатыны және дәрілік заттардың әсер ету ұзақтығын арттыратыны белгілі. Сонымен қатар, олар молекулаға седативті және гипотензиялық белсенділік береді.

Сесквитерпендер, атап айтқанда сесквитерпенді лактондар кең ауқымды биологиялық қасиеттерге ие табиғи қосылыстардың маңызды тобын құрайды.

Сесквитерпендік лактондардың биологиялық белсенділігін молекула құрамында – метиленмен алмастырылған лактон циклінің және фармакофор топтарының болуымен байланыстыруға болады (Адекенов, 2008). Сесквитерпенді лактондардың ішінде ең кең тарағаны және ең маңыздысы – -сантонин, ол медицинада ішек паразиттерімен күресу үшін кеңінен қолданылады. Коммерциялық қолжетімділігіне және молекуласында көптеген әртүрлі функционалды топтардың болуына байланысты α -сантонин көптеген табиғи терпеноидты қосылыстарды, әсіресе эвдесман, гваян және элеман қаңқалары бар қосылыстарды синтездеу үшін бастапқы материал ретінде таңдалды (Blau және т.б., 2000). Бұл қосылыстардың көпшілігі биологиялық маңызға ие болып табылады (Seung Hyun Kim және т.б., 2006).

Сантонинды химиялық жолмен түрлендіру реакцияларының кең ауқымда зерттеулеріне қарамастан, оның туындыларын электрохимиялық синтез әдісімен алу процестері іс жүзінде толық зерттелмеген. Сантонинды алғашқы электрохимиялық тотықсыздандыру реакциясы 1959 жылы кейбір полярографиялық мәліметтерді алу үшін жүргізілген (Salmon және т.б., 1997). Ал әдеби деректерде сантонинды электрохимиялық түрлендіруге бағытталған зерттеулер өте сирек кездеседі.

Бұл жұмыста α -сантониннің COVID-19 коронавирусына және осыған ұқсас басқада вирустарға қарсы белсенділігі бар туындыларын алу сондай-ақ оның электрохимиялық түрленуге қабілетін зерттеу үшін этил спиртті және ацетонитрилді ортада әртүрлі электролиттердің қатысуымен жүретін вольтамперлік зерттеулері сипатталған.

Әдістер мен материалдар

Электрохимиялық зерттеулер үш электродты суық су айналымын қамтамасыз ететін қаптамасы бар және электродтарға арналған арнайы саңылаулары мен тығыздалған қақпағы бар электрохимиялық ұяшықта (Metrohm Vessel) жүргізілді. Жұмысшы электрод ретінде көрінетін бетінің ауданы $0,07\text{см}^2$ болатын платинаның дөңгелек электроды және жұмыс беті 7см^2 құрайтын платина спиралы көмекші электрод ретінде пайдаланылды. Салыстырмалы электрод ретінде потенциалы стандартты сутегі электродына қатысты $0,198\text{В}$ болатын күміс хлориді Ag/AgCl электроды қолданылды.

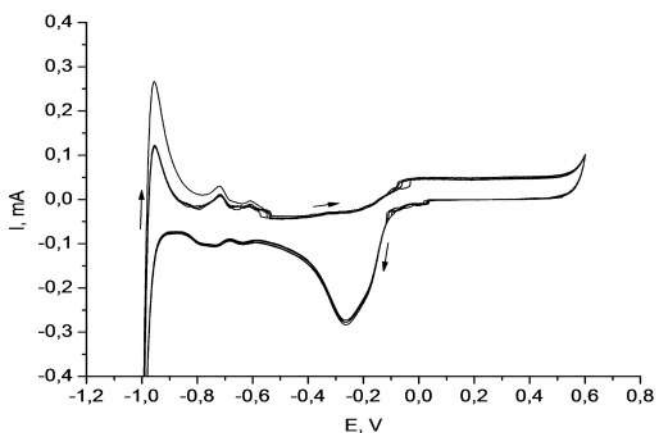
Циклді вольтамперлік қисықтар Autolab 302N потенциостатта (Нидерланды), Nova1.10 бағдарламасы көмегімен түсірілді, потенциал сканерінің жылдамдығы 20 мВ/с құрайды. Зерттеулер жүргізу үшін Sigma Aldrich фирмасының жоғары химиялық таза (негізгі заттың құрамы 98% тен жоғары) реактивтері: Этанол, Натрий этоксиді $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, ацетонитрил, концентрлі күкірт қышқылы (H_2SO_4), натрий гидроксиді (NaOH), аммоний бромиді (NH_4Br), натрий перхлораты (NaClO_4) пайдаланылды.

Нәтижелерді талқылау

Сантониннің электрохимиялық тотығу процесі H_2SO_4 , NaOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ және NH_4Br электролиттерінің қатысуымен платина электродында этанол ерітіндісінде циклдік вольтамперметрия әдісі арқылы зерттелінді.

Жоғарыда атап өткендей, табиғи қосылыстардың қатысуымен жүретін реакциялардың басым көпшілігі сусыз спиртті ортада жүзеге асырылады. Спиртті орта табиғи қосылыстардың жақсы еруіне жағдай жасап қана қоймай оның үстіне, реакцияға қажетті радикалдардың көзі ретінде де рөл атқарады. Осыған байланысты сантониннің этил спиртіндегі электрототығуын зерттеу үшін ең алдымен анодтық потенциалдар аумағында платина электродындағы этанолдың өзінің электрохимиялық әрекетін зерттедік.

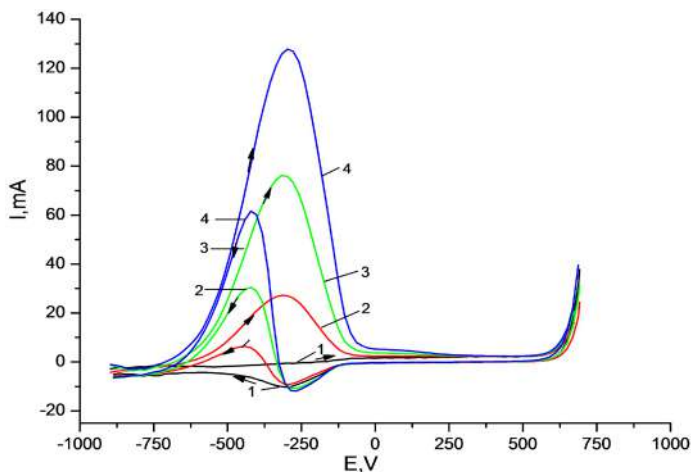
1-суретте платина электродының 0,5M NaOH фондық электролитіндегі $-1,0$ -ден $0,6$ V-қа дейінгі потенциал аумағындағы циклді вольтамперлік қисықтары көрсетілген. Потенциалды $E=-1,0$ V - тан анодтық бағытқа қарай бергенде, электродта сутегі иондарын сіңіру реакциясы қарқынды жүреді. Сіңіру жылдамдығы $E=-0,9$ V кезінде төмендей бастайды және $E=-0,8$ V кезінде нөлге жетеді, осыдан кейін сутегі десорбциясы басталады. $E=-0,9$ -дан $E=-0,6$ V аралығындағы аймақта пайда болған үш симметриялық шың сутегінің десорбция реакциясымен байланысты. Потенциалдың анағұрлым оң мәндерінде $E=-0,2$ V шамасында, платина электродының бетінде PtO-ның моноқабаты түзіле бастайды және сәйкесті ток шамасы $0,5$ V потенциалына дейін өзгермейді (Prabhugam және т.б., 1998). Потенциал сканерінің $-0,1$ -ден $-0,3$ V-қа дейінгі кері бағытында PtO қабатының тотықсыздануы байқалады, ал сутегі адсорбциясы реакциясына байланысты үш катодтық шыңдар $E = -0,6 \dots -0,9$ V аймағында пайда болады. Сутегі молекулаларының бөліну тогы $-0,90$ V төмен потенциалда байқалады. Авторлар (Burke және т.б., 1990) сулы ортада сутегі және оттегі бөліну потенциалдарының аумағында потенциал сканерінің тура және кері циклдерінде Pt электродының бетінде Гексагидроксид платина кышқылы $[Pt(OH)_6]^{2-}$ түріндегі платинаның гидроксидтері түзіледі деп болжамдаған.



1- Сурет. 0,5M NaOH фонды электролитінде Pt-электродының циклді вольтамперлік қисықтары.

2-суретте (2–4 қисықтарда) 0,5 M NaOH фонды ерітіндісіне этанолды қосқан кездегі вольтамперлік қисықтардағы өзгеріс көрсетілген. Яғни вольтамперлік қисықтардан байқалғандай потенциалдың оң бағытында $-0,75$ V та және кері

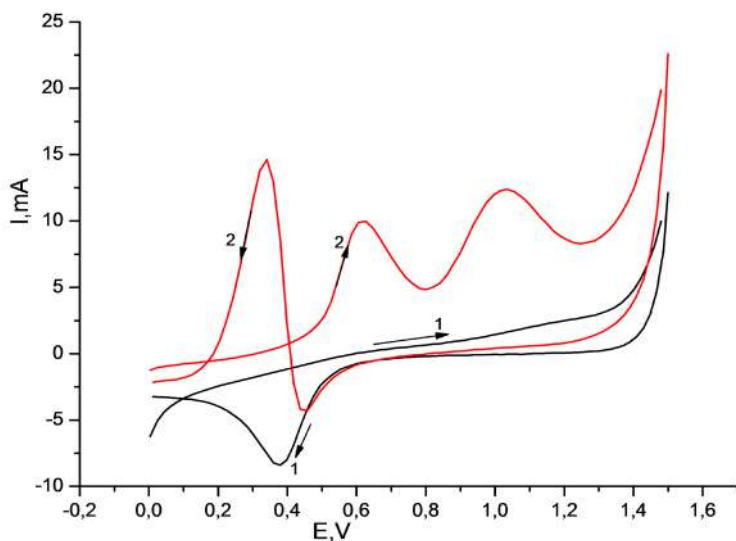
бағытында $-0,25\text{В}$ та этанолдың электрототығыуына сәйкес келетін айқын көрінетін анодтық шыңдар пайда болады. Потенциалдың анодтық сканері кезінде сутегі бөліну потенциалы аумағында (шамамен $-0,875 \dots -0,75\text{В}$ -та) ток мөлшері электрод бетінің ыдырау өнімдерімен бітелуіне байланысты азаяды. $-0,75\text{В}$ -тан бастап адсорбцияланған ыдырау өнімдері тотыға бастайды да, тотығу реакциялары үшін беттік аумақтарды босатады. Анағұрлым жоғары потенциалдарда ($0 \dots 0,6\text{В}$) беттік тотығу орын алып, реагенттің адсорбциясын тежеп, салдарынан тотығу токтарының қайтадан төмендеуіне әкеледі. Потенциалдың катодты аумаққа қарай кері сканерінде екінші анодтық шыңның пайда болуын этанолдың электрототығыуынан кейін электрод бетінде адсорбцияланған қалдық бөлшектердің тотығуымен түсіндіруге болады (Bei Wang және т.б., 2019). Вольтамперлік қисықтарда байқалатын гистерезис ($-0,25\text{В}$ -тан жоғары) этанолдың тотығу реакциясының қайтымсыздығымен байланысты. Сілтілі ортада потенциалды анодтық және катодтық сканерлеу кезінде $-0,5\text{В}$ -тан төмен мәндерінде гистерезистің болмауы адсорбцияланған бөлшектердің тотығуының маңызды рөл атқармайтынын көрсетеді (F. Colmati және т.б., 2008). Бұл құбылыс сілтілі ортада күшті адсорбцияланған бөлшектердің түзілмейтінін немесе түзілген беттік бөлшектердің осы потенциалдар аумағында тұрақты екенін, бұл бөлшектердің тотығуы жалпы токтың шамасына әсері аз екенін білдіруі мүмкін. $0,5\text{М NaOH}$ фондық ерітіндісінде этанол концентрациясының артуына байланысты анодтық шыңдардың ток мөлшері артады (2-сурет, 2-4 қисық сызықтар).



2- Сурет. $0,5\text{М NaOH}$ сулы ерітіндісіндегі этанолдың электрототығыуының циклді вольтамперлік қисықтары фон $0,5\text{М NaOH}$; 2) фон $+0,01\text{М C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 3) фон $+0,02\text{М C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 4) фон $+0,05\text{М C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Қышқылды ортада этанолдың электрохимиялық тотығуын зерттеу үшін платина электродында $0 \dots 0,5\text{В}$ потенциал аумағында $0,1\text{М H}_2\text{SO}_4$ ерітіндісінде циклді вольтамперлік қисықтары түсірілді. Вольтамперлік қисықтардың нәтижелері 3-суретте көрсетілген.

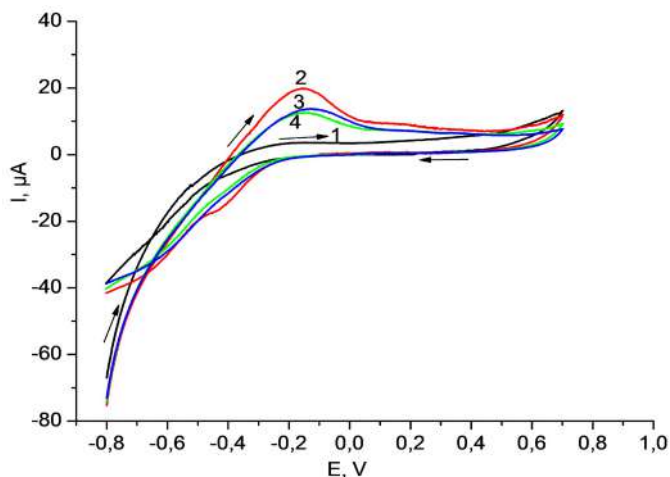
Суреттен, этанолдың қышқылдық ортадағы электрототығуы анодтық потенциал сканері кезінде шамамен 0,6В аумағында анық байқалатын анодтық шыңдармен сипатталатынын көруге болады. Анодтық ток шыңдары 0,65В және 1,05В потенциалдарында пайда болады. Потенциалдың катодты сканері кезінде ток 0,45В-та арта бастайды, 0,3В-та жоғары мәнге жетеді, содан кейін 0,1В кезінде нөлге дейін төмендейді. рН мәндері әртүрлі электролиттерде алынған этанолдың электрототығуының вольтамперлік деректерінен электролиттің рН мәнінің өзгеруі анодтық максимумдар потенциалдарының жылжуына әкелетіні байқалады (Changwei және т.б., 2007). Потенциалдың анодтық және катодтық сканерлеуі кезінде анодтық шыңдардың пайда болуы этанолдың электрототығуы процесінде Pt электродының жоғары каталикалық белсенділік көрсететіндігімен түсіндіріледі (Cremers және т.б., 2008).



3- Сурет. 0,1M H_2SO_4 сулы ерітіндісіндегі этанолдың электрототығуының цикліді вольтамперлік қисықтары: 1- фон 0,1M H_2SO_4 ; (2) фон+0,01M C_2H_5OH .

Авторлар (Janaina және т.б., 2013) өз жұмыстарында этанолдың электрототығуы кезінде пайда болатын адсорбцияланған аралық бөлшектерін электродтық потенциалды модуляцияланған шағылысу-сіңіру ИК спектроскопиясын (EMIRS) қолдану арқылы зерттеген. Алынған спектрлердің нәтижесінде электрод бетінде болатын негізгі зат ретінде СО-дан басқа, этокситоптың ($CH_3CH_2O^-$) сонымен қатар, адсорбцияланған яғни дегидрленген этилатты бөлшектердің (CH_3CO^-) түзілуін көрсететін әртүрлі ИҚ жолақтары бар екендігі анықталынды.

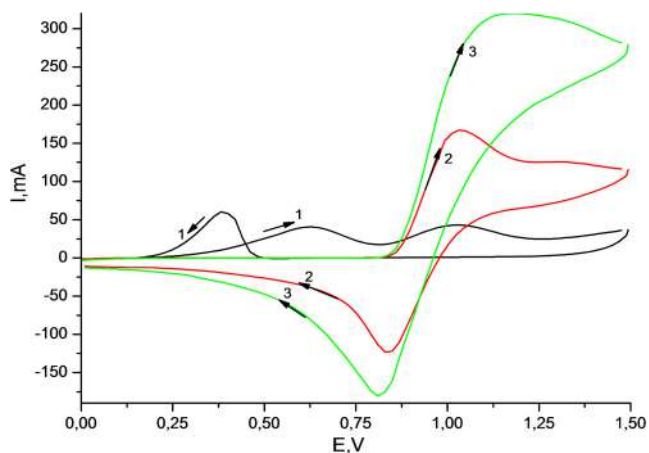
Жоғарыда айтылғандай, сантонин суда өте нашар ерітіндіктен оның анодты тотығу процесін зерттеу тәжірибелері сусыз этанол ерітіндісінде, сәйкесті 0,05M C_2H_5ONa электролитінде платина электродында жүргізілді. 4-суретте сантонинның 0,05M C_2H_5ONa электролитінің қатысуымен этанол ерітіндісінде Pt электродында алынған вольтамперлік қисықтары көрсетілген.



4- Сурет. $C_2H_5OH + 0,05M C_2H_5ONa$ (1) фонды электролитінде сантонин (М, моль/л) 0,005М (2); 0,01М (3); 0,02М (4) қатысында, Pt-электродының цикліді вольтамперлік қисықтары

Фонды электролиттің $C_2H_5OH + 0,05M C_2H_5ONa$ вольтамперлік қисықтарынан этанолдың тотығуы $-0,8V$ потенциалында басталатынын көруге болады (4-сурет, 1-қисық). Фонды ерітіндіге сантонинді қосқанда $-0,2V$ потенциалында анық байқалатын анодтық шыңдар пайда болады (4-сурет, 2–3 қисықтар). Сантонин концентрациясының артуымен анодтық шыңдардың ток шамасы төмендейді. Мұны электрод бетіндегі этанол молекулалары мен сантонин молекулаларының бәсекелес адсорбциясымен түсіндіруге болады (Мулдахметов және т.б., 1986).

Сантонин қатысында этанолдың $0,1M H_2SO_4$ электролиті бар қышқылды ерітіндісінде NH_4Br электролит аниондарының электрохимиялық процестерге әсерін зерттеу үшін 0-ден $1,5V$ -қа дейінгі потенциал аумағында вольтамперлік қисықтары түсірілді.

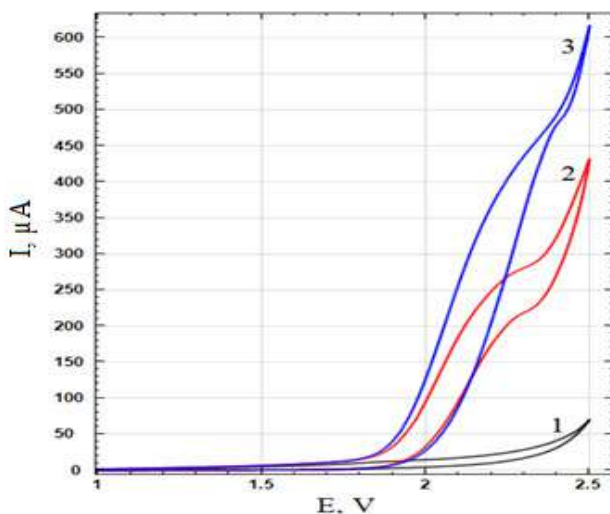


5-Сурет. $C_2H_5OH + 0,1M H_2SO_4$ (1) фонды электролитіндегі Pt-электродының цикліді вольтамперлік қисықтары фон+ $0,04M NH_4Br$ (2) фон+ $0,04M NH_4Br + 0,06M$ Сантонина (3).

5-суретте көрсетілген, 1 қисық платина электродындағы потенциал сканерінің тура $E=0,62\text{В}$ және $E=0,81\text{В}$ -та және кері бағытында $E=0,38\text{В}$ кезінде пайда болатын анодтық шындырымен сипатталатын этанолдың электрототығуына сәйкес келеді. Фонды ерітіндіге NH_4Br қосқанда (5-сурет, 2-қисық), бұл максимумдар көрінбейді де, $1,0\text{В}$ шамасында потенциалда тағы бір анодтық шың пайда болады. Айқын көрінетін шындырдың болмауы реакциялық ортада бром иондарының да бірлесе разрядталуы жүретінін болжауға мүмкіндік береді. Бұл (Мулдахметов, 1986) авторлардың жұмыстарында келтірілген мәліметтермен сәйкес келеді, яғни, Pt электродының бетінің этанол молекулаларымен толтырылуының төмендеуі бром аниондарының электрод бетіне бәсекелестік адсорбциясы себебінен туындайды. Құрамында $0,04\text{М}$ NH_4Br бар фонды ерітіндіге сантонинды қосқанда анодтық шындырдың потенциалдың оң аумағына ығысуы байқалады және шындырдың ток шамасы артады.

Сонымен, вольтамперлік өлшеулердің нәтижелеріне сүйене отырып, спиртті ортадағы сантонин молекуласы Pt анодының бетінде этанол молекулаларымен бәсекелесе адсорбцияланады (Журинов, 1984), анодтық реакциялардың өтуін өзгертіп электрохимиялық белсенділік көрсетеді деп қорытындылауға болады.

Платина электродында ацетонитрилді ортада сантонинның анодты тотығуын зерттеу жүргізілді (6-сурет). Электролит ретінде $0,1\text{М}$ NaClO_4 пайдаланылды. Фонды қисық сызығында (6-сурет, 1-қисық) потенциалдың тура және кері сканерінде $0-2,5\text{В}$ потенциал аумағында электролиттің разрядталу тоғының максимумынан басқа ток шындыры байқалмайды.



6- Сурет. Ацетонитрил + $0,1\text{М}$ NaClO_4 (1) фонды электролитіндегі сантонин қатысындағы $0,01\text{М}$ (2) және $0,02\text{М}$ (3) Pt-электродының циклдi вольтамперлік қисықтары

Фонды ерітіндіге $0,01\text{М}$ сантонинды қосқан кезде $2,1\text{В}$ потенциалда анодтық ток шыңы пайда болады (6-сурет, 2 қисық). Сантонин концентрациясының жоғарылауымен анодтық шындырдың ток мөлшері артады (6-сурет, 3-қисық).

Тұрақты потенциалда Pt электродында ацетонитрилді ортада α -сантиониннің электролиз процесі зерттелінген (Salmon және т.б., 1997). Электролиз барысында α, β - қанықпаған кетондарға қосылған аллилметил топтарының тотығу реакцияларының нәтижесінде, 4 негізгі өнім алынды: олар 14-гидрокси- α -сантионин, 4,5-эпокси- α -сантионин, 14-ацетамид- α -сантионин және α -сантионин қышқылдары болып табылады. Алынған тәжірибелік мәліметтер сантионинның ацетонитрилді ортада, анодтық потенциалдардың белгіленген аумақтарында электрохимиялық белсенділікке ие екендігін көрсетеді.

Қорытынды

Платина электродының бетінде Сантиониннің электрохимиялық белсенділігі этанол және ацетонитрилді ортада, анодтық потенциалдар аумағында зерттелінді. Платина электродында этанолдың электрототығуының циклді вольтамперлік қисықтарында екі анодтық шыңның пайда болуымен сипатталатын қайтымсыз процесс екені анықталынды. Анодты шыңдардың потенциал мәндері сілтілі ортада -0,75В және -0,25В және қышқылды ортада анодты потенциал сканерінде 0,65В және 1,05В, катодты потенциал сканерінде тиісінше 0,45В-ты көрсетеді.

Pt электродының бетінде, этанол ерітіндісінде Сантионин бәсекелес адсорбцияның әсерінен электрод бетінің этанол молекулаларымен толтырылуын азайтатыны немесе түзілген этокси радикалдарымен әрекеттесетіні, салдарынан этанолдың электрототығу процесі баяулайтыны анықталынды. Алынған тәжірибелік мәліметтер сантионинның электрохимиялық белсенділігін және этанолды ортада электрохимиялық түрлендіруге қабілетті екенін растайды.

ӘДЕБИЕТТЕР

Адекенов С.М., 2008 – Сесквитерпеновые лактоны растений. Распространение в природе, особенности строения молекул и перспективы их применения // Терпеноиды: достижения и перспективы применения в области химии: Матер. междунар. научно-практ. конф. / Караганда, С. 39–65.

Bei Wang, Liu Tao, Yu Cheng, Fang Yang, Yuguang Jin, Chunmei Zhou, Hao Yu and Yanhui Yang., 2019 – Electrocatalytic Oxidation of Small Molecule Alcohols over Pt, Pd, and Au Catalysts: The Effect of Alcohol's Hydrogen Bond Donation Ability and Molecular Structure Properties. *Catalysts*, 9:387; DOI:10.3390/catal9040387.3.

Бейсер М., Лунд Х. (ред.), 1988 – Органическая электрохимия. Книга. 1, 2. - М.; Химия, ISBN 5-7245-0607-6 (Книга 1). - ISBN 5-72-0132-5 (Книга 2).

Blay G., Cardona L., Garcia B., Pedr J. R., 2000 – The synthesis of bioactive sesquiterpenes from santonin, *Studies in Natural Products Chemistry*, 24: 53–129. DOI:10.1016/S1572-5995(00)80044-070.

Burke L.D., O'Dwyer K.J., 1990 — Multilayer oxide growth on platinum under potential cycling conditions—I. Sulphuric acid solution. *Electrochim. Acta* 35, 1821 (in Eng.).

Changwei Xu, Liqiang Cheng, Peikang Shen, Yingliang Liu., 2007 – Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media. *Electrochemistry Communications* 9, 997–1001. DOI:10.1016/j.elecom.2006.12.003.

Colmati F., Tremiliosi-Filho G., Gonzalez E. R., Berna A., Herrero E and Feliu J. M., 2009 — Surface structure effects on the electrochemical oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes. *Faraday Discuss*, 140, 379–397. <https://doi.org/10.1039/B802160K> (in Eng.).

Cremers C., Bayer D., Kintzel B., Joos M., Jung F., Krausa M., Tübke J., 2008 – Oxidation of Alcohols in Acidic and Alkaline Environments. *ECS Transactions*, 16(2) 1263–1273 DOI:10.1149/1.2981967.

Eberson L., 1963 – Studies on the Kolbe Electrolytic Synthesis. IV. A Theoretical Investigation of the Mechanism by Standard Potential Calculations. *Acta.chem.scand.* – Vol. 17. – Pp. 2004–2018.

Eberson L., 1967 – Electrolytic substitution reactions. III. Isomer distributions and isotope effects in nuclear and side-chain anodic acetoxylation of aromatic compounds. *J. Am. Chem. Soc.* – Vol. 89. № 18. – P. 4669–4677.

Inoue T., Koyama K., Tsutsumi S., 1964 – The Homolytic Methoxylation of Aromatic Compounds by the Anodic Oxidation of Methanol. *Bull. Chem. Soc. Japan.* — Vol. 37. – Pp. 1597–1600.

Janaina F. Gomes, Kleber Bergamaski, Melissa F.S. Pinto, Paulo B. Miranda., 2013 – Reaction intermediates of ethanol electro-oxidation on platinum investigated by SFG spectroscopy, *Journal of Catalysis*, 302, 67–82.

Lund H., Hammerich O., 2001 – *Organic Electrochemistry*, 4th ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York. ISBN: 0-8247-0430-4.

Мулдахметов З.М., Журинов М.Ж., Минаев Б.Ф., 1968 – Квантовая электрохимия алкалоидов. – Алма-Ата: Наука, – 176 с.

Parker V.D., Burgert B.E., 1968 – Electrochemical substitution by cyanate ion. *Tetrahedron letters.* – No 29. Pp. 3341–3344.

Prabhuram J., Manoharan R., 1998 – Investigation of methanol oxidation on unsupported platinum electrodes in strong alkali and strong acid. *Journal of Power Sources*, 74: 54–61. doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00012-3.

Salmon M., Neria I., Aguilar M., Mendez J. M., Miranda R., Cárdenas J., Hernández-Perez T., 1997 – Anodic Oxidations of α -Santonin in Acetonitrile. *Heterocyclic Communications*, 3: 159–162. DOI: 10.1515/HC.1997.3.2.159 .

Seung Hyun Kim, Ju Han Song, Bo Gil Choi, Hyeoung-Joon Kim, Tae Sung Kim., 2006 – Chemical modification of santonin into a diacetoxy acetal form confers the ability to induce differentiation of human promyelocytic leukemia cells via the down-regulation of NF-kappa B DNA binding activity, *The journal of biological chemistry*, 281: 13117–13125. DOI: 10.1074/jbc.M510944200 .

Журинов М.Ж., 1984 – Электрохимическое алкоксилирование сantonина. *Электросинтез-физиологически активных веществ.* – Караганда: КарГУ, – С. 85–86.

REFERENCES

Adekenov S.M., 2008 — Plant sesquiterpene lactones. Distribution in nature, features of the structure of molecules and prospects for their application. *Terpenoids: achievements and prospects for application in the field of chemistry: Proceedings of the international scientific and practical conference / Karaganda*, - Pp. 39–65 (in Russ.).

Bei Wang, Liu Tao, Yu Cheng, Fang Yang, Yuguang Jin , Chunmei Zhou, Hao Yu and Yanhui Yang., 2019 — Electrocatalytic Oxidation of Small Molecule Alcohols over Pt, Pd, and Au Catalysts: The Effect of Alcohol's Hydrogen Bond Donation Ability and Molecular Structure Properties. *Catalysts*, 9:387; DOI:10.3390/catal9040387.3 (in Eng.).

Beiser M., Lund H. (eds.), 1988 — *Organic electrochemistry*. Book. 1, 2. - M.; Chemistry, ISBN 5-7245-0607-6 (Book 1). - ISBN 5-72-0132-5 (Book 2) (in Russ.).

Blay G., Cardona L., Garcia B., Pedr J.R., 2000 — The synthesis of bioactive sesquiterpenes from santonin, *Studies in Natural Products Chemistry*, 24: 53–129. DOI:10.1016/S1572-5995(00)80044-070 (in Eng.).

Burke L.D., O'Dwyer K.J., 1990 — Multilayer oxide growth on platinum under potential cycling conditions—I. Sulphuric acid solution. *Electrochim. Acta* 35, 1821 (in Eng.).

Changwei Xu, Liqiang Cheng, Peikang Shen, Yingliang Liu., 2007 – Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media. *Electrochemistry Communications* 9, 997–1001. DOI:10.1016/j.elecom.2006.12.003 (in Eng.).

Colmati F., Tremiliosi-Filho G., Gonzalez E.R., Berna A., Herrero E and Felii J.M., 2009 — Surface structure effects on the electrochemical oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes. *Faraday Discuss*, 140, 379–397. <https://doi.org/10.1039/B802160K> (in Eng.).

Cremers C., Bayer D., Kintzel B., Joos M., Jung F., Krausa M., Tübke J., 2008 — Oxidation of Alcohols in Acidic and Alkaline Environments. *ECS Transactions*, 16(2) 1263–1273. DOI:10.1149/1.2981967 (in Eng.).

Ebersson L., 1963 — Studies on the Kolbe Electrolytic Synthesis. IV. A Theoretical Investigation of the Mechanism by Standard Potential Calculations. *Acta.chem.scand.* – Vol. 17. – Pp. 2004–2018.

Ebersson L., 1967 — Electrolytic substitution reactions. III. Isomer distributions and isotope effects in nuclear and side-chain anodic acetoxylation of aromatic compounds. *J. Am. Chem. Soc.* – Vol. 89. No 18. – Pp. 4669–4677.

Inoue T., Koyama K., Tsutsumi S., 1964 — The Homolytic Methoxylation of Aromatic Compounds by the Anodic Oxidation of Methanol. *Bull. Chem. Soc. Japan.* — Vol. 37. – Pp. 1597–1600 (in Eng.).

Janaina F. Gomes, Kleber Bergamaski, Melissa F.S. Pinto, Paulo B. Miranda., 2013 — Reaction intermediates of ethanol electro-oxidation on platinum investigated by SFG spectroscopy, *journal of catalysis*, 302, 67–82 (in Eng.).

Lund H., Hammerich O., 2001 — *Organic Electrochemistry*, 4th ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York. ISBN: 0-8247-0430-4 (in Eng.).

Muldakhmetov Z.M., Zhurinov M.Zh., Minaev B.F., 1986 — Quantum electrochemistry of alkaloids. - Alma-Ata: Science. – 176 p (in Russ.).

Parker V.D., Burgert B.E., 1968 — Electrochemical substitution by cyanate ion. *Tetrahedron letters.* – No 29. Pp. 3341–3344 (in Eng.).

Prabhuram J., Manoharan R., 1998 — Investigation of methanol oxidation on unsupported platinum electrodes in strong alkali and strong acid. *Journal of Power Sources*, 74: 54–61. doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00012-3(in Eng.).

Salmon M., Neria I., Aguilar M., Mendez J.M., Miranda R., Cárdenas J., Hernández-Perez T., 1997 — Anodic Oxidations of α -Santonine in Acetonitrile. *Heterocyclic Communications*, 3: 159–162. DOI: 10.1515/HC.1997.3.2.159 (in Eng.).

Seung Hyun Kim, Ju Han Song, Bo Gil Choi, Hyeoung-Joon Kim, Tae Sung Kim., 2006 — Chemical modification of santonin into a diacetoxy acetal form confers the ability to induce differentiation of human promyelocytic leukemia cells via the down-regulation of NF-kappa B DNA binding activity, *The journal of biological chemistry*, 281: 13117–13125. DOI: 10.1074/jbc.M510944200 (in Eng.).

Zhurinov M.Zh., 1984 — Electrochemical alcoxylolation of santonine. *Electrosynthesis of physiologically active substances: textbook.* - Karaganda: KarSU. - Pp. 85–86 (in Russ.).

NEWS

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

Volume 3. Number 456 (2023), 37–49

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.175>

UDC: 664.012.1

© **R.S. Alibekov¹, G.E. Orymbetova^{2*}, M.K. Kassymova¹, E.M. Orymbetov²,
Zh.A. Abish¹, 2023**

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

²South Kazakhstan Medical Academy, Kazakhstan, Shymkent.

E-mail: orim_77@mail.ru

ANALYSIS OF HAZARDOUS FACTORS IN THE PRODUCTION OF BOILED SAUSAGE WITH ADDED MALT

Alibekov R.S. — PhD in Chemistry, Professor, “Food Engineering” Department, M.Auezov’ South-Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan

E-mail: ralibekov@hotmail.com ORCID: 0000-0002-0723-3101;

Orymbetova G.E. — candidate of technical science, associate professor. South Kazakhstan Medical Academy. Faculty of Pharmacy. Shymkent, Kazakhstan

E-mail: orim_77@mail.ru. ORCID:0000-0001- 8987-3366;

Kassymova M. K. — candidate of chemical science, professor. M. Auezov South Kazakhstan university. Textile and Food Engineering higher school. Shymkent, Kazakhstan

E-mail: mahabbat_67@mail.ru. ORCID:0000-0002-4789-7148;

Orymbetov E.M. — candidate of technical science, professor. South Kazakhstan Medical Academy. Faculty of Pharmacy. Shymkent, Kazakhstan

E-mail: abzal_53@mail.ru. ORCID:0000-0003- 4929-3118;

Abish Zh.A. — PhD student, “Technology and Safety of Food products” Department, M. Auezov’ South-Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan

E-mail: abish.zhansaya95@mail.ru. ORCID: 0000-0001-7175-9354.

Abstract. Meat and meat products are valuable food products, considered perishable products. Their qualitative characteristics change under the influence of microorganisms, leading to product spoilage and human disease. Therefore, it is necessary to comply with regulatory sanitary and hygienic measures to prevent contamination by microorganisms. Development of new types of products in food production determines the relevance of scientific research, namely in the field of ensuring the quality and safety of products. Purpose of work is to analyze technological stages of production of boiled sausage with addition of malt using HACCP system for production of high-quality and safe products. The research methodology is a HACCP system based on risk management, analyzing hazards and critical control points. The application of the HACCP system provides for the production of safe and high-quality products at the international level. The product quality and safety management model is based on ISO 9000, ISO 22000,

TR CU 021/2011, TR CU 034/2013. The paper presents results of studies of critical control points based on the HACCP system, which provide control at all stages of life cycle in the production of boiled sausage with addition of malt. When identifying hazardous factors, we took into account the following: composition of boiled sausage, technological process of its processing, etc. An analysis of the operations of technological processes showed that the main hazard is microbiological. During the production of boiled sausage with the addition of malt, possible chemical and physical hazards have also been identified. Monitoring was carried out according to the planned sequence for each control point. System of preventive and corrective actions is proposed in case of occurrence of risks by stages of the technological process. The practical significance lies in fact that implementation of HACCP plan will allow the best way to ensure release of high-quality and safe products, recommendations are proposed to improve production of boiled sausage with addition of malt.

Keywords: boiled sausage, food technology, safety, HACCP, microbiological hazard, chemical hazard

Financing: *This study was carried out under the financial support of the research the “Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan” within the framework of Programme Targeted Funding IRN BR18574252 “Complex waste-free processing of agricultural raw materials of animal and vegetable origin”.*

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest.

© Р.С. Алибеков¹, Г.Э. Орымбетова^{2,*}, М.К. Касымова¹, Э.М. Орымбетов²,
Ж.А. Абиш¹, 2023

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

²Оңтүстік Қазақстан медицина академиясы, Қазақстан, Шымкент.

E-mail: orim_77@mail.ru

УЫТ ҚОСЫЛҒАН ҚАЙНАТЫЛҒАН ШҰЖЫҚТЫ ӨНДІРУ КЕЗІНДЕ ҚАУІПТІ ФАКТОРЛАРДЫ ТАЛДАУ

Алибеков Р.С. — химия ғылымдарының кандидаты, профессор. М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті. Тоқыма және тамақ инженериясы жоғары мектебі. Шымкент, Қазақстан
E-mail: ralibekov@hotmail.com. ORCID:0000-0002-0723-3101;

Орымбетова Г.Э. — техника ғылымдарының кандидаты, доцент. Оңтүстік Қазақстан медицина академиясы. Фармация факультеті. Шымкент, Қазақстан
E-mail: orim_77@mail.ru. ORCID:0000-0001- 8987-3366;

Касымова М.К. — химия ғылымдарының кандидаты, профессор.М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті. Тоқыма және тамақ инженериясы жоғары мектебі. Шымкент, Қазақстан
E-mail: mahabbat_67@mail.ru. ORCID:0000-0002-4789-7148;

Орымбетов Э.М. — техника ғылымдарының кандидаты, профессор. Оңтүстік Қазақстан медицина академиясы. Фармация факультеті. Шымкент, Қазақстан
E-mail: abzal_53@mail.ru. ORCID: 0000-0003- 4929-3118;

Абиш Ж.А. — PhD докторанты, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті. Тоқыма және тамақ инженериясы жоғары мектебі. Шымкент, Қазақстан
E-mail: abish.zhansaya95@mail.ru. ORCID: 0000-0001-7175-9354.

Аннотация. Ет және ет өнімдері тез бұзылатын бағалы азық-түлік өнімдері болып табылады. Олардың сапалық сипаттамалары микроорганизмдердің әсерінен өзгеріп, өнімнің бұзылуына және адам ауруына әкеледі. Сондықтан микроорганизмдермен ластануды болдырмау үшін нормативтік санитарлық-гигиеналық шараларды сақтау қажет. Тамақ өндірісінде өнімнің жаңа түрлерін игеру ғылыми зерттеулердің өзектілігін анықтайды, атап айтқанда өнімнің сапасы мен қауіпсіздігін қамтамасыз ету саласында. Жұмыстың мақсаты — жоғары сапалы және қауіпсіз өнім алу үшін НАССР жүйесін пайдалана отырып, уыт қосылған қайнатылған шұжық өндірісінің технологиялық кезеңдерін талдау. Зерттеу әдістемесі тәуекелдерді басқаруға, қауіптер мен сыни бақылау нүктелерін талдауға негізделген ХАССП жүйесі болып табылады. ХАССП жүйесін қолдану халықаралық деңгейде қауіпсіз және жоғары сапалы өнім шығаруды көздейді. Өнім сапасы мен қауіпсіздігін басқару моделі ИСО 9000, ИСО 22000, КО ТР 021/2011, КО ТР 034/2013 стандарттарына негізделген. Жұмыста уыт қосылған қайнатылған шұжық өндірісінде өмірлік циклдің барлық кезеңдерінде бақылауды қамтамасыз ететін ХАССП жүйесі негізіндегі сыни бақылау нүктелерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Қауіпті факторларды анықтау кезінде біз мыналарды ескердік: қайнатылған шұжықтың құрамы, оны өңдеудің технологиялық процесі және т.б. Технологиялық процестердің операцияларын талдау негізгі қауіп микробиологиялық екенін көрсетті. Уыт қосылған қайнатылған шұжықты өндіру кезінде ықтимал химиялық және физикалық қауіптер де анықталды. Мониторинг әрбір бақылау нүктесі бойынша жоспарланған кезектілік бойынша жүргізілді. Технологиялық процестің кезеңдері бойынша тәуекелдер туындаған жағдайда алдын алу және түзету әрекеттерінің жүйесі ұсынылады. Практикалық маңыздылығы ХАССП жоспарын жүзеге асыру сапалы және қауіпсіз өнімдерді шығаруды қамтамасыз етудің оңтайлы тәсіліне мүмкіндік беретіндігінде, уыт қосылған қайнатылған шұжық өндірісін жақсарту бойынша ұсыныстар жасалынды.

Түйін сөздер: қайнатылған шұжық, тағам технологиясы, қауіпсіздік, ХАССП, микробиологиялық қауіп, химиялық қауіп

Қаржыландыру: *Бұл зерттеу IRN BR18574252 «Мал және өсімдік тектес ауыл шаруашылығы шикізатын кешенді қалдықсыз қайта өңдеу» нысаналы қаржыландыру бағдарламасы аясында Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылыми зерттеу комитетімен қаржылық қолдау көрсетуімен жүргізілді.*

Мүдделер қақтығысы: Авторлар осы мақалада мүдделер қақтығысы жоқ деп мәлімдейді.

© Р.С. Алибеков¹, Г.Э. Орымбетова^{2,*}, М.К. Касымова¹, Э.М. Орымбетов²,
Ж.А. Абиш¹, 2023

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

²Южно-Казахстанская медицинская академия, Казахстан, Шымкент.

E-mail: orim_77@mail.ru

АНАЛИЗ ОПАСНЫХ ФАКТОРОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВАРЕНОЙ КОЛБАСЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ СОЛОДА

Алибеков Р.С. — кандидат химических наук, профессор. Высшая школа текстильной и пищевой инженерии, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

E-mail: ralibekov@hotmail.com. ORCID:0000-0002-0723-3101;

Орымбетова Г.Э. — кандидат технических наук, доцент. Южно-Казахстанская медицинская академия. Факультет фармации. Шымкент, Казахстан

E-mail: orim_77@mail.ru. ORCID:0000-0001- 8987-3366;

Касымова М.К. — кандидат химических наук, профессор. Южно-Казахстанский университет им. М.Ауэзова. Высшая школа Текстильной и пищевой инженерии. Шымкент, Казахстан

E-mail: mahabbat_67@mail.ru. ORCID:0000-0002-4789-7148;

Орымбетов Э.М. — кандидат технических наук, профессор. Южно-Казахстанская медицинская академия. Факультет фармации. Шымкент, Казахстан

E-mail: abzal_53@mail.ru. ORCID: 0000-0003- 4929-3118;

Абиш Ж.А. — PhD докторант, Высшая школа текстильной и пищевой инженерии, Южно-Казахстанский университет им.М.Ауэзова, Шымкент, Казахстан

E-mail: abish.zhansaya95@mail.ru. ORCID: 0000-0001-7175-9354.

Аннотация. Мясо и мясные продукты являются ценными продуктами питания, относятся к скоропортящимся продуктам. Их качественные характеристики меняются под воздействием микроорганизмов, приводящие к порче продукции и заболеванию человека. Поэтому необходимо соблюдать нормативные санитарно-гигиенические мероприятия по предотвращению контаминации микроорганизмами. Разработка новых видов продуктов в пищевом производстве определяет актуальность научных исследований, а именно в области обеспечения качества и безопасности продукции. Цель работы – анализ технологических этапов производства вареной колбасы с добавлением солода с применением системы ХАССП для выпуска качественной и безопасной продукции. Методологией исследования является система ХАССП, основанная на управлении рисками, анализируя опасные факторы и критические контрольные точки. Применение системы ХАССП предусматривает производство безопасной и качественной продукции на международном уровне. Модель управления качеством и безопасностью выпуска продукции базируется на стандартах ИСО 9000, ИСО 22000, ТР ТС 021/2011, ТР ТС 034/2013. В работе приведены результаты исследований критических контрольных точек на основе системы ХАССП, обеспечивающие контроль на всех этапах жизненного цикла при производстве вареной колбасы с добавлением солода. При идентификации опасных факторов нами были учтены следующее: состав вареной колбасы, технологический процесс его переработки и т.д. Анализ операций технологических процессов показал,

что основным опасным фактором является микробиологический. В процессе производства вареной колбасы с добавлением солода также определены возможные опасные факторы химического и физического характера. Проведен мониторинг согласно запланированной последовательности за каждой контрольной точкой. Предложена система предупреждающих и корректирующих действий при возникновении рисков по стадиям технологического процесса. Практическая значимость состоит в том, что реализация ХАССП-плана, позволит наилучшим образом обеспечить выпуск качественной и безопасной продукции, предложены рекомендации по улучшению выпуска вареной колбасы с добавлением солода.

Ключевые слова: вареная колбаса, пищевая технология, безопасность, ХАССП, микробиологическая опасность, химическая опасность

Финансирование: Данное исследование выполнено при финансовой поддержке НИИР «Комитета по науке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан» в рамках Программы Целевого Финансирования ИРН BR18574252 «Комплексная безотходная переработка сельскохозяйственного сырья животного и растительного происхождения».

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Introduction

Sausage and sausage products are perishable foodstuffs that have a high risk of microbiological contamination. Therefore, the legislation of the Republic of Kazakhstan (GOSTs) and Technical Regulations of the Customs Union strictly controls release of these products into circulation on the country's markets. We have developed a method for the production of boiled sausage, including preparation of meat raw materials, salting and ripening, grinding, formulating in a meat mixer, stuffing minced meat into a casing and forming loaves, roasting and boiling, cooling the finished product, wheat malt is added at the stage of minced meat preparation. The choice of additive is based on its high biological value, due to composition of main components of raw material, content of vitamins, minerals and other useful substances in it. At the same time, possibility of improving organoleptic properties of boiled sausages was also taken into account. Wheat malt is characterized by specific technological properties, including high water-holding capacity, has characteristic flavor and aroma properties (Kasymova et al., 2023).

In this regard, products must be developed in compliance with established technological standards at all stages of production. To do this, it is necessary to introduce the HACCP system in the production of sausages in order to ensure the release of safe and high-quality products. The product quality and safety management model is based on international standards and technical regulations of the customs union (ISO 9000–2015, 22000-2018, TR CU 021/2011, TR CU 034/2013).

An analysis of hazardous factors in production of meat products showed that about 70% of hazardous factors related to unacceptable risk are microbiological factors, about 20% are physical factors and about 10% are chemical (Khvorova et al., 2012; Borodin et al., 2017).

Meat products are quickly exposed to microbial contamination. The most common

microbiological contamination of meat are: *Listeria monocytogenes*, *Clostridium botulinum*, *Salmonella spp.*, *Escherichia coli* and *Yersinia enterocolitica* (Pal et al., 2018; Biljana Pecanaca et al., 2015).

Meat products may also contain chemical contaminants, such as allergens, mycotoxins (such as aflatoxins), phytohaemagglutinin, pyrrolizidine alkaloids, ciguatoxin, mushroom toxins, etc. (Morya et al., 2022; Rather et al., 2017), growth hormones, pesticides, antibiotics, polychlorinated biphenyls (PCBs), toxic elements (lead, cyanide, cadmium, zinc, arsenic, mercury), prohibited substances, food additives, contaminants (sanitizers, pest control chemicals, lubricants, water or steam treatment chemicals, refrigerants, coatings, cleaners, paints), from packaging materials (tin, adhesives, lead, plasticizers, coding/printing inks, vinyl chloride), etc. (Rather et al., 2017; Bushra et al., 2022; Absalimova, 2022). Chemical contaminants can come from sources such as herbicides, veterinary drugs, pesticides, environmental sources (air, water and soil pollution), cross-contamination, migration from packaging material, natural toxins, adulterants, and unapproved food additives (FAO, 2022; Korish et al., 2020; Panghal et al., 2018; Orymbetova et al., 2016).

There are seven principles for functioning of HACCP system, one of which is ability to determine critical control points (CCP) for further monitoring of compliance with requirements, in which critical limits are established. Due to this, marriages at enterprise are almost completely reduced, procedure for checking enterprise by controlling authorities is simplified, while image of company is improved, and cost of production is reduced (Mardar et al., 2023; Amanova et al., 2021).

This governance model is list of rules based on basic principles. They are built on systematic identification and assessment of hazards that adversely affect quality of food, also their continuous monitoring.

To implement the HACCP system, following preconditions must be met:

- create group of HACCP developers with experience and knowledge in the field of chemistry, microbiology, veterinary medicine, sanitation, meat production, have skills to work with equipment and control-measuring instruments, knowledge of regulatory and technical documentation for meat products;

- describe product being developed, which contains information on regulatory and technical documents in accordance with which product was manufactured, types of processing (heat treatment, freezing, aging in brine, smoking, etc.), composition, physical and chemical structure, types of packaging, storage conditions, etc.;

- describe application of developed product and give it characteristic that determines intended use - for children, specialized, for pregnant women, etc.;

- develop technological scheme for the production of proposed products, which includes all stages of production products being developed, while indicating controlled parameters;

- confirm accuracy of sequence of technological stages of production process of proposed products. This operation is performed by employees with knowledge of specific technological scheme.

The use of software package significantly increases efficiency of HACCP system of enterprise (Shaltout et al., 2020; Food Safety, 2020).

In order to comply with food safety requirements, in addition to the HACCP system, food operators must adopt, implement and document Good Hygiene Practice (GHP), Good Manufacturing Practice (GMP), Standard Operating Procedures (SOP) and Standard Sanitary Operating Procedures (SSOP).

Thus, use of the above systems in meat processing industry contributes to creation and maintenance of order to ensure quality and safety.

Purpose of work is to analyze technological stages of production of boiled sausage with addition of malt using HACCP system for production of high-quality and safe products.

Materials and methods

The object of study was technological process for production of boiled sausage with addition of malt.

To ensure and manage quality and safety of products, an analysis of all stages of technological process was carried out using principles of HACCP, based on ISO 22000, 9000 standards.

The research methodology is HACCP system based on risk management, analyzing hazards and critical control points. The essence of this method is to identify and manage hazards (microbiological, chemical and physical) at each technological stage of production, including from acceptance of raw materials to the table. As result, minimize risks or completely eliminate them. Critical control points (CCPs) were determined using the Decision Tree method. Risk analysis for each potentially dangerous factor was carried out taking into account probability of factor and severity of its consequences according to the risk analysis diagram. The use of risk analysis diagram when managing quality of production of new type of boiled sausage makes it possible to identify potentially dangerous factors in its production, which must be taken into account in future when determining CCP (ISO 22000–2018; Orymbetova et al., 2016; Food Safety, 2020; Orymbetova et al., 2023).

Results and discussion

As result of research, it was found that following processes form basis for ensuring quality and safety of boiled sausage with addition of malt: marketing, planning and production management, acceptance of raw materials and materials, production technology, equipment management, monitoring of the technological process and products.

Developed block diagram of production process of boiled sausage with addition of malt (fig.1).

To begin, initial information on production of boiled sausage with addition of malt was collected and flowchart (diagram) of production process was drawn up.

Then, for research, probability of each hazard was assessed. Established and described risks of microbiological, chemical and physical contamination in production of boiled sausage with addition of malt, also identified procedures for their control.

CCPs of raw materials used and at all stages of technological process for production of boiled sausage with addition of malt were determined. An assessment was made of probability implementation of hazardous factor and, in addition, at this stage of

research, subsequent risk analysis was carried out for each potentially hazardous factor. The risk analysis was assessed taking into account probability of occurrence of factor and severity of its consequences.

Thus, as result of analysis hazardous factors and risks for each potentially dangerous factor, a list of potential hazards taken into account in production of boiled sausage with addition of malt was compiled. The identified hazards in production of a new type of boiled sausage with addition of malt will minimize or completely reduce occurrence of production risks, which will drastically affect safety of object study. As result of the research, CCPs were identified. Critical control points in production of new type of boiled sausage with addition of malt are shown in table 1.

Preventive actions have been developed to bring hazards under control. Preventive actions are also taken in cases where they are not critical control actions, but observance of which together ensures possibility of producing quality product and eliminating risk of defective sausage products. These include:

- compliance with parameters of regimes of technological scheme and sanitary and hygienic state of enterprise;
- carrying out correct heat treatment;
- control over sanitary condition of equipment;
- strict adherence to hygiene of employees;
- carrying out preventive measures to eliminate microflora contamination;
- increasing professional literacy and qualifications of employees responsible for effectiveness of the quality system.

As result of this analysis, it was found that in some cases a number of preventive actions are necessary, such as lowering pH and temperature for products that have high acidity, in other cases, in which hazardous factors (such as microbiological contamination by pathogenic microorganisms) may occur eliminated with single preventive action, such as heat treatment.

Among principles of the HACCP system, one of the important points is development of corrective actions to be taken in case of violation of critical limits that can lead to product defects.

In this case, the following steps apply:

- carry out additional verification of suppliers, measuring instruments;
- adjust equipment to match processing parameters;
- removal of defective products that do not meet requirements;
- processing and disposal of products not subject to sale.

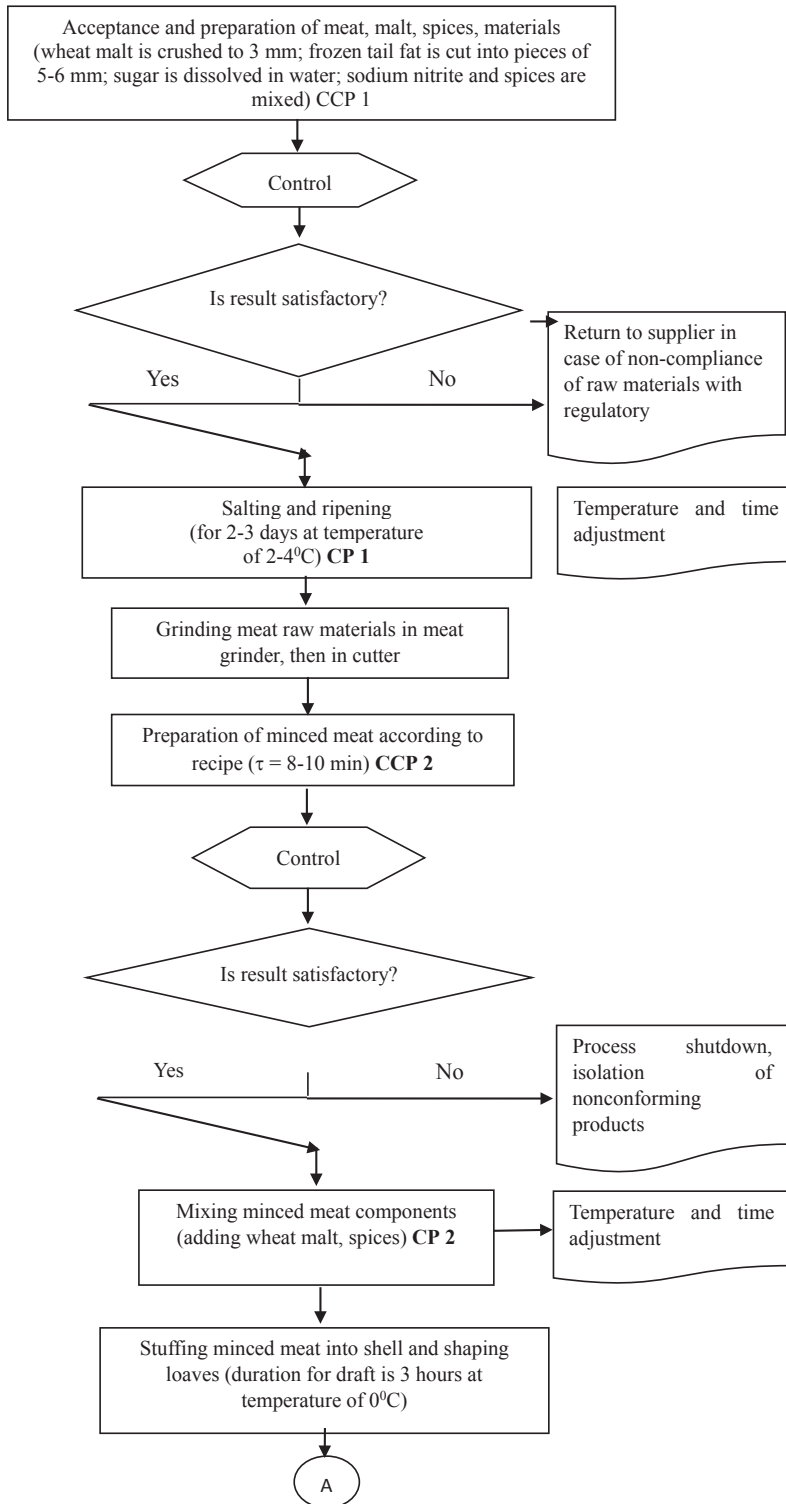


Figure 1. Technological block diagram of production of boiled sausage with addition of malt

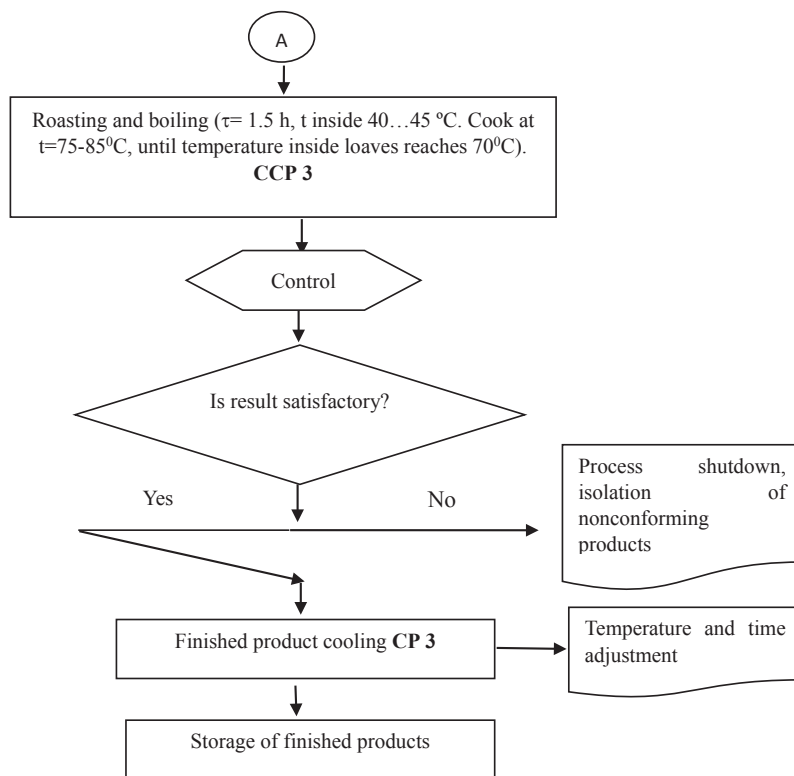


Table 1. List of hazardous factors in technological process of production of boiled sausage with addition of malt

#	Name of technological operation	Name of control points	Considered hazard	Responsible for control and execution
1	Acceptance of raw materials	CCP1	Microbiological hazard. Yeast, mold, Escherichia coli, pathogens, including Salmonella. Chemical hazard. Antibiotics, toxic elements, pesticides, aflatoxins. There is hazard that not destroying contaminants with insufficient heat treatment. Physical hazard. Hard materials: hair, bones, etc.	Head of laboratory
2	Salting and maturation	CP1	Microbiological hazard. Yeast, mold, Escherichia coli, pathogens, including Salmonella. Destruction of microflora during further heat treatment. No chemical hazard. No physical hazard.	Technologist
3	Grinding of raw meat	PPM	Microbiological hazard. Possibility of microbial growth, but they are destroyed during heat treatment. Physical hazard. Solid materials. Foreign impurities are removed using magnetic traps. No chemical hazard.	Technologist

4	Compilation of minced meat according to the recipe	CCP 2	Microbiological hazard. Possibility of microbial growth. If temperature regime and duration of exposure are not observed, also if salt concentration is not observed, too much growth of microorganisms may occur that cannot be eliminated at stage of heat treatment, which can lead to product spoilage. No chemical hazard. No physical hazard.	Technologist
5	Mixing minced meat components (adding wheat malt)	CP 2	Microbiological hazard. Growth of microorganisms and cross-contamination. Compliance with technological modes and parameters of mixing components. Good Hygiene and Manufacturing Practices No chemical hazard. Physical hazard. Entry of foreign matter	Technologist
6	Syringing minced meat into shell and shaping loaves	PPM	Microbiological hazard. Growth of microorganisms due to equipment downtime and detergent residues. Thorough cleaning of equipment is required. Chemical hazard. Remaining detergents. No physical hazard.	Technologist
7	Roasting and boiling	CCP 3	Microbiological hazard. Growth of microorganisms. Occurs with insufficient processing time, non-compliance with temperature. Requires compliance with technological regime, personnel briefing No chemical hazard. No physical hazard.	Technologist
8	Finished product cooling	CP 3	Microbiological hazard. Growth of microorganisms with improper observance of regimes. Carry out production control, conduct additional microbiological analyses. Removal of defective products. No chemical hazard. No physical hazard.	Technologist
9	Storage of packaging material	PPM	Microbiological hazard. Growth of microorganisms. Chemical hazard. Presence of chemicals, cross-contamination. Removal of inappropriate packaging. No physical hazard.	Warehouse manager Shop manager
10	Storage of finished products	PPM	Microbiological hazard. Growth of microorganisms in case of improper storage conditions. Removal of defective products. Warehouse control. No chemical hazard. No physical hazard.	Warehouse manager

Conclusion

Based on foregoing, following conclusion can be drawn that potential hazards and risks associated with the production of boiled sausage with addition of malt are

scientifically substantiated. An analysis of operations technological processes showed that main hazard is microbiological. Six control points have been identified (including three CCPs). In the production of boiled sausage with addition of malt CCP are raw materials received, minced meat is prepared according to the recipe, roasting and boiling. Monitoring was carried out according to planned sequence for each control point, which allows to control quality of finished product in production. System of preventive and corrective actions is proposed in case of occurrence of risks by stages of technological process.

Thus, HACCP system allows company to manage safety and quality of its products.

REFERENCES

- Absalimova M.A., Baibolova L.K., Taeva A.M., Glotova I.A. (2022). Research of the soy okara impact on the quality indicators of meat chopped semi-finished products. The Journal of Almaty Technological University. No 2. Pp. 5–11, 2022 <https://doi.org/10.48184/2304-568X-2022-1-5-11>
- Amanova S.S., Raimbaeva N.T., Tungyshbaeva U.O. (2021). Analysis of dangerous factors in the life cycle of semi-finished products based on poultry broilers with the addition of soy flour. The Journal of Almaty Technological University. № 4. Pp. 38–45, 2021 (In Kaz.). <https://doi.org/10.48184/2304-568X-2021-4-38-45>
- Biljana Pecanaca, Jasna Djordjevic, Milan Z. Baltic, Vesna Djordjevic, Drago N. Nedic, Marija Starcevic, Slobodan Dojcinovic, Tatjana Baltic (2015). Comparison of bacteriological status during ripening of traditional fermented sausages filled into different diameter artificial casings. *Procedia Food Science* 5. Pp. 223–226, 2015.
- Borodin A.V., Chernukha I.M., Nikitina M.A. (2017). Critical control point identification through trophological meat production chain from field to fork. Theory and practice of meat processing. №1. Pp. 69–78, 2017.
- Bushra A., Zakir H.M., Sharmin S., Quadir Q.F., Rashid M.H., Rahman M.S. & Mallick S. (2022). Human health implications of trace metal contamination in topsoils and brinjal fruits harvested from a famous brinjal-producing area in Bangladesh. *Scientific Reports*. Vol.12. №1. Pp.1–14, 2022.
- FAO U.N. Section 3-the hazard analysis and critical control point (HACCP) system. Food And Agriculture Organization Of The United Nations. Accessed August 24, 2022. Available from <https://www.fao.org/3/w8088e/w8088e05.htm>
- Food Safety. Handbook. A Practical Guide for Building a Robust Food Safety Management System. Author(s): International Finance Corporation. The World Bank Group. Pp. 422, 2020.
- ISO 9000: 2015 series standards - Quality management. 2015.
- ISO 22000–2018. Food safety management systems—Requirements for any organization in the food chain. p. 45, 2018
- Kasymova M.K., Alibekov R.S., Kobzhasarova Z.I., Orymbetova G.E., Urazbayeva K.A., Tursynbay L.M. (2023). Sposob proizvodstva varenoy kolbasy [Method for production of boiled sausage]. Patent. No 8059. 12.05.2023.
- Khvorova Ju.A., Chernukha I.M. (2012). Metodologija upravljenija nesootvetstvijami po cepi ot polja do potrebitelja [Methodology for managing discrepancies along the chain from the field to the consumer]. Vse o myase [All about meat]. No 3. Pp. 32–35, 2012.
- Korish M.A., Attia YA. (2020). Evaluation of heavy metal content in feed, litter, meat, meat products, liver, and table eggs of chickens. *Animals*. Vol.10. No 727. Pp. 1–23, 2020.
- Mardar M.R., Kruchek O.A. (2023). Upravljeniye bezopasnost'yu i kachestvom pri proizvodstve rassol'nykh syrov. [The safety and quality management in the production of brine cheese]. Vestnik Almatinskogo tekhnologicheskogo universiteta. №1. Pp. 136–143, 2023
- Morya S., Singh N. & Awuchi C.G. (2022). Health hazards of food allergens and related safety measures. Environmental management technologies: Challenges and opportunities P. Chowdhary, V. Kumar, V. Kumar, & V. Hare Eds. New York, CRC Press. Pp.99–114, 2022.
- Orymbetova G.E., Blija A. (2016). Food safety and risk assessment. Study guide. – Shymkent: M.Auezov' SKSU, p.124, 2016.

Orymbetova G.E., Alibekov R.S., Gabrielyants E.A., Urazbayeva K.A., Kasymova M.K., Kobzhasarova Z.I. (2023). Application of HACCP system for the meat-plant past production. News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series Chemistry and Technology, 2(455). Pp.151–160, 2023.

Pal M., Dana F.D., Patel A. & Ayele Y. (2018). Microbiological and hygienic quality of Meat and Meat Products. Beverage and Food World. Vol. 45. № 5. Pp. 21–27, 2018.

Panghal A., Chhikara N., Sindhu N., Jaglan S. (2018). Role of Food Safety Management Systems in safe food production: a review. J Food Saf. Vol. 38. № 4. Pp. 1–24, 2018.

Rather I.A., Koh W.Y., Paek W.K., & Lim J. (2017). The sources of chemical contaminants in food and their health implications. Frontiers in Pharmacology. Vol.8. Pp. 1–8, 2017.

Shaltout F.A., El Shater MAH, Haza WMA. (2020). Prevalence of some chemical hazards in some meat products. Con Dai & Vet Sci. Vol. 3. № 313. Pp. 1–6, 2020.

Tekhnicheskiy reglament Tamozhennogo soyuza «O bezopasnosti pishchevoy produktsii» TR TS [Technical regulation of the Customs Union "On food safety" TR CU] 021/2011, p.173, 2011.

Tekhnicheskiy reglament Tamozhennogo soyuza «O bezopasnosti myasa i myasnoy produktsii» TR TS [Technical regulation of the Customs Union "On safety of meat and meat products" TR CU] 034/2013, p. 108, 2013.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 3. Number 456 (2023), 50–60

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.176>

UDK 615.322

IRSTI 61.45.36

© **M.D. Dauletova^{1*}, A.K. Umbetova¹, G.Sh. Burasheva¹, M.I. Chaudhari²,
N.Zh. Gemedieva³** 2023

¹Kazakhstan, Almaty. Al-Farabi Kazakh National University;

²Pakistan, Karachi, University of Karachi;

³RSE on the REM "Institute of Botany and Phytointroduction" FWC of the Ministry
of Ecology and Natural Resources of the Republic of Kazakhstan

Almaty, Kazakhstan.

E-mail: dmd_09@inbox.ru

**COMPARATIVE STUDY OF MINERAL COMPOSITION AND GOOD
QUALITY OF PLANTS OF THE GENUS *ATRAPHAXIS VIRGATA*,
*ATRAPHAXIS PYRIFOLIA***

Dauletova M.D. — PhD student, Faculty of Chemistry and Chemical Technologies, Al-Farabi Kazakh National University. Al-Farabi 71, 050040 Almaty, Kazakhstan

E-mail: dmd_09@inbox.ru, <https://orcid.org/0009-0004-0969-6056>;

Umbetova A.K. — PhD, Senior Lecturer, Faculty of Chemistry and Chemical Technologies, Al-Farabi Kazakh National University. Al-Farabi 71, 050040 Almaty, Kazakhstan

E-mail: alma_0875@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9879-5398>;

Burasheva G.Sh. — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Faculty of Chemistry and Chemical Technologies, Al-Farabi Kazakh National University. Al-Farabi 71, 050040 Almaty, Kazakhstan

E-mail: gauharbur@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2935-3531>;

Chaudhary M.Iqbal — professor. International Center for Chemical and Biological Sciences, Karachi University, 75270 Karachi, Pakistan

E-mail: iqbal.choudhary@iccs.edu, <https://orcid.org/0000-0001-5356-3585>;

Gemejyeva N. G — doctor of biological sciences (D. Sc.), Republican State Enterprise on the Right of Economic Management "Institute of Botany and Phytointroduction" of the Committee of Forestry and Wildlife of the Ministry of Ecology and Natural Resources of the Republic of Kazakhstan. Almaty, Kazakhstan

E-mail: ngemed58@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7317-2685>.

Abstract. The article presents the data of research of elemental composition and good quality of plants of *Atraphaxis* genus (*Atraphaxis virgata*, *Atraphaxis pyrifolia*), belonging to the family *Polygonaceae*, harvested in Almaty region (Aksai gorge, Bakanas district, Kokpek village). According to the generally accepted standard methods of the State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan carried out harvesting, primary processing and determined pharmacopoeial parameters of plant raw materials.

The established indicators of weight loss during drying of *Atraphaxis virgata* plants harvested during the fruiting period in three different geo-locations of Almaty region, the results of which vary (7,63–8,05 %), total ash (3,59–8,94 %) correspond to the norms required for quality plant raw materials. Various polar and non-polar organic extractants were used to detect the extractive content. The highest amount of substances were extracted with 70 % (29.27; 19.22; 20.78 %) water-alcohol solvent compared to water (26.59, 17.55, 14.25 %), 30 % water-alcohol solution (17.38, 15.96, 16.31 %) and 50 % water-alcohol solution (27.26, 18.88, 17.59 %). The index of mass loss on drying (moisture content) of *Atraphaxis pyrifolia* harvested during fruiting period in Kokpek village and Bakanas district consists of the following values 5.23–5.90 %, total ash (4.58, 7.52 %). The mineral composition, quantitative content of macro- and -microelements in the above-ground part (leaves, stems, flowers) of medicinal plant raw materials were studied by the atomic absorption method. Plants contain potassium, sodium, calcium, magnesium in comparatively large quantities, the quantitative content of other elements varies within insignificant limits. The content of toxic elements - lead, cadmium and essential elements — copper, zinc, manganese was studied. The benignity of the turmeric plant was determined for parameters such as: moisture content, total ash, sulfate ash, ash insoluble in 10% hydrochloric acid. Due to its geographical and climatic peculiarities, the flora of Kazakhstan is strongly affected by negative environmental factors, including transboundary ones, especially due to the fragility of arid and mountainous ecosystems and limited water resources. In view of this, the study of chemical and mineral composition of plants of the flora of Kazakhstan is the most important direction.

Keywords: macro-and-microelements, turmeric, Polyganaceae, *Atraphaxis*, atomic absorption spectrometry, essential elements

© М.Д. Даулетова^{1*}, А.К. Үмбетова¹, Г.Ш. Бурашева¹, М.И. Чаудхари²,
Н.Г. Гемеджиева³ 2023

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Карачи университеті, Карачи, Пәкістан;

³ҚР ЭТРМ ОШЖДК «Ботаника және фитоинтродукция институты» РМК,
Алматы, Қазақстан.

E-mail: dmd_09@inbox.ru

***ATRAPHAXIS VIRGATA, ATRAPHAXIS PYRIFOLIA* ТЕКТЕС ӨСІМДІК ТҮРЛЕРІНІҢ МИНЕРАЛДЫҚ ҚҰРАМЫ МЕН ШЫНАЙЫЛЫҒЫН САЛЫСТЫРМАЛЫ ЗЕРТТЕУ**

Даулетова М.Д. — Phd студенті. Химия және химиялық технология факультеті. Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ. Әл-Фараби 71, 050040 Алматы, Қазақстан

E-mail: dmd_09@inbox.ru, <https://orcid.org/0009-0004-0969-6056>;

Үмбетова А.К. — х.ғ.к., аға оқытушы, Химия және химиялық технология факультеті. Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ. Әл-Фараби 71, 050040 Алматы, Қазақстан

E-mail: alma_0875@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9879-5398>;

Бурашева Г.Ш. — х.ғ.д., профессор, Химия және химиялық технология факультеті. Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ. Әл-Фараби 71, 050040 Алматы, Қазақстан

E-mail: gauharbur@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2935-3531>;

Чаудхари М. Икбал — профессор. Халықаралық химия және биология ғылымдары орталығы. Карачи университеті, 75270 Карачи, Пәкістан

E-mail: iqbal.choudhary@iccs.edu, <https://orcid.org/0000-0001-5356-3585>.

Гемеджиева Н.Г. — биология ғылымдарының докторы. Қазақстан Республикасының Экология және табиғи ресурстар министрлігі Орман шаруашылығы және жануарлар дүниесі комитетінің "Ботаника және фитоинтродукция институты" шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны. Алматы, Қазақстан

E-mail: ngemed58@mail.ru. ORCID <https://orcid.org/0000-0002-7317-2685>.

Аннотация. Мақалада Алматы облысы маңынан жиналған (Ақсай шатқалы, Бақанас ауданы, Көкпек ауылы) *Polygonaceae* тұқымдасына жататын *Atraphaxis* (*Atraphaxis virgata*, *Atraphaxis pyrifolia*) тұқымдас өсімдіктердің элементтік құрамы мен шынайылығын зерттеу деректері келтірілген. Қазақстан Республикасы Мемлекеттік Фармакопеясының жалпы қабылданған стандартты әдістеріне сәйкес өсімдік шикізатын дайындау, алғашқы өңдеуі жүргізілді және фармакопеялық параметрлері анықталды. Алматы облысының үш түрлі геолокациясында жеміс беру кезеңінде жиналған *Atraphaxis virgata* өсімдіктерін кептіру кезінде салмақ жоғалтудың белгіленген көрсеткіштері келесідей мәнде анықталды (7,63–8,05 %), жалпы күлділік (3,59–8,94 %) мәндері жоғары сапалы өсімдік шикізатына талап етілетін стандарттарға сәйкес келеді. Экстрактивті заттардың құрамын анықтау үшін әртүрлі полярлы және полярсыз органикалық экстрагенттер пайдаланылды. Экстрактивті заттардың ең көп шығымы сумен (26,59, 17,55, 14,25 %), 30 % сулы-спирт ерітіндісімен (17,38, 15,96 %) және 50 % сулы-спирт ерітіндісімен (27,26, 18,88, 17,59 %) салыстырғанда 70 % (29,27; 19,22; 20,78 %) сулы-спирт еріткішінде көбірек бөлінді. Бақанас ауданы Көкпек ауылында жеміс беру кезеңінде жиналған *Atraphaxis pyrifolia* кептіру кезіндегі салмақ жоғалту көрсеткіші (ылғалдылық) келесі мәндерді құрады 5,23–5,90 %, жалпы күлділік (4,58, 7,52 %). Экстрактивті заттардың ең көп мөлшері сумен, 30 және 50% сулы-спирт ерітіндісімен салыстырғанда 70 % сулы-спирт еріткішінде (28, 37,66 %) көбірек бөлінді. Дәрілік өсімдік шикізатының жер үсті бөлігіндегі (жапырақ, сабақ, гүлдері) минералдық құрамы, макро- және микроэлементтердің сандық мөлшерін анықтау үшін атомдық абсорбция әдісі қолданылды. Зерттеліп отырған үлгілердің компоненттік құрамын анықтау барысында өсімдік шикізатының жер үсті бөлігінде он бірден аса макро және микроэлементтер бар екендігі анықталды. Өсімдіктерде салыстырмалы түрде көп мөлшерде калий, натрий, кальций және магний бар, басқа элементтердің сандық мөлшері шамалы шектерде өзгереді. Жабайы өсімдік шикізаты құрамынан уытты элементтер қатарынан – қорғасын, кадмий және маңызды элементтер – мыс, мырыш, марганец анықталды. *Atraphaxis* өсімдік құрамының шынайылығы анықталды, соның ішінде: ылғалдылық, күлділік, сульфатты күлділік, 10 % хлорсутекті қышқылда ерімейтін күлділік. Қазақстанның флорасы өзінің географиялық-климаттық ерекшеліктеріне байланысты теріс экологиялық факторлардың, соның ішінде

траншекаралық факторлардың әсеріне, әсіресе, құрғақ және таулы экожүйелердің көрсеткіштеріне, су ресурстарының тапшылығына өте сезімтал болып келеді. Осы мәселелерді ескере отырып, Қазақстан флорасындағы өсімдіктердің химиялық және минералдық құрамын зерттеу ең маңызды бағыт болып табылады.

Түйін сөздер: макро және микроэлементтер, *Polygonaceae*, *Atraphaxis*, атомно-абсорбционды спектрометрия, эссенциалды элементтер

© М.Д. Даулетова^{1*}, А.К. Умбетова¹, Г.Ш. Бурашева¹, М.И. Чаудхари²,
Н.Г. Гемеджиева³, 2023

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, Алматы;

²Пакистан, Карачи, Университет Карачи;

³РГП на ПХВ «Институт ботаники и фитоинтродукции» КЛХЖМ МЭГПР РК,
Алматы, Казахстан.

E-mail: dmd_09@inbox.ru

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА И ДОБРОКАЧЕСТВЕННОСТИ РАСТЕНИЙ РОДА *ATRAPHAXIS VIRGATA*, *ATRAPHAXIS PYRIFOLIA*

Даулетова М.Д. — Phd студент, факультет химии и химической технологий, КазНУ имени аль-Фараби. Аль-Фараби 71, 050040 Алматы, Казахстан

E-mail: dmd_09@inbox.ru, <https://orcid.org/0009-0004-0969-6056>;

Умбетова А.К. — к.х.н., старший преподаватель, факультет химии и химической технологий, КазНУ имени аль-Фараби. Аль-Фараби 71, 050040 Алматы, Казахстан

E-mail: alma_0875@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9879-5398>;

Бурашева Г.Ш. — д.х.н., профессор, факультет химии и химической технологий, КазНУ имени аль-Фараби. Аль-Фараби 71, 050040 Алматы, Казахстан

E-mail: gauharbur@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2935-3531>;

Чаудхари М.Икбал — профессор. Международный центр химических и биологических наук, Университет Карачи, 75270 Карачи, Пакистан

E-mail: iqbal.choudhary@iccs.edu, <https://orcid.org/0000-0001-5356-3585>;

Гемеджиева Н.Г. — доктор биологических наук. РГП на ПХВ “Институт ботаники и фитоинтродукции”. Комитета лесного хозяйства и животного мира Министерства экологии и природных ресурсов Республики Казахстан. Алматы, Казахстан

E-mail: ngemed58@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7317-2685>.

Аннотация. В статье приведены сравнительные данные исследования элементного состава и доброкачественности растений рода *Atraphaxis* (*Atraphaxis virgata*, *Atraphaxis pyrifolia*), принадлежащего к семейству *Polygonaceae*, заготовленных в Алматинской области (Аксайское ущелье, Баканаский район, село Кокпек). По общепринятым стандартным методикам Государственной Фармакопеи Республики Казахстан осуществлена заготовка, первичная обработка и определены фармакопейные параметры растительного сырья. Установленные показатели потери массы при высушивании растений *Atraphaxis virgata* заготовленных в период плодоношения в трех разных георасположениях Алматинской области, результаты которой варьируются (7,63–8,05 %), общие

золы (3,59–8,94 %) соответствуют нормам предъявляемым качественному растительному сырью. Для выявления содержания экстрактивных веществ использовали различные полярные и неполярные органические экстрагенты. Наибольшее количество веществ извлекались 70 %-ным (29,27; 19,22; 20,78 %) водно-спиртовым растворителем по сравнению с водой (26,59, 17,55, 14,25 %), 30 %-м водно-спиртовым раствором (17,38, 15,96, 16,31 %) и 50 %-м водно-спиртовым раствором (27,26, 18,88, 17,59 %). Показатель потери массы при высушивании (влажность) *Atraphaxis pyrifolia* заготовленных в период плодоношения в селе Кокпек и Баканасском районе состоит из следующих значений 5,23-5,90 %, общей золы (4,58, 7,52 %). Наибольшее количество экстрактивных веществ извлекались 70 %-ным водно-спиртовым растворителем (28, 37,66 %) по сравнению с водой, с 30 и 50 % водно-спиртовым раствором. Атомно-абсорбционным методом изучен минеральный состав, количественное содержание макро- и -микроэлементов в надземной части (листья, стебли, цветы) лекарственного растительного сырья. Определение компонентного состава исследуемых образцов позволило выявить присутствие более одиннадцати макро и -микроэлементов. Сравнительно в большом количестве в растениях содержится калий, натрий, кальций, магний, количественное содержание других элементов варьируется в незначительных пределах. Изучено содержание токсичных элементов - свинца, кадмия и эссенциальных элементов - меди, цинка, марганца. Флора Казахстана из-за своих географических и климатических особенностей сильно подвержена влиянию отрицательных экологических факторов, в том числе трансграничных, особенно в связи с хрупкостью аридных и горных экосистем и ограниченностью водных ресурсов. В виду этого изучение химического и минерального состава растений флоры Казахстана является важнейшим направлением.

Ключевые слова: макро и-микроэлементы, курчавка, *Polygonaceae*, *Atraphaxis*, атомно-абсорбционная спектрометрия, эссенциальные элементы

Введение

Лекарственные растения являются лучшими природными источниками макро и -микроэлементов т.к. в растениях они образуют металлоорганические соединения, что определяет их функциональную активность и способствует лучшей усвояемости организмом человека. Однако минеральные элементы обычно составляют небольшую часть общего состава большинства растительного сырья и общей массы тела. Они, тем не менее, обладают большим физиологическим значением при обмене веществ в организме. Их действие связано с концентрацией и зарегистрированным диапазоном наблюдений от состояния дефицита до роли биологически важных компонентов дисбаланса, возникающего, когда избыток одного из них мешает функции другой при фармакологической деятельности (Ibragimov, 2022). Микроэлементы играют также важную роль в биогенезе биологически активных веществ (БАВ) (Shilova, 2002). В знак признания важной роли, которую основные и микроэлементы играют в здоровье и заболеваний человеческого организма, в явлениях роста и восстановления, наблюдалось, что

за последние 20 лет в этой области здравоохранения произошел значительный прогресс науки. Исследования элементов определенно были частью этого взрыва научных достижений (Alyaa Majid, 2023). Впечатляющие разработки в области минеральных элементов имели место в химических, биохимических и иммунологических областях исследований. В последние годы ученые и диетологи начали верить в терапевтическую роль металлов в здоровье человека (Bahadur, 2011).

Объектом исследования является надземная часть растений *Atraphaxis* (*Atraphaxis virgata*, *Atraphaxis pyrifolia*), произрастающих в Алматинской области.

Растения рода *Курчавка* относятся к семейству Гречишные (*Polygonaceae*) лекарственные свойства которых лечат с глубокой древности. *Polygonaceae* — космополитическое семейство двудольных покрытосеменных растений, также известное как спорыш семейная или семейство гречишных. Название семейства основано на «типовом роде» *Polygonum*, и впервые был использован Антуаном Лораном де Жюссье в 1789 году в его книге *Genera Plantarum*. Имя происходит от греческих слов «поли» (означает «много») и «гони» (означает колено или сустав) (Srivastava, 2014). Представители *Polygonaceae*, насчитывающие 30 родов и 1000 видов, к ним относят некоторые хорошо известные растения, включая гречку (*Fagopyrum spp*) и ревень (*Rheum rhabarbarum*), а также некоторые из наиболее проблемных инвазивных сорняков Северной Америки, включая виды *Persicaria* *Rumex* (например, овечий щавель) и *Polygonum* (например, японский спорыш) (Martha Hoopes, 2010). Среди 113 видов *Polygonum* в Китае (Lu, 2011).

Род *Atraphaxis* встречается главным образом в гравийных степях, песчаных холмах и каменистых склонах или в пустыне, и лишь несколько видов встречаются на лугах и в долинах рек. В Китае встречаются две секции и одиннадцать видов (в том числе три разновидности), которые распространены главным образом на северо-западе, с небольшими количествами на северо-востоке и севере. Судя по распространению, род *Atraphaxis* произрастает и в Казахстане, встречается не только большинство видов, но и наиболее примитивные виды, такие как *A. Muchketovii*, по мнению А.Н. Краснова. Центральная Азия считается центром распространения и происхождения рода *Atraphaxis* (Бао Во-цзян, 1993).

Род включает около 25 видов, распространенных преимущественно в Северной Африке, Западной и Центральной Азии (Бао Во-цзян и др., 1993., Zhang и др., 2014). В засушливом северном Китае *Atraphaxis* - один из наиболее представительных и разнообразных родов растений, насчитывающий около 11 видов (*laetevirem*, *irtyschensis*, *pungens*, *pyrifolia*, *decipiens*) ((Бао Во-цзян, 1993) распространен в пустынях северо-западного Китая, а также простирается на восток в полузасушливый муссонный регион восточного Китая. В Казахстане род *Atraphaxis* встречается в Прибалхашье, на Алтае и Тарбагатае, в Джунгарском, Заилийском и Кунгей Алатау, в Чу-Илийских горах, Каратау, в Западном Тянь-Шане (Akzhigitova, 1982).

Целью исследования является сравнительное изучение доброкачественности и минерального состава надземной части растений рода *Atraphaxis*, в зависимости от места распространения.

Материалы и методы

Для проведения исследований доброкачественности и минерального состава надземную часть *Atraphaxis virgata*, *Atraphaxis pyrifolia* в фазу цветения-начало плодоношения Аксайском ущелий, перевала Кокпек Алматиснской области. Растительное сырье до воздушно-сухого состояния и измельчали до размера частиц 2–4 мм.

Доброкачественность растительных объектов определены по общепринятым методикам 1-го издания Государственной Фармакопеи РК (1-таблица) (State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan 2008, 2009).

Исследование минерального состава экстракта растения выполняли после озоления образцов в муфельной печи при температуре 450–500°C. Подготовка образцов и определение макро- и микроэлементов проведены в соответствии с ГОСТ 30178–96 «Сырье и продукты пищевые. Атомноабсорбционный метод определения токсичных элементов», а также по методическим указаниям по атомно-абсорбционным методам определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье на Analyst 200. Определение кальция и магния выполнено по Р 4.1.1672–2003 «Комплексонометрический метод определения кальция и магния» титриметрическим методом.

Результаты и обсуждение

Доброкачественность растительных объектов определены по общепринятым методикам 1-го издания Государственной Фармакопеи РК. В таблице 1 и 2 приведены показатели доброкачественности *Atraphaxis virgata*, *Atraphaxis pyrifolia* согласно месту распространения.

Таблица 1 –Доброкачественность растений *Atraphaxis virgata*

Название растения, место распространения	Показатели доброкачественности					
	Влажность, %	Общая зола, %	Экстрактивные вещества, %			
			Вода	Этиловый спирт 30 %	Этиловый спирт 50 %	Этиловый спирт 70 %
<i>A. virgata</i> , Аксай	8,02	8,94	26,59	17,38	27,26	29,27
<i>A. virgata</i> , Баканас	7,63	8,89	17,55	15,96	18,88	19,22
<i>A. virgata</i> , Кокпек	8,05	3,59	14,25	16,31	17,59	20,78

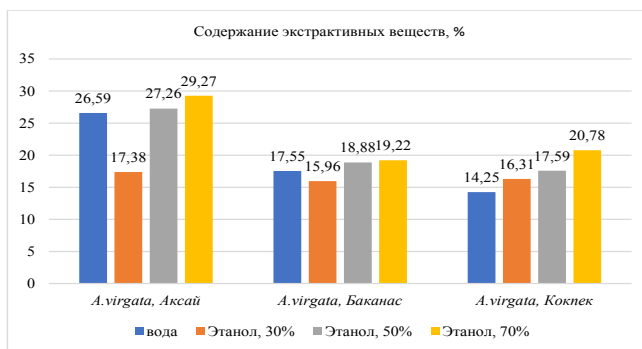
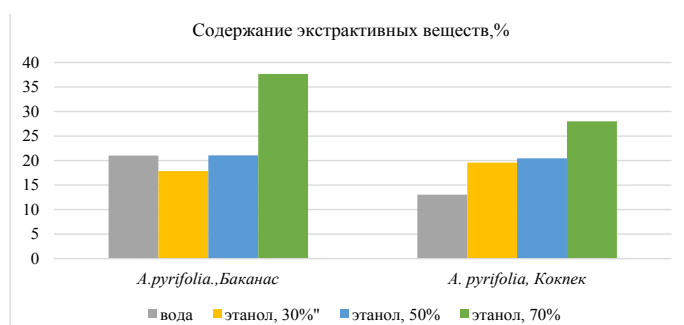


Рисунок 1 Сумма экстрактивных веществ *A. virgata*

Из рисунка 1 и данных таблицы 1 следует, что при влажности 8,02 % (*A. virgata*, Аксай), 7,63 % (*A. virgata*, Баканас), 8,05 % (*A. virgata*, Кокнек) количественное содержание экстрактивных веществ для растений рода *Atraphaxis virgata* оптимальным является 70 % этанол. Таким образом, для осуществления процесса получения условного фитопрепарата по выбранной нами технологии был выбран 70 % этиловый спирт в качестве экстрагента, так как он извлекает больше 20–30 % БАВ от веса сухого сырья. Для исследуемых растений определена зольность, которая колеблется от 3,59 % до 8,94 %.

Таблица 2 –Доброкачественность растений *Atraphaxis pyrifolia*

Название растения, место распространения	Показатели доброкачественности					
	Влажность, %	Общая зола, %	Экстрактивные вещества, %			
			Вода	Этиловый спирт 30 %	Этиловый спирт 50 %	Этиловый спирт 70 %
<i>A. pyrifolia</i> , Баканас	5,90	7,52	21,02	17,84	21,06	37,66
<i>A. pyrifolia</i> , Кокнек	5,23	4,58	13,04	19,58	20,46	28,0

Рисунок 2 Сумма экстрактивных веществ *A. pyrifolia*

Из данных таблицы 2 и рисунка 2 следует, что при влажности 5,90 % (*A. pyrifolia*, Баканас), 5,23 % (*A. pyrifolia*, Кокнек), содержание экстрактивных веществ больше в 70% водно-этиловом экстракте, находится в пределах от 28,0 до 37,66 %. Для исследуемых растений определена зольность, которая колеблется от 4,58 % до 7,52 %. Таким образом, для осуществления процесса получения условного фитопрепарата по выбранной нами технологии был выбран 70 % этиловый спирт в качестве экстрагента.

Подготовка образцов и определение макро- и микроэлементов проведены в соответствии с ГОСТ 30178–96 «Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов», а также по методическим указаниям по атомно-абсорбционным методам определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье на Analyst 200. Определение кальция и магния выполнено по Р 4.1.1672–2003 «Комплексонометрический метод определения кальция и магния» титриметрическим методом. Минеральный состав и содержание токсичных элементов растений рода *Atraphaxis virgata*, *Atraphaxis pyrifolia* приведены в таблице 3, 4.

Таблица 3 – Минеральный состав и содержание токсичных элементов *Atraphaxis virgata*

Название растения, место распространения	Содержание, мг/100г										
	K	Na	Ca	Mg	Fe	Zn	Mn	Cu	Ni	Pb	Cd
<i>A. virgata</i> , Аксай	699	1396	2897	2224	22,8	2,5	7,8	0,70	0,40	0,070	0,02
<i>A. virgata</i> , Баканас	985	1198	1789	992	100,9	1,05	0,20	0,24	0,036	0,087	0,005
<i>A. virgata</i> Кокпек	594	1566	2925	1986	39,2	0,13	0,20	0,03	0,035	0,062	0,002

Таблица 4 – Минеральный состав и содержание токсичных элементов *Atraphaxis pyrifolia*

Название растения, место распространения	Содержание, мг/100г										
	K	Na	Ca	Mg	Fe	Zn	Mn	Cu	Ni	Pb	Cd
<i>A. pyrifolia</i> , Баканас	260	1611	479	21	9,15	33,9	1,38	0,09	0,22	0,23	0,09
<i>A. pyrifolia</i> , Кокпек	579	1235	512	39	174	8,3	3,17	0,94	0,33	0,20	0,05

Результаты исследования представленные в виде таблицы, которые показывают, изменчивость и варьирование элементного состава свойственно растением и определяется совокупностью факторов в каждом конкретном случае, отражая специфику геохимической обстановки мест произрастания. Но, не смотря на различия, существуют общие закономерности распределения элементов. В исследуемых образцах лекарственно растительного сырья содержание токсичных тяжелых металлов (кадмий, свинец) не превышает рекомендованных нормативов.

При обработке надземной части растения в получаемом экстракте накапливаются калий, натрий, кальций, магний, в максимальной концентрации. Железо, цинк, марганец, медь, никель – микро- и ультрамикроэлементы, которые представляют также большую часть зольного остатка фармакологически активного экстракта и, предположительно, характерны для данных видов. Элементы, которые представлены в ряду далее и содержатся в экстракте в меньших концентрациях, вероятно, отражают геохимическую специфику (природную) среды произрастания растения (Shilova, 2019). На уровне предела обнаружения указанным методом в золе выявлены свинец (0,02, 0,005, 0,002 мг/100 г - *A. virgata*; 0,09, 0,05 мг/100 г - *A. pyrifolia*), кадмий (0,02, 0,005, 0,002 мг/100 г - *A. virgata*; 0,09, 0,05 мг/100 г - *A. pyrifolia*). Макро и -микроэлементы оказывают существенное влияние на обменные процессы, сердечно-сосудистую систему, а также являются составной частью ферментов. Так на молекулу церулоплазмина приходится 16 атомов Cu, обуславливающих оксидазную активность этого белка, защищающего компоненты крови от токсического действия активных форм кислорода (Rasulova M.O, 2022). Металлоферменты (оксидоредуктаза, трансферазы, супероксиддисмутазы, гидроксилазы) содержат Zn, нейротропный витамин B₁₂-Co. Mg-обязательный участник синтеза всех нейропептидов в головном мозге, он входит в состав 13 металлопротеинов, более 300 ферментов (Neiva, 2018).

Многие микроэлементы входят в состав протеолитических групп ферментов, в частности, супероксиддисмутазы (Zn, Cu, Mn), каталазы (Fe), играющих ключевые роли в антиоксидантной защите клеток и тканей. В функциональной деятельности нервной системы МЭ принадлежит также важное значение. Так, соли Cu, Mn, Co, Zn, взятые в биотических концентрациях, оказывают существенное влияние на

функциональное состояние центральных и периферических нервных образований (Magalhães, Fernanda do Costac, 2016; In Min Hwang, 2019). Li активно подавляет патологическую эмоциональную активность и возбуждение в психологических заболеваниях. Li, Cu, Zn способствуют значительному снижению стрессорной реакции в стадии тревоги; Pb усиливает защитноприспособительные реакции организма, предупреждает развитие истощения в стадии резистентности, способствует восстановлению функций нервной, иммунной, эндокринной, и сердечно-сосудистой систем (Aníbal de, 2016).

Cd, Co, Fe, Zn, Cu оказывают влияние на течение основных нервных процессов коркового возбуждения и торможения в коре больших полушарий головного мозга. Mn длительное время воспроизводит и поддерживает возбудимость нерва. Доказано усиление действия многих нейротропных средств под влиянием микроэлементов.

Кроме того, микроэлементы, входя в состав ферментов, участвуют в качестве активатора в биосинтезе ряда БАВ.

Заключение

В результате сравнительного исследования минерального состава и доброкачественности двух видов растений рода *Atraphaxis* (*Atraphaxis virgata*, *Atraphaxis pyrifolia*), принадлежащего к семейству *Polygonaceae*, заготовленных в Алматинской области (Аксайское ущелье, Баканаский район, село Кокпек), позволило выявить присутствие более одиннадцати макро и -микроэлементов. Сравнительно в большом количестве в растениях содержится калий, натрий, кальций, магний, количественное содержание других элементов варьируется в незначительных пределах. Изучено содержание токсичных элементов - свинца, кадмия и эссенциальных элементов - меди, цинка, марганца. Была определена доброкачественность растения курчавки, на такие показатели как: влажность, общая зола, сульфатная зола, зола нерастворимая в 10%-ной хлороводородной кислоте.

Работа выполнена по теме: «Разработка эффективных технологий получения, переработки и хранения продукции из растительного сырья агропромышленного комплекса Казахстана»

REFERENCES

- Alyaa Majid, Hadeel Rashid Faraj (2023). A review Study of The Chemical Constituents and Pharmacological Activities of *Alstonia scholaris* linn. *Pak. J. Pl. Sci.*, №1: 81–86. DOI:10.32792/utq/utjsci/v10i1.934/ (In Eng).
- Ali Bahadur, Zubeda Chaudhry, Gul Jan, Mohammad Danish, Atta ur Rehman, Rafiq Ahmad, Aman khan, Shah Khalid, Irfan ullah , Zahir Shah, Farman Ali, Tahira Mushtaq, Farzana Gul Jan (2011). Nutritional and elemental analyses of some selected fodder species used in traditional medicine, *African Journal of Pharmacy and Pharmacology* Vol. 5. 1157–1161. DOI: 10.5897/AJPP11.205. (In Eng).
- Akzhigitova N.I. Halophilic vegetation of Central Asia and its indicator properties. - Tashkent: Fan, 1982. - 192 p. (In Rus)
- Aníbal de F. Santos Júnio. A.B. Rafael A. Matos,a Eberson M.J. Andrade, B. Walter N.L. dos Santos B.C. Hemerson I.F. Magalhães, D. Fernanda do N. Costac. Maria das Graças A. Korn (2016) Multielement Determination of Macro and Micro Contents in Medicinal Plants and Phytomedicines from Brazil by ICP OES, *Journal of the Brazilian Chemical Society*. Vol. 28. No. 2. 376–384. DOI:10.5935/0103-5053.20160187 (In Eng).

Bao Bo□jian, Li An□jen (1993). A Study of the Genus *Atraphaxis* in China and the System of *Atraphaxideae* (Polygonaceae)[J]. *J Syst Evol*, 31(2): 127–139. (In Eng).

Ibragimov A., Dusalieva S., Turgunboev Sh. (2022) Investigation of the mineral composition of the plant *Cydonia oblonga* Mill. By the ICP-MS method, *Bioorganic chemistry* № 11: 58–61. DOI: 10.32743/UniChem.2022.101.11.14407 (in Rus).

In Min Hwang, Sera Jung, Ji Young Jeong, Min Ji Kim, H-Young Jang, Jong-Hee Lee (2019). Elemental Analysis of Kimchi Cabbage Leaves, Roots, and Soil and Its Potential Impact on Human Health. *J Sci Food Adiculture* № 99 (4): 1870–1879. Doi: 10.1021/acsomega.3c01672. (In Eng).

Lu Y., Xie B.-B., Chen C.-X., Ni W., Hua Y., Liu, H.-Y. Ypsilactosides A (2011). Two New C22-Steroidal Lactone Glycosides from *Ypsilandra thibetica*, *Helvetica Chimica Acta*. Vol. 94. № 1. – Pp. 92–97. DOI:10.1002/hlca.201000134. (In Eng).

Martha F. Hoopes (2010). Tredici. Wild Urban Plants of the Northeast: A Field Guide, *BioOne* № 112(952): 447-450. DOI: 10.3119/0035-4902-112.952.447(In Eng).

Neiva A.M., Sperança M.A., Costa V.C., Jacinto M.A.C., Pereira-Filho E.R. (2018). Determination of toxic metals in leather by wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) with emphasis on chromium. *Environ Monit Assess* 190(10):618 (In Eng).

Rasulova M.O., Nazarov O.M., Amirova T.Sh. Determination of the content of macro- and microelements in various types of skin using inductively coupled plasma mass spectrometry (2022). *Universum: chemistry and biology: electron. scientific magazine*.6(96). Pp.18–22. DOI: 10.1002/jsfa.9382. (In Rus).

Shilova I.V., Krasnov E.A., Baranovskaya N.V., Pyak A.I., Nekratov N.F. (2002). Amino acid and mineral composition of the aerial parts of *Atragene Speciosa Weinm*, *Chemical-Pharmaceutical Journal* № 11:36–38. DOI:10.1023/A:1022621516701 (in Rus).

Srivastava R.C. (2014). FAMILY *POLYGONACEAE* IN INDIA. *Indian Journal of Plant Sciences* Vol. 3, 112-150. DOI:10.5138/09750185.1908. (In Eng).

State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan (2008, 2009) (in Rus).

Shilova I.V., Baranovskaya N.V., Mustafin R.N., Suslov N.I. (2019). FEATURES OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF *ALFREDIA* EXTRACT *CERNUA* WITH PSYCHOTROPIC ACTION, *Chemistry of plant raw materials* №4: 191–192. DOI: 10.14258/jcprm.2019045422 (in Rus).

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 3, Number 456 (2023), 61–70

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.177>

UDK 661

IRSTI 61.31.51

© **S. Duzelbayeva**^{3*}, **B. Kassenova**², **Z. Akhatova**², **S. Konuspayev**¹, 2023

¹University named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan;

²Kazakh National Agrarian Research University, Almaty, Kazakhstan;

³Aktobe Regional University named after K. Zhubanov, Aktobe, Kazakhstan.

E-mail: sduzelbayeva@bk.ru

ANALYSIS OF FATTY ACIDS INCLUDED IN WOOL FAT AND THEIR DISCUSSION

Samal Duzelbayeva — Senior lecturer, Department of Chemistry and Chemical Technology, Aktobe Regional University named after K. Zhubanov, 030000. Aktobe, Kazakhstan

E-mail: sduzelbayeva@bk.ru. <https://orcid.org/0000-0003-3752-8119>;

Batikha Kassenova — Candidate of chemical sciences, associated professor, Department of Plant Protection and Quarantine, Kazakh National Agrarian Research University. 050000. Almaty, Kazakhstan
E-mail: batih@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4360-8687>;

Zauesh Akhatova — Candidate of chemical sciences, associated professor, Department of Plant Protection and Quarantine, Kazakh National Agrarian Research University. 050000. Almaty, Kazakhstan
E-mail: zakhatova@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2345-4270>;

Saparkali Konuspayev — Doctor of Chemical Sciences, professor of Physical Chemistry, Catalysis and Petrochemistry, Al-Farabi Kazakh National University. 050000. Almaty, Kazakhstan
E-mail: srkonuspayev@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7962-6107>.

Abstract. In this article, the compositions of fatty acids from wool fat and products of its alkaline hydrolysis are considered. The fatty acid composition of methyl alcohols obtained from wool fat and from sodium salts of hydrolysis products practically coincided. The composition of fatty acid methyl esters was determined by chromatography on a “Gas chromatograph GC 2010 Plus, Shimadzu” (Japan). The composition of wool fat contains 18 fatty acids, seven of which have a limiting fatty acid radical, the rest have unsaturated bonds from 1 to 5. The maximum amount is noted for eicosapentaenoic acid, the sum of isomers of which is 32.6 %, followed by linolenic acid at 14.9 % and selacholeic acid at 13.9 %. All certain unsaturated fatty acids in the composition of wool fat play an important role in human and animal life. The above acids belong to the group of essential acids, from which lipids necessary for the functioning of a living organism are synthesized. Wool fat can serve as a raw material for the production of essential fatty acids used as medicines and biologically active additives.

Keywords: wool fat, lanolin, fatty acids, sterol, cholesterol, alcohol, chromatographic analysis

Acknowledgment. *The authors would like to thank the employees of «Antigen», who provided significant assistance in determining the composition of fatty acids.*

© С.Д. Дuzелбаева^{3*}, Б.А. Касенова², З.С. Ахатова², С.Р. Конуспаев¹, 2023

¹эль-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Қазақ Ұлттық аграрлық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан;

³Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан.

E-mail: sduzelbayeva@bk.ru

ЖҮН МАЙЫНЫҢ ҚҰРАМЫНА КІРЕТІН МАЙ ҚЫШҚЫЛДАРЫН ТАЛДАУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

Самал Дuzелбаева Дусупкызы — Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университетінің аға оқытушысы. 030000. Ақтөбе, Қазақстан

E-mail: sduzelbayeva@bk.ru. <https://orcid.org/0000-0003-3752-8119>;

Батиха Қасенова Ахаевна — Қазақ Ұлттық аграрлық зерттеу университетінің доценті. 050000. Алматы, Қазақстан

E-mail: batiha@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4360-8687>;

Зауеш Ахатова Сулейменовна — Қазақ Ұлттық аграрлық зерттеу университетінің доценті. 050000. Алматы, Қазақстан. E-mail: zsakhatova@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2345-4270>;

Сапаркали Конуспаев Ретаевич — эль-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университетінің профессоры. 050000. Алматы, Қазақстан

E-mail: srkonuspayev@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7962-6107>.

Аннотация. Бұл мақалада жүн майынан алынған май қышқылдарының және оның сілтілі гидролиз өнімдерінің құрамы қарастырылған. Жүн майынан және гидролиз өнімдерінің натрий тұздарынан алынған метил спирттерінің май қышқылдық құрамы іс жүзінде сәйкес келді. Май қышқылдарының метил эфирлерінің құрамы “Gas chromatograph GC 2010 Plus, Shimadzu” (Жапония) құралында хроматографиялық әдіспен анықталды. Жүн майының құрамында 18 май қышқылы бар, оның жетеуі май қышқылы радикалымен, қалғандары 1-ден 5-ке дейін қанықпаған байланыстарға ие. Гидролиз өнімі құрамында эйкозапентаен қышқылы үшін максималды мөлшері белгіленеді, оның изомерлерінің қосындысы 32,6 %, одан кейін линолен қышқылы 14,9 % және селархол қышқылы 13,9 % құрайды. Жүн майының құрамындағы барлық белгілі бір май қышқылдары адам мен жануарлардың тіршілігі үшін маңызды рөл атқарады. Жоғарыда аталған қышқылдар тірі ағзаның жұмыс істеуі үшін қажетті липидтер синтезделетін маңызды қышқылдар тобына жатады. Жүн майы дәрілік заттар мен диеталық қоспалар ретінде қолданылатын маңызды май қышқылдарын алу үшін шикізат ретінде қолданылады.

Түйін сөздер: қой жүнінің майы, ланолин, май қышқылдары, стероид, холестерин, спирт, хроматографиялық талдау

Алғыс білдіру. Авторлар май қышқылдарының құрамын анықтауға елеулі көмек көрсеткен «Antigen» компаниясының қызметкерлеріне алғыс білдіреді.

© С.Д. Дузелбаева^{3*}, Б.А. Касенова², З.С. Ахатова², С.Р. Конуспаев¹, 2023

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

²Казахский национальный аграрный исследовательский университет,
Алматы, Казахстан;

³Актюбинский региональный университет имени К.Жубанова,
Актобе, Казахстан.

E-mail: sduzelbayeva@bk.ru

АНАЛИЗ ЖИРНЫХ КИСЛОТ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ШЕРСТНОГО ЖИРА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Самал Дузелбаева Дусупкызы — старший преподаватель Актюбинского регионального университета. 030000. Актобе, Казахстан

E-mail: sduzelbayeva@bk.ru. <https://orcid.org/0000-0003-3752-8119>;

Батиха Касенова Ахаевна — доцент Казахского аграрный исследовательского университета. 050000. Алматы, Казахстан E-mail: batiha@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4360-8687>;

Зауеш Ахатова Сулейменовна — доцент Казахского аграрный исследовательского университета. 050000. Алматы, Казахстан

E-mail: zsakhatova@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2345-4270>;

Сапаркали Конуспаев Ретаевич — профессор Казахского Национального университета имени аль-Фараби. 050000. Алматы, Казахстан

E-mail: srkonuspayev@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7962-6107>.

Аннотация. В настоящей статье рассмотрены составы жирных кислот из шерстного жира и продуктов его щелочного гидролиза. Жиронокислотный состав метиловых спиртов, полученных из шерстного жира и из натриевых солей продуктов гидролиза, практически совпали. Состав метиловых эфиров жирных кислот определяли хроматографическим методом на приборе «Gas chromatograph GC 2010 Plus, Shimadzu» (Япония). В составе шерстного жира содержится 18 жирных кислот, из которых семь с предельным жирноокислотным радикалом, остальные имеют непредельные связи от 1 до 5. Максимальное количество отмечается для эйкозапентаеновой кислоты, сумма изомеров которых составляет 32,6 %, далее следует линоленовая кислота 14,9 % и селэхолеваая кислота 13,9 %. Все определенные непредельные жирные кислоты в составе шерстного жира играют важное значение в жизнедеятельности человека и животных. Вышеприведенные кислоты относятся к группе незаменимых кислот, из которых синтезируются липиды, необходимые для функционирования живого организма. Шерстный жир может служить сырьем для получения незаменимых жирных кислот, используемых как лекарственные средства и биологически активные добавки.

Ключевые слова: шерстный жир, ланолин, жирные кислоты, стероиды, холестерин, спирт, хроматографический анализ

Благодарности. Авторы благодарят сотрудников фирмы «Антиген», которые оказали существенную помощь в определении состава жирных кислот.

Introduction

Wool fat is the raw material for the production of lanolin, which is an ideal ointment base. The usefulness of wool fat for human life has been known since ancient times and its composition should include polyunsaturated fatty acids, which play a crucial role in human life, in ordinary life they are called omega-3, omega-6, and omega-9. The numbers indicate the location of the double bond in the hydrocarbon chain of the fatty acid radical (Guidelines, 2016). These compounds enter the human body with food, they are especially abundant in meat and fish, so they must be contained in wool fat. It is known that wool fat is a complex mixture of esters of various fatty acids with three groups of alcohols: aliphatic, terpene, and sterol. In the work (Konuspayev et al., 2018) alkaline hydrolysis of wool was carried out and a mixture of the above alcohols and sodium salts of fatty acids was obtained by us. Among these alcohols, the most valuable are sterols, from which steroid drugs are produced; the simplest representative of these alcohols, cholesterol, is known to the general public. Previously, in our works (Konuspayev et al., 2015, 2016, 2019; Duzelbayeva et al., 2022), we carried out comprehensive studies on the extraction of wool fat from the wool wash water and the preparation of pharmacopoeial lanolin from it. There is no information about the composition of fatty acids that constitute wool fat in the literature.

This work is a continuation of investigations (Konuspayev et al., 2015, 2016, 2019; Duzelbayeva et al., 2022) and is devoted to establishing the composition of fatty acids that are part of wool fat.

Research Material and methods

The fatty acid composition of wool fat was analyzed according to GOST 32916-2014 "Determination of the fatty acid composition of the fatty phase by gas chromatography". The technique is based on the production and gas chromatographic analysis of fatty acid methyl esters from wool fat by transesterification with a methanolic solution of sodium methoxide.

The preparation of methyl esters of fatty acids was carried out according to GOST 31665-2012 "Obtaining methyl esters of fatty acids". A weighed portion of wool fat weighing 0.1 g was placed into a 50 mL centrifuge tube and 2 mL of hexane and 0.1 mL of a solution of sodium methoxide in methanol with a concentration of 2 mol/dm³ were added. The tube was tightly stoppered and vigorously stirred for 2 min. After stirring, the reaction mixture was allowed to stand for 5 minutes and the upper layer containing methyl esters was filtered through a filter paper. The obtained solution was used for testing.

Chromatographic analysis of the composition of fatty acids of wool fat was carried out on the device "Gas chromatograph GC 2010 Plus, Shimadzu" (Japan) in the following modes: capillary column polymethylsiloxane HP-88 100 m long (100mm•0.25mm•0.2mm serial number 112-88A7 Agilent); column thermostat mode: 100°C–5 min; 4 °C/min–240°–8 min; total analysis time – 48 minutes; evaporator 260°C; flame ionization detector (240°C); carrier gas is nitrogen (purity 0.9995); flow rate of nitrogen gases is 30, of hydrogen is 30 and of air is 400 mL/min.

5	Palmitic (C _{15:0})	21.134	1.8
6	Margaric (C _{17:0})	26.379	0.7
7	Oleic (C _{18:1 n-9})	27.778	0.8
8	Linoleic (C _{18:2 n-6})	28.887	2.2
9	Linolenic (C _{18:3 n-6})	28.961	0.6
	γ-Linolenic (C _{18:3 n-6})	30.375	3.9
	α-Linolenic (C _{18:3 n-6})	31.149	3.5
	α-Linolenic (C _{18:3 n-6})	31.253	6.3
	α-Linolenic (C _{18:3 n-6})	31.445	0.6
			Σ 14.9
10	Eicosenoic (C _{20:1})	30.937	5.0
11	Behenic (C _{20:0})	31.999	1.4
12	Eicosadienoic (C _{20:2})	32.994	6.5
13	Erucic (C _{22:1 n-9})	34.616	2.9
14	Eicosatrienoic (C _{20:3, n-3})	34.956	5.7
15	Arachidonic (C _{20:4, n-6})	35.809	1.1
16	Docosadienoic (C _{22:2})	36.722	2.4
17	Eicosapentaenoic(C _{20:5, n-3})	37.731	5.6
	Eicosapentaenoic(C _{20:5, n-3})	37.861	9.8
	Eicosapentaenoic(C _{20:5, n-3})	38.519	3.6
	Eicosapentaenoic(C _{20:5, n-3})	38.743	8.8
	Eicosapentaenoic(C _{20:5, n-3})	38.911	2.4
	Eicosapentaenoic(C _{20:5, n-3})	39.262	1.8
	Eicosapentaenoic(C _{20:5, n-3})	39.756	0.6
			Σ 32.6
18	Selaholeic (C _{24:1})	42.396	13.9
Total			100.0

Table 2 shows the composition of methyl esters of fatty acid obtained from hydrolysis products obtained by us in the work (Konuspayev et al., 2018), although fatty acids are found in the hydrolysis products of wool fat in the form of sodium salts.

The fatty acid composition in both cases is practically the same, which indicates the reliability of the obtained results, so a discussion of the composition of fatty acids in wool fat will be according to Table 1.

Table 2. The composition of fatty acids that are in the products of hydrolysis of wool fat

No.	Names of acids	Output time	%, content
1	Butyric (C _{4:0})	9.904	0.7
2	Caproic (C _{6:0})	10.059	2.9
3	Caprylic (C _{8:0})	11.815	2.2
4	Lauric (C _{12:0})	16.140	2.3
5	Palmitic (C _{15:0})	21.134	1.8
6	Margaric (C _{17:0})	26.379	0.7

7	Oleic (C _{18:1 n-9})	27.778	0.8
8	Linoleic (C _{18 n-6})	28.887	3.5
9	Linolenic (C _{18:2 n-6})	28.961	2.8
10	γ-Linolenic (C _{18:3 n-6})	30.375	3.9
11	α-Linolenic (C _{18:3 n-3})	31.445	6,9
12	Eicosenoic (C _{20:1})	30.937	5.0
13	Eicosadienoic (C _{20:2})	32.994	6.5
14	Eicosatrienoic (C _{20:3, n-3})	34.956	5.7
15	Arachidonic (C _{20:4, n-6})	35.809	1.1
16	Behenic (C _{21:0})	31.999	1.4
17	Eicosapentaenoic (C _{20:5, n-3})	39.756	32.6
18	Erucic (C _{22:1, n-9})	34.616	2.9
19	Docosadienoic (C _{22:2})	36.722	2.4
20	Selacholeic (C _{24:1})	42.396	13.9
Total			100.0

In wool fat, eicosapentaenoic acid is found most of all, the total content of which is 32.6 % (Table 1). On the chromatogram, it corresponds to 7 peaks. These are isomers and stereoisomers of eicosapentaenoic acid. Figure 2 shows the structural formula of this acid. The general formula is C₂₀H₃₀O₂, an unsaturated acid contains five unsaturated bonds in the hydrocarbon radical and belongs to omega-3 fatty acids.

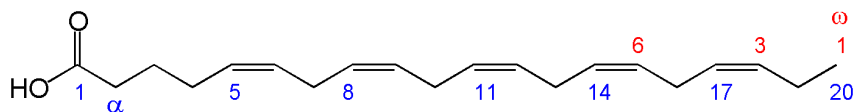


Figure 2. Structural formula of (cis-5,8,11,14,17) eicosapentaenoic acid

Eicosapentaenoic acid (EPA) or thymnodonic acid (Goodnight et al., 1982; Von Schacky et al., 1999) is an omega-3 polyunsaturated fatty acid (PUFA) that is a component of lipids in most animal tissues and belongs to essential fatty acids. It is one of the main components of complex lipids. A large amount of EPA is found in fish oils, marine molluscs, diatoms, and brown algae. EPA enters the human diet with fatty fish (herring, mackerel, salmon, sardines, or cod liver), edible seaweed, and is found in breast milk.

The second largest content in wool fat is linolenic acid (Table 1), on the chromatogram, it appears as five peaks corresponding to its five stereoisomers, γ-linolenic acid two peaks, α-linolenic acid 3 peaks (Fig. 1).

Alpha-linolenic acid (cis,cis,cis-9,12,15-octadecatrienoic) with three isolated double bonds, rational formula C₁₇H₂₉COOH, there are two α- and γ-isomers, which exhibit different physiological effects on a living organism. Figure 3 shows the structural formula of α-linolenic acid.

An isomer of α -linolenic acid γ -linolenic acid (cis,cis,cis-6,9,12-octadecatrienoic acid) differs from it in the different positions of double bonds in the hydrocarbon radical, therefore it is sometimes called gamolenic acid.

Alpha-linolenic acid belongs to the so-called essential fatty acids and belongs to the class of omega-3-unsaturated fatty acids, so it must be ingested with food.

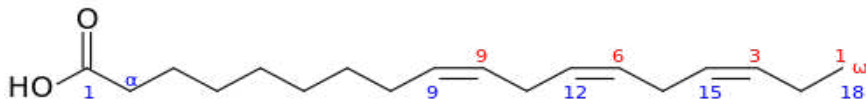


Figure 3. Structural formula of α -linolenic acid (cis- 9,12, 15)

Gamma-linolenic acid (cis, cis, cis-6,9,12 octadecatrienoic), abbreviated as GLA, is one of the two main types of essential fatty acids (Severina 2003; Seitov 2000). GLA is an omega-6 fatty acid. The human body uses essential fatty acids to produce prostaglandins and leukotrienes. These substances affect the process of inflammation and pain; some of them increase these symptoms and some reduce them. Taking GLA can change the balance towards a more favorable effect of prostaglandins and leukotrienes, making it useful for treating diseases that are associated with inflammation. There is evidence that GLA may be useful in the treatment of diabetic neuropathy. The supplement is widely used in the UK and other European countries for the treatment of eczema and cyclic mastalgia (a condition characterized by chest pain associated with the menstrual cycle). However, there is data that shows that gamma-linolenic acid does not have a beneficial effect in this case. There are many other alleged uses of GLA based on rather weak evidence. Linolenic isomers mixed with linoleic and arachidonic acids are called vitamin F, without which human life is impossible.

The third largest content in wool fat is selacholeic or nervonic acid, the content of which is 13.9 % (Table 1). The general formula is $C_{24}H_{46}O_2$, rational is $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_{13}-COOH$, structural is shown in Figure 3.



Figure 3. Structural formula of (cis-17) selacholeic (nervonic) acid

The cis-15 position contains a double bond. Omega-9-unsaturated fatty acid, part of the sphingolipids of the white matter of the human brain, is involved in the biosynthesis of myelin. It is contained in small amounts in the fats of marine animals and fish (salmon), and even less is found in the seeds of industrial crops.

In addition to the above acids, the following were found in the composition of wool

fat: eicosenoic acid in an amount of 5.0 %; eicosadienoic is 6.5 %; eicosatrienoic is 5.7 % (Table 1). 18 fatty acids were found in total in the composition of wool fat, 9 of which do not have unsaturated bonds in the hydrocarbon radical. The remaining fatty acids have from one to five unsaturated bonds in the hydrocarbon radical, and all of them are important in the life of humans and animals (Severina 2003; Seitov 2000).

In wool fat, these acids form esters with aliphatic, terpene, and sterol alcohols. Previously, it was shown (Konuspayev et al., 2018) that up to about 25 % of these acids form esters with cholesterol and its homologs; in addition, it contains other physiologically active compounds. Wool fat and lanolin obtained from it belong to wax (Severina 2003; Seitov 2000; Tarkovska 2019).

In wool fat, among unsaturated fatty acids, the maximum amount is noted for eicosapentaenoic acid 32.6 % (hereinafter EPA) (Table 1), which can serve as a raw material for obtaining this acid. Eicosapentaenoic acid is currently produced by microorganisms that specifically synthesize EPA lipids. The process is very long and expensive because the microorganisms need an appropriate environment and the concentration in the final solution does not exceed 550 mg/L. Isolation from such a dilute solution presents technological difficulties. In our case, the raw material is wool fat, which at present in Kazakhstan simply flows into the sewer along with the wool wash water. Pure EPA is a very valuable drug and biologically active additive.

Such valuable preparations are pure linolenic and selacholeic acids, the content of which is 14.9 and 13.9 % (Table 1). They are essential acids and must be ingested with food.

If we in the work (Konuspayev et al., 2018) focused on the production of sterols, then the composition of unsaturated fatty acids in wool fat is no less valuable than the alcohol part of the hydrolysis products.

Conclusions

For the first time, the composition of fatty acids in wool fat has been established, 18 fatty acids have been found and quantified, 7 of which are acids that have a saturated hydrocarbon radical, and the rest have from one to five unsaturated bonds in the hydrocarbon radical.

1. The maximum content of 32.6 % for isomers of eicosapentaenoic acid, which is involved in the formation of lipids, without which a living organism cannot function.
2. The content of linolenic acid is 14.9 % and selacholeic acid is 13.9 %, essential acids for the body. All other acids found in wool fat are needed for the functioning of a living organism called omega-3, omega-6, and omega-9.

REFERENCES

- Duzelbayeva S.D., Akhatova Z.S., Kassenova B.A., Konuspayev S.R. (2022). Extraction of wool fat from the wool wash water, production of lanolin, and it's deep processing (Izvlechenie sherstnogo jira iz promyvnyh vod shersti, polychenie lanolina i ego glybokaia pererabotka) NEWS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN. SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY. https://doi.org/10.32014/2518-1491_2022_452_3_68-85 (in Rus.).
- Guidelines 2.3.1.2432-08. Norms of physiological needs for energy and nutrients for various groups of the population of the Russian Federation. doc Archived from the original on February 19, (2016). 4.2.1.2.3.1 Omega-6 (ω -6) and Omega-3 (ω -3) PUFAs. (Metodicheskie rekomendacii 2.3.1.2432-08.

Normy fiziologicheskikh potrebnostej v jenerгии i pishhevnyh veshhestvah dlja razlichnyh grupp naselenija RF. doc Arhivirovano 19 fevralja 2016 goda., 4.2.1.2.3.1 Omega-6 (ω -6) i Omega-3 (ω -3) PNZhK.) (in Rus.).

Goodnight Jr SH, Harris WS, et al. (1982). Polyunsaturated fatty acids, hyperlipidemia and thrombosis Arteriosclerosis; 2; 87–113 (in Eng.).

Konuspayev S.R., Kassenova B.A., Akhatova Z.S., Nurbayeva R.K. (2018). Alkaline hydrolysis of wool fat (lanolin) in a medium of proton and aprotic solvents. (Shhelochnoj gidroliz sherstnogo zhira (lanolina) v srede protonnyh i aprotionnyh rastvoritelej.) // Chem. Bull. Kazakh Univ. No.1(88). Pp. 3–9. (in Rus.).

Konuspayev S.R., Akhatova Z.S., Konuspayev Ye.S. and et.al. (2019). Patent of the Republic of Kazakhstan No. 4182. A device for the separation of wool fat from wastewater // submitted 20.12.2017; publ. 17.07.2019. (Patent RK № 4182. Ustrojstvo dlja vydelenija sherstnogo zhira iz stochnyh vod. // podano 20.12.2017; opubl. 17.07 2019) (in Rus.).

Konuspayev S.R., Akhatova Z.S., Kassenova B.A., Nurbayeva R.K. (2016). Improvement of the method of extracting wool fat from washing waters of sheep wool. (Usovershenstvovanie metoda izvlechenija sherstnogo zhira iz promyvnyh vod ovech'ej shersti.) 2nd Int. Rus-Kaz. conf. "Chemical technologies of functional materials". Pp.176–177. (in Rus.).

Konuspayev S.R., Akhatova Z.S. (2015). Extraction of wool fat from wash waters of wool. (Izvlechenie sherstnogo zhira iz promyvnyh vod shersti) Veterinary. - No. 1(41). - Pp. 41–43. (in Rus.).

Von Schacky C, Angerer P, Kothny W, et al. (1999). The effect of dietary omega-3 fatty acids on coronary atherosclerosis Am Intern Med; 6; 130(7):554–62. (in Eng.).

Ed. Severina Ye.S. (2003). Biochemistr: GEOTAR-Media, M., 867 p. (in Rus.).

Seitov Z.S. (2000). Biochemistry. Ed. "Agrouniversity", Almaty, 897 p. (in Rus.).

Tarkovska Danuse (2019). Plants are capable of synthesizing animal steroid hormones. //Molecules. 24. № 14. p.2585. (in Eng.).

NEWS

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

Volume 3. Number 456 (2023), 71–83

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.178>

UDC: 547.211. 542.943; 544.478.

© **M. Zhylybek^{1*}, T.S. Baizhumanova^{1,2}, S.A. Tungatarova^{1,2},
M.K. Erkibaeva³, G.G. Xanthopoulou⁴, 2023**

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

²JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”,
Almaty, Kazakhstan;

³Pavlodar Pedagogical University named after Alkey Margulan,
Pavlodar, Kazakhstan;

⁴Institute of Nanoscience and Nanotechnology National center for scientific research
«Demokritos», Athens, Greece.

E-mail: magira.zhylybek.90@mail.ru

REGULARITIES OF STABILIZATION OF THE ACTIVE COMPONENT OF OXIDE CATALYSTS IN DEEP OXIDATION OF METHANE

Magira Zhylybek — Research associate, PhD Doctoral student, Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC
“D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan

E-mail: magira.zhylybek.90@mail.ru. ORCID: 0000-0002-3837-3991;

Tolkyn Saparbekovna Baizhumanova — Leading Researcher, Candidate of Chemical Sciences,
Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”,
Almaty, Kazakhstan

E-mail: baizhuma@mail.ru. ORCID: 0000-0001-9851-2642;

Svetlana Aleksandrovna Tungatarova — Leading Researcher, Candidate of Chemical Sciences,
Laboratory of Oxidative Catalysis, JSC “D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”,
Almaty, Kazakhstan

E-mail: tungatarova58@mail.ru. ORCID: 0000-0001-6005-747X;

Meruert Kuandykovna Erkibaeva — Associate professor of the Department of Geography and Chemistry
of Pavlodar State Pedagogical University, Pavlodar, Kazakhstan

E-mail: erkibaevameruert@mail.ru. ORCID: 0000-0002-6586-2125;

Galina Georgievna Xanthopoulou — Professor, Institute of Nanoscience and Nanotechnology National
center for scientific research «Demokritos», Athens, Greece

E-mail: xanthopoulougalina@gmail.com. ORCID: 0000-0002-1788-141X.

Abstract. Road transport is the main source of air pollution worldwide. Every year, vehicle exhaust gases emit millions of tons of toxic substances. Currently, 70-80% of the pollution of the air basin of large cities is accounted for by motor transport. In Almaty (Kazakhstan), annual toxic substances from transport amount to more than 150 thousand tons of carbon monoxide, about 30 thousand tons of hydrocarbons and 12 thousand tons of carbon dioxide. An important factor in atmospheric pollution is the

quality of fuel, which determines the composition and amount of toxic gases released. The toxicity of types of motor gasoline and their combustion products is mainly determined by the hydrocarbon composition, in particular the composition of benzenes, aromatic hydrocarbons and olefins. The present research work consists in the synthesis of high-temperature heat-resistant and inactive, non-toxic catalysts for the purification of exhaust gases of motor transport by improving the hydrocarbon composition of motor fuel and neutralizing toxic components of exhaust gases. During the research work, catalysts of 10%Co/Al₂O₃, 15%Mg/Al₂O₃ and bimetallic Co:Mg=2:1 were prepared. The properties of the prepared catalysts were studied by the methods of SEM, RFT and BET. X-ray results show the formation of Co(AlO₂)₂ spinels, which form inactive oxygen for the complete oxidation of methane and hydrocarbons. Modifications of the Co and Mg catalyst prevent the formation of spinel, thereby increasing the activity of the catalysts.

Key words: gasoline, benzene, olefin, thermostable catalyst, spinel

Financing: *The work is funded by the Ministry of Science and higher education of the Republic of Kazakhstan (AP14869966).*

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest.

© М. Жылқыбек^{1*}, Т.С. Байжуманова^{1,2}, С.А. Тунгатарова^{1,2},
М.К. Еркибаева³, Г.Г. Ксандопуло⁴, 2023

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Д.В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты,
Алматы, Қазақстан;

³Ә. Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті,
Павлодар, Қазақстан;

⁴Демокрит ұлттық зерттеу орталығының наноғылым мен нанотехнология
институты, Афины, Греция.

E-mail: magira.zhylkybek.90@mail.ru

МЕТАННЫҢ ТЕРЕҢ ТОТЫҒУЫНДАҒЫ ОКСИДТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ БЕЛСЕНДІ КОМПОНЕНТІНІҢ ФАЗАСЫН ТҮРАҚТАНДЫРУ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ

Жылқыбек Магира — PhD Докторант, тотығу және катализ зертханасының ғылыми қызметкері. АҚ “Д.В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты”, Алматы, Қазақстан
E-mail: magira.zhylkybek.90@mail.ru. ORCID: 0000-0002-3837-3991;

Байжуманова Толқын Сапарбековна — Жетекші, химия ғылымдарының кандидаты, тотығу және катализ зертханасының ғылыми қызметкері. АҚ “Д.В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты”, Алматы, Қазақстан
E-mail: baizhuma@mail.ru. ORCID: 0000-0001-9851-2642;

Тунгатарова Светлана Александровна — Жетекші, химия ғылымдарының кандидаты, тотығу және катализ зертханасының ғылыми қызметкері. АҚ “Д.В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты”, Алматы, Қазақстан
E-mail: tungatarova58@mail.ru. ORCID: 0000-0001-6005-747X;

Еркибаева Меруерт Қуандыковна — Павлодар мемлекеттік педагогикалық университетінің география және химия кафедрасының доценті, Павлодар, Қазақстан

E-mail: erkibaevameruert@mail.ru. ORCID: 0000-0002-6586-2125;

Галина Георгиевна Ксандопуло — Профессор. Демокрит ұлттық зерттеу орталығының наноғылым мен нанотехнология институты, Афины, Греция

E-mail: xanthopoulougalina@gmail.com. ORCID: 0000-0002-1788-141X.

Аннотация. Автомобиль көлігі бүкіл әлемдегі ауаның ластануының негізгі көзі болып табылады. Жыл сайын көлік құралдарының пайдаланылған газдары миллиондаған тонна улы заттарды шығарады. Қазіргі уақытта ірі қалалардың ауа бассейнінің ластануының 70-80% автокөлікке тиесілі. Алматы қаласында көліктен жыл сайынғы улы заттар 150 мың тоннадан астам көміртегі оксиді, 30 мың тоннаға жуық көмірсутек және 12 мың тонна көмірқышқыл газын құрайды. Атмосфераның ластануының маңызды факторы отынның сапасы болып табылады, оған шығарылатын улы газдардың құрамы мен мөлшері тәуелді болады. Автомобиль бензині түрлерінің және олардың жану өнімдерінің уыттылығы негізінен көмірсутек құрамымен, атап айтқанда бензолдардың, хош иісті көмірсутектердің және олефиндердің құрамымен анықталады. Бұл зерттеу жұмысы мотор отындарының көмірсутек құрамын жақсарту және пайдаланылған газдардың улы компоненттерін бейтараптандыру арқылы автомобиль көлігінің пайдаланылған газдарын тазартуға арналған жоғары температурада термотұрақты әрі активтілігін жоғалтпайтын, кокстелмейтін катализаторларды синтездеу. Зерттеу жұмысын орындау барысында 10 % $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 15% $\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ және биметалды $\text{Co}:\text{Mg}=2:1$ катализаторлары дайындалды. Дайындалған катализаторлардың қасиеттері СЭМ, РФТ және БЭТ әдістерімен зерттелді. Рентген нәтижелері метан мен көмірсутектерді толық тотықтыру үшін белсенді емес оттегі түзетін $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ шпинельдерінің түзілуін көрсетті. Со және Mg катализаторының модификациясы шпинельдің пайда болуына жол бермейді, осылайша катализаторлардың белсенділігін арттырады.

Түйін сөздер: бензин, бензол, олефин, термотұрақты катализаторлар, шпинель

Қаржыландыру: Жұмысты Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім Министрлігі қаржыландырады (AP14869966).

Мүдделер қақтығысы: Авторлар осы мақалада мүдделер қақтығысы жоқ деп мәлімдемейді.

© **М. Жылкыбек^{1*}, Т.С. Байжуманова^{1,2}, С.А. Тунгатарова^{1,2},
М.К. Еркибаева³, Г.Г. Ксандопуло⁴, 2023**

¹Казахский национальный университет имени Аль-Фараби,
Алматы, Казахстан;

²Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы,
Казахстан;

³Павлодарский педагогический университет им. Әлкей Марғұлан, Павлодар,
Казахстан;

⁴Институт нанонауки и нанотехнологий национального исследовательского
центра Демокрита, Афины, Греция.
E-mail: magira.zhylkybek.90@mail.ru

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ ФАЗЫ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ГЛУБОКОМ ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА

Жылкыбек Магира — Докторант PhD, научный сотрудник лаборатории окисления и катализа. АО “Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В. Сокольского”, Алматы, Казахстан
E-mail: magira.zhylkybek.90@mail.ru. ORCID: 0000-0002-3837-3991;

Байжуманова Толкын Сапарбековна — Ведущий, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории окисления и катализа. АО “Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В. Сокольского”, Алматы, Казахстан
E-mail: baizhuma@mail.ru. ORCID: 0000-0001-9851-2642;

Тунгатарова Светлана Александровна — Ведущий, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории окисления и катализа. АО “Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В. Сокольского”, Алматы, Казахстан
E-mail: tungatarova58@mail.ru. ORCID: 0000-0001-6005-747X;

Еркибаева Меруерт Куандыковна — Доцент кафедры географии и химии Павлодарского государственного педагогического университета, Павлодар, Казахстан
E-mail: erkibaevameruert@mail.ru. ORCID: 0000-0002-6586-2125;

Галина Георгиевна Ксандопуло — Профессор. Институт нанонауки и нанотехнологий национального исследовательского центра Демокрита, Афины, Греция
E-mail: xanthopoulougalina@gmail.com. ORCID: 0000-0002-1788-141X;

Аннотация. Автомобильный транспорт является основным источником загрязнения воздуха во всем мире. Ежегодно выхлопные газы транспортных средств выделяют миллионы тонн токсичных веществ. В настоящее время 70-80% загрязнения воздушного бассейна крупных городов приходится на автотранспорт. В городе Алматы ежегодные токсичные вещества из транспорта составляют более 150 тыс. тонн окиси углерода, около 30 тыс. тонн углеводородов и 12 тыс. тонн углекислого газа. Важным фактором загрязнения атмосферы является качество топлива, от которого зависит состав и количество выделяемых токсичных газов. Токсичность видов автомобильного бензина и продуктов их сгорания в основном определяется углеводородным составом, в частности составом бензолов, ароматических углеводородов и олефинов. Настоящая исследовательская работа заключается в синтезе высокотемпературных термостойких и неактивных,

неоксифицируемых катализаторов для очистки выхлопных газов автомобильного транспорта путем улучшения углеводородного состава моторного топлива и нейтрализации токсичных компонентов выхлопных газов. В ходе выполнения исследовательской работы были приготовлены 10%Co/Al₂O₃, 15%Mg/Al₂O₃ и биметаллические Co:Mg=2:1 катализаторы. Свойства приготовленных катализаторов изучались методами СЭМ, РФТ и БЭТ. Рентгеновские результаты показывают образование шпинелей Co(AlO₂)₂, которые образуют неактивный кислород для полного окисления метана и углеводородов. Модификации катализатора Co и Mg предотвращают образование шпинели, тем самым повышая активность катализаторов.

Ключевые слова: бензин, бензол, олефин, термостойкие катализаторы, шпинель

Финансирование: Работа финансируется Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан (AP1486966).

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Кіріспе

Автомобиль көлігі бүкіл әлемдегі ауаның ластануының негізгі көзі болып табылады. Жыл сайын көлік құралдарының пайдаланылған газдары миллиондаған тонна улы заттарды шығарады. Қазіргі уақытта ірі қалалардың ауа бассейнінің ластануының 70–80 % автокөлікке тиесілі. Алматы қаласында көліктен жыл сайынғы улы заттар 150 мың тоннадан астам көміртегі оксиді, 30 мың тоннаға жуық көмірсутек және 12 мың тонна көмірқышқыл газын құрайды. Атмосфераның ластануының маңызды факторы отынның сапасы болып табылады, оған шығарылатын улы газдардың құрамы мен мөлшері тәуелді болады. Автомобиль бензині түрлерінің және олардың жану өнімдерінің улы болуы негізінен көмірсутек құрамымен, атап айтқанда бензолдардың, хош иісті көмірсутектердің және олефиндердің құрамымен анықталады. Бензол әсіресе қауіпті, өйткені ол қозғалтқышта ең ұшпа және баяу жанып кетеді, сонымен қатар табиғи жағдайда химиялық тұрғыдан тұрақты. Бензол жанған кезде күшті канцероген–бензпирен (C₂₀H₁₂) түзіледі, пайдаланылған газдардағы 1 л бензин жанғанда 81 мкг-ға дейін бензпирен түзіледі. Бензиндегі хош иісті көмірсутектердің мөлшері неғұрлым жоғары болса, оның жану температурасы соғұрлым жоғары болады және пайдаланылған газдардағы азот оксидінің мөлшері соғұрлым жоғары болады. Ауадағы бензолдың 75 %-дан астамы автомобильдердің пайдаланылған газдарынан тұрады. Сонымен қатар, бензол қозғалтқыштағы көміртегі тотығын күшейтеді және пайдаланылған газдардағы күйені арттырады, бұл қозғалтқыштың қызмет ету мерзімінің төмендеуіне әкеледі. Бензолдың жоғары канцерогенділігі оның бензиндегі концентрациясын шектеу қажеттілігін тудырады. Еуро-5,6 стандарттарында 1,0 %-дан аз бензол және 24 %-дан аз хош иісті көмірсутектер бар (Абдулминев, 2013; Ахметзянов, 2017; Иванов, 1990; Кондрашев, 2006; Матузов, 2007).

Бензиндегі бензолдың ең үлкен көзі - мұнай өңдеу зауытындағы риформинг

процесінің өнімі. Каталитикалық риформинг өнімі мен шикізатындағы бензол мен хош иісті қосылыстардың химиялық құрылымын өзгерту жолдары каталитикалық процестер болып табылады. Ең оңтайлы және тиімді әдіс - отын фракцияларындағы бензол мен хош иісті көмірсутектерді каталитикалық гидрлеу, бұл тұрақтылықты арттыруға және мотор отындарының өнімділігін жақсартуға мүмкіндік береді. Майлар мен мазуттардың отын фракцияларындағы хош иісті қосылыстардың (гидродеароматизация) құрамын төмендетудің каталитикалық технологиясын әзірлеу отандық бензин түрлерінің пайдалану қасиеттерін, сондай-ақ Қазақстандағы экологиялық жағдайды (ауа бассейнін тазарту) жақсартуға мүмкіндік береді. Айта кету керек, мұнай сапасының нашарлауына (ауыр және жоғары күкіртті) және экологиялық талаптардың қатаюына байланысты каталитикалық гидротазарту процестерінің мұнай өңдеу процестеріндегі рөлі барған сайын маңызды бола түсуде.

АҚШ, Батыс Еуропа, Жапония, Ресей және қытай ғалымдары қайта өңдеу өнімдерін гидродеароматизациялау мәселесін шешу үшін жұмыс істеуде. Мұнай өңдеу өнеркәсібінде гидрогенизация процестері Co, Mo, Ni, Cu, W және басқа өтпелі металдар қолданылатын металл оксидінің катализаторларында қатаң жағдайларда (жоғары температура мен сутегі қысымы) жүзеге асырылады. Платина тобындағы металдарға негізделген каталитикалық жүйелер, әсіресе Pt, Pd, Rh және Ru, гидродегидрлеу реакцияларының ең тиімді және селективті катализаторлары болып табылады. Өнеркәсіпте VIII топтағы металл негізіндегі катализатор да, сульфидтер де кеңінен қолданылады; дегенмен, бензол мен хош иісті көмірсутектерді гидрогенизациялау қазіргі уақытта қатаң жағдайларда жүзеге асырылады. Жақында Pt-Pd катализаторлары мұнай өнімдерін гидротазарту үшін, әсіресе бензиндегі бензолды және дизельдегі хош иісті қосылыстарды қалпына келтіру үшін қарқынды қолданылды, сондықтан зерттеушілер оларды мұқият бақылап отырды. Pt/Al₂O₃-ке Pd қосу бензолды гидрлеу кезінде белсенділік пен тұрақтылықтың жоғарылауына әкеледі. Тсымалдаушы мен модификатордың табиғатын өзгерту арқылы катализаторлар металдардың біркелкі таралуына қол жеткізеді, бұл құрамында күкірт бар қосылыстарға қатысты оңтайлы қышқылдық пен тұрақтылықты сақтайды (Әбу Бакар, 2009; Арун, 2009; Карол, 2003; Росси, 2009; Чжоу, 2009).

Көлік құралдарының іштен жану қозғалтқыштарында бензинді жағу кезінде негізгі улы компоненттер көміртегі тотығы, жанбаған жеңіл көмірсутектер, күйе, күкірт және азот оксидтері болып табылады. Қазақстан үшін, барлық елдер сияқты, ауаның ластану проблемалары өзекті болды және болып қала береді. Қазақстанда күн сайын 2 миллионға жуық көлік құралы 4 миллион тоннадан астам зиянды шығарындылар шығарады. Қазақстанның көптеген өнеркәсіптік қалаларының ауаның ластану деңгейі қолданыстағы нормативтік шектерден 6–10 есе артық. СО-ның СО₂-ге, көмірсутектердің СО₂ және Н₂О-ға және күкірт диоксидінің триоксидке толық каталитикалық тотығуы автомобиль көлігінің зиянды шығарындыларын бейтараптандырудың ең тиімді әдістерінің бірі болып табылады (Григоренко, 2017; Колбановский, 2002; Крылов, 2007).

Каталитикалық түрлендіргіштерді үш негізгі топқа бөлуге болады: құрамында асыл металдар бар; өтпелі металл оксидтерінен тұрады; және d-элемент оксидтері мен платина тобындағы металдарды қамтитын аралас катализаторлар. Алайда, асыл металдарды қолданатын катализаторлар ең көп таралған болып қала береді және платина металдарының қымбаттығына қарамастан, қалдық газдарды өнеркәсіптік тазарту үшін кеңінен қолданылады. Катализаторлардың белсенді компоненттерінің табиғаты мен өзара әрекеттесуі, сондай-ақ каталитикалық реакция механизмі туралы мәселе кеңінен талқыланды. Көптеген зерттеулердің нәтижелері кобальт негізіндегі каталитикалық жүйелер бірегей CO тотығу белсенділігінің арқасында төмен температурада каталитикалық белсенділікке ие екенін көрсетті (Коул, 2010; Раттан, 2014).

Алюминий оксидінің $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторына әртүрлі синтез әдістеріне әсерін зерттеу сіндіру әдістерімен алынған катализатордың жоғары белсенділігі бар екенін көрсетті. Рентгенография әдісімен CoAl_2O_4 , Co_3O_4 , Co және Al_2O_3 фазалары $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторларында Co мазмұнына байланысты болатыны көрсетілген. Co-ты асыл металдармен, атап айтқанда Pt және Co оксидтерімен біріктіру нәтижесінде алынған катализаторлар зерттелді. Асыл металл промоторлары $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторларының каталитикалық белсенділігі мен тотықсыздануын жақсартады. Платинаның болуы қалпына келтіру процесін жеделдетіп қана қоймай, сонымен қатар сіндіргіш катализаторды дайындау кезінде де, қалпына келтіру процесінде де пайда болатын күрделі шпинель құрылымдарын қалпына келтірудің жеке кезеңдерінің реттілігін өзгертетіні анықталды.

Алыс шет елдер арасында қоршаған ортаны қорғау катализаторларының жетекші өндірушілері UOP, Engelgard (АҚШ), Imperial Chemical Industry (ICI, Англия), Haldor Topse (Дания), Girdler (Швеция) және Rhone Poulenc (Франция) болып табылады. Бұл фирмалар пайдаланылған газдарды тазарту үшін катализаторларды үнемі жетілдіріп отырады, өйткені қоршаған ортаны қорғау талаптары қатайып келеді. Сипатталған экологиялық мәселені шешудің бір жолы бар – көлік құралдары экологиялық таза болуы керек. Біріншіден, бензиннің сапасын жақсарту керек, екіншіден, улы шығарындылардан шығатын газдарды бейтараптандырудың тиімді жүйесін қолдану қажет (Ван, 2012; Восуги, 2017; Озкара, 2005; Ма, 2012; Янссон 2002).

Бұл зерттеу жұмысы мотор отынының көмірсутек құрамын жақсарту және пайдаланылған газдардың улы компоненттерін бейтараптандыру жолымен автомобиль көлігінің уытты пайдаланылған газдарын тазарту арқылы Қазақстанның ауа бассейнін тазартудың экологиялық проблемасын шешуге бағытталған. Зерттеу жұмыстарын жүргізу барысында $10\%\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ және $15\%\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ және биметалды $\text{Co}:\text{Mg}=2:1$ катализаторлары синтезделді. Бұл зерттеу жұмысында катализаторлар $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сәйкес металл қосылыстары бар сулы тұз ерітінділері болды, құрамында Co 10%. Кобальт оксидтеріне бәсекелес ретінде магний оксиді қоспалары бар үлгілер $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ және $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тұздарының жалпы ерітіндісінен Al_2O_3 біркелкі сіндіру әдісімен бір мезгілде араластыра отырып дайындалады, құрамында $10\%\text{Co}$ және $15\%\text{Mg}$ бар сіндіру әдіспен дайындалады.

Зерттеу нысаны мен әдістері

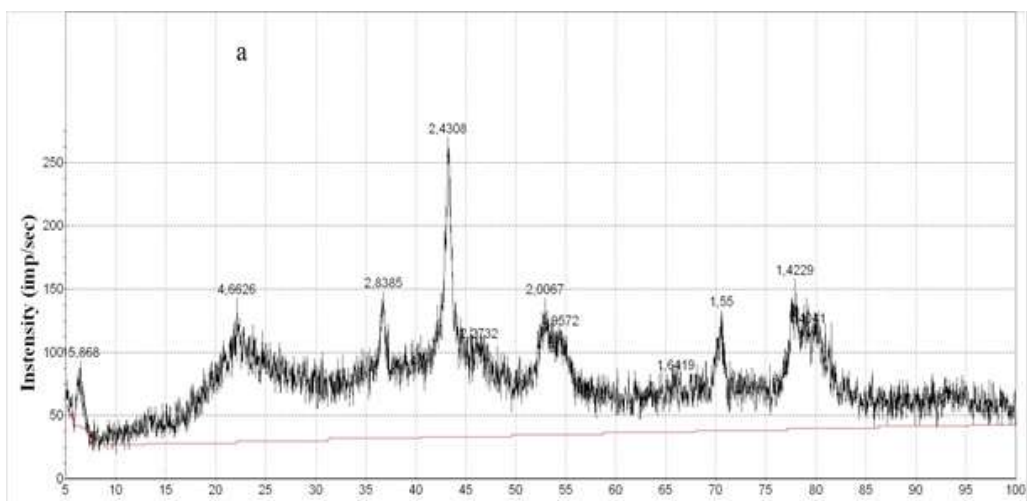
Катализатор ылғал сыйымдылығы бойынша ауаны сіңірудің дәстүрлі әдісімен дайындалды. Алдымен алюминий оксиді 550°C температурада 3 сағатқа кептірілді. Содан кейін тасымалдағыштың ылғалдылығы анықталды. Mg және Co титрленген ерітінділері 0,12 г/мл және 0,16 г/мл $Mg(NO_3) \cdot 6H_2O$ және $Co(NO_3) \cdot 6H_2O$ нитрат тұздарының концентрациясымен дайындалды. Содан кейін белгілі бір мөлшерде дистилденген су қосылады, бүкіл қоспасы жақсылап араластырылады және кептірілген тасымалдаушы ерітіндіге салынады, толықтай сіндіріп араластырады, бір күнге бөлме температурасында қалдырылады. Алынған катализаторды араластырылып ұнтақ күйге келгенше араластырылады, содан кейін 1 сағаттан 300, 400, 550, 650, 750, 800, 900, 950, 1100°C температураларда қыздырылады. Нәтижесінде келесі катализаторлар дайындалды: 10% Co/Al_2O_3 , 15% Mg/Al_2O_3 және биметалды $Co:Mg=2:1$.

Алынған дифракциялық деректер Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институтында дифрактометрдегі рентгендік дифракция әдісімен ДРОН-4-0.7 (Ресей) құрылғысында алынды. Рентгенофазалық талдауды физикалық зерттеу әдістері зертханасының ғылыми қызметкері В.П. Григорьева жүргізді. Рентгенофазалық талдау (РФТ) шарттары: $CoK\alpha$ сәулелену, $2\theta=5-100^\circ$ бұрыштарының аралығында, ұнтақ әдісімен жүргізілді. Және БЭТ бойынша талдауда нәтижелерді Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институтының зертханасында жүргізілді.

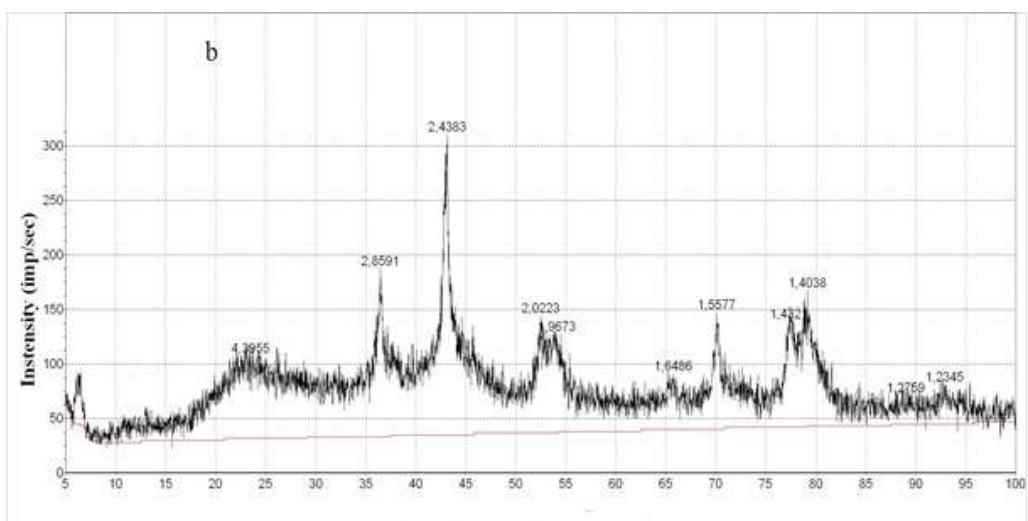
Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

550, 800 және 1100°C температурада күйдірілген 10% Co/Al_2O_3 катализатор үлгілерінің дифрактограммалары көрсетілген (сурет 1-3). 550°C температурада Co_3O_4 кобальт шпинельдеріне тән фазалар байқалады. Айта кету керек, кобальт алюминаты, $CoAl_2O_4$ жақын фазалар жиынтығына ие. Бұл қосылыстар тек фазалық құрамымен ерекшеленеді бұл тек Co_3O_4 ке тән: 4.67, 2.87, 2.46, 2.02, 1.57 және 1,43 Å. Al_2O_3 фазалары байқалмайды. Үлгіні ауада 800°C температурада қыздыру 4,67 Å температурада фазалардың төмендеуіне және Co_3O_4 және $CoAl_2O_4$ фазаларының жиынтығының сақталуына әкеледі. $\gamma-Al_2O_3$ фазасы айтарлықтай жоғары дисперсияға байланысты айқын көрінбейді және $\alpha-Al_2O_3$ жоқ. 1100°C температурада Co_3O_4 -тен 4,7 Å-ге дейінгі фаза шу деңгейінде болады және бұл фаза жоқ. Рентгенограммада $CoAl_2O_4$ фазалары, сондай-ақ $\alpha-Al_2O_3$ фазалары бар: 3.50, 2.58, 2.36, 2.07, 1.75, 1.60, 1.56, 1.40, 1.37 және 1,24 Å.

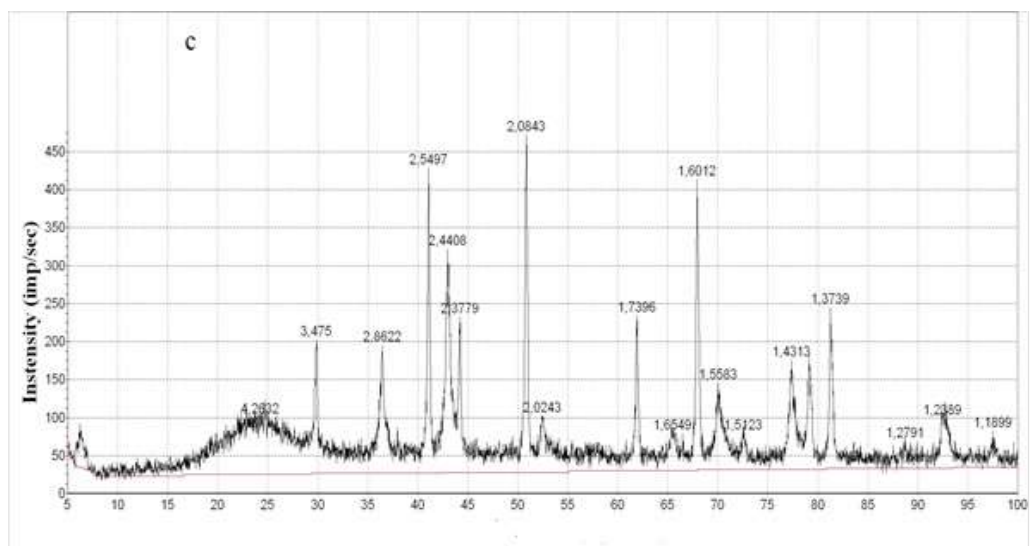
Үлгінің температурасы 550°C, содан кейін максимумның қарқындылығы 850°C температурада айтарлықтай төмендейді, 1100°C температурада барлық дерлік кобальт оксиді кобальтоалюминий шпинеліне айналады.



Сур. 1. (a) 550°C кезінде күйдірілген 10%Co/Al₂O₃ катализатордың рентгендік фазалық талдауы (Fig. 1. X-ray diffraction analysis of the 10% Co/Al₂O₃ catalyst calcined at (a) 550°C)



Сур. 2. (b) 800°C кезінде күйдірілген 10%Co/Al₂O₃ катализатордың рентгендік фазалық талдауы (Fig. 2. X-ray diffraction analysis of the 10%Co/Al₂O₃ catalyst calcined at (b) 800°C)

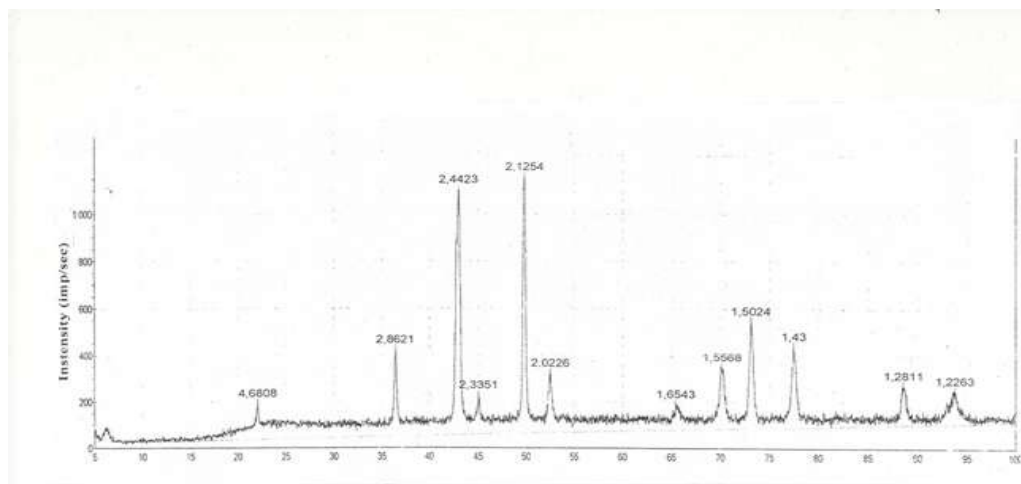


Сур. 3. (с) 1100°C кезінде күйдірілген 10%Co/Al₂O₃ катализатордың рентгендік фазалық талдауы (Fig. 3. X-ray diffraction analysis of the 10% Co/Al₂O₃ catalyst calcined at (c) 1100°C)

Кесте 1. Әр түрлі температурада дайындалған 10%Co/Al₂O₃ катализаторының беттік ауданы

№	Катализатор	S, м ² /г
1	Тасымалдағыш 550°C,	210,4
2	10%Co/Al ₂ O ₃ , бастапқы	146,6
3	10%Co/Al ₂ O ₃ , 1 сағат, 300°C,	182,1
4	10%Co/Al ₂ O ₃ , 1 сағат, 400°C,	184,4
5	10%Co/Al ₂ O ₃ , 1 сағат, 550°C,	173,0
6	10%Co/Al ₂ O ₃ , 1 сағат, 650°C,	162,6
7	10%Co/Al ₂ O ₃ , 1 сағат, 750°C,	143,6
8	10%Co/Al ₂ O ₃ , 1 сағат, 800°C,	135,5/138,1
9	10%Co/Al ₂ O ₃ , 1 сағат, 900°C,	118,1
10	10%Co/Al ₂ O ₃ , 1 сағат, 950°C,	93,3
11	10%Co/Al ₂ O ₃ , 1 сағат, 1100°C,	21,5

Бэт бойынша адсорбция әдісімен әр түрлі температурада алюмокобальт үлгілерінің беттері анықталды (кесте 1). Тасымалдаушыны кобальт нитратымен сіңдіргеннен кейін тасымалдаушының беті 210,4-тен 146,6 м²/г-ға дейін төмендейді, 300–400°C температура аралығында үлгілердің беті 146,6-дан 182,1-184,4 м²/г-ға дейін артады, шамасы, кобальт нитратының ыдырауы үшін, ал қыздыру температурасы одан әрі жоғарылаған кезде басында біртіндеп төмендейді және күрт төмендейді 950°C-дан жоғары қыздырғаннан кейін.



Сур. 4. 1100°C температурада күйдірілген Co:Mg=2:1/Al₂O₃ катализаторының рентгендік фазалық талдауы

(Fig. 4. X-ray diffraction analysis of the Co:Mg=2:1/Al₂O₃ catalyst calcined at 1100°C)

Co(NO₃)₂·6H₂O және Mg(NO₃)₂·6H₂O ертіндісінде бірге сіңдірілген, содан кейін 1100°C температурада 1 сағат бойы қыздыру кезінде MgO фазаларының екі жиынтығы және CoO/MgO қатты ертіндісі байқалады - 2.41, 2.13, 1.48, 1.27 және 1.21 Å және Co₃O₄ - 4,66, 2,86, 2,45, 2,03, 1,58 және 1,43 Å (сурет 4). Жақын фазалар жиынтығында шпинельдер де бар: MgCo₂O₄ және CoAl₂O₄. Алайда, Co₃O₄ осы екі шпинельден айырмашылығы, қарқындылығы шамамен 19% болатын 4,67 Å фазасы, бұл жиынтықты Co₃O₄ фазасының болуына мүмкіндік береді. Дегенмен, шпинельдердің әсіресе MgO, MgAl₂O₄ және CoAl₂O₄ болуын жоққа шығара алмаймыз. Айта кету керек, рентгенограммада γ формаларынан Al₂O₃ фазалары жоқ және MgAl₂O₄ фазалары жоқ, бұл MgO және Al₂O₃ (қысым 280 К және температура 1100°C) қатты жағдайда болуы мүмкін.

Қорытынды

Зерттеу жұмыстарын жүргізу барысында 10%Co/Al₂O₃ және 15%Mg/Al₂O₃ және биметалды Co:Mg=2:1 катализаторлары синтезделді. Катализаторлар Co(NO₃)₂·6H₂O сәйкес металл қосылыстары бар сулы тұз ертінділері болды, құрамында Co 10 %. Кобальт оксидтеріне бәсекелес ретінде магний оксиді қоспалары бар үлгілер Co(NO₃)₂·6H₂O және Mg(NO₃)₂·6H₂O тұздарының жалпы ертіндісінен Al₂O₃ біркелкі сіңіру әдісімен бір мезгілде араластыра отырып дайындалады, құрамында 10%Co және 15%Mg бар сіңдіру әдіспен дайындалады. Осылайша, дайындалған катализаторлардың қасиеттері рентгендік фазалық талдау әдісімен зерттелді. Рентгендік нәтижелер метан мен көмірсутектердің толық тотығуы үшін белсенді емес оттегін құрайтын Co(AlO₂)₂ шпинельдерінің түзілуін көрсетеді. Co және Mg катализаторының модификациялары шпинельдің пайда болуына жол бермейді, осылайша катализаторлардың белсенділігін арттырады.

ӘДЕБИЕТТЕР

Абдулминев К.Г., Манушков В.А., Гибадуллин А.К. (2023). Катализикалық риформинг бензиндеріндегі бензол құрамын төмендету технологиялары. Ағылш. 2013, 11, 137–140.

Ахметзянов Д.Р., Набиев М.С., Солодова Н.Л. (2017). Риформинг катализатынан бензолды кетіру әдістері. Технология. Университет, 2017, 20, 23–27.

Арун В., Шридеви Н., Робинсон П.П., Манжу С., Юсуф К.К.М. (2009). Бензолды тотықсыздандыру катализаторы ретінде Ni(II) және Ru(II) Шифф негіздік кешендері. Джей Маул. Катал. Химия. 2009, 304, 191–198.

Әбу Бакар Н.Х.Х., Беттахар М.М., Әбу Бакар М., Монтеверди С., Исмаил Дж., Alnot M. (2009). Бензолды гидрлеу үшін боргидридті тотықсыздандыру арқылы алынған PtNi катализаторлары. Дж. Катал. 2009, 265, 63–71.

Ван Х.Ф., Кавана Р., Го Ю.Л., Го Ю., Лу Г., Ху П. (2012). Co_3O_4 ерекше жоғары катализикалық белсенділігінің шығу тегі және оның төмен температурада со тотығуына арналған морфологиялық химиясы. Дж. Катал. 2012, 296, 110–119.

Восуги В., Далай А.К., Абацоглу Н., Ху Ю. (2017). Фишер-Тропш синтезі үшін мезопорозды алюминий оксидіне жағылған кобальт катализаторларының сипаттамалары. Қосымша. Катал. 2017, 547, 155–163.

Григоренко Р.И., Давидханова М.Г., Грунский В.Н. (2017). Көміртегі тотығының тотығуы мысалында блокты кобальт катализаторларының белсенділігін зерттеу. Химияның жетістіктері, 2017, 31, 45–52.

Иванов В.Н., Сторчевус В.К. (1990). Экология және автомобильдеу, 2-ші басылым: Киев, Украина, 1990; Б. 128.

Карол И.Л., Киселев А.А. Атмосфераның "денсаулығына" келтірілген зиянды бағалау. 2003, 6, 18–21.

Коул К.Дж., Карли А.Ф., Крудейс М.Дж., Кларк М., Тейлор С.Х., Хатчингс Г.Дж. Мыс және марганец оксиді катализаторлары, алтынның тұндыруымен өзгертілген: қоршаған орта температурасында көміртегі тотығының тотығу белсенділігіне әсері. Катал. 2010, 138, 143–147.

Колбановский Ю.А. Бензин қозғалтқыштары үшін экологиялық таза отын жасаудың кейбір мәселелері. Химия. 2002, 42, 154–159.

Кондрашев Д.О., Ахметов А.Ф. Жақсартылған экологиялық қасиеттері бар бензин компоненттерін алу үшін риформатты және гегіз процесін кезеңаралық ректификациялау технологиясын біріктірілген қолдану. Ағылш. 2006, 4, 1–9.

Крылов О.В., Третьяков В.П. Автокөліктің пайдаланылған газдарын катализикалық тазарту. Катал. Өнеркәсіп. 2007, 4, 44–54.

Матузов Г.Л., Ахметов А.Ф. Экологиялық қасиеттері жақсартылған автомобиль бензинін алу тәсілдері. Башқұрт химиясы. Дж. 2007, 14, 121–125.

Ма В., Джейкобс Г., Кеог Р.А., Букур Д.Б., Двайс Б.Х. Фишер-Тропш синтезі: Pd, Pt, Re және Ru асыл металл промоторларының $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторының 25% белсенділігі мен селективтілігіне әсері. Қосымша. Катал. 2012, 437, 1–9.

Озкара С., Акин А.Н., Мисирли З., Аксойлу А.Е. Металл жүктемесінің құрылымдық сипаттамаларына және тұндырылған $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ СО тотығуының төмен температуралық белсенділігіне әсері. Түркі. Дж. Химия. 2005, 29, 219–224.

Раттан Г., Кумар М. Кобальт катализаторларын қолдану арқылы көміртегі тотығының тотығуы: қысқаша шолу. Хим. Хим. Технология. 2014, 8, 249–260.

Росси Л.М., Мачадо Г. Рутений диоксидінің прекурсорынан алынған рутений нанобөлшектері: жұмсақ жағдайда ареналарды гидрлеуге арналған жоғары белсенді катализатор. Джей.Маул. Катал. Химия. 2009, 298, 69–73.

Чжоу Х., Ву Т., Ху Б., Цзян Т., Хан Б. Кремний диоксидіне егілген поли (N-винил-2-пирролидон) тұрақтандырылған Ru нанобөлшектері: хош иісті қосылыстарды гидрлеуге арналған өте белсенді және тұрақты катализаторлар. Джой. Моул. Катал. Химия. 2009, 306, 143–148.

Янссон Дж., Андерс Э.С., Пальмквист А.Э.С., Фриделл Э., Скоглунд М., Эстерлунд Л., Тормелен П., Лангер В. Төмен температуралық СО тотығуындағы Co_3O_4 катализикалық белсенділігі туралы. Дж. Катал. 2002, 211, 387–397.

REFERENCE

- Abu Bakar N.H.H., Bettahar M.M., Abu Bakar M., Monteverdi S., Ismail J., Alnot M. PtNi catalysts prepared via borohydride reduction for hydrogenation of benzene. *J. Catal.* 2009, 265, 63–71.
- Abdul'minev K.G., Manushkov V.A., Gibadullin A.K. Technologies for decreasing benzene in catalytic reforming gasolines. *Pet. Eng.* 2013, 11, 137–140.
- Akhmetzyanov D.R., Nabiyev M.S., Solodova N.L. Methods of removing benzene from reforming catalyzate. *Bull. Technol. Univ.* 2017, 20, 23–27.
- Arun V., Sridevi N., Robinson P.P., Manju S., Yusuff, K.K.M. Ni(II) and Ru(II) Schiff base complexes as catalysts for the reduction of benzene. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2009, 304, 191–198.
- Cole K.J., Carley A.F., Crudace M.J., Clarke M., Taylor S.H., Hutchings G.J. Copper manganese oxide catalysts modified by gold deposition: The influence on activity for ambient temperature carbon monoxide oxidation. *Catal. Lett.* 2010, 138, 143–147.
- Grigorenko R.I., Davidkhanova M.G., Grunsky V.N. Study of the activity of block cobalt catalysts by the example of oxidation of carbon monoxide. *Uspekhi Khimii Khimicheskoy Tekhnologii* 2017, 31, 45–52.
- Ivanov V.N., Storchev, V.K. *Ecology and Motorization*, 2nd ed.; Budivelnik: Kyiv, Ukraine, 1990; p. 128.
- Jansson J., Anders E.C., Palmqvist A.E.C., Fridell E., Skoglundh M., Österlund L., Thormählen P., Langer V. On the catalytic activity of Co_3O_4 in low-temperature CO oxidation. *J. Catal.* 2002, 211, 387–397.
- Karol' I.L., Kisselev A.A. Assessment of damage to "health" of the atmosphere. *Priroda* 2003, 6, 18–21.
- Kolbanovskii Y.A. Some questions of creation of environmentally friendly fuels for gasoline engines. *Pet. Chem.* 2002, 42, 154–159.
- Kondrashev D.O., Akhmetov A.F. Combined application of the inter-stage reformat rectification technology and the REGIZ process to obtain gasoline components with improved environmental properties. *Pet. Eng.* 2006, 4, 1–9.
- Krylov O.V., Tretyakov V.P. Catalytic purification of exhaust gases of motor transport. *Katal. Promyshlennosti.* 2007, 4, 44–54.
- Matuzov G.L., Akhmetov A.F. Ways of production of automobile gasoline with improved ecological properties. *Bashkir Chem. J.* 2007, 14, 121–125.
- Ma W., Jacobs, G., Keogh R.A., Bukur D.B., Dvais B.H. Fischer-Tropsch synthesis: Effect of Pd, Pt, Re, and Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a 25 % $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* 2012, 437, 1–9.
- Ozkara S., Akin A.N., Misirli Z., Aksoylu A.E. The effect of metal loading on structural characteristics and low temperature CO oxidation activity of coprecipitated $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Turk. J. Chem.* 2005, 29, 219–224.
- Rattan G., Kumar, M. Carbon monoxide oxidation using cobalt catalysts: A short review. *Chem. Chem. Technol.* 2014, 8, 249–260.
- Rossi L.M., Machado G. Ruthenium nanoparticles prepared from ruthenium dioxide precursor: Highly active catalyst for hydrogenation of arenes under mild conditions. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2009, 298, 69–73.
- Vosoughi V., Dalai A.K., Abatzoglou N., Hu Y. Performances of promoted cobalt catalysts supported on mesoporous alumina for Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* 2017, 547, 155–163.
- Wang H.F., Kavanagh R., Guo Y.L., Guo Y., Lu G., Hu P. Origin of extraordinarily high catalytic activity of Co_3O_4 and its morphological chemistry for CO oxidation at low temperature. *J. Catal.* 2012, 296, 110–119.
- Zhou X., Wu T., Hu B., Jiang T., Han B. Ru nanoparticles stabilized by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) grafted onto silica: Very active and stable catalysts for hydrogenation of aromatics. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2009, 306, 143–148.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 3. Number 456 (2023), 84–95

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.179>

UDC 547.972

© **Y. Ikhsanov, A.S. Shevchenko, Yu. Litvinenko, 2023**
Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: erbol.ih@gmail.com

STUDY OF SOME COMPOUNDS AND BACTERICIDAL ACTIVITY OF *DATURA STRAMONIUM*

Ikhsanov Y.S. — PhD, Leading Researcher, Head of the Laboratory of Organic Synthesis and Chemistry of Medicinal Substances, Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi Avenue 71, Almaty 050040

E-mail: erbol.ih@gmail.com <https://orcid.org/0000-0003-4640-9584>;

Shevchenko A.S. — PhD, Senior Lecturer, Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi Avenue 71, Almaty 050040

E-mail: shevchenko_anas@mail.ru , <https://orcid.org/0000-0002-3036-9306>;

Litvinenko Yu.A. — Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer, Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi Avenue 71, Almaty 050040

E-mail: rumex1978@gmail.com , <https://orcid.org/0000-0002-6387-187X>.

Abstract. *Datura Stramonium* from the *Solanaceae* family, known for its poisonous and medicinal properties. It has antibacterial, anti-inflammatory, antispasmodic, anticholinergic, antitumor, fungicidal, acaricidal, pesticidal action. Actions are due to the content of various biologically active substances (BAS) such as alkaloids, organic acids, flavonoids, essential oils. The plant is widely used in folk and modern medicine. The growing species of the *Datura Stramonium* plant in Kazakhstan is poorly studied. Considering the wide reserves in the country, the proven biological activity in foreign countries and the widespread use in medicine, agriculture, as a fuel, there is interest in the study of this herbal raw material and replenishing the base of medicinal herbal preparations from domestic raw materials. This article presents the results of a study of the chemical composition of the non-polar fraction of the extract from the aerial part of *Datura Stramonium* L studied by chromatography-mass spectrometry and the study of the bactericidal activity of BAS complexes isolated from some organs of the plant *Datura Stramonium* L..

Keywords: chemical composition, alkaloids, bactericidal activity, *Datura Stramonium*, *Datura*

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest

© Е. Ихсанов, Ю. Шевелева, Ю. Литвиненко, 2023

«әл-Фараби Қазақ ұлттық университеті», Алматы, Қазақстан.

E-mail: erbol.ih@gmail.com

DATURASTRA MONIUM-НЫҢ КЕЙБІР ҚОСЫЛЫСТАРЫН ЖӘНЕ БАКТЕРИЦИДТІК БЕКЕНДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ.

Ихсанов Е.С. — PhD, SNS, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Дәрілік заттардың органикалық синтезі және химиясы зертханасының меңгерушісі, 050040, Алматы, Әл-Фараби даңғылы 71

E-mail: erbol.ih@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4640-9584>;

Шевченко А.С. — PhD, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің аға оқытушысы, 050040, Алматы, Әл-Фараби даңғылы 71

E-mail: shevchenko_anas@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3036-9306>;

Литвиненко Ю.А. — п.ғ.д., әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің аға оқытушысы, 050040, Алматы, Әл-Фараби даңғылы 71

E-mail: rumex1978@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6387-187X>.

Аннотация. *Solanaceae* тұқымдасына жататын *Datura Stramonium* өсімдік, өзінің улы және емдік қасиеттерімен танымал. Ол бактерияға қарсы, қабынуға қарсы, спазмолитикалық, антихолинергиялық, ісікке қарсы, фунгицидтік, акарицидтік, пестицидтік әсерге ие. Әрекеттер құрамында алкалоидтар, органикалық қышқылдар, флавоноидтар, эфир майлары сияқты әртүрлі биологиялық белсенді заттардың (BAS) болуына байланысты. Зауыт халықтық және заманауи медицинада кеңінен қолданылады. *Datura Stramonium* өсімдігінің Қазақстанда өсетін түрі нашар зерттелген. Еліміздегі мол қорын, шет елдерде дәлелденген биологиялық белсенділігін және медицинада, ауыл шаруашылығында отын ретінде кеңінен қолданылуын ескере отырып, осы шөп шикізатын зерттеуге және отандық шикізаттан дәрілік шөп препараттарының базасын толықтыруға қызығушылық бар. материалдар. Бұл мақалада хроматографиялық-масс-спектрометриямен зерттелген *Datura Stramonium* L сығындысының полярлы емес фракциясының химиялық құрамын зерттеу және кейбір мүшелерден бөлінген BAS кешендерінің бактерицидтік белсенділігін зерттеу нәтижелері берілген. өсімдік *Datura Stramonium* L

Түйін сөздер: химиялық құрамы, алкалоидтары, бактерицидтік белсенділігі, *Datura Stramonium*, *Datura*

Мүдделер қақтығысы: Авторлар осы мақалада мүдделер қақтығысы жоқ деп мәлімдемейді.

© Е. Ихсанов, Ю. Шевелева, Ю. Литвиненко, 2023

«Казахский Национальный университет им. аль-Фараби», Алматы, Казахстан.

E-mail: erbol.ih@gmail.com

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ И БАКТЕРИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ *DATURA STRAMONIUM*

Ихсанов Е.С. — PhD, СНС, Заведующий лабораторией органического синтеза и химии лекарственных веществ, Казахского национального университета имени аль-Фараби, проспект Аль-Фараби 71, Алматы 050040

E-mail: erbol.ih@gmail.com <https://orcid.org/0000-0003-4640-9584>;

Шевченко А.С. — PhD, старший преподаватель Казахского национального университета имени аль-Фараби, проспект Аль-Фараби 71, Алматы 050040

E-mail: shevchenko_anas@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3036-9306>;

Литвиненко Ю.А. — К.х.н., старший преподаватель Казахского национального университета имени аль-Фараби, проспект Аль-Фараби 71, Алматы 050040

E-mail: rumex1978@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6387-187X>.

Аннотация. растение *Datura Stramonium* из семейства Пасленовые, известное ядовитыми и лечебными свойствами. Оно обладает антибактериальным, противовоспалительным, спазмолитическим, антихолинергическим, противоопухолевым, фунгицидным, акарицидным и пестицидным действиями. Действия обусловлены содержанием различных биологически активных веществ (БАВ) как алкалоиды, органические кислоты, флавоноиды, эфирные масла. Растение широко применяется в народной и современной медицине. Произрастающий вид растения *Datura Stramonium* в Казахстане малоизучен. Учитывая широкие запасы в стране, доказанную биологическую активность в зарубежных странах и широкое применение в медицине, сельском хозяйстве, в качестве топлива есть интерес в исследовании данного растительного сырья и пополнения базы лекарственных растительных препаратов из отечественного сырья. В данной статье приводятся результаты исследования химического состава неполярной фракции экстракта из надземной части *Datura Stramonium* L изученной методом хромато-масс-спектрометрии и изучение бактерицидной активности комплексов БАВ выделенных из некоторых органов растения *Datura Stramonium* L..

Ключевые слова: химический состав, алкалоиды, бактерицидная активность, *Datura Stramonium*, *Datura*

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Introduction

Datura Stramonium (common *Datura*) is an annual herbaceous plant of the *Solanaceae* (nightshade) family. The plant has a wide geographic distribution, is easy to cultivate and grows well in open, sunny areas. Reaches up to 0.5–1.5 m in height. All parts of the plant are rich in tropane alkaloids (hyoscyamine, scopolamine in large quantities), which serve as a defense mechanism against herbivores. Tropane alkaloids exhibit hallucinogenic, toxic and pharmaceutical effects. Since ancient times,

the therapeutic effects obtained after taking parts of the *Datura* plant known. To date, anticholinergic actions, control over the nervous system of alkaloids hyoscyamine and scopolamine used in the modern pharmacopoeia (Benítez, 2018; Bye, 2013; Rui Wang, 2010; Ruan, 2013). The plant is rich in a complex of biologically active substances (alkaloids, polysaccharides, flavonoids, coumarins, organic acids, essential oils), due to which they are used in medicine. In folk medicine, the plant used to treat patients with hysteria, epilepsy, depression, migraine headaches, spastic speech and swallowing disorders. In medical practice, *Datura* preparations used mainly as antispasmodics: for bronchial asthma, spastic bronchitis, convulsive cough. It used as an insecticidal agent against pests (hawthorn caterpillars, cabbage moths, mites and herbivorous bugs) (Rai, 2013; Xu, 2017; Kuete, 2014). In addition, *Datura* oil can serve as a raw material for the production of biodiesel fuel. The researchers report that the plant's oil has good kinetic viscosity. Biodiesel fuel from plant seed oil has the same calorific value and cetane number as diesel fuel (Ibrahim, 2018; El Bazaoui, 2011; Sharma, 2009; Banso, 2006).

Kazakhstan has wide stocks of the plant *Datura Stramonium*, but it is practically not studied. In this connection, there is relevance in its research and replenishment of drugs made from domestic raw materials.

Methods and materials

The object of the study is the aerial part, the *Datura Stramonium* plant, collected in the Almaty region in the vegetative phase of development.

Identification of the chemical composition of the hexane extract obtained from the seeds of *Datura Stramonium* L. carried out by GC/MS on a Thermo Fisher device. The temperature of the thermostat of the column programmed: initial temperature – 50°C. Retention – 3.0 min, then rise in temperature at a rate of 4°C/min to 220°C, hold for 4.5 min, then rise in temperature at a rate of 10°C/min to 250°C, hold for 1.0 min, at the end rise in temperature at a rate of 10°C/min to 290°C, hold – 2.0 min, total time – 60 min.

Obtaining and analysis of the bactericidal activity of a conditional phytopreparation obtained from the bolls of the plant *Datura Stramonium* L.

Obtaining a conditional phytopreparation (K-1) from boxes of *Datura Stramonium* L. 5 g of crushed raw materials to a particle size passing through a sieve with a diameter of 4–7 mm, pour 40 ml of 70 % ethyl alcohol in a ratio (1:4) into a pre-weighed round-bottom flask. Then it heated to 40°C under reflux for 3 hours, cooled, the loss in mass replenished with a solvent, after which is closed with a ground stopper and kept at room temperature for 24 hours to determine the amount of extractives. The extract then filtered. The extraction process is repeated 2 more times in the manner described above. The combined filtrates are concentrated in vacuo. After drying, a conditional phytopreparation K-1 obtained.

Conditional phytopreparation K-1 transferred for the study of bactericidal activity to the laboratory of the Kazakh Research Institute of Plant Protection and Quarantine named after Zh. Zhiembaev.

In laboratory conditions, the effectiveness of conditional phytopreparation K-1 evaluated in concentrations: 10 %, 20 %. The bactericidal properties of the presented biological preparations carried out in laboratory conditions by the method of wells on potato agar (KA), according to the guidelines.

As test objects, a pure culture of the bacterium *Erwinia amylovora*, the causative agent of bacterial burn, used, which identified by PCR analysis. In Petri dishes with a nutrient medium, a daily culture of the test-object inoculated, the concentration was 109. In the center of the Petri dish of the inoculated test-object, 12 mm wells made, where ready-made solutions of biological preparations added. Petri dishes were placed in a thermostat at t 25–26°C, which is optimal for bacterial growth. After 3 days, the presence of a zone of inhibition of bacterial growth noted.

Results and discussion

The GC/MS method used to identify the chemical composition of some groups of biologically active substances in a hexane extract obtained from the seeds of a mature *Datura* plant.

In the hexane extract, 5 substances were identified by chemical nature, classified as coumarins, alkaloids and phenylpropanoids.

Substance 1 — white, white-yellow crystals, mp. 146–149°C, bp. 452.1±45.0°C, density 1.358±0.06 g/cm³, related to coumarins.

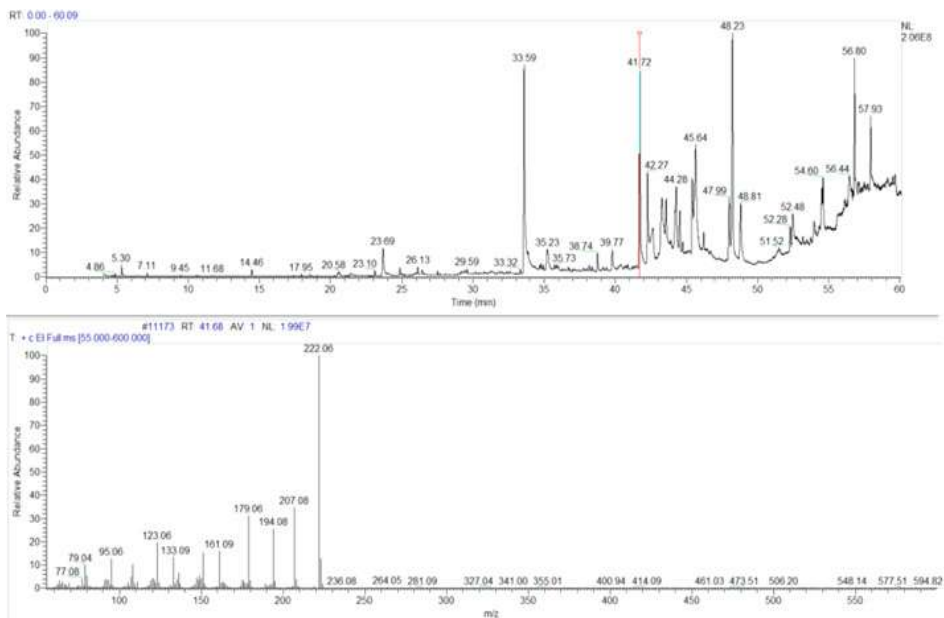


Figure 1 - GC/MS isofraxidin (extract)

From the mass spectrum of the substance presented in Figure 1, we see a protonated molecular ion at 222 m/z. Fragments at positions 207 and 179 indicate the loss of CH₃ and CO groups at carbon atoms C6 and C8, fragments at 194, 166, 151 and 123 m/z are associated with the breakage of CO groups. Therefore, taking into account the characteristic ion products, the loss of the CO fragment (which is the main fragmentation pathway for coumarins), it was concluded that this substance was assigned to coumarins.

Based on the comparison of the obtained GC/MS spectrum with the library, substance 1 identified as isofraxidin, the structural formula of which is shown in Figure 2.

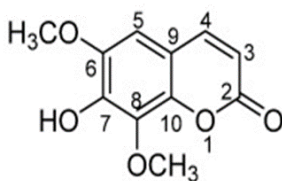


Figure 2 - Structural formula of isofraksidina

Substance 2 — crystallizes from ether in white needles, m.p. 62°C, is optically inactive, easily soluble in alcohol, chloroform and ether, somewhat more difficult in benzene, hardly soluble in water.

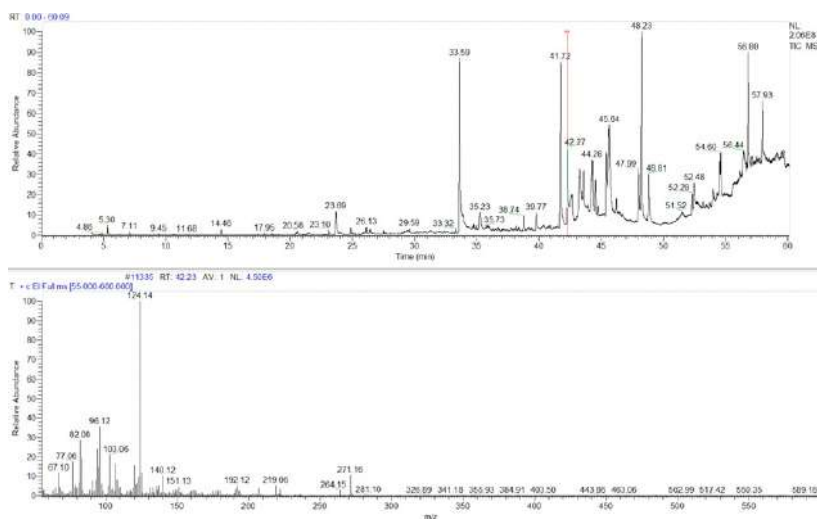


Figure 3 - GC/MS apotatropine (extract)

Figure 3 shows the characteristic signals of ions m/z 124, 93 and 91, which appeared in the spectrum of the protonated molecular ion at m/z 271. This result indicates that this is a dehydrated metabolite of atropine classified as an alkaloid.

Based on the comparison of the obtained GC/MS spectrum with the library, substance 2 identified as apotatropine, the structural formula of which shown in Figure 4.

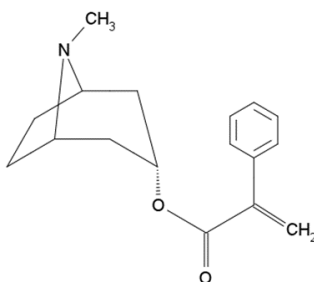


Figure 4 - Structural formula of apotatropine

Substance 3 — white crystalline or odorless granular powder with so pl. 115.5°C etc. 118°C, freely soluble in water and alcohol.

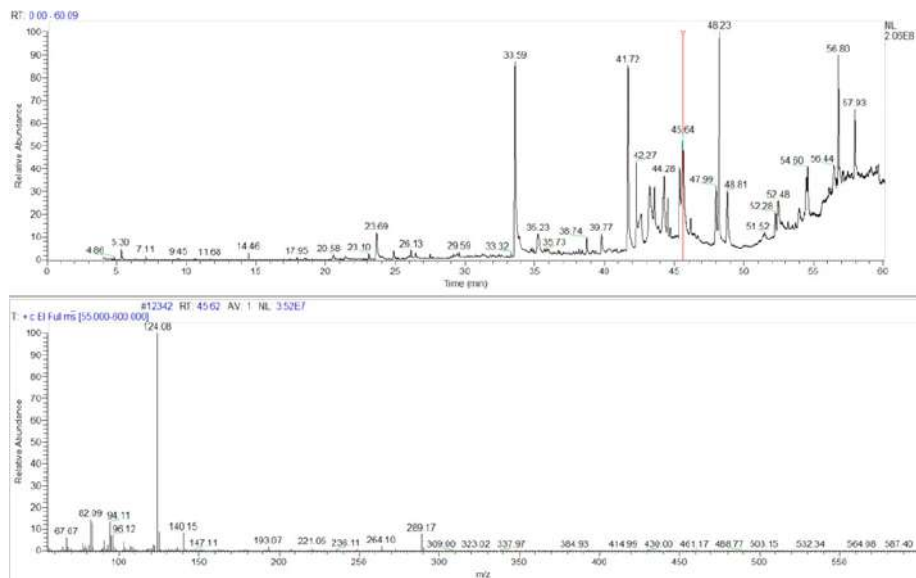


Figure 5 - GC/MS atropine (extract)

Full scan mass spectral analysis of substance 3 shown in Figure 5 revealed a protonated molecular ion m/z 289. Fragmentation of the protonated molecular ion atropine in the ion trap resulted in the formation of product ions at m/z 124.93. The most abundant product ion at m/z 124 was result of the loss of tropic acid ($C_9H_{10}O_3$). It was concluded that the ion at m/z 93 is result of the loss of NH_2CH_3 from the ion m/z 124.

Based on the comparison of the obtained GC/MS spectrum with the library, substance 3 identified as atropine, the structural formula of which shown in the figure.

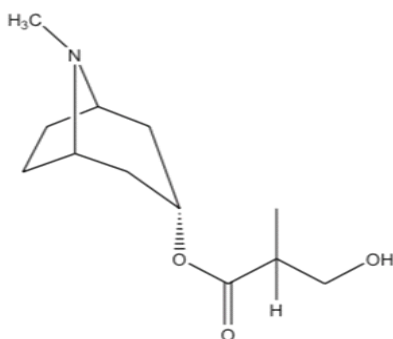


Figure 6 - Structural formula of atropine

Substance 4 — colorless transparent crystals or white crystalline powder with the like. 59°C, slightly soluble in water, good in alcohol.

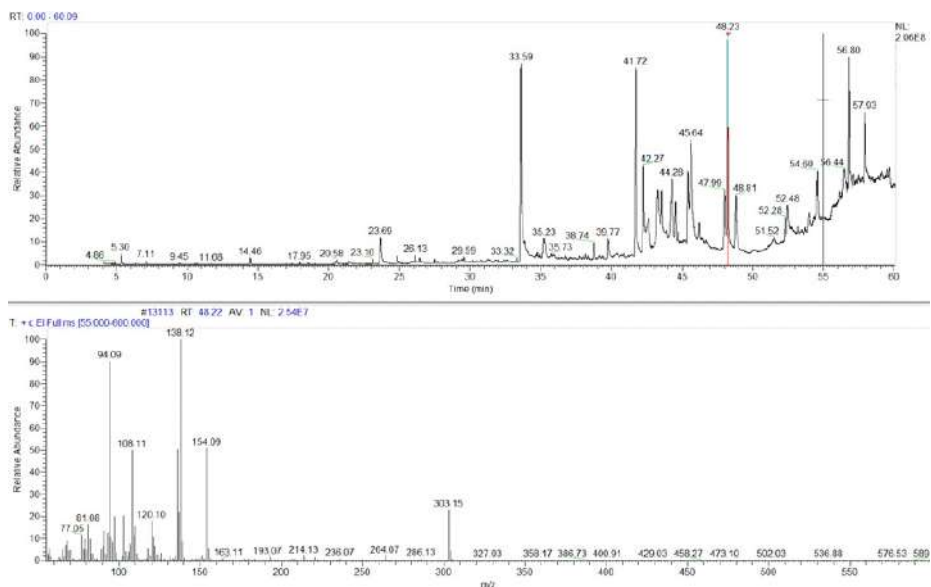


Figure 7 - GC/MS scopolamine (extract)

Mass spectral analysis of scopolamine in Figure 7 showed a protonated molecular ion m/z of 303. Fragmentation of the protonated molecular ion scopolamine in the ion trap resulted in five major product ions m/z : 286, 274, 156, 138, and 110. Product ions at m/z 286 and 274 resulted from the loss of H_2O and $HCHO$ from the molecular ion at m/z 303, respectively. The most abundant product ion at m/z 138 resulted from the loss of tropic acid ($C_9H_{10}O_3$). The ion at m/z 156 result of the loss of $C_9H_8O_2$. Fragment ions at m/z 156, 138, and 110 coexisted in the spectra at m/z 286 and 274. It concluded that the ions at m/z 156 and 138 represent a pair of characteristic scopolamine product ions.

Thus, based on the comparison of the obtained GC/MS spectrum with the library, substance 4 identified as scopolamine, the structural formula of which shown in Figure 8.

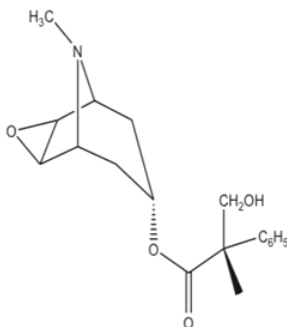


Figure 8 - Structural formula of scopolamine

Substance 5 - colorless crystalline compound with so pl. 74°C , bp $163\text{--}165^\circ\text{C}$.

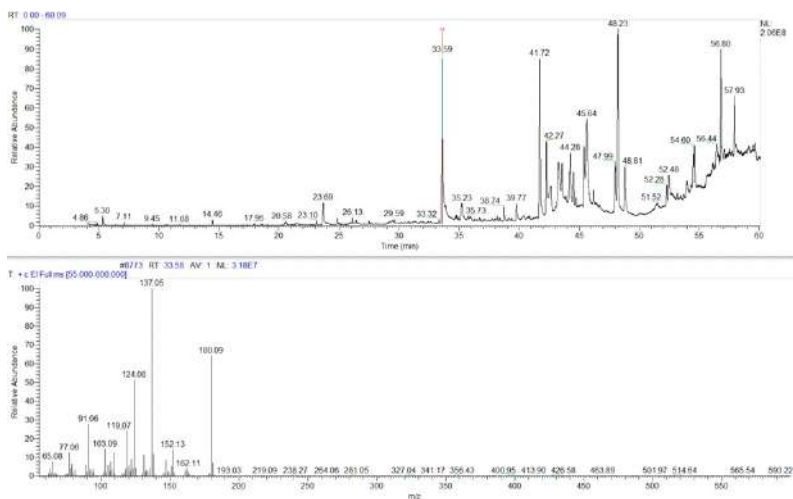


Figure 9 - GC/MS coniferol (extract)

Mass spectral analysis of coniferol in Figure 9 showed a protonated molecular ion m/z 180. We see a characteristic peak at m/z 137 result of the loss of $C_6H_8O_2$.

Thus, based on the comparison of the obtained GC/MS spectrum with the library, substance 5 identified as coniferol, the structural formula of which shown in Figure 10.

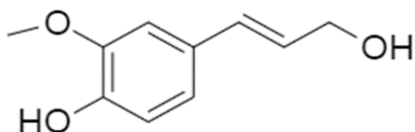


Figure 10 - Structural formula of coniferol

Thus, the study of the hexane extract of the seeds of the dope plant showed the presence in the extract of significant amounts of alkaloids atropine, apoatropine, scopolamine, as well as phenylpropanoid coniferol and coumarin isofraxidine.

Obtaining and analysis of the bactericidal activity of a conditional phytopreparation obtained from the bolls of the plant *Datura Stramonium* L.

From the boxes of *Datura Stramonium* L., a conditional phytopreparation obtained, which is a dry 70 % water-ethyl concentrate, since this solvent is the optimal extractant for extracting the main groups of biologically active substances.

The conditional phytopreparation K-1 is a dark green powder, highly soluble in 30 % ethyl alcohol, ethyl alcohol, 50 % aqueous acetone, slightly soluble in 10 % alcohol and practically insoluble in water.

The conditional phytopreparation includes phenols, flavonoids and their glycosides, phenolic and amino acids, tannins and alkaloids.

Conditional phytopreparation transferred for biological screening of bacterial activity to the laboratory of the Kazakh Research Institute of Plant Protection and Quarantine named after Zh. Zhiembaev.

As test objects, a pure culture of the bacterium *Erwinia amylovora*, the causative agent of bacterial burn, used, which identified by PCR analysis. The efficiency of conditional phytopreparation K-1, obtained from the bolls of the studied plant at concentrations of 10 %, 20 %, was evaluated by the method of wells on potato agar (KA).

The results presented in table 11 and in figures 11–14.

Table 1 - The results of the study of the bactericidal activity of the preparation K-1 on the culture of *Erwinia amylovora*

Control options	Concentration	<i>Erwinia amylovora</i> coverage area		
		1 repeat	2 repeat	3 repeat
Control	sterile water, 100%	-	-	-
Fitolavin	5%	0.4	0.5	0.4
K-1	10%	-	-	-
K-1	20%	0.6	0.6	0.7



Figure 11 - Study of the bactericidal activity of the preparation K-1 on the culture of *Erwinia amylovora* by the well method (control - sterile water).



Figure 12 - Study of the bactericidal activity of the preparation K-1 on the culture of *Erwinia amylovora* by the method of wells (standard - phytolavin).

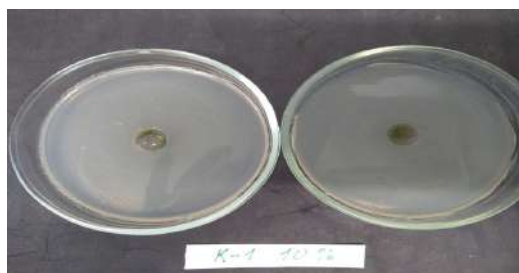


Figure 13 - Study of the bactericidal activity of the preparation K-1 on the culture of *Erwinia amylovora* by the well method (K1 – 10 %).

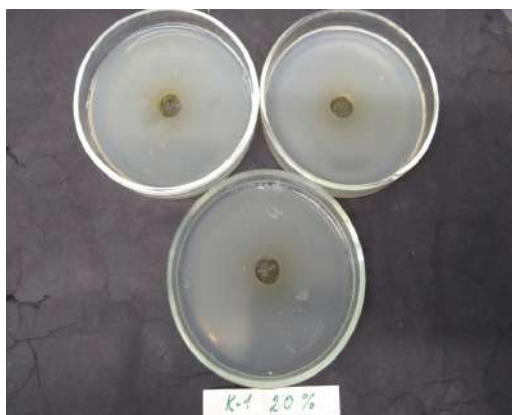


Figure 14 - Study of the bactericidal activity of the preparation K-1 on the culture of *Erwinia amilovora* by the well method (K1 – 20 %).

The results show that the conventional phytopreparation K-1 is effective against the pathogenic *Erwinia amilovora* culture at a concentration of 20 % compared to the control in the form of sterile water and the positive control in the form of a 5 % solution of phytolavin.

Conclusion

Thus, *Datura* is a plant worthy of attention due to its various biological activities and applications. Our analysis of the aerial part of the plant showed a number of biologically active substances, mainly belonging to the class of alkaloids due to the presence of a whole complex of biologically active substances, the therapeutic effect of *Datura* observed. For the first time, 5 substances (isofraxidine, apoatropine, atropine, scopolamine, coniferol) were identified by GC/MS in a hexane extract obtained from the seeds of the plant *Datura Stramonium* L.

For the first time, the bactericidal activity of a conditional phytopreparation obtained from the bolls of the *Datura Stramonium* L. plant was determined. The efficiency of the obtained conditional phytopreparation established in comparison with the control sample.

REFERENCES

- El Bazaoui A., Bellimam M.A., Soulaymani A. (2011). Nine new tropane alkaloids from *Datura stramonium* L. identified by GC/MS. *Fitoterapia*. 82(2), 193–197. (in Eng.), <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2010.09.010>.
- Banso A., Adeyemo S. (2006). Phytochemical screening and antimicrobial assessment of *Abutilon mauritianum*, *Bacopa monnifera* and *Datura stramonium*. *Biokemistri*. 18(1), 39-44. (in Eng.), <https://doi.org/10.4314/biokem.v18i1.56390>.
- Benítez G., March-Salas M., Villa-Kamel A., Cháves-Jiménez U., Hernández J., Montes-Osuna N., Moreno-Chocano J., Cariñanos P. (2018). The genus *Datura* I. (Solanaceae) in Mexico and Spain – ethnobotanical perspective at the interface of medical and illicit uses. *Journal of Ethnopharmacology*, 219,133–151. (in Eng.), <https://doi.org/10.1016/j.jep.2018.03.007>.
- Bye R., Sosa V. (2013). Molecular Phylogeny of the Jimsonweed Genus *Datura* (Solanaceae). *Systematic Botany*, 38 (3), 818–829. (in Eng.), <https://doi.org/10.1600/036364413X670278>.
- Ibrahim M., Siddique S., Rehman K., Husnain M., Hussain A., Akash M. (2018). Comprehensive

Analysis of Phytochemical Constituents and Ethnopharmacological Investigation of Genus *Datura*. *Critical Reviews in Eukaryotic Gene Expression*. 28(3), 223–283. (in Eng.) <https://doi.org/10.1615/CritRevEukaryotGeneExpr.2018022531> .

Kuete V. (2014). Physical, Hematological, and Histopathological Signs of Toxicity Induced by African Medicinal Plants. *Toxicological Survey of African Medicinal Plants*. 635–657. (in Eng.), <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800018-2.00022-4>.

Rui Wang, Wan-Wei Zhou, Milford A.H., Yu-Ping Zhang, Pinaki S.B., Yan Wang, Bao-An Song, Song Y. (2010). Biodiesel preparation, optimization, and fuel properties from non-edible feedstock *Datura stramonium* L. *Fuel*, 91, 182–186. (in Eng.), <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.001>.

Rai I., Bachheti R, Joshi A. (2013). Chemical composition, mineral and nutritional values of *Datura metel* seed. *Int. J. Pharm. Biol. Sci*, 4, (429–436). (in Eng.), <https://doi.org/10.3390/antiox10081291>.

Ruan C., Xing W. (2012). Teixeira da Silva J.A. Potential of five plants growing on unproductive agricultural lands as biodiesel resources. *Renewable Energy*, 41, 191–199. (in Eng.), <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.10.022> .

Sharma A., Patel V.K. (2009). In vitro screening of the Antibacterial activity and identification of bioactive compounds from plants against selected *Vibrio* spp. *Pathogens*. *Turk. J. Biol.* 33, 137–144, <https://doi.org/10.3906/biy-0805-26> .

Xu Z., Chang L. (2017). Solanaceae. *Identification and Control of Common Weeds*. 3, 267–295. (in Eng.), <https://doi.org/10.1007/978-981-10-5403-7> .

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 3. Number 456 (2023), 96–104

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.180>

UDC 678.029.46

IRSTI 616331

© **G.N.Kalmatayeva¹, G.F.Sagitova¹, V.I.Trusov², S.A. Sakibayeva¹,
D.D. Asylbekova¹, M.M.Abdibayeva¹, 2023**

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

²St.Petersburg state marine technical university, St.Petersburg, RF

E-mail: guzalita.fl1978@mail.ru

THE EFFECT OF REGENERATE ON THE PROPERTIES OF RUBBER COMPOUNDS AND THEIR VULCANIZATES

Kalmatayeva Galiya – PhD student of postgraduate school of the department «Technology of inorganic and petrochemical industries» South Kazakhstan university named after of M. Auezov, Tauke-khan avenue, 5, Shymkent, Republic of Kazakhstan, 160012,

e-mail: galarka@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7575-8343>;

Sagitova Guzaliya - Candidate of technical sciences, Assoc.Prof of the chair «Technology of inorganic and petrochemical industries» South Kazakhstan university named after of M. Auezov, Tauke-khan avenue, 5, Shymkent, Republic of Kazakhstan, 160012,

e-mail: guzalita.fl1978@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7913-7453>;

Trusov Valeri – Doctor of Sciences (eng), Professor, Head of the Department of KHI, St. Petersburg State Marine Technical University, Lotsmanskaya, 3, St. Petersburg, 190121, Russian Federation,

e-mail: vtrui2008@mail.ru

Sakibayeva Saule - Candidate of technical sciences, Prof of the chair «Technology of inorganic and petrochemical industries» South Kazakhstan university named after of M. Auezov, Tauke-khan avenue, 5, Shymkent, Republic of Kazakhstan, 160012,

e-mail: saule.sakibayeva@bk.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8697-9309>;

Asylbekova Dina - Candidate of technical sciences, Assoc.Prof of the chair «Chemistry and fundamentals of chemical technology» South Kazakhstan university named after of M. Auezov, Tauke-khan avenue, 5, Shymkent, Republic of Kazakhstan, 160012,

e-mail: asylbekova.dina@inbox.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8099-0662>;

Abdibayeva Mayra – Senior lecturer of the department «Chemistry» South Kazakhstan university named after of M. Auezov, Tauke-khan avenue, 5, Shymkent, Republic of Kazakhstan, 160012,

e-mail: makashovna@list.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2118-3892>.

Abstract. In this paper, the effect of regenerate on the properties of rubber compounds and their vulcanizates is studied. The use of regenerate in rubber mixtures allows you to speed up the mixing process. Since the regenerate contains dispersed ingredients, the energy consumption is reduced. The use of regenerate improves the technological properties of mixtures (syringing, calendering), increases the rate of vulcanization,

reduces the tendency to sub-vulcanization, reduces the consumption of chemicals. Vulcanizates containing regenerate are characterized by higher resistance to oxidation and thermal aging, however, elasticity, tensile and tear strength, abrasion resistance and fatigue strength decrease. The decrease in strength limits the use of regenerate. When the regenerate is introduced into rubber mixtures, the speed of their mixing increases. When introducing regenerate into rubber mixtures, increased rates of syringing and calendaring can be used with good preservation of the profile of the molded workpiece.

The conducted studies have shown that from a technological and economic point of view, the manufacture of a composite material based on a regenerate with a soapstock is justified. Physical and mechanical parameters are improved: conditional tensile strength, elongation at break and hardness. Compositions that do not contain regenerate have satisfactory properties. When 50 mass parts of regenerate per 100 mass parts of rubber are introduced into the composition, compositions with a good combination of conditional strength and elongation indicators are obtained, but such a composition has an unsatisfactory hardness index. The use of secondary raw materials in the composition of compositions (regenerate with soapstock) allows us to recommend them for the manufacture of various rubber products. The use of waste also makes it possible to increase the efficiency of the use of secondary raw materials and solve environmental problems.

Keywords: vegetable oil production waste, regenerate, regenerate with soapstock, hardness, viscosity, elongation, natural rubber.

© Г.Н. Калматаева, Г.Ф. Сагитова, В.И.Трусов, С.А. Сакибаева,
Д.Д. Асылбекова, М.М.Абдибаева, 2023

М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан;
Санкт-Петербург мемлекеттік теңіз техникалық университеті,
Санкт-Петербург, РФ
E-mail: guzalita.f1978@mail.ru

РЕГЕНЕРАТТЫҢ РЕЗИНА ҚОСПАЛАРЫ МЕН ОЛАРДЫҢ ВУЛКАНИЗАТТАРЫНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ

Аннотация. Бұл жұмыста регенераттың резина қоспалары мен олардың вулканизаттарының қасиеттеріне әсері зерттелген. Резина қоспаларында регенератты қолдану, араластыру процесін жылдамдатуға мүмкіндік береді. Регенерат құрамында дисперсті ингредиенттер болғандықтан, энергия шығыны азаяды. Регенератты қолдану қоспалардың технологиялық қасиеттерін жақсартады (сығымдалғыштығы, каландрлеу), вулкандану жылдамдығын арттырады, вулкандануға бейімділікті төмендетеді, химиялық заттарды тұтынуды азайтады. Құрамында регенерат бар вулканизаттар тотығуға және термиялық қартаюға төзімділіктің жоғарылауымен сипатталады, бірақ серпімділік, созылу және жыртылу беріктігі, жұлмалауға қарсылығы және қажуға төзімділігі төмендейді. Беріктіктің төмендеуі регенератты қолдануды шектейді. Регенератты резина қоспаларына енгізген кезде олардың араластыру жылдамдығы артады. Резина

қоспаларына регенератты енгізген кезде, қалыпталған дайындаманың профилін жақсы сақтай отырып, шприцтеу мен каландрлаудың жоғары жылдамдығын қолдануға болады.

Зерттеулер көрсеткендей, технологиялық және экономикалық тұрғыдан соапстокпен регенерат негізінде композициялық материал жасау негізделген. Физика - механикалық көрсеткіштер: шартты созылу беріктігі, үзілу кезіндегі салыстырмалы созылу және қаттылық жақсарады. Құрамында регенераты жоқ композициялар қанағаттанарлық қасиеттерге ие болып табылады. Каучуктің 100 массалық үлесіндегі композиция құрамына регенераттың 50 массалық үлесін енгізген кезде шартты беріктік пен салыстырмалы ұзарту көрсеткіштерінің жақсы үйлесімі бар композициялар алынады, бірақ мұндай композиция қаттылықтың қанағаттанарлықсыз көрсеткішіне ие. Композиция құрамында екіншілік шикізатты (соапстокпен регенерат) пайдалану оларды әртүрлі резина бұйымдарын жасауға ұсынуға мүмкіндік береді. Қалдықтарды пайдалану сонымен қатар екіншілік шикізатты пайдалану тиімділігін арттыруға және қоршаған ортаны қорғау мәселелерін шешуге мүмкіндік береді.

Түйінді сөздер: өсімдік майы өндірісінің қалдықтары, регенерат, соапстокпен регенерат, қаттылық, тұтқырлық, салыстырмалы ұзарту, табиғи каучук.

© Г.Н. Калматаева¹, Г.Ф. Сагитова¹, В.И.Трусов², С.А. Сакибаева¹,
Д.Д. Асылбекова¹, М.М.Абдибаева¹, 2023

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

²Санкт-Петербургский государственный морской технический университет,
Санкт-Петербург, РФ
E-mail: guzalita.fl1978@mail.ru

ВЛИЯНИЕ РЕГЕНЕРАТА НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И ИХ ВУЛКАНИЗАТОВ

Аннотация. В данной работе изучено влияние регенерата на свойства резиновых смесей и их вулканизатов. Применение регенерата в резиновых смесях позволяет ускорить процесс смешения. Поскольку регенерат содержит диспергированные ингредиенты, затрата энергии уменьшается. Использование регенерата улучшает технологические свойства смесей (шприцуемость, каландруемость), повышает скорость вулканизации, уменьшает склонность к подвулканизации, сокращает расход химикатов. Вулканизаты, содержащие регенерат, характеризуются более высокой стойкостью к окислению и тепловому старению, однако снижаются эластичность, предел прочности при растяжении и раздире, сопротивление истиранию и усталостная прочность. Снижение прочности ограничивает применение регенерата. При введении регенерата в резиновые смеси увеличивается скорость их смешения. При введении в резиновые смеси регенерата можно применять повышенные скорости шприцевания и каландрования при хорошем сохранении профиля формуемой заготовки.

Проведенные исследования показали, что с технологической и экономической

точек зрения оправдано изготовление композиционного материала на основе регенерата с мыльным раствором. Улучшаются физико - механические показатели: условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и твердость. Композиции, не содержащие регенерат, обладают удовлетворительными свойствами. При введении в состав композиции 50 массовых частей регенерата на 100 массовых частей каучука получаются композиции с хорошим сочетанием показателей условной прочности и относительного удлинения, но такая композиция обладает неудовлетворительным показателем твердости. Использование в составе композиций вторичного сырья (регенерат с мыльным раствором) позволяет рекомендовать их для изготовления различных резинотехнических изделий. Использование отходов также позволяет повысить эффективность использования вторичного сырья и решать проблемы охраны окружающей среды.

Ключевые слова: отходы производства растительного масла, регенерат, регенерат с мыльным раствором, твердость, вязкость, относительное удлинение, натуральный каучук.

Introduction

There is a continuous accumulation of worn tires in the world. They represent the largest-tonnage production of polymer-containing waste, practically are not exposed to natural decomposition. So, the recycling and reuse of decommissioned tires is of great economic and environmental importance. Tires are a valuable polymer raw material: 1 ton of tires contains 700 kg of rubber, which can be reused for the production of rubber products (RP) and construction materials. At the same time, if you burn 1 ton of worn tires, 270 kg of soot and 450 kg of toxic gases are released into the atmosphere [Kuznetsova, 2016].

Recycling of worn-out tyres is carried out on the tyre grinding line with a view to receive comminuted rubber and for its further conversion on a reclamation machine with next reclaim manufacture. The reclaim is a ductile material capable of being exposed to treatment, vulcanized with the administration of activating and curing agents into it. It is applied to partially or completely substitute raw rubbers of the same name in the manufacture of different general mechanical rubber goods [Sadan, 2001].

The reclaim application in rubber compounds affords to quicken the mixing process. As it comprises dispersed ingredients, energy discharge is decreased. The reclaim application enhances the technological properties of compounds (calenderability, extrudability), raises the rate of vulcanization, decreases the tendency to premature vulcanization, decreases the consumption of chemicals. Vulcanizates comprising the reclaim are marked by a higher resistance to oxidation and heat ageing, however, elasticity, tensile and tear strength, abrasion resistance and fatigue strength are decreased. The decrease in strength limits the reclaim application [Rivin, 1994]. With the reclaim introduction into rubber compounds, the rate of their mixing raises. With the reclaim introduction into the rubber compounds, it is possible to apply raised rates of extruding and calendering with good preservation of the molded workpiece profile. Only irresponsible products are mainly prepared from one reclaim: carpets, carpet runners, semi-solid pipes for insulation, garden sleeves [[99](https://perfiliev.moy.su/publ/1-</p></div><div data-bbox=)

1-0-8] and for the manufacture of rubber plates, mats, linings, also bituminous products widely applied in road and construction infrastructure [Kuznetsova, 2016, Minigaliev, 2009, Shashok, 2013].

The research objective is to investigate the effect of reclaim additives with soap stock on the properties of rubber compounds based on natural rubber.

Research materials and methods. The main research subject is elastomeric compositions comprising in their composition reclaim and soap stock – waste from the oil and fat industry – LLP Aray, Shymkent [Sagitova, 2022, Kalmataeva, 2022]. Such material affords to reduce material costs for the purchase of expensive raw materials (raw rubber).

The research was carried out applying the following methods:

- Mooney viscosity test was carried out by rotational viscometry in accordance with GOST R54552-2011 [GOST R54552-2011, 2013],

- The elastic-strength characteristics of the samples were determined on a tensile testing machine in accordance with GOST 270-75 [GOST270-75, 1975],

- The resistance of the samples to heat ageing in air was evaluated by the change in relative elongation at break and conditional tensile strength after holding them in a thermostat at a temperature of 90°C for 72 hours, the test was carried out in accordance with GOST 9.024-74 [GOST 9.024-74, 1974],

- Shore hardness [GOST 263-75].

The tyre reclaim was obtained in a double-screw mixer with simultaneous cooling by heat transfer to the design elements of the double-screw mixer. The rubber compound was obtained on rollers [GOST 14333-79E. Rubber processing rollers]. The vulcanization of the rubber compound was carried out on an RDE 800x800 electric vulcanization press.

Results and their discussion. The research is aimed at studying the possibility of applying secondary raw materials (reclaim with soap stock) in the formulation for the manufacture of general mechanical rubber goods. We developed formulations and studied the physical and mechanical properties of compositions intended for the production of general mechanical rubber goods. The following elastomeric compositions were made: based on raw rubber, raw rubber and reclaim with soap stock, reclaim with soap stock with different ratios, while also changing the quantitative ratios of vulcanizing agents and other ingredients of the compositions. The formulations of the developed compositions and their physical and mechanical properties are shown in Tables 1-4. The reclaim RS (reclaim with soap stock) [Sagitova, 2022] can be added over the existing compound with a change in curing group (Table 1). It can also be applied as a partial substitute for natural rubber, with a change in the content of the rubber substance (Table 2).

Table 1. Recipe for a rubber mixture with the addition of regenerate

Name of ingredients	Mass parts per 100 wt. h. of rubber						
	The standard	1	2	3	4	5	6
Natural raw rubber	100	100	100	100	100	100	100
Tech carbon	50	50	50	50	50	50	50
Aromatic oil	5	5	5	5	5	5	5
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5	5

Stearic acid	2	2	2	2	2	2	2
Diaphene	1	1	1	1	1	1	1
Neozon D	2	2	2	2	2	2	2
Paraffin	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
The reclaim RS	-	5	10	20	30	40	50
Sulfenamide M	1,5	1,54	1,58	1,66	1,74	1,82	1,9
Sulfur	1,5	1,54	1,58	1,66	1,74	1,82	1,9

Table 2 shows the recipe of a rubber compound with the replacement of regenerate.

Table 2. The recipe of the rubber mixture with the replacement of the regenerate

Name of ingredients	Mass parts per 100 wt. h. of rubber						
	The standard	1	2	3	4	5	6
Natural raw rubber	100	97,5	95	90	85	80	75
Tech carbon	50	50	50	50	50	50	50
Aromatic oil	5	5	5	5	5	5	5
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2	2	2	2
Diaphene	1	1	1	1	1	1	1
Neozon D	2	2	2	2	2	2	2
Paraffin	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
The reclaim RS	-	5	10	20	30	40	50
Sulfenamide M	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Sulfur	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

The following are the results of studies for elastomeric compositions. Technological (Figure 1) and physico-mechanical properties of the studied compositions are given in Table 3,4.

The conducted research showed that, from a technological and economic point of view, the production of a composite material based on reclaim with soap stock is justified. The physical and mechanical properties are improved: conditional tensile strength, relative elongation at break and hardness. Compositions that do not comprise reclaim have satisfactory properties. With the introduction of 50 mass parts of the reclaim per 100 mass parts of raw rubber into the composition, compositions are obtained with a good combination of relative strength and relative elongation, but such a composition has an unsatisfactory hardness index. This is probably due to the fact that the elastomeric composite material, which comprises, along with raw rubber, secondary raw materials, including the reclaim, has a fairly dense spatial network, which has a positive effect on the physical and mechanical properties. In terms of structure, composition and properties, the reclaim is similar to the rubber compounds applied for the manufacture of new products. During regeneration, thermal destruction occurs, sulfur bridges are destroyed, the energy of intermolecular bonds of raw rubber-sulfur decreases in the reclaim. Many of the newly formed bonds in the reclaim are carbon-carbon. Rubber regeneration accelerators reduce the duration or temperature of the process, reduce softener consumption, improve the technical qualities of the reclaim and rubber with

its additives. Consequently, the properties of rubber compounds comprising the reclaim are improved.

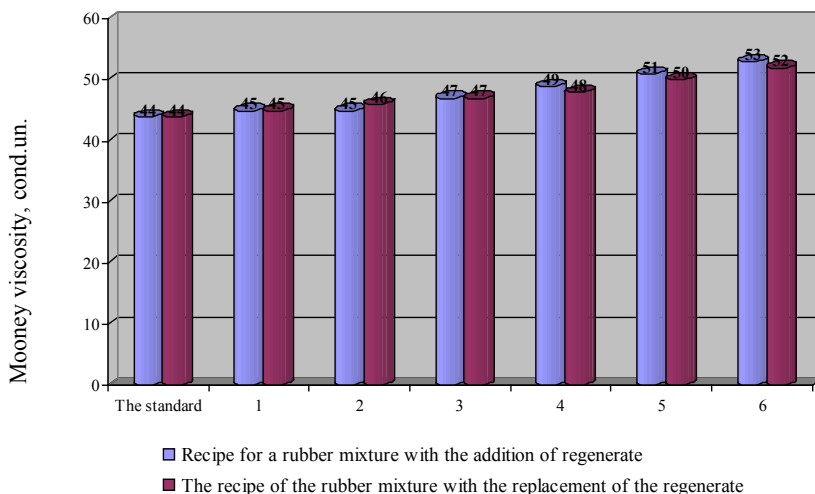


Figure 1. Diagram of the dependence of viscosity on the content of regenerate RS

Table 3. Physical-mechanical parameters of the composition of the composite material with the addition of regenerate

Name of indicators	Standard	Sample Number						
		The standard	1	2	3	4	5	6
Physical-mechanical parameters of the composition								
Conditional strength, MPa	nevertheless 7,0	8,28	7,1	7,7	7,09	8,1	8,3	8,45
Relative elongation, %	nevertheless 250	288	250	255	260	265	270	297
Shore hardness, cond.un.	58 - 73	64	69	73	71	75	69	64
Elongation at break after thermal aging in air at 90 °C for 72 hours, %		227	228	228	229	231	232	233

As can be seen, based on the results obtained, it can be concluded that the composition of experiment № 6 has the optimal physical and mechanical properties (Table 3).

From the data obtained, it can be seen that all the studied RS compositions impart approximately the same strength to vulcanizates (Tables 3 and 4) and afford to partially substitute raw rubber with RS.

Table 4. Physical-mechanical parameters of the composition of the composite material with the replacement of the reclaim

Name of indicators	Standard	Sample Number						
		The standard	1	2	3	4	5	6
Physical-mechanical parameters of the composition								

Conditional strength, MPa	nevertheless 7,0	8,26	7,0	7,2	7,03	7,6	8,35	8,4
Relative elongation, %	nevertheless 250	287	240	201	241	242	249	296
Shore hardness, cond.un.	58 - 73	63	68	72	70	74	68	63
Elongation at break after thermal aging in air at 90 °C for 72 hours, %		227	227,5	227,8	228	230	231	232

Conclusion. Thus, the application of secondary raw materials (reclaim with soap stock) in the compositions affords to recommend them for the manufacture of different general mechanical rubber goods. The application of waste also affords to raise the efficiency of the application of secondary raw materials and solve environmental problems.

It should be noted that the application of reclaim with soap stock affords saving raw rubber, fillers and plasticizers when applied in rubber compounds, which significantly reduces the cost of finished products. The application of reclaim with soap stock in rubber compounds raises the resistance to atmospheric ageing, oxidation, and elevated temperature; raise resistance to crack propagation. During calendaring, extrusion and vulcanization, the devulcanizate reduces the shrinkage of compounds and the consumption of the accelerator. With the introduction of RS, bubble formation and undermolding decrease, the mixing and vulcanization rate raises, which results in a decrease in energy discharge. Thus, it is widely applied in rubber compounds and in the production of new tyres as a substitute for raw rubber. At that, devulcanizate from tyre crumb is 4 times cheaper than raw rubber. Therefore, there is a reliable and permanent economic factor for the application of devulcanizate in the domestic rubber and tyre industry.

As part of this task, at the present time at the chair “Technology of inorganic and petrochemical industries” in accordance with the state-financed research B-21-03-01 on the topic “Development of technology for the production of polyfunctional gel-forming polyelectrolytes, surfactants, composite polymer materials, high-tech rubber compounds and ingredients for rubber industry” research is being conducted on the application of fat and oil production waste as ingredients of elastomer compositions. The main task in developing a rubber formulation is to find the optimal balance between the physical and mechanical properties of rubber that meet the set requirements, technological properties that meet the conditions of the current production process, and economic efficiency. At that, we should strive for maximum unification of the properties of rubbers.

REFERENCES

Kalmataeva G.N., Sagitova G.F., Trusov V.I., Sakibaeva S.A. Ispol'zovanie otkhodov maslozhirovogo proizvodstva v tekhnologii rezino-tekhnicheskikh izdelii//«Iarkii primer preemstvennosti nauchnykh traditsii i vernosti professii»: Sbornik materialov XIV Mezhdunarodnykh nauchnykh Nadirovskikh chtenii. – Atyrau: Atyrauskii universitet nefi i gaza im. S. Utebaeva, 2022. -310-315 s.

Kauchuki i rezinovyie smesi. Opredelenie viazkosti, relaksatsii napriazheniia i kharakteristik podvulkanizatsii s ispol'zovaniem viskozimetra Muni: GOST R54552–2011. Vved. 01.07.2013. M.: Standartinform, 2013. 22 s.

Kuznetsova N.A. Metody devulkanizatsii RTI / N. A. Kuznetsova, Iu. V. Kniazev, D. A. Rodionov, I. V. Shashkov. — Tekst : neposredstvennyi // Molodoi uchenyi. — 2016. — № 8 (112). — S. 244-246. — URL: <https://moluch.ru/archive/112/28750/> (data obrashcheniia: 19.12.2022).

Patent na poleznuiu model' RK. Sposob polucheniia shinnogo regenerata /Sagitova G.F., Kalmataeva G.N., Sakibaeva S.A., Alipbekova G.Sh., Kiiashchenko N.V. № 2022/0117.2 ot 14.02.2022.

Rezina. Metod opredeleniia uprugoprochnostnykh svoistv pri rastiiazhenii: GOST270–75. Vzamen GOST270–64. Vved. 01.01.76. M.: Izd-vo standartov, 1975. 29 s.

Reziny. Metody ispytaniia na stoikost' k termicheskomu stareniiu: GOST9.024–74. Vzamen GOST271–67. Vved. 01.07.75. M.: Izd-vo standartov, 1974. 12 s

Rivin E.M. [b.i.], Novye napravleniia ispol'zovaniia otkhodov neftekhimii// (Promyshlennost' sinteticheskogo kauchuka), Neftepererabatyvaiushchaia i neftekhimicheskaia promyshlennost'/ [Tekst]: tem.obzor, 1994 Vyp. 3-.24 s

Sadan K.D. Spravochnik tekhnologa po izgotovleniiu RTI/ Sadan K. D., Dzhim R. Uait. – Rapra Teknologzhi Limited: Shoberi, Shrusberi, Shropshir, Velikobritaniia, 2001. - 576 s.

Shashok Zh.S. Osnovy retsepturostroeniia elastomernykh kompozitsii:ucheb.-metod. posobie /Zh. S. Shashok, A. V. Kasperovich, E. P. Uss. – Minsk : BGTU, 2013. – 98 s

Tekhnologiiia rezinovykh izdelii: uchebnoe posobie / sost.: T.B. Minigaliev, V.P. Dorozhkin.– Kazan': Izd-vo Kazan. gos. tekhnol. un-ta, 2009.– 236s

Vse o pererabotke shin, <https://perfiliev.moy.su/publ/1-1-0-8->

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 3, Number 456 (2023), 105–116

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.181>

ӨЖ 637.56

©**M.K.Kassymova¹, R.S.Alibekov¹, A.Zh. Imanbayev¹, G.Orymbetova^{2,*},
M.Altayeva¹, 2023**

M. Auezov South Kazakhstan University,

² South Kazakhstan Medical Academy, Shymkent, Kazakhstan

*e-mail: orim_77@mail.ru

USE OF JIDA IN HAM TECHNOLOGY

Kassymova M. K. – candidate of chemical science, professor. M. Auezov South Kazakhstan university. Textile and Food Engineering higher school. Shymkent, Kazakhstan;

E-mail: mahabbat_67@mail.ru. ORCID:0000-0002-4789-7148;

Alibekov R.S. - PhD in Chemistry, Professor, M. Auezov South Kazakhstan university. Textile and Food Engineering higher school. Shymkent, Kazakhstan,

e-mail: ralibekov@hotmail.com ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0723-3101>

Imanbayev A.Zh. – candidate of technical science, associate professor. M. Auezov South Kazakhstan university. Textile and Food Engineering higher school. Shymkent, Kazakhstan

E-mail: algo79@mail.ru. ORCID: 0000-0003-4443-265X

Orymbetova Gulbagi Emitovna – candidate of technical science, associate professor. South Kazakhstan Medical Academy. Faculty of Pharmacy. Shymkent, Kazakhstan;

E-mail: orim_77@mail.ru. ORCID:0000-0001- 8987-3366;

Altayeva M. - master student, M. Auezov South Kazakhstan university. Textile and Food Engineering higher school. Shymkent, Kazakhstan

E-mail: madina_altaeva@list.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-8859-4676>

Abstract. It is relevant to carry out work related to the study of enrichment with vitamins and minerals. This article discusses the technology of ham products using brine and additives. Raw materials of domestic plant origin - jida is a source of functional food ingredients containing dietary fiber, vitamin C, flavonoids and organic acids.

Jida processing technology consists of the following steps: passing through a sorting fan to remove dust and impurities; removal of defective fruits (rotten, damaged, burnt); weighing 100-150 g and grinding in the IV-1 grinder. The optimal duration of grinding the jide is $\tau = 52-65$ seconds, the rotational speed of the working body is 12000 rpm.

Considering that the chemical composition of the selected jida samples was determined after their mechanical processing, the mineral composition of the berries is rich, the amount of vitamins C, A, E and β -carotene is in a significant amount.

If the amount of sodium in the product increases by 1.15 and 1.28 times, respectively, in a sample with 1.0 and 1.5% jida powder compared to the control sample, then the

amount of calcium increased by 1.20 and 1.28 times, phosphorus by 1.12 and 1.39 times, magnesium by 1.13 and 1.37 times, respectively.

In the technology of ham production, the formation of special structural-mechanical and consumer properties between functional ingredients and meat raw materials is associated with the establishment of a diffuse optimal balance between these two, mechanical processing of meat raw materials. In the mechanical processing of meat raw materials, the massager filling ratio does not exceed 70%, using cyclical massager rotation rate of 6000-8000 per minute, the ham product is enriched with berry powder.

Keywords: ham, jida, mineral composition, technology, mechanical processing

Financing: This study was carried out under the financial support of the research of the “Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan” within the framework of Programme Targeted Funding IRN BR18574252 “Complex waste-free processing of agricultural raw materials of animal and vegetable origin”.

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest.

©**М.К.Касымова¹, Р.С.Алибеков¹, А.Ж.Иманбаев¹, Г.Э.Орымбетова²,
М.Алтаева¹, 2023**

¹М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті

²Оңтүстік Қазақстан медицина академиясы, Шымкент, Қазақстан

*e-mail: orim_77@mail.ru

ВЕТЧИНА ТЕХНОЛОГИЯСЫНДА ЖИДЕНІ ҚОЛДАНУ

Касымова М.К. – химия ғылымдарының кандидаты, профессор. М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті. Тоқыма және тамақ инженериясы жоғары мектебі. Шымкент, Қазақстан; E-mail: mahabbat_67@mail.ru. ORCID:0000-0002-4789-7148;

Алибеков Р.С. - химия ғылымдарының кандидаты, профессор. М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті. Тоқыма және тамақ инженериясы жоғары мектебі. Шымкент, Қазақстан E-mail: ralibekov@hotmail.com. ORCID:0000-0002-0723-3101

Иманбаев А.Ж. – техника ғылымдарының кандидаты, доцент. М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті. Тоқыма және тамақ инженериясы жоғары мектебі. Шымкент, Қазақстан E-mail: algo79@mail.ru. ORCID: 0000-0003-4443-265X

Орымбетова Г.Э. – техника ғылымдарының кандидаты, доцент. Оңтүстік Қазақстан медицина академиясы. Фармация факультеті. Шымкент, Қазақстан; E-mail: orim_77@mail.ru. ORCID:0000-0001- 8987-3366;

Алтаева М. – магистрант. М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті. Тоқыма және тамақ инженериясы жоғары мектебі. Шымкент, Қазақстан E-mail: madina_altaeva@list.ru. ORCID: https://orcid.org/0009-0006-8859-4676

Аннотация. Витаминдер және минералды заттармен байытуды зерттеуге байланысты жұмыстар жүргізілу өзекті болып табылады. Бұл мақалада тұздықты және қоспаны пайдаланып ветчина еті өнімінің технологиясы қарастырылған. Отандық өсімдік текті шикізат – жиде құрамында тағамдық талшық, С дәрумені, флавоноидтар және органикалық қышқылдар бар функционалдық тағамдық ингредиент көзі.

Жидені өндеудің технологиясы келесі сатылардан тұрады: шаңнан және қоспалардан тазарту үшін сұрыптау желдеткішінен өткізу; ақауы бар жемістер (шіріген, зақымданған, күйген) алынып тасталыну; 100-150 г өлшеп, ИВ -1 ұсақтағышта ұнтақтау. Жидені ұнтақтаудың оңтайлы ұзақтығы $\tau = 52-65$ сек, жұмыс органының айналу жылдамдығы 12000 айн/мин. құрайды

Іріктеп алынған жиде үлгілерінің химиялық құрамы оларды механикалық өңдеуден кейін анықталғанын ескерсек, жиденің минералдық құрамы бай, С, А, Е дәрумендер және β – каротин мөлшері жеткілікті.

Өнімдегі натрий мөлшері бақылау үлгісімен салыстырғанда 1,0 және 1,5% жиде ұнтағы қосылған үлгіде 1,15 және 1,28 ретке сәйкесінше артса, кальций мөлшері 1,20 және 1,28 ретке, фосфор мөлшері 1,12 және 1,39 ретке, магний мөлшері -1,13 және 1,37 ретке сәйкесінше артқан.

Ветчина өндіру технологиясында функциональдік ингредиенттер мен ет шикізаты арасында ерекше құрылымдық-механикалық және тұтынушылық қасиет қалыптасуы осы екеуінің арасында диффузиялық оңтайлы тепе-теңдік орнауымен, ет шикізатын механикалық өңдеумен байланысты. Ет шикізатын механикалық өңдеу бойынша массажерді толтыру коэффициентін 70%-дан асырмай, циклділікті қолдану массажердің айналым саны минутына 6000–8000 болғанда ветчина өнімі жиде ұнтағымен байытылған.

Түйін сөздер: ветчина, жиде, минералды құрам, технология, механикалық өңдеу

Қаржыландыру: Бұл зерттеу IRN BR18574252 «Мал және өсімдік тектес ауыл шаруашылығы шикізатын кешенді қалдықсыз қайта өңдеу» нысаналы қаржыландыру бағдарламасы аясында Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылыми зерттеу комитетімен қаржылық қолдау көрсетуімен жүргізілді.

Мүдделер қақтығысы: Авторлар осы мақалада мүдделер қақтығысы жоқ деп мәлімдейді.

©М.К.Касымова¹, Р.С.Алибеков¹, А.Ж.Иманбаев¹, Г.Э.Орымбетова²,
М.Алтаева¹, 2023

¹Южно-Казахстанский университет им.М.Ауэзова,

²Южно-Казахстанская медицинская академия, Шымкент, Казахстан

*e-mail: orim_77@mail.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЖИДА В ТЕХНОЛОГИИ ВЕТЧИНЫ

Касымова М.К. – кандидат химических наук, профессор. Южно-Казахстанский университет им. М.Ауэзова. Высшая школа Текстильной и пищевой инженерии. Шымкент, Казахстан;
E-mail: mahabbat_67@mail.ru. ORCID:0000-0002-4789-7148;

Алибеков Р.С. - кандидат химических наук, профессор. Высшая школа текстильной и пищевой инженерии, Южно-Казахстанский университет им.М.Ауэзова, Шымкент, Казахстан;
E-mail: ralibekov@hotmail.com. ORCID:0000-0002-0723-3101

Иманбаев А.Ж. – кандидат технических наук, доцент. Южно-Казахстанский университет имен М.Ауэзова. Высшая школа Текстильной и пищевой инженерии.Шымкент, Казахстан;
E-mail: algo79@mail.ru. ORCID: 0000-0003-4443-265X

Орымбетова Г.Э. – кандидат технических наук, доцент. Южно-Казахстанская медицинская академия. Факультет фармации. Шымкент, Казахстан;
E-mail: orim_77@mail.ru. ORCID:0000-0001- 8987-3366;

Алтаева М. – магистрант. Южно-Казахстанский университет имен М.Ауэзова. Высшая школа Текстильной и пищевой инженерии. Шымкент, Казахстан
E-mail:madina_altaeva@list.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-8859-4676>

Аннотация. Актуально проведение работ, связанных с изучением обогащения витаминами и минералами. В данной статье рассматривается технология ветчинного изделия с использованием рассола и добавки. Сырье отечественного растительного происхождения - джида является источником функциональных пищевых ингредиентов, содержащих пищевые волокна, витамин С, флавоноиды и органические кислоты..

Технология переработки джида состоит из следующих этапов: пропускание через сортировочный вентилятор для удаления пыли и примесей; удаление дефектных плодов (гнилых, поврежденных, подгоревших); взвешивание 100-150 г и измельчение в измельчителе ИВ-1. Оптимальная продолжительность измельчения джида составляет $\tau = 52-65$ секунд, частота вращения рабочего органа 12000 об/мин.

Учитывая, что химический состав отобранных образцов джида определен после их механической обработки, минеральный состав ягод богат, количество витаминов С, А, Е и β -каротина в значительном количестве.

Если количество натрия в продукте увеличивается в 1,15 и 1,28 раза соответственно в образце с 1,0 и 1,5% порошком джида по сравнению с контрольным образцом, то количество кальция увеличилось в 1,20 и 1,28 раза, фосфора в 1,12 и 1,39 раза, магния в 1,13 и 1,37 раза соответственно.

В технологии производства ветчины формирование особых структурно-механических и потребительских свойств между функциональными ингредиентами и мясным сырьем связано с установлением оптимального диффузионного баланса между этими двумя, механической обработкой мясного сырья. При механической обработке мясного сырья коэффициент заполнения массажера не превышает 70%, а при использовании цикличности, когда число оборотов массажера составляет 6000-8000 оборота в минуту, ветчина обогащается порошком джида.

Ключевые слова: ветчина, джида, минеральный состав, технология, механическая обработка.

Финансирование: Данное исследование выполнено при финансовой поддержке НИР «Комитета по науке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан» в рамках Программы Целевого Финансирования ИРН BR18574252 «Комплексная безотходная переработка сельскохозяйственного сырья животного и растительного происхождения».

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

КІРІСПЕ

Тұтыну нарығында шұжық өнімдерінің ең танымал түрлерінің бірі - ветчина өнімдері мен ет деликатестері. Ветчинадан жасалған шұжықтар, ветчина, бұлшық

ет өнімдерін тұтынушы дәстүрлі түрде ет алмастырғыштардың ең аз мөлшері бар кесек шикізаттан жасалған өнімдер ретінде қабылдайды. Бұл өнімдер, ең алдымен, органолептикалық көрсеткіштері бойынша, сонымен қатар қауіпсіздігі, пайдалылығы, тағамдық және биологиялық құндылығы бойынша дайын өнімнің сапасына жоғары талаптар қоятын тұтынушылар арасында тұрақты сұранысқа ие. Дегенмен, сауда бағасы, ет шикізатының құрамы, пішіні, түрі және дәмі бойынша ең алуан түрлі дәмді өнімдерді қажет етеді. Кәсіпорындар осы талаптарға үнемі жауап беруге, өнімнің жаңа түрлерін әзірлеуге және бекітуге, оңтайлы нәтижелерге қол жеткізе отырып, технологиялық процестерді жетілдіруге жұмыс істеуге мәжбүр. Бұл ретте оларға комбинирленген күрделі қоспалар көмектеседі және негізгі рөл атқарады, олар эмульгаторлар, фосфаттар, консерванттар, ароматы сығындылар, экструдаттар және т.б. қоспалар болып табылады. Және де мұндай қоспалар өнімдердің құрылымын жақсартады, сілтеме ретінде жұмыс істейді, дәм қосады және өнімді көзге тартымды етеді. Электромеханикалық әсерлерді және әртүрлі белокты-майлы және ферментті препараттарды қолдану қайнатылған-ысталған ет өнімдерінің технологиясын жасауда үлкен мүмкіндіктер ашады. Ет өнеркәсібінде ақуызды және ферментті препараттарды қолдану шектеулі және дұрыс дамымаған, дегенмен етті механикалық өңдеу әдісі ең перспективалы болып табылады. Көпкомпонентті тұздық ерітіндінің бөлігі ретінде ақуызды-майлы эмульсияларды қолдану өнімдердің биологиялық құндылығын арттырады. Қазақстан Республикасындағы ет өндірісінің жалпы көлемінде еттің, соның ішінде қой етінің айтарлықтай үлесін ескере отырып, қой етін механикалық өңдеудің әсерін, сонымен қатар пісірілген ысталған өнімдердің (ветчина, белдік) сапа көрсеткіштері бойынша белокты-майлы эмульсиялық қоспаларды қолдануды зерттеуге байланысты жұмыстар жүргізілу өзекті болып табылады.

Елімізде қазіргі уақытта ет өнімдерінің нарығы айтарлықтай дамыған. Еліміз отандық ет өнімдерін өндірушілердің өз шикізатымызды пайдалану тәуелсіздігін құруға бағытталған. Өндірісті дамытудың бірқатар әртүрлі шешімдерін қарастыратын саланы дамыту стратегиясы әзірленген. Осылайша, қазіргі уақытта келесі мақсаттарға қол жеткізілуде:

- заманауи өндіріс орындары салынып, біріншілік және қайта өңдеудің жаңа технологиялары енгізілу;

- ет өнімдерінің ассортименті кеңейту.

Ет өнімдерінің нарығы тауарлық ет, өңделген өнімдер және әртүрлі жартылай фабрикааттар сияқты әртүрлі сегменттерді қамтиды. Олардың арасында шұжық өнімдері үлкен орын алады.

Шұжық өнімдерінің нарығы ресейлік және шетелдік өндірушілердің өнімдерімен толтырылған, ал отандық өндірушілер бүкіл нарықтың 90% -на дейін алады. Тұтынушының бүгінгі таңда таңдауы көп: дүкен сөрелерінде шұжықтың 6000-ға жуық түрі ұсынылған.

Ет өнімдері жиі тұтынылатын өнімдер болып табылады және адам тамақтануында маңызды. Мұндай өнімдерге сұраныс азаймай, тек өсіп келеді, бұл ең алдымен оның жоғары тағамдық құндылығымен және дәмімен түсіндіріледі.

Ет өнімдері арасында сұранысқа ие көшбасшы қайнатылған шұжықтар болып табылады, бұл ішінара шұжықтың басқа түрлерімен салыстырғанда салыстырмалы арзандығына байланысты.

Тамақ өндірісінің заманауи стратегиясының ғылыми негізі өнімнің тағамдық және биологиялық құндылығын арттыратын, сақтау мерзімін ұзартатын алмастырылмайтын тамақ компоненттерінің жаңа ресурстарын іздеу, дәстүрлі емес шикізатты пайдалану, жаңа озық технологияларды жасау болып табылады.

Диеталық талшықтармен байытылған төмен калориялы ет өнімдері, витаминдермен байытылған ет өнімдері, минералды заттармен байытылған ет өнімдері, поликанықпаған май қышқылдарымен байытылған ет өнімдері, пребиотиктермен және микроорганизмдердің пробиотикалық дақылдарымен байытылған ет өнімдері ішінен оңтүстік өңірінде тиімдісі витаминдермен және минералды заттармен байытылған ет өнімдері (Uvarova, 2007).

Ветчина өнімдері және деликатестер қазіргі кезде нарықты жаулап алған, тұтынушылар тарапынан сұранысқа ие танымал ет өнімі қатарына жатады.

Ветчина өнімдері және деликатестерді витаминдер және минералды заттармен байытуды зерттеуге байланысты жұмыстар жүргізілуі өзекті болып табылады.

Жұмыстың мақсаты – тұздықты пайдалана отырып және қоспамен байытылған ветчина ет өнімін өндіру технологиясының ерекшелігін зерттеу.

Зерттеу нысаны ретінде жиде ұнтағына және осы қоспа қосылған ветчинаға минералдық және химиялық құрамы бойынша зерттеу жүргізілді.

Зерттеу материалдары мен әдістері

М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінің «Конструкциялық және биохимиялық материалдар» инженерлік бейінді аймақтық сынақ зертханасында аталған шикізаттардың минералды құрамы зерттелінді.

Ветчина өнімінен минералды заттардың мөлшерін анықтау растрлық электронды микроскоп (REM) және индуктивті- байланысқан плазмалы масс-спектрометрия (ICP-MS) әдісі көмегімен жүзеге асырылды.

Индуктивті байланысқан плазмалы масс-спектрометрия (ICP-MS) әдісі $10^{-100\%}$ концентрацияға дейінгі минералды заттарды, яғни 10^{12} бір бөлшекті 7- 250 интервалындағы атомдық массасымен анықтай алады, бұл Li-дан U-ға дейін анықтау мүмкінділігін білдіреді. Ол нм/л-ден 10-100 мг/л-ге дейінгі мөлшерді анықтауға қабілетті.

Әдіс иондардың көзі ретінде индуктивті байланысқан плазманы және оларды аргон газ ортасында бөлу және анықтау үшін масс-спектрометрді пайдалануға негізделген. ICP-MS құрылымының бір уақытта барлық элементтерді анықтау мүмкіншілігі өлшеу процесін айтарлықтай жеделдетеді (Морис, 1985).

Сканерлеуші электронды микроскоп (SEM) – (0,4 нм дейін объект бетінің кескінін, сондай-ақ құрамы, құрылымы туралы ақпаратты алуға арналған және электрондық сәуленің зерттелетін объектімен әрекеттесу принципіне негізделген (Томпсон, 1988). Микроскоптың ұсақ бөлшектерін ажырату мүмкіндігі көрінетін жарық фотондарының толқын ұзындығымен шектеледі. Толқын ұзындығы әлдеқайда аз электрондар қолданылады. Бұл зерттеу объектісінің ұсақ бөлшектерін ажыратуға мүмкіндік береді.

Зерттеу нәтижелері және оларды талдау

Тұтыну нарығында шұжық өнімдерінің ең танымал түрлерінің бірі - ветчина өнімдері мен ет деликатестері. Ветчинадан жасалған шұжықтар, ветчина, бұлшық ет өнімдерін тұтынушы дәстүрлі түрде ет алмастырғыштардың ең аз мөлшері бар кесек шикізаттан жасалған өнімдер ретінде қабылдайды. Бұл өнімдер, ең алдымен, органолептикалық көрсеткіштері бойынша, сонымен қатар қауіпсіздігі, пайдалылығы, тағамдық және биологиялық құндылығы бойынша дайын өнімнің сапасына жоғары талаптар қоятын тұтынушылар арасында тұрақты сұранысқа ие (Зимняков, 2015, Авроров, 2015).

Дегенмен, сауда бағасы, ет шикізатының құрамы, пішіні, түрі және дәмі бойынша дәмді өнімдерді қажет етеді. Кәсіпорындар осы талаптарға үнемі жауап беруге, өнімнің жаңа түрлерін әзірлеуге және бекітуге, оңтайлы нәтижелерге қол жеткізе отырып, технологиялық процестерді жетілдіруге жұмыс істеуге мәжбүр. Бұл ретте оларға функционалдық-технологиялық жүйелер – эмульгаторлар, фосфаттар, консерванттар, хош иісті сығындылар, экстракттар және т.б. қоспалар болып табылатын аралас күрделі қоспалар көмектеседі және, мүмкін, негізгі рөл атқарады (Зимняков, 2015, Курочкин, 2015). Ет өңдеу кәсіпорындарында мұндай қоспалар өндірістің құрамдас бөлігіне айналған. Олар өнімдердің құрылымын жақсартады, байланыстырушы ретінде жұмыс істейді, дәм қосады және өнімді тартымды етеді. Бұл қоспалардың барлық түрлері артықшылықтарға ие. Мұндай қоспаларда жеке ингредиенттердің дозасы олардың қажетті және жеткілікті мөлшерін ескере отырып есептеледі (Бейсенбаев, 2014). Сондықтан рецептте күрделі қоспаны пайдаланған кезде ештеңені қайта есептеудің, сондай-ақ оның дозасын қайта қараудың қажеті жоқ, өйткені өндіруші оның әрбір ингредиентінің концентрациясы мен қасиеттерін ескере отырып, қоспаны төсеу жылдамдығын ұсынады. Осылайша, күрделі функционалды қоспаны пайдалану дәмдеуіштер мен қоспаларды бөлек қосудан әлдеқайда ыңғайлы деп есептелінген (Кобжасарова, 2021).

Отандық өсімдік текті шикізаттардың ішінен құрамында тағамдық талшық, С дәрумені, флавоноидтар және органикалық қышқылдар бар функционалдық тағамдық ингредиент көзі – жиде.

Ұнтақтау нәтижесінде өсімдік шикізатының құрамындағы витаминдердің бастапқы құрамының орта есеппен 25-тен 60%-ға дейін төмендеуі байқалатыны белгілі (Скурихин, 1987).

Жидені шаңнан және қоспалардан тазарту үшін сұрыптау желдеткішінен өткізеді, содан кейін ақауы бар жемістер (шіріген, зақымданған, күйген) алынып тасталады, 100-150 г өлшеп, ИВ -1 ұсақтағышта ұнтақталады. Жидені ұнтақтаудың оңтайлы ұзақтығы $\tau = 52-65$ сек, жұмыс органының айналу жылдамдығы 12000 айн/мин. құрайды

Іріктеп алынған жиде үлгілерінің химиялық құрамы оларды механикалық өңдеуден кейін анықталғанын ескерсек, жиденің минералдық құрамы бай, С, А, Е дәрумендер және β – каротин мөлшері жеткілікті (кесте 1).

Кесте 1. Жиде ұнтағының химиялық құрамы

№	Көрсеткіштер	мг/100г
1	Макроэлементтер	
	Калий	370±5
	Кальций	65,0±1
	Натрий	32,0±1
	Магний	69,0±1
	Темір	1,5±1
2	Дәрумендер	
	β-каротин	8,0±0,1
	С дәрумені	10,0±0,1
	А дәрумені	5,0±0,1
	Е дәрумені	3,5±0,1

Жиде ұнтағында ылғал мөлшері $9,5 \pm 0,02\%$ құрады.

Өсімдік текті шикізатты зерттеуде алынған нәтижелер жаңа, жақсартылған функционалдық сипаттамалары бар ветчина алу үшін оларды біріктіру мүмкіндігіне негіз бола алады деп тұжырымдауға болады.

Сиыр етінен ветчина өндіру технологиясы ет шикізатын дайындау, тұзды ерітіндіні дайындау, тұзды ерітіндіге салу және термиялық өңдеуді қарастырады. Бұл әдіс ұзақ мерзімділігімен сипатталады, шикізатты кесу, сүйектерін ажырату, ас тұзын, қантты, натрий нитритін, мускат жаңғағын, жиде ұнтағын, бұрыш пайдалану арқылы және 2-3 күн бойы престоу процесін қамтамасыз етеді (Касымова, 2018).

Ветчина үшін негізгі ет шикізатымен қатар қосалқы ингредиенттерді де таңдауға ерекше назар аударылады (Алтаева, 2023). Ветчина сүйексіз еттің үлкен кесектерінің болуын білдіреді - осының арқасында ерекше құрылымдық-механикалық және, әрине, тұтынушылық қасиеттер қалыптасады. Функционалды ингредиенттер мен олардың диффузиясының оңтайлы тепе-теңдігінен басқа, ветчина технологиясының бірдей маңызды элементі массаж кезінде шикі ет бөліктерін механикалық өңдеу. Маңыздысы - механикалық өңдеудің деңгейін дұрыс есептеу. Ет шикізатын механикалық өңдеу бойынша жалпы: массажерді толтыру коэффициенті 70%-дан асырмау; циклділікті қолдану – белсенді фазаның тыныштықпен алмасуы; массажердің барабанымен тұздаудың барлық кезеңінде жасалған айналымдар саны сиыр еті үшін 6000–8000 (Измайлова, 2015; Zheleuova, 2020; Орымбетова, 2019).

Ветчинаның эксперименттік өңдеу үлгілерінде ылғалдылық жиде ұнтағының мөлшеріне орай $W_1=70\%$, $W_2=68,7\%$ және $W_3=67,4\%$ құрады.

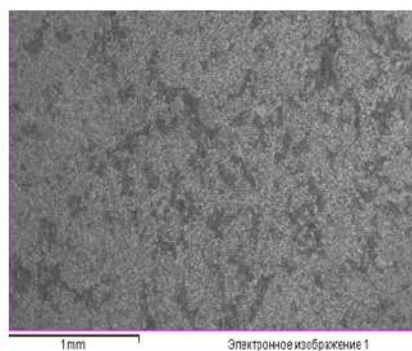
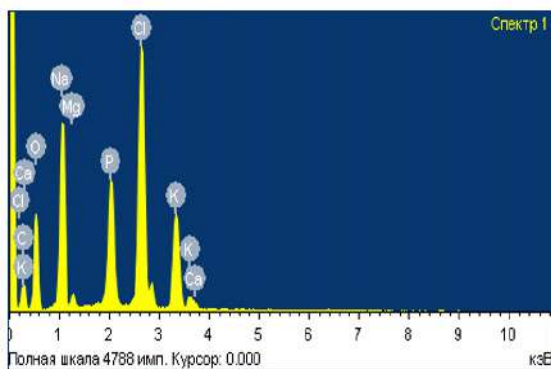
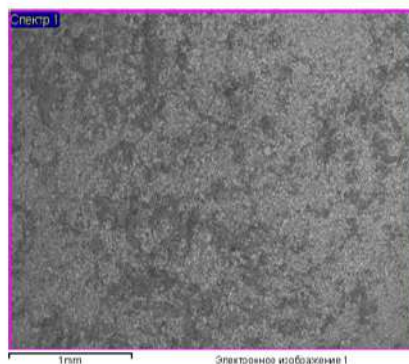
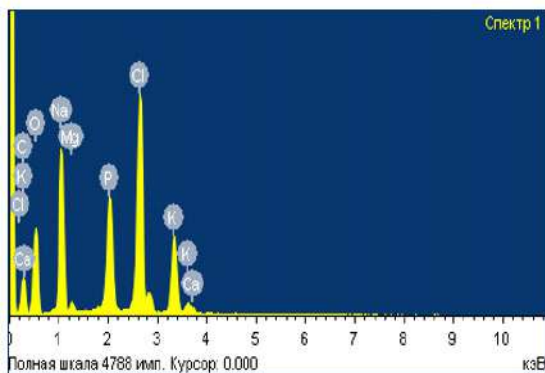
Келесі 2-кестеде және 1 суретте ветчинаның эксперименттік өңдеу үлгілерінде минералдық құрамы келтірілген.

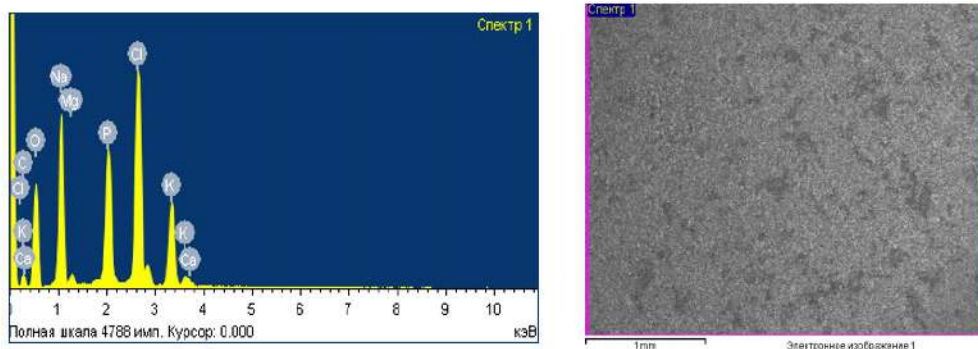
2-кестеден және 1-суреттен көретініміздей, бақылау үлгісімен салыстырғанда құрамында жиде ұнтағы бар үлгіде Na, K, Mg, P, Ca мөлшері артады. Яғни, натрий мөлшері бақылау үлгісімен салыстырғанда 1,0 және 1,5% жиде ұнтағы

қосылған үлгіде 1,15 және 1,28 ретке сәйкесінше артса, кальций мөлшері 1,20 және 1,28 ретке, фосфор мөлшері 1,12 және 1,39 ретке, магний мөлшері -1,13 және 1,37 ретке сәйкесінше артқан. Осыдан, ұнтақ алуда жидені механикалық өңдеу кезінде және ветчина технологиясында массаждау кезінде механикалық әсер ету, сонымен қатар термоөңдеуден кейін жиденің минералдық құрамының белгілі бір деңгейде сақталғандығын растайды.

Кесте 2. Ветчинаның эксперименттік өңдеу үлгілерінде минералдық құрамы

№	Элементтер	№1 бақылау	№2 (1% жиде ұнтағы)	№3 (1,5% жиде ұнтағы)
1	C	28.05	19.15	11.17
2	O	27.10	28.48	32.25
3	Na	14.60	16.79	18.74
4	Mg	0.82	0.93	1.12
5	P	6.72	7.53	9.39
6	Cl	15.03	18.11	17.85
7	K	7.13	8.56	8.87
8	Ca	0.46	0.55	0.59
9	Күлділік, г	0,48	1,63	2,88





Сурет 1. Макро- және микроэлементтер құрамының индуктивті байланысқан плазмалық масс-спектрометриясы (ICP-MS): (a) ICP-MS

No1 қосылыс, қоспасыз ветчинаның бақылау ICP-MS; (b) 1% қоспа бар №2 ветчинаның ICP-MS; (c) 1,5% қоспасы бар №3 ветчинаның ICP-MS

(Figure 1. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) of macro- and micronutrient composition: (a) ICP-MS compound No. 1, control ICP-MS of unadulterated ham; (b) ICP-MS of ham #2 with 1% impurity; (c) ICP-MS of ham #3 with 1.5% admixture)

Қорытынды

Сонымен, ветчинаны табысты өндіру үшін ет шикізатын таңдау, оның сортын қатаң қадағалап, майдың шамадан тыс болуына жол бермеу және рН деңгейін қатаң бақылау міндетті. Ветчина өндірісінде ұстануға тиісті негізгі принцип - тұзды ерітіндінің функционалдығын одан әрі жүзеге асыруды қамтамасыз ету үшін ет шикізатының технологиялық мүмкіндіктерін барынша пайдалану, мысалы механикалық өңдеу. Ветчина ет өнімдерін өндірудегі негізгі процестердің бірі инъекция және массаж, яғни басқаша айтқанда шикізат – ет бөліктеріне механикалық әсер ету. Сондықтан механикалық әсердің деңгейін дұрыс есептеу маңызды. Ветчина өндіру технологиясында функциональдік ингредиенттер мен ет шикізаты арасында ерекше құрылымдық-механикалық және тұтынушылық қасиет қалыптасуы осы екеуінің арасында диффузиялық оңтайлы тепе-теңдік орнауымен, ет шикізатын механикалық өңдеумен байланысты. Іріктеп алынған жиде үлгілерінің химиялық құрамы оларды механикалық өңдеуден кейін анықталғанын ескерсек, жиденің минералдық құрамы бай, С, А, Е дәрумендер және β – каротин мөлшері жеткілікті.

Ет шикізатын механикалық өңдеу бойынша массажерді толтыру коэффициентін 70%-дан асырмай, циклділікті қолдану массажердің айналым саны минутына 6000–8000 болғанда ветчина өнімі жиде ұнтағымен байытылған.

ӘДЕБИЕТТЕР

Алтаева М., 2023. Ветчина ет өніміндегі компоненттердің үйлесімділігі /М.Алтаева, М.Қ.Қасымова, Р.С.Әлібеков // Әуезовтану-21, Шымкент 6:19-23

Авроров В. А., Курочкин А. А., Шабурова Г. В., Авроров Г. В., Тутов Н. Д., Воронина П. К., Ловцева В. В., 2015 Техническое и технологическое обеспечение малых предприятий и кооперативов по переработке сельскохозяйственной продукции // Монография:376.

Бейсенбаев А.Ю., Уразбаева К.А., Абишев М.Ж., Бейсенбаева З.А., 2014. Исследование специальных добавок и пищевых волокон в производстве диетических колбасных изделий функционального назначения // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 11(2): 161-165

Зимняков В. М., 2015 Состояние и перспективы развития мясного производства / В.М. Зимняков. // Нива Поволжья 3(36)а:128–132

Зимняков В. М., 2015 Производство мясных полуфабрикатов функционального назначения – надежный путь оптимизации их потребления / В.М. Зимняков, И.В. Гаврюшина// Нива Поволжья 3(36)б:59–63

Измайлова С. А., 2015 Альтернативный вариант расчета общей продолжительности механической обработки мясного сырья / С. А. Измайлова, В. В. Мелентьева, Н. А. Дубасов, Д. А. Измайлова. // Молодой учёный. 21 (101):173-176

Zheleuova, Z. S., Uzakov, Y. M., Shingisov, A. U., Alibekov, R. S., & Khamitova, B. M., 2020. Development of halal cooked smoked beef and turkey sausage using a combined plant extracts. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(1), 15028., DOI: 10.1111/jfpp.15028

Касымова М., Орымбетова Г., Кобжасарова З., Мамырбекова А., 2020. Безопасность натурального полуфабриката на основе конины с обогащением пророщенного зерна //Вестник Университета Шакарима. Серия технических наук;(3(91)):273-276

Кобжасарова З., Касымова М., Орымбетова Г., Нурсеитова З., Арапбаева Д., 2021. Функциональные мясные продукты//VII Международная ежегодная конференция по промышленным технологиям и машиностроению (ICITE 2021). Шымкент, Казахстан: стр.160-163.

Курочкин, А.А., 2015 Теоретическое обоснование применения экструдированного сырья в технологиях пищевых продуктов /А.А. Курочкин, П.К. Воронина, Г. В. Шабурова // Монография, 182.

Морис Ф., Мени Л. и Тиске Р., 1985 Микроанализ и сканирующая электронная микроскопия. Металлургия

Курочкин А. А., Воронина П. К., Зимняков В. М., Мишанин А. Л., Новиков В. В., Шабурова Г. В., Фролов Д. И., 2015 Научное обеспечение актуального направления в развитии пищевой термопластической экструзии] Пенза:181.

Томпсон М., Уолш Д. Н. и Гулько Н. И., 1988. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно связанной плазмой

Скурихин И.М., Волгарев М.Н., 1987 Химический состав пищевых продуктов Книга 2: М.: Агропромиздат:360.

Orymbetova G.E., Abdizhapparova B., Kassymova M.K., 2019. Application of HACCP principles in the production of cooked sausage with addition of cooked sausage with addition of hawthorn fruit. 2nd international conference on food agriculture and animal sciences proceeding book: pp.424-428

Uvarova N. A., Kremenevskaya M. I., Struzhenko I. Yu., 2007. Influence of technological factors on the quality and yield of boiled sausages: Methodical instructions for laboratory work. <https://books.ifmo.ru/file/pdf/1214.pdf>

REFERENCES

Altayeva M., 2023. Compatibility of components in ham meat product /M.Altayeva, M.K.Kasymova, R.S.Alibekov [Vetshina et onimindegi komponentter uilesimdigi] // Auezov studies-21, Shymkent 6:19-23 (in Kaz)

Avrorov V. A., Kurochkin A. A., Shaburova G. V., Avrorov G. V., Tutov N. D., Voronina P. K., Lovtseva V.V., 2015 Technical and technological support of small enterprises and cooperatives for processing agricultural products [Tekhnicheskoye i tekhnologicheskoye obespecheniye malykh predpriyatiy i kooperativov po pererabotke sel'skokhozyaystvennoy produkttsii] // Monograph:376 (in Russ)

Beisenbaev A. Yu., Urazbaeva K. A., Abishev M. Zh., Beisenbaeva Z. A., 2014. Study of special additives and dietary fibers in the production of functional dietary sausages [Issledovanie specialnykh dobavok i pishyevykh volokon v proizvodstve dieticheskikh kolbasnykh izdeli funktsionalnogo naznacheniya] // International Journal of Applied and Basic Research. 11(2): 161-165 (in Russ.)

Zimnyakov V. M., 2015 Status and prospects for the development of meat production [Sostoyanie i perspektivi razvitiya proizvodstva myasa] /V.M. Zimnyakov. // Niva of the Volga region3(36)a:128–132 (in Russ)

Zimnyakov V. M., 2015 The production of meat semi-finished products for functional purposes is a reliable way to optimize their consumption [Proizvodstvo myasnyx polufabrikatov funkcionaknogo naznasheniya – nadejniy put optimizatsii ix potrebleniya] / V.M. Zimnyakov, I.V. Gavryushina// Niva of the Volga region3(36)b:59–63 (in Russ)

Izmailova S. A., 2015 An alternative calculation of the total duration of mechanical processing of meat raw materials [Alternativnyy variant rascheta obshchey prodolzhitel'nosti mekhanicheskoy obrabotki myasnogo syr'ya] / S. A. Izmailova, V. V. Melenteva, N. A. Dubasov, D. A. Izmailova. // Young scientist. 21 (101):173-176 (in Russ)

Zheleuova, Z. S., Uzakov, Y. M., Shingisov, A. U., Alibekov, R. S., & Khamitova, B. M., 2020. Development of halal cooked smoked beef and turkey sausage using a combined plant extracts. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(1), 15028., DOI: 10.1111/jfpp.15028 (in Eng.)

Kassymova M., Orimbetova G., Kobjasarova Z., Mamyrbekova A., 2020. Safety of natural semi-finished product on basis of horse meat with enriching of sprouted grains [Zhylyky eti negizinde bidai öskinimen baytytlygan tabiri zhartylai dayyn dymbil kauipsizdigi] //Shakarim University Herald. Technical Sciences Series;(3(91)):273-276 (in Kaz)

Kobzhasarova, Z., Kassymova M., Orymbetova G., Nurseitova Z., Arapbayeva D., 2021. Functional meat products/ //VII International Annual Conference In Industrial Technologies and Engineering (ICITE 2021). Shymkent, Kazakhstan: pp.160-163 (in Eng.)

Kurochkin, A. A., 2015 Teoretic substantiation of application of extruded raw materials in technologies of food products [Teoreticheskoye obosnovaniye primeneniya ekstrudirovannogo syr'ya v tekhnologiyakh pishchevykh produktov] /A.A. Kurochkin, P.K. Voronina, G. V. Shaburova//Monograph, 182 (in Russ)

Maurice F., Meny L. and Tiske R., 1985 Microanalysis and scanning electron microscopy. Metallurgy [Mikroanaliz i rastrovaya elektronnaya mikroskopiya. Metallurgiya]. (in Russ)

Kurochkin A. A., Voronina P.K., Zimnyakov V.M., Mishanin A.L., Novikov V. V., Shaburova G. V., Frolov D. I., 2015 Scientific support of the current direction in the development of food thermoplastic extrusion [Nauchnoye obespecheniye aktual'nogo napravleniya v razvitiy pishchevoy termoplasticheskoy ekstruzii] Penza:181 (in Russ).

Thompson M., Walsh D. N. and Gulko N. I., 1988. Guide to Spectrometric Analysis with Inductively Coupled Plasma [Rukovodstvo po spektrometricheskomu analizu s induktivnosvyazannoy plazmoy] (in Russ)

Skurikhin I.M., Volgarev M.N., 1987 Chemical composition of food products [Khimicheskiy sostav pishchevykh produktov] Book 2: M.: Agropromizdat:360 (in Russ)

Orymbetova G.E., Abdizhapparova B., Kassymova M.K., 2019. Application of HACCP principles in the production of cooked sausage with addition of cooked sausage with addition of hawthorn fruit. 2nd international conference on food agriculture and animal sciences proceeding book: pp.424-428

Uvarova N. A., Kremenevskaya M. I., Struzhenko I. Yu., 2007. Influence of technological factors on the quality and yield of boiled sausages: Methodical instructions for laboratory work. <https://books.ifmo.ru/file/pdf/1214.pdf>

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 3. Number 456 (2023), 117–137

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.182>

UDC 669.2

© **A. Koizhanova, A. Bakrayeva*, M. Yerdenova, D. Magomedov, 2023**

“Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation” JSC, Almaty, Kazakhstan

E-mail: a.koizhanova@satbayev.university

INVESTIGATION OF THE EFFICIENCY OF HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF OFF-BALANCE COPPER DEPOSITS IN KAZAKHSTAN

Koizhanova Aigul Kairgeldyevna - candidate of technical sciences, head of the laboratory of special methods of hydrometallurgy. Satbayev University, the JSC "Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation", Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-9358-3193. Email: aigul_koizhan@mail.ru, a.koizhanova@satbayev.university

Bakrayeva Akbota Nurdildakyzy – junior researcher, Satbayev University, JSC "Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation", Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-2062-9573. E-mail: bakraeva.akbota@mail.ru

Yerdenova Maria Beisenbekovna - researcher, Al-Farabi KazNU, chemistry, Satbayev National Technical University, Satbayev University JSC "Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation", Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0002-7496-5097. E-mail: -erdenova_mariya@mail.ru.

Magomedov David Rasimovich - researcher, master, Satbayev University, JSC "Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation", Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan. ORCID ID: 0000-0001-7216-2349. E-mail: davidmag16@mail.ru

Abstract. This paper provides an overview of hydrometallurgical copper extraction studies, in which liquid extraction technology has been used at four copper deposits of different compositions. The sulfuric acid consumption rate and copper extraction efficiency, which are dependent on the initial content and forms of calcium compounds and other impurities in ore samples, were calculated, and the results are presented herein. It was established that during the leaching process, silicate compounds of alkaline earth metals, in addition to calcium and magnesium carbonate compounds, will affect the levels of sulfuric acid consumption, thereby actively lowering the acidity of the environment. Moreover, these compounds can partially sorb copper ions from sulfuric acid leaching solutions. Thus, the analysis of waste ore samples showed that residual copper is mainly contained in the form of complex silicate complexes. The presence of divalent iron compounds in the composition from one of the deposits also allowed us to perform a biochemical leaching experiment with preliminary oxidation by an *Acidithiobacillus ferrooxidans* bacterial culture adapted to the ore composition. The use of this biochemical method in the copper leaching process resulted in a significant reduction in sulfuric acid consumption, by 40%, and a copper recovery rate of 87.2%.

Keywords: copper leaching; sulfuric acid consumption; acid-intensive minerals; bio-oxidation

This study was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan within the framework of grant funding from the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (grant AP092587890).

© **А.К. Койжанова, А.Н. Бакраева***, М.Б. Ерденова, Д.Р. Магомедов, 2023
Satbayev University; «Металлургия және кен байыту институты» АҚ.,
Алматы, Қазақстан
E-mail: a.koizhanova@satbayev.university

ҚАЗАҚСТАННЫҢ БАЛАНСТАН ТЫС МЫС КЕН ОРЫНДАРЫН ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ӨНДЕУДІҢ ТИІМДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

Койжанова Айгуль Кайргельдыевна – Техника ғылымдарының кандидаты, гидрометаллургияның арнайы әдістері зертханасының меңгерушісі. Satbayev University, Metallurgy және кен байыту институты, Қазақстан, Алматы, Шевченко к-сі, 29/133. ORCID ID: 0000-0001-9358-3193.

Email: aigul_koizhan@mail.ru, a.koizhanova@satbayev.university

Бакраева Ақбота Нүрділдақызы – кіші ғылыми қызметкер, магистр, Satbayev University, «Металлургия және кен байыту институты» АҚ., Қазақстан, Алматы қ., Шевченко к-сі, 29/133. ORCID идентификаторы: 0000-0002-2062-95737. E-mail: bakraeva.akbota@mail.ru

Ерденова Мария Бейсенбековна – ғылыми қызметкер, ҚазҰУ. Өл-Фараби, химия, Қ. І. Сәтбаев атындағы ҚазҰТУ магистрі, Satbayev University, «Металлургия және кен байыту институты» АҚ., Қазақстан, Алматық., Шевченко-сі, 29/133. ORCID идентификаторы: ORCID: 0000-0002-7496-5097. E-mail: erdenova_mariya@mail.ru.

Магомедов Давид Расимович - ғылыми қызметкер, магистр, Satbayev University, «Металлургия және кен байыту институты» АҚ., Қазақстан, Алматық., Шевченко-сі, 29/133. ORCID идентификаторы: 0000-0001-7216-2349. E-mail: davidmag16@mail.ru

Бұл зерттеу Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің (гранты AP092587890) гранттық қаржыландыру шеңберінде Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің қаржылық қолдауымен жүргізілді.

Аннотация. Мақалада әртүрлі құрамдағы төрт мыс кен орнында сұйық-экстракциялық технологияны қолдана отырып, мысты гидрометаллургиялық алу бойынша зерттеулерге шолу берілген. Минералогиялық талдау деректеріне сәйкес, зерттелетін кен орындары мысының негізгі бөлігі негізінен сульфидті фрагменттердің көпемес мөлшерімен аз тотыққан түрінде болады. Күкірт қышқылы ағынының деңгейі мен мыс алу тиімділігінің есептеулері кальций қосылыстары мен басқа қоспалардың кен үлгілеріндегі бастапқы құрамы мен формаларына байланысты ұсынылған. Сілтілеу процесінде қышқылдықты белсенді төмендететін ортадан, кальций мен магнийдің карбонатты қосылыстарынан басқа, сілтілі жер металдарының силикат қосылыстары күкірт қышқылын тұтыну деңгейіне әсер ететіні анықталды. Сондай-ақ, бұл қосылыстар мыс иондарын күкірт қышқылымен

сілтілеу ерітінділерінен ішінара сіңуге қабілетті. Сонымен, пайдаланылған кен үлгілерін талдау көрсеткендей, қалдық мыс негізінен күрделі силикат кешендері түрінде болады. Екі валентті темір қосылыстарының, кен орындарының бірінің құрамында болуы осы кеннің құрамына бейімделген *Acidithiobacillus ferrooxidans* бактериялық өсіріндісінің алдын ала тотығуымен биохимиялық шаймалау бойынша эксперимент жүргізуге мүмкіндік берді. Мысты шаймалау кезінде биохимиялық әдісті қолдану нәтижесінде мысты алу деңгейі 87,2%-ға жеткен кезде күкірт қышқылының шығынын 40%-ға айтарлықтай төмендетуге ықпал етті. Жүргізілген бастапқы экономикалық есептеулер күкірт қышқылының бағасы жоғары болған кезде шаймалаудың биохимиялық әдісінің өзектілігін көрсетті. Кальций мен магнийдің қышқылды көп қажет ететін қосылыстары бар кендердің экономикалық тиімділігін бағалау мұндай кен орындарын арзан күкірт қышқылының тұрақты көзі болған жағдайда ғана өңдеудің орындылығын да көрсетті.

Түйін сөздер: мысты шаймалау; күкірт қышқылын тұтыну; қышқылды қажет ететін минералдар; биооксидант

© А.К. Койжанова, А.Н. Бакраева*, М.Б. Ерденова, Д.Р. Магомедов, 2023

АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан

E-mail: a.koizhanova@satbayev.university

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗАБАЛАНСОВЫХ МЕДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА

Койжанова Айгуль Кайргельдыевна - Кандидат технических наук, заведующая лабораторией спецметодов гидрометаллургии. SatbayevUniversity, Институт Металлургии и Обогащения, ул. Шевченко, 29/133, Алматы, Казахстан. ORCIDID: 0000-0001-9358-3193. Email: aigul_koizhan@mail.ru, a.koizhanova@satbayev.university

Бакраева Акбота Нүрділдақызы - младший научный сотрудник, магистр SatbayevUniversity, АО «Институт металлургии и обогащения» г. Алматы, ул. Шевченко, 29/133, Казахстан. Идентификатор ORCIDID: 0000-0002-2062-95737. E-mail: bakraeva.akbota@mail.ru

Ерденова Мария Бейсенбековна - научный сотрудник, магистр, SatbayevUniversity, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, ул. Шевченко, 29/133, Казахстан. Идентификатор ORCIDID: 0000-0002-7496-5097. E-mail: - erdenova_mariya @mail.ru.

Магомедов Давид Расимович - научный сотрудник, магистр, SatbayevUniversity, АО «Институт металлургии и обогащения» г. Алматы, ул. Шевченко, 29/133, Казахстан. Идентификатор ORCIDID: 0000-0001-7216-2349. E-mail: davidmag16@mail.ru

Данное исследование было проведено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках грантового финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант АР 092587890).

Аннотация. В статье приведен обзор исследований по гидрометаллургическому получению меди с применением жидкостно-экстракционной технологии

на четырех медных месторождениях разного состава. Согласно данным минералогического анализа, основная часть меди исследуемых месторождений преимущественно находится в окисленной форме, с небольшим количеством сульфидных фрагментов. Представлены расчеты уровня расхода серной кислоты и эффективности извлечения меди в зависимости от исходного содержания и форм нахождения в образцах руды соединений кальция и других примесей. Установлено, что в процессе выщелачивания помимо активно понижающейся кислотности среды, карбонатных соединений кальция и магния, на уровень потребления серной кислоты будут оказывать влияние силикатные соединения щелочноземельных металлов. Также, данные соединения способны частично сорбировать ионы меди из растворов сернокислотного выщелачивания. Так, анализ отработанных образцов руды показал, что остаточная медь содержится в основном в виде сложных силикатных комплексов. Наличие в составе одного из месторождений, соединений двухвалентного железа позволило также провести эксперимент по биохимическому выщелачиванию, с предварительным окислением бактериальной культуры *Acidithiobacillus Ferrooxidans*, адаптированной к составу данной руды. Применение биохимического метода при выщелачивании меди в итоге способствовало существенному снижению расхода серной кислоты на 40 %, при достижении уровня извлечения меди 87,2 %. Проведенные первичные экономические расчеты показали, актуальность биохимического метода выщелачивания при высоком уровне цен на серную кислоту. Оценка экономической эффективности руд с высоким содержанием кислотоёмких соединений кальция и магния, также показала целесообразность переработки подобных месторождений только при наличии постоянного источника дешевой серной кислоты.

Ключевые слова: выщелачивание меди; расход серной кислоты; кислотоёмкие минералы; биоокисление

Кіріспе

Бүгінгі күні гидрометаллургиялық өңдеуге тартылған мыс кен орындары қоспалардың құрамын ұлғайтуға және күкірт қышқылын шаймалау процесін қиындатуға бейім. 70-90 жылдары сульфидті мыс кендерін қышқыл ерітінділермен шаймалау процестерін күшейту үшін еріту процесін жеделдететін және күкірт қышқылының шығынын азайтатын әртүрлі қоспаларды енгізу ұсынылды: темір (III) және аммонийдің күкірт және азот қышқыл тұздары, фтор иондары, беттік белсенді заттар, оттегі, озон, натрий хлориді, сілтілі және сілтілі жер металдарының нитраттары мен хлоридтері [Canterford J.H. және басқ., (2022), Flett D.S. (1983)]. Қазіргі зерттеу жұмыстарында [Godirilwe, L.L. және басқ., (2021)] мыс минералды шикізатын, күрделі құрамын, жоғары қысым, температура және күкірт қышқылының концентрациясы кезінде сілтілеу әдістерін зерттеді, бұл мыстың 90%-дан астамын алуға мүмкіндік береді. Мыс алу көрсеткіштерін арттырумен қатар, инновациялық әдістердің сұйық-экстракциялық өндіріс технологиясына практикалық қолданылуы және олардың экономикалық орындылығы маңызды

факторлар болып табылады. Сонымен, өнімді мыс ерітінділерінде нитрат пен хлорид иондарының болуы, шаймалау процесін жеделдететін қоспалар ретінде тиісті тұздарды қолданғаннан кейін экстракция мен қайта экстракциялаудың келесі кезеңдеріне теріс әсер етеді. Қышқылды қажет ететін минералдардың көп мөлшері бар кендер үшін мысты шаймалау үшін балама ерітінділерді қолдану жиі қарастырылады, олар сұйық экстракция технологиясы үшін қолайсыз немесе экономикалық тұрғыдан тиімсіз. Ең көп таралған, қышқылды сіңіретін минералдар - кальций қосылыстары, әсіресе кальциттер мен доломиттер. Кейбір жағдайларда кальциттер кейбір көміртек қосылыстарымен бірге күкірт қышқылы ерітіндісінде мыс иондарының сіңіргіші ретінде әрекет етуі мүмкін. Бұл қасиет зерттеу жұмысында ашылды [David T. Hopkins және басқ., (2022)], поснякит минералы ($\text{Cu}^{4+}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) түрінде соңғы тұндырумен Cu_{2+} жоюға жауапты адсорбция механизмі сипатталған.

Осындай құрамдағы кендерге арналған флотациялық байыту әдістері мыс негізінен сульфид түрінде болған кезде қолданылады, сонымен қатар кальцийі жоғарымарганецкендерінің мысалында [Meadows N.E (1987)] пирометаллургиялық балқыту әдістерін немесе сирек кездесетін металдар кендерінің мысалында вакуумды бөлу әдістерін қолдануға болады. Мыстың тотыққан түрлері басым баланстан тыс кендер мен үйінділер үшін өңдеудің негізгі әдісі күкірт қышқылын шаймалаудың сұйық-экстракциялық технологиясы болып қала береді. Сондықтан мыс үйінді кендері құрамының мыс алу көрсеткішіне және күкірт қышқылының соңғы шығынына әсерін зерттеу, сондай-ақ баланстан тыс кендер мен үйінділерді өңдеудің тиімділігін арттыру жолдарын іздеу маңызды ғылыми-өндірістік міндеттер болып табылады [Kenzhaliyev B.K. және басқ., (2021), Magwaneng, R.S. және басқ. (2018)].

Мысты шаймалау кезінде күкірт қышқылын тұтыну деңгейінің жоғарылау заңдылықтарын анықтау және сипаттау мақсатында «Металлургия және байыту институты» АҚ-да жүргізілген тиісті эксперименттердің деректеріне шолу және талдау жүргізілді. Бұл шолу Орталық Қазақстанның әртүрлі кен орындарынан төрт мыс үйінділерінің толық гидрметаллургиялық циклінде мысты шаймалау бойынша эксперименттердің нәтижелерін қамтиды. Зерттеу жобаларын орындау барысында кен материалының бастапқы құрамы және келесі кен орындарын күкірт қышқылымен шаймалау нәтижелері бойынша деректер алынды: 2014-2016 жж. – Байское кен орны, 2015 ж. – Байтемир кен орны, 2016-2018 жж. – Саяк кен орны, 2021-2023 жж. – Сатпаев қаласының мыс үйінділері, соның ішінде био-шаймалау бойынша эксперименттер. Барлық аталған жобаларды орындау кезінде кен материалының химиялық және фазалық құрамы талданды, шаймалаудың оңтайлы жағдайлары таңдалды, мыс алудың тиімділігі бағаланды, күкірт қышқылының шығыны бір тонна кенге және ерітіндіге алынған мыс мөлшеріне есептелді [Абдылдаев Н.Н., және басқ. (2016) Koizhanova A.K. және басқ., (2022)].

Зерттеу объектілері

Әр кен орнының сынамаларын алу үйінділердің әртүрлі учаскелерінен жүргізілді, содан кейін кен материалы орташаландырылды. Үйінді кендердің

зерттелетін үлгілерінде Байское және Сатпаев кен орындарының сынамаларында құмтас жыныстарының, сондай-ақ Саяк және Байтемир сынамаларында сазды фрагменттердің басым болуы түрінде көрсетілген белгілі бір сыртқы айырмашылықтар байқалды (1-сурет).



а) – Байское; ә) – Байтемир; б) – Саяк; в) - Сатпаев каласының үйіндісі.
1-сурет - мыс кен орындары үлгілерінің сыртқы түрі.

Мыс кендерінің үлгілерінің құрамы флуоресцентті және химиялық әдістердің көмегімен талданды. 1-кестеде негізгі құнды құрамдас – мыс құрамы, сондай-ақ сілтілеу процесіне әсер ететін металдардың ең айқын құрамы көрсетілген.

1-кесте - мыс кендерінің үлгілеріндегі мыс және басқа металдардың құрамы, %

Металл	Байское	Байтемир	Саяк	Сатпаев
Cu	0,377	0,64	0,24	0,264
Ca	4,5	5,7	9,4	2,7
Mg	0,5	1,78	0,76	1,1
Fe	2,3	6,9	7,33	2,58
Al	7,13	5,1	5,1	5,8

1-кестеде көрсетілген металдардан басқа, флуоресцентті талдау арқылы барлық сынамаларда кварц пен силикат қосылыстарына тән кремний мен оттегінің едәуір мөлшері тіркелді. Осылайша, кейінгі рентгенофазалық талдау барлық сынамаларда кварц және силикат қосылыстарының және басқа жыныс түзетін фрагменттердің басым болуын анықтады. Мыс минералдарының фазалары тек Сатпаев үйіндісінің кен үлгісінде айқын тіркелді, қалған үлгілерде мыс қосылыстарының фазалары бос тау жыныстарының минералдарының аясында ерекшеленбеді. Барлық төрт үлгінің егжей-тегжейлі рентгендік фазалық талдауы 2-кестеде келтірілген.

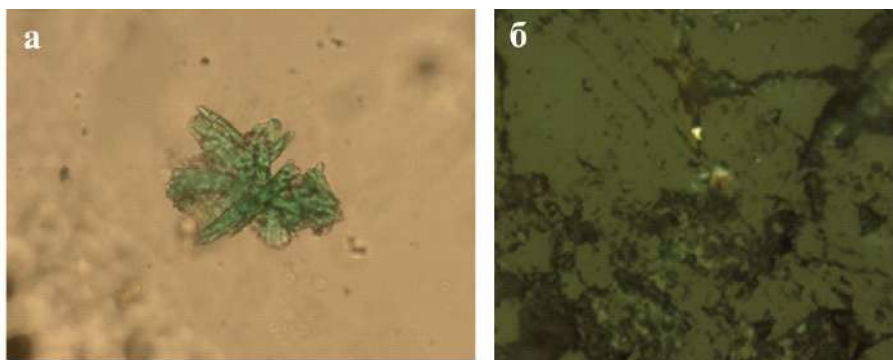
2-кесте - Зерттелетін кен орындарының рентгендік фазалық талдауларының нәтижелері

Байское		
Compound Name	Formula	S-Q
Albite	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	24,1
Quartz	SiO_2	21,2
Orthoclase	$\text{K}(\text{Al,Fe})\text{Si}_2\text{O}_8$	18,4
Clinocllore	$\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	8,6

Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,9
Tremolite	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Fe})_2 \text{Mg}_5 \text{Si}_8 \text{O}_{22} (\text{OH})_2$	6,6
Muscovite-1M	$\text{KAl}_2 \text{Si}_3 \text{AlO}_{10} (\text{OH})_2$	5,6
Kaolinite	$\text{H}_4 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_9$	4,0
Laumontite	$\text{Ca}(\text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,1
Calcite	CaCO_3	1,5
Байтемир		
Compound Name	Formula	S-Q
Quartz	SiO_2	64,2
Montmorillonite, calcian	$(\text{Ca}, \text{Na})_{0,3} \text{Al}_2 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	11,8
Bassanite, syn	$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,662}$	10,6
Muscovite	$\text{K}_{0,932} \text{Al}_2 (\text{Al}_{0,932} \text{Si}_{3,068} \text{O}_{10}) ((\text{OH})_{1,744} \text{F}_{0,256})$	7,0
Clinochlore	$\text{Mg}_{4,288} \text{Fe}_{0,22} \text{Al}_{1,88} 1\text{Si}_{2,96} \text{O}_{10} (\text{OH})_8$	3,1
Albite	$\text{Na}(\text{AlSi}_3 \text{O}_8)$	1,8
Orthoclase	$(\text{K}_{0,88} \text{Na}_{0,1} \text{Ca}_{0,009} \text{Ba}_{0,012}) (\text{Al}_{1,005} \text{S}_{2,995} \text{O}_8)$	1,3
Calcite	CaCO_3	0,2
Саяк		
Compound Name	Formula	S-Q
Quartz	SiO_2	20,0
Andradite, aluminian	$\text{Ca}_3 \text{Al}_8 4\text{Fe}_{1,16} \text{Si}_3 \text{O}_{12}$	13,5
Wollastonite	CaSiO_3	11,6
Cronstedite-6	$\text{Fe}_3 \text{FeSiO}_4 (\text{OH})_5$	9,6
Cordierite, ferroan, sodian	$\text{Na}_{25} (\text{Mg}_{1,4} \text{Fe}_6) (\text{Al}_{3,84} \text{Be}_{16}) \text{Si}_5 \text{O}_{18} (\text{H}_2\text{O})_6$	9,6
Donbassite-2Mla	$\text{Al}_{4,33} (\text{Si}_3 \text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$	8,5
Albite, calcian, ordered	$(\text{Na}, \text{Ca}) \text{Al} (\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O}_8$	6,6
Calcite	CaCO_3	5,6
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	3,3
Microcline	$(\text{K}_{0,95} \text{Na}_{0,5}) \text{AlSi}_3 \text{O}_8$	2,8
Magnetite syn	$\text{Fe}_3 \text{O}_4$	2,6
Muscovite-2M1	$\text{K}_{0,932} \text{Al}_2 (\text{Al}_{0,932} \text{Si}_{3,068} \text{O}_{10}) ((\text{OH})_{1,744} \text{F}_{0,256})$	2,4
Iron Oxide	$\text{Fe}_{2,932} \text{O}_4$	2,1
Clinochlore	$\text{Mg}_{2,5} \text{Fe}_{1,65} \text{Al}_{1,5} \text{Si}_{2,2} \text{Al}_{1,8} \text{O}_{10} (\text{OH})_8$	1,7
Сатпаев		
Compound Name	Formula	S-Q
Кварц	SiO_2	54,50
Albite	$\text{Na}(\text{AlSi}_3 \text{O}_8)$	18,40
Clinochlore -1MIIb, (ferroan)	$(\text{Mg}, \text{Fe})_6 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_8$	9,20
Калий күкіртінің сульфит гидраты	$\text{K}_2 (\text{S}_3 (\text{SO}_3)_2) (\text{H}_2\text{O})_{1,5}$	6,40
Калий гидросульфаты	$\text{K}_3 \text{H}(\text{SO}_4)_2$	2,90
Калий күкіртінің сульфит гидраты	$\text{K}_2 (\text{S}_3 (\text{SO}_3)_2) (\text{H}_2\text{O})_{1,5}$	2,80
Мусковит	$\text{H}_2 \text{KAl}_3 \text{Si}_3 \text{O}_{12}$	2,40

Гематит (syn)	Fe_2O_3	1,15
Calcite	CaCO_3	1,00
Пирит	FeS_2	0,80
Малахит	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	0,30
Халькопирит	CuFeS_2	0,15

Минералогиялық талдау арқылы зерттелген кен сынамадарындағы мыс негізінен малахиттің тотыққан түрінде, сондай-ақ халькопириттің дақтары түрінде болатындығы анықталды (2-сурет).

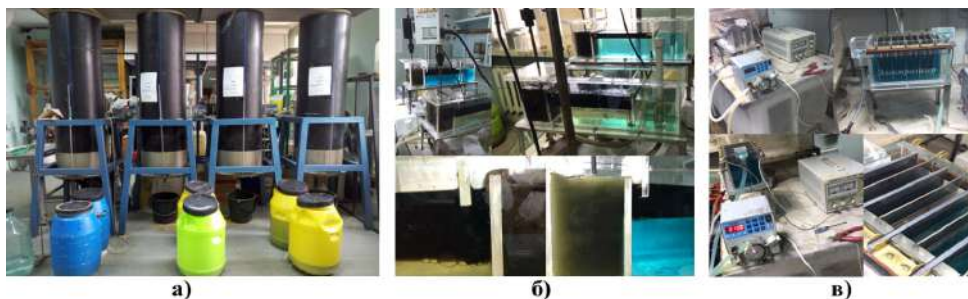


а) - малахиттің призмалық кристалдарының бірігуі; б) - кенді емес массаның жолақтарындағы халькопирит

2-сурет - негізгі мыс минералдарының минералогиялық талдауының суреттері.

Материалдар мен әдістер

Мысты күкірт қышқылын алу бойынша тәжірибелер ірілендірілген-зертханалық масштабта орындалды және үймелі шаймалау процесін имитациялауға мүмкіндік беретін арнайы жабдықталған перколятор бағандарында жүргізілді, кейіннен гидрометаллургиялық өндірістің барлық кезеңдері: экстракция, қайта экстракция және электролиз учаскелері енгізілді (3 – сурет).



а) - перколяторлар жүйесі; б) - экстракция және қайта экстракция учаскесі; в) - электролиз учаскесі.

3-сурет - мыс алудың гидрометаллургиялық технологиясын ірілендірілген-зертханалық сынау жабдығы.

Төрт кен орнынан алынған мыс сынамаларының деректерін гидрометаллургиялық зерттеу 2014 жылдан 2023 жылға дейін 9 жыл бойы жүргізілді, оның барысында шаймалаудың оңтайлы шарттары таңдалды. Органикалық экстракция фазасы ретінде Lix984 реагенті Escaid еріткішіндегі 10% ерітінді ретінде пайдаланылды.

Стандартты күкірт қышқылын шаймалаудан басқа, 2022 жылы Сатпаев қаласының мыс үйіндісінің сынамасында осы кеннің құрамына бейімделген *Acidithiobacillus ferrooxidans* бактериялық өсіріндісін қолдана отырып, биохимиялық тотығу технологиясы да сыналды [Meadows N.E, (1987)]. *A.ferrooxidans* бактериялық өсіріндісінің бейімделуі және өсуі әдетте ерітінді параметрлеріндегі белгілі бір өзгерістермен бірге жүреді [Koizhanova A.K. және басқ., (2022) Rept Invest (1991) Lv, X. және басқ., (2021), Халезов Б.Д. (2021)], атап айтқанда, Fe^{2+} концентрациясының белсенді төмендеуі және Fe^{3+} иондарының жоғарылауы байқалады. Көбінесе мыс қосылыстары стандартты *A.ferrooxidans* штаммы үшін улы болып табылады, бұл бейімделген өсіріндіні өсірумен қосымша микробиологиялық таңдауды қажет етеді. Мыс шикізатының жағдайына бейімделген *A. ferrooxidans* штамдары мыс сульфидтеріне баса назар аударатырып, сульфидтердің био сілтіленуіне мүмкіндік береді. Korean Center for Culture Collection-да өсірілген *Acidithiobacillus ferrooxidans*-1333 штаммының үлгісі белгілі, ол осы минералдың ерекшелігіне бактериялардың жоғары иммобилизациясы есебінен халькопирит құрамында Fe^{2+} жоғары тотығу нәтижелерін көрсеткен. [Godirilwe, L.L. және басқ., (2021), Магомедов Д.Р және басқ., (2016), Sariev, O. және басқ., (2020)]

Эксперименттік бөлім

Мысты шаймалау бойынша ірілендірілген зертханалық сынақтар кен үлгілерінің бекітілген ілмектерін перколяторларға тиегеннен және экстракциялық учаскені монтаждағаннан кейін жүргізілді. Шаймалау концентрацияның біртіндеп төмендеуімен бастапқы кезеңде күкірт қышқылының 2,0-2,5% ерітінділерімен жүргізілді. Шаймалаудың биохимиялық нұсқасы Сатпаев үйіндісінің сынамасы үшін алғашқы 20 күн ішінде күкірт қышқылының аз концентрациясында бактериялық ерітіндімен алдын ала өңдеу жүргізілді, содан кейін шаймалау концентрацияның кейінгі төмендеуімен күкірт қышқылының 2,5% ерітіндісімен жүргізілді. Алынған өнімді ерітінділер күн сайын мыс пен қышқылдың құрамына талданды, содан кейін қажетті концентрацияға жету үшін күкірт қышқылының қажетті мөлшерін қосып, ерітінді шаймалауда қайта қолданылды. Өнімді ерітінді экстракциялық қондырғыға берілді, содан кейін шаймалау мыссыздану рафинатымен жүргізілді. Экстракцияны есептеу кезінде өнімді ерітіндіден алынған мыс массаларының көрсеткіштері және ағымдағы ерітіндідегі мыс мөлшері, оның ішінде рафинат, сондай-ақ органикалық фазадағы қалдық мыс мөлшерлері сомаланды. Жалпы экстракцияны есептеуді келесі формуламен көрсетуге болады:

Әр фазаның мыс массасы стандартты формула бойынша есептелді:

$$m(Cu) = C(Cu) \cdot V;$$

мұндағы $C(Cu)$ – мыс концентрациясы, V – ерітіндінің көлемі. Бастапқы мыстың массасы перколяторға тиелген кеннің пайыздық мөлшері мен массасынан есептелді.

Қышқыл шығыны барлық қышқыл қоспаларының қосындысын перколяторға тиелген кеннің массасына бөлу арқылы есептелді және осы сәтте тоннасына килограмм есебінен қайта есептелді.

Қышқыл шығынының алынған мыс мөлшеріне қатынасы барлық қоспаларды осы сәтте кеннен алынған мыс массасына бөлу арқылы есептелді.

Кеннің тоннасына күкірт қышқылын тұтынуды есептеуді, алынған мыс шығынының арақатынасын және кеннен мысты қорытынды алуды қамтитын перколяциялық шаймалау процесінің нәтижелері 3-кестеде келтірілген.

3-кесте - 60 тәулік ішінде шаймалау кезінде мыс алу мен күкірт қышқылын тұтынудың негізгі көрсеткіштері

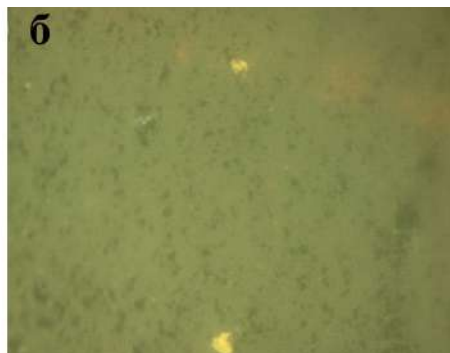
Күн	Байское			Сатпаев к. үйіндісі			Сатпаев к. үйіндісі (био)			Байтемір			Саяк		
	Алынған, Cu %	бір тонна кенге H_2SO_4 кг	H_2SO_4 г/ Cu г (ерітіндіге алынған)	Алынған, Cu %	бір тонна кенге H_2SO_4 кг	H_2SO_4 г/ Cu г (ерітіндіге алынған)	Алынған, Cu %	бір тонна кенге H_2SO_4 кг	H_2SO_4 г/ Cu г (ерітіндіге алынған)	Алынған, Cu %	бір тонна кенге H_2SO_4 кг	H_2SO_4 г/ Cu г (ерітіндіге алынған)	Алынған, Cu %	бір тонна кенге H_2SO_4 кг	H_2SO_4 г/ Cu г (ерітіндіге алынған)
5	11,83	12,44	27,9	6,5	6,1	35,7	0,4	1,5	140,0	10,1	9,23	14,2	15,67	35,61	94,68
10	27,84	18,68	17,8	14,0	8,5	25,2	2,1	4,0	61,6	14,6	9,26	9,85	20,81	39,72	79,52
15	34,1	19,93	15,5	23,0	10,2	24,3	11,3	6,0	20,2	18,1	9,33	7,15	26,07	43,97	70,28
20	38,5	20,32	14,0	34,0	11,3	19,6	18,0	6,5	20,2	22,3	9,49	6,33	32,41	45,36	58,32
25	43,5	20,91	12,75	45,5	13,1	9,4	25,0	8,1	13,0	26,2	9,57	5,44	35,6	46,27	54,15
30	46,2	21,08	12,1	58,1	14,0	9,1	33,7	8,8	9,9	30,3	10,22	5,24	38,2	46,97	51,23
35	50,1	21,15	11,2	68,5	14,3	8,6	42,4	9,2	8,3	34,9	11,46	5,1	45,5	51,61	47,26
40	56,89	21,66	10,1	75,4	14,8	7,7	55,4	9,2	6,3	38,5	13,88	5,6	60,5	64,41	44,36
45	59,6	22,24	9,9	81,0	15,1	7,2	64,8	9,4	5,4	44,5	14,81	5,17	74,5	65,98	36,9
50	64,32	22,31	9,2	82,9	15,5	7,0	71,3	9,4	5,1	48,3	15,54	5,0	77,9	66,28	35,45
55	66,0	22,64	9,1	84,1	15,5	6,9	79,3	9,4	4,7	51,8	15,67	4,7	78,4	66,36	35,27
60	66,13	22,69	9,1	86,7	15,5	6,8	87,2	9,4	4,1	54,3	15,83	4,53	78,6	66,40	35,2

Перколяциялық шаймалау аяқталғаннан кейін кен материалдарының үлгілері мыстың қалдық құрамына және оның орналасу формасына талданды (4-кесте).

4-кесте - шаймалаудан кейінгі кен үлгілеріндегі қалдық мыс, %

Satbayev	Satbayev (bioleaching)	Bayskoe	Baytemir	Sayak
0.036	0.033	0.13	0.31	0.055

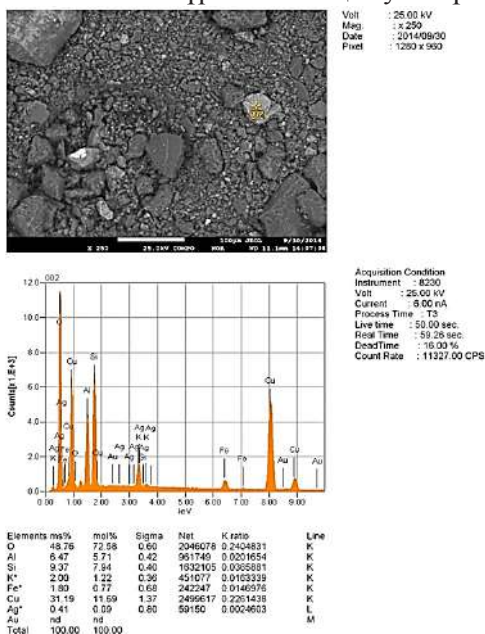
Минералогиялық талдау барлық үлгілердегі қалған мыс негізінен күрделі $K_2Cu_2Mg_3Si_{12}O_{30}$ оксидімен және басқа да силикаттардың күрделі дақтарымен ұсынылғанын анықтады (4-сурет).



а) - $K_2Cu_2Mg_3Si_{12}O_{30}$ кешенді оксиді; б) - мыстың силикатты дақтары.

4-сурет - шаймалаудан кейінгі қалдық мыс қосылыстарының минералогиялық талдауының суреттері.

Мыс қалдықтарының қалдықтарын егжей-тегжейлі зерттеу JEOL фирмасының JXA-8230 электронды зондты микроанализаторында жүргізілді, ол осы бөлшектерде алюминий силикаттарына тән оттегі, кремний, алюминий спектрлерін көрсетті (5-сурет). Табылған күрделі оксид сияқты, бұл фрагменттер бастапқы үлгілерде кездеспеген. Бұл факт бұрын айтылғандай [9], кальциттерге ұқсас екенін көрсетеді, кейбір силикат қосылыстары еріген мыс иондарының сорбенті ретінде әрекет етуі мүмкін. Бұл ретте, зерттеулермен анықталғандай [24], бірқатар ұқсас минералды фрагменттердегі тотығу процестері кен орнының тау жыныстарындағы байқалған геологиялық өзгерістермен жалғасуы мүмкін, бұл біраз уақыттан кейін мысты неғұрлым толық алуға мүмкіндік береді.



5-сурет - Қалдық мыстың қиылысқан бөлшектерін электронды-микроскопиялық талдау.

Нәтижелерді талқылау

Перколяциялық шаймалау эксперименттерінің нәтижелері Саяк және Байское кендерінің үлгілерінде алғашқы он күнде мыс алудың ең жылдам өсуін көрсетті. Сонымен қатар, рН көрсеткіштерін және күкірт қышқылының қажетті концентрациясын тұрақтандыруға қол жеткізу үшін күкірт қышқылының едәуір мөлшері қажет болды. Байтемир және Сатпаев кен орындарының сынамалары үшін қышқыл ортаны тұрақтандыру үшін күкірт қышқылы қоспаларының аз мөлшері қажет болды, ал басқа сынамалар сияқты өнімді ерітінділердегі мыс концентрациясының күрт өсуі байқалмады.

Сатпаев сынамасын биохимиялық шаймалау нұсқасында бастапқы кезеңде рН 2,0-2,5 көрсеткіштерінде минералды шикізаттың ілеспе био-тотығуымен бактериялық өсіріндісінің бейімделуі жүргізілді, ал күкірт қышқылының концентрациясы 0,5%-дан аспады. Сондықтан алғашқы жиырма күн ішінде ерітіндіге мыс алу өте төмен деңгейде қалды, тіпті бір тонна рудаға аз мөлшерде қышқыл жұмсалса да, алынған металға массалық қатынас өте жоғары болды. Биохимиялық шаймалаудың өнімді ерітінділері бастапқы кезеңде экстракциялық өндеуден өтпеген.

60 күн ішінде күкірт қышқылының қажетті концентрациясын ұстап тұру үшін қажетті қоспалар саны үнемі төмендеді, бұл сонымен қатар қышқыл ағынының алынған мысқа массалық қатынасын азайтты. Сатпаев кен орнының стандартты және биохимиялық шаймалау сынамаларында процестің 45-50 күнінен кейін рафинаттың айналымдағы шаймалау ерітіндісіне қышқыл қоспалары экстракциядан кейін толығымен тоқтатылды, өйткені ортаның қышқылдық көрсеткіштері қажетті параметрлерге сәйкес келді (H_2SO_4 - 2,0-2,5 %, рН - 1,5-2,0).

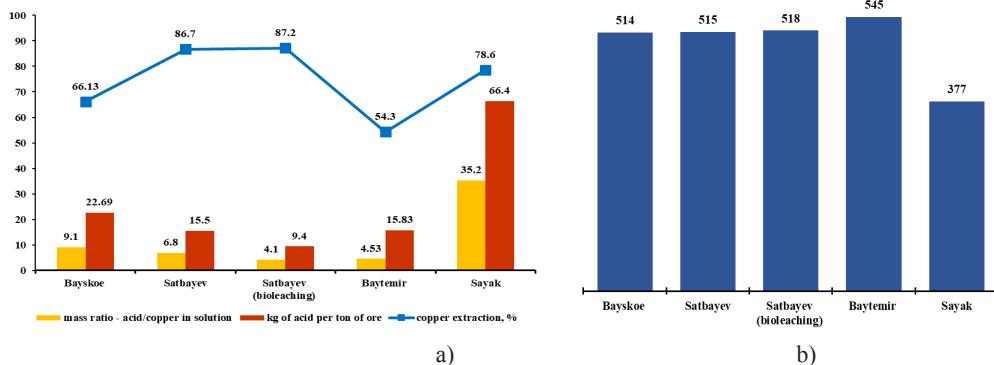
Ерітіндіге мыс алудың қорытынды нәтижелері және 60 күндік шаймалау кезінде алынған күкірт қышқылының тұтыну деңгейі кендегі бастапқы құрамға байланысты әр кен орны үшін әртүрлі көрсеткіштерге ие болды. 9-суреттің графиктерінде 4 кен орнының күкірт қышқылымен шаймалау нәтижелерін биохимиялық шаймалаудың қосымша нұсқасымен салыстыру келтірілген. Сонымен, Байтемир рудасының сынамасында алынған мыстың бастапқы мөлшері 0,64% болған 54,3% ең аз нәтижеге қарамастан, алынған мыстың массасы 545 г құрады. Бастапқы мыс мөлшері 0,24% болатын Саяк кен орнының кен сынамасынан 78,6% алынған кезде ерітіндіге тек 377 г металл алынды. Кен орындарының сынамаларын шаймалау кезінде ерітінділердегі мыстың шамамен бірдей мөлшері: Байское – 514 г, Сатпаев – 515 г және 518 г (био нұсқасы) алынды, бірақ бұл сынамалардағы мыстың бастапқы құрамындағы айырмашылықты ескере отырып, экстракция деңгейі де айтарлықтай өзгерді.

Жұмсалған қышқылдың балансы алынған мыстың жалпы мөлшеріне қайта есептегенде, ең жоғары тиімділік Сатпаев үйіндісі кенінің алдын ала био-тотығуымен жүргізілген экспериментте байқалды - H_2SO_4 : Cu = 1 : 4,1, ал стандартты шаймалау кезінде бұл көрсеткіш – 1 : 6,8 құрады. Байтемир рудасының сынамасын сілтілеу 54,3% деңгейіне қарамастан, H_2SO_4 : Cu = 1 : 4,53 қорытынды қатынасын көрсетті. Байское кен орнының кен сынамасында қышқыл мен өндірілген металл шығынының балансы – 1 : 9,1 құрады. Қышқылдың ең көп

шығыны Саяк сынамасында байқалды, мұнда металға жалпы массалық қатынас - $H_2SO_4 : Cu = 1 : 35,2$ балансын көрсетті.

Бір тонна кенге күкірт қышқылын тұтыну деңгейі көбінесе мыстың бастапқы құрамына және оны ерітіндіге алу тиімділігіне байланысты. Кеннің тоннасына қайта есептегенде, қышқыл шығынын есептеу Сатпаев кен орнының сынамаларын шаймалау кезінде ең аз шығындарды көрсетті – кеннің тоннасына 15,5 кг, бактериялық тотығу кезінде кеннің тоннасына 9,4 кг. Байтемир кенімен жүргізілген тәжірибелерде бір тонна кенге қышқыл шығыны 15,83 кг, Байское кенінде - 22,69 кг құрады. Бұл арақатынастағы ең көп тұтыну экспериментте Саяк сынамасын шаймалау кезінде анықталды және кеннің тоннасына 66,4 кг қышқылды құрады.

Осы параметрлерді есептеу мыс үйіндісін гидрометаллургиялық өңдеу үшін қажет күкірт қышқылының болжамды мөлшерін болжауға, демек, белгілі бір кен орнының немесе оның учаскесінің катодты мыс өндірісінің тиімділігін бағалауға мүмкіндік береді.



9-сурет – қышқыл шығынының (кеннің тоннасына және ерітіндідегі мыстың массалық арақатынасына) және кеннен мыс алудың (а - %-бен, в - граммен) қорытынды көрсеткіштерін салыстыру диаграммасы.

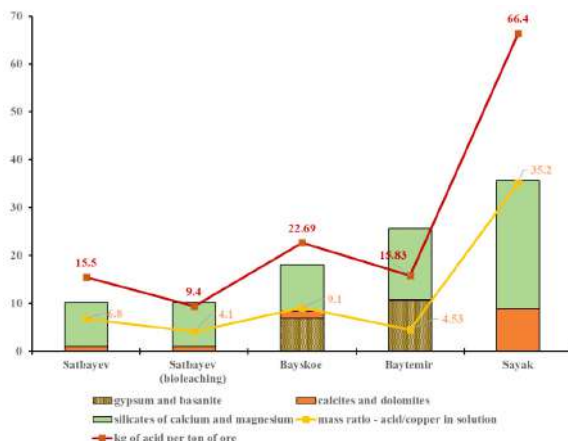
Күкірт қышқылын тұтыну көрсеткіштерінің нәтижелері мыс кен орындарының зерттелетін үлгілеріндегі кальций мен магний қосылыстарының құрамы бойынша бастапқы деректермен салыстырылды. Сонымен, 5-кестеде кальций мен магнийдің сілтілі жер металдарының жалпы құрамы, кальциттер, доломиттер, силикаттар мен сульфаттар (гипс, базанит) түріндегі олардың қосылыстарының мөлшері, сондай-ақ әрбір кен үлгісі үшін қышқыл тұтыну деңгейі келтірілген.

5-кесте - мыс кендерінің үлгілеріндегі сілтілі жер металдарының және олардың қосылыстарының құрамы, %; күкірт қышқылын тұтыну деңгейі

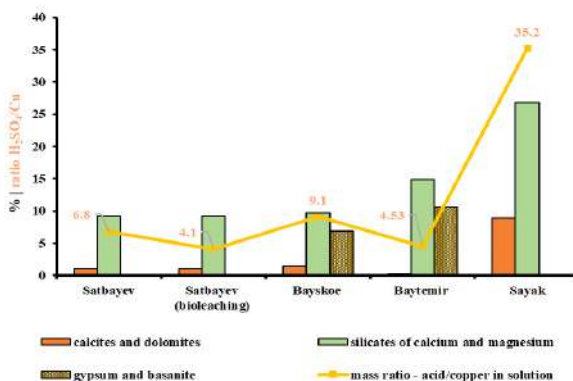
Үлгі	Ca ²⁺ және Mg ²⁺	Calcium and magnesium compounds			Total number of Ca and Mg compounds	mass ratio - acid/copper in solution	kg of acid per ton of ore
		calcites and dolomites	silicates of calcium and magnesium	gypsum and basanite			
Satbayev	3.8	1.0	9.2	<0.05	10.2	6.8	15.5
Satbayev (bioleaching)						4.1	9.4

Bayskoe	5.0	1.5	9.7	6.9	18.1	9.1	22.69
Baytemir	7.48	<0.2	14.9	10.6	25.7	4.53	15.83
Sayak	10.16	8.9	26.8	<0.05	35.7	35.2	66.4

Сілтілеу процесінде 4 түрлі мыс кен орындарының қышқыл шығыны бойынша нәтижелерді салыстыру кальциттер мен доломиттерден басқа қышқыл шығыны деңгейінің жоғарылауына кальций мен магнийдің силикат қосылыстары да әсер ететіндігін көрсетті. Сонымен қатар, Байское және Байтемир кен орындарының сынамаларында табылған гипс және базанит типіндегі кальций сульфатты қосылыстары сілтілеу кезінде қышқылды тұтынуға әсер етпеді. 5-кестенің деректері негізінде 10 және 11-суреттердің графиктерінде кальций мен магний қосылыстарының әртүрлі құрамындағы мыс кен орындарының сынамаларын шаймалау кезінде қышқылды тұтыну деңгейлерін (соның ішінде био шаймалаудың бір нұсқасын) салыстыру көрсетілген.



10-сурет - кальций мен магний қосылыстары құрамының шаймалау кезінде күкірт қышқылын тұтыну деңгейіне әсері.



11-сурет - кальций мен магний қосылыстарының түрлері, олардың жұмсалған күкірт қышқылының алынған мысқа массалық қатынасына әсері.

Саяк кен орнының сынамасын шаймалау кезінде күкірт қышқылының ең көп шығыны құрамында жалпы массалық үлесі 35,7% құрайтын минералдар бар кальций мен магний кенінің жоғары құрамының салдары болды. Қышқылды белсенді сіңіретін минералдар кальцит және доломит сияқты 8,9% құрады, қалған 26,8% кальций мен магний силикаттарынан болды.

Байтемир рудасының сынамасында кальций мен магний минералдарының жалпы мөлшері жеткілікті жоғары болғанына қарамастан - 25,7%, сілтілеу кезінде күкірт қышқылын тұтыну деңгейі салыстырмалы түрде аз болды. Бұл фактор кальцит пен доломит кенінің сынамасындағы өте төмен мөлшерге байланысты - 0,2%-дан аспайды, күкірт қышқылын аз сіңіретін сілтілі жер металдарының силикаттары - 14,9 %, қалған 10,6% күкірт қышқылына инертті гипс пен базанитке тиесілі.

Байское кен орнының сынамасында басқа бір көрініс байқалды. Кальций мен магний минералдарының жалпы құрамымен оның 6,9%-ы гипс және базанит түріндегі сульфаттарға тиесілі, 18,1%-ы кеннің бір тоннасына қышқылдың жалпы мөлшері 22,69 кг құрады. Бұл жағдайда айтарлықтай тұтыну сілтілі жер минералдарының карбонатты (1,5 %) және силикатты (9,7 %) қосылыстарының қосындысынан туындады.

Сілтілі жер металдары минералдарының жалпы құрамы 10,2% болған Сатпаев кен орнының сынамасында стандартты сілтілеу қорытындысы бойынша күкірт қышқылының шығыны тоннасына 15,5 кг құрады, бұл Байтемир сынамасының нәтижелерімен салыстырылады. Алайда, осы кен орындарындағы бастапқы мыс құрамындағы айырмашылықты ескере отырып, жұмсалған қышқылдың алынған мысқа массалық қатынасының тепе-теңдігі стандартты шаймалау кезінде $H_2SO_4 : Cu = 6,8 : 1$ құрады, бұл Байтемир кенін шаймалау нәтижелерінен $\frac{1}{3}$ -не асып түседі.

Сатпаев кен орнының сынамасын биохимиялық шаймалау бойынша эксперимент ерекше назар аударуға лайық, оның барысында кеннің бір тоннасына күкірт қышқылының қорытынды шығыны 9,4 кг, ал алынған мыс балансына қайта есептегенде $H_2SO_4 : Cu = 4,1 : 1$ құрады. Күкірт қышқылының шығынын азайтудың бұл әсері кендегі сульфидті фрагменттердің тотығу процесінде күкірт қышқылының ішінара қайта қалпына келуіне байланысты болды.

Тотығу реакцияларының механизмі

Қолдану тәжірибесі тотықтырғыш реагенттер алтынның гидрометаллургиялық өндірісі саласында кең таралған. Пирит, арсенопирит және т.б. [25-27] типті алтынды сыйдыратын сульфидтерді ыдырату мақсатымен пероксидтерді, хлорактивті қосылыстарды, беттік белсенді заттарды, бактериялық өсірінділерді қолдану әдістері белгілі. Алайда, мыс кен орындарын шаймалау кезінде тотықтырғыш факторлардың әсер ету принципі құрамында алтын бар минералды шикізаттың тотығуынан өзгеше рөл атқарады. Сонымен қатар, бірқатар тотықтырғыштарды, әсіресе құрамында белсенді хлор барларды мыс өндірудің сұйық-экстракциялық технологиясы үшін қолдану мүмкін емес және тиімсіз.

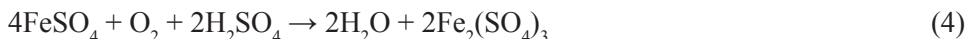
Мысты биотехнологиялық шаймалау кезінде құрамында металл сульфидтері бар кен материалын немесе техногендік қалдықтарды күкірт қышқылының ерітінділерімен, темір тұздарымен суару жүргізіледі, сондай-ақ өміршең тион, темір тотықтырғыш бактериялар енгізіледі. Мыс үйінділерінде жиі кездесетін сульфидті минералдардың әдеттегі тотығуын пирит пен халькопирит мысалында келесі реакциялармен сипаттауға болады:



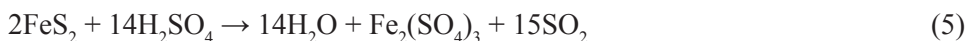
Алайда, темір (II) ерітіндісінде және мысқа қарағанда белсенділігі төмен басқа металдардың болуы, егер олар осы реакцияның мысалында максималды тотығу дәрежесінде болмаса, оның тұндырылуына ықпал етуі мүмкін:



Ауа оттегінің қатысуымен күкірт қышқылы ортасындағы тотығу процестері темір қосылыстарын осы реакция бойынша +2-ден +3-ке дейін тотығу күйінен ауыстыруға мүмкіндік береді:



Күкірт қышқылы ортасында катализатор факторының сілтіленуі осы реакциялар мысалында темірдің тотыққан түрге +3 өтуін жеделдетуге көмектеседі:



Алынған темір (III) қосылыстары тотықтырғыш рөлін атқара алады. Өнімді ерітіндіге айналатын темір иондары, максималды тотығу дәрежесі 3+, экстракция сатысынан кейін өнімді ерітінді айналымы кезінде қышқылды сіңіретін және табиғи мыс ұстайтын минералдардың одан әрі тотығуына көмектеседі (рафинатпен шаймалау).

Іс жүзінде темір (III) сульфатын тотықтырғыш катализатор ретінде қолдану белгілі. Бұл қосылыс шаймалау процесінде осы реакциялар бойынша мыс сульфидті минералдардың еруіне жәрдемдесуі мүмкін:



Темір сульфатын тотықтырғыш ретінде қолдану тәжірибесі бірқатар мыс кен орындарында және уранды жер асты шаймалау кезінде кең таралған. Сонымен қатар, темірі жоғары мыс кен орындарын игеруді жүзеге асыратын гидрометаллургиялық өндірістердің жиі кездесетін проблемасы өнімді ерітіндіде темір иондарының артық концентрациясының жинақталуы болып табылады. Үш валентті темір иондарының концентрациясының 10 г/л-ден асуы экстракция процесіне теріс әсер етеді, өйткені ол органикалық экстрагенттің мыс бойынша селективтілігін төмендетеді, бұл электролит және электролиз кезінде алынған катодты мыс сапасының нашарлауына әкеледі. Мұндай жағдайларда темір (III) сульфатының қоспасын тотықтырғыш реагент ретінде қарастырған жөн емес. Темір тотықтырғыш микроорганизмдерді өсіру, бұл жағдайда, темір 3+

иондарының оңтайлы концентрациясын оның кен материалындағы бастапқы құрамынан алуға мүмкіндік береді.

Экономикалық тиімділікті бағалау

Қышқыл шығыны бойынша зерттеу нәтижелері мыс бағасының динамикасы мен күкірт қышқылының құнын ескере отырып, белгілі бір мыс кен орнын өңдеудің тиімділігін бағалауға мүмкіндік береді. Негізгі реагент – күкірт қышқылының құны көбінесе өндіріс аймағына, жақын орналасқан күкірт қышқылы зауытының орналасуына, логистиканы ұйымдастыруға және кен орнына тасымалдауға байланысты. Мәселен, бір тонна күкірт қышқылының ең төменгі бағасы бір тоннаға 40 долларды құрауы мүмкін, ал кейбір елдерде тоннаның бағасы 127 мың теңгеге (280 доллар) жетеді. Лондон металдар биржасының (LME) мәліметтері бойынша бір тонна мыстың құны соңғы үш жылда (2020-2023) тоннасына 2,5-тен 4,5 млн. теңгеге дейін (5500 доллардан 10000 долларға дейін) ауытқып отырды. Баға факторларының деректері негізінде және орта есеппен шамамен 25% құрайтын қосымша өндірістік шығындарды ескере отырып, өндірілген мыстың бір тоннасынан алынған пайданы есептеу орындалды, оның нәтижелері 6-кестеде көрсетілген.

6-кесте - өндірілген мыстың бір тоннасынан таза пайданы есептеу, мың теңгемен

Кен орны	Жаппай арақатынас - ерітіндідегі қышқыл/Su	Бір тонна мыстың бағасы, мың тг/т	Бағасы 1 тонна күкірт қышқылы		
			Ең азы 18,0 мың тг/т	орташа 72,0 мың тг/т	ең көбі 127 мың тг/т
Сатпаев	6.8	ең көбі 4 500,0	3 252,60	2 885,40	2 518,20
		орташа 3 407,0	2 408,85	2 041,65	1 674,45
		ең азы 2 500,0	1 733,85	1 366,65	999,45
Сатпаев (Био-шаймалау)	4.1	ең көбі 4 500,0	3 301,20	3 079,80	2 858,40
		орташа 3 407,0	2 457,45	2 236,05	2 014,65
		ең азы 2 500,0	1 782,45	1 561,05	1 339,65
Байское	9.1	ең көбі 4 500,0	3 211,20	2 719,80	2 228,40
		орташа 3 407,0	2 367,45	1 876,05	1 384,65
		ең азы 2 500,0	1 692,45	1 201,05	709,65
Байтемир	4.53	ең көбі 4 500,0	3 293,55	3 048,75	2 803,95
		орташа 3 407,0	2 449,80	2 205,00	1 960,20
		ең азы 2 500,0	1 774,35	1 530,00	1 285,20
Саяк	35.2	ең көбі 4 500,0	2 741,40	840,60	- 1 060,20
		орташа 3 407,0	1 897,65	- 3,15	- 1 903,95
		ең азы 2 500,0	1 222,65	-678,15	- 2 578,95
Жоғары пайда			Төмен пайда		Шығындар

Кестедегі мәліметтерден мыс кен орындарының көп бөлігі экономикалық тұрғыдан тиімді екендігі және оларды қайта өңдеу қарастырылған ауқымдағы

бағалардың ең көп ауытқуымен де пайда әкелетіні көрінеді. Сондай-ақ, Сатпаев кен орнының кендерін биохимиялық шаймалауды пайдалану кезінде таза пайданың өсуі байқалды.

Саяк кен орнын экономикалық бағалау кезінде тағы бір көрініс байқалады. Осылайша, алынған мыс үшін күкірт қышқылының жоғары тұтынылуын ескере отырып, осы кен орнының кендерін гидрометаллургиялық өңдеудің экономикалық орындылығы арзан күкірт қышқылының көзі болған жағдайда ғана мүмкін болады.

Қорытынды

Осылайша, 2014 жылдан 2023 жылға дейін 4 түрлі мыс кен орындарында жүргізілген күкірт қышқылын шаймалау эксперименттерінің нәтижелерін салыстыру нәтижесінде күкірт қышқылын тұтыну деңгейінің сілтілі жер металдары минералдарының мөлшері мен формаларына тәуелділігі анықталды. Сілтілік жер металдарының карбонатты қосылыстар минералдарының қышқыл ортаны бейтараптандыру қабілеті туралы белгілі фактіден басқа, құрамында кальций мен магний бар кейбір силикаттардың сілтілеу процесінде күкірт қышқылын тұтыну деңгейін жоғарылату қасиеті де анықталды. Күкірт қышқылын тұтынудың ең аз деңгейі Сатпаев және Байтемир кен орындарының сынамаларын шаймалау кезінде байқалды, ал ең көп тұтыну Саяк кенімен жүргізілген тәжірибелерде тіркелді ($H_2SO_4 : Cu = 35,2 : 1$).

Тәжірибелерден кейін пайдаланылған кен материалын талдау барлық үлгілерде мыс негізінен бастапқы үлгілерде кездеспеген күрделі силикат кешендерінде болатынын көрсетті. Бұл өз кезегінде сілтілі жер металдары силикаттарының мыс иондарын жинақтау ерітіндідегі сульфат қосылыстарымен әрекеттесу арқылы кейбір сіңіргіш қабілетіне байланысты.

Стандартты шаймалаумен қатар жүргізілген Сатпаев кен сынамасының бактериялық тотығуы бойынша эксперимент мыс алудың жеткілікті жоғары 87,2 % деңгейіне жеткенде күкірт қышқылының шығынын едәуір төмендету мүмкіндігін көрсетті. Бұл әсерге құрамында күкірт пен темір бар минералдардың ілеспе ыдырау процесінде жүретін тотығу механизмдері арқылы қол жеткізіледі. Сатпаев кенінің сынамасында бар, аз мөлшерде сульфидті минералдар (пирит және халькопирит), бактериялық тотығу өңдеуден кейін күкірт қышқылының ішінара қайта қалпына келуін қамтамасыз етті, нәтижесінде ол жалпы ағын деңгейіне әсер етті.

Күкірт қышқылының шығынын төмендетудің қол жеткізілген әсері әсіресе осы реагенттің жоғары құнымен өзекті. Мәселен, экономикалық тиімділік есептеулеріне сәйкес күкірт қышқылының бағасының ең жоғары нұсқасымен Сатпаев кен орнын шаймалаудың биохимиялық әдісі стандартты шаймалаумен салыстырғанда, өндірілген мыстың әрбір тоннасына қосымша 700\$ алуға мүмкіндік береді. Байское және Байтемир мыс кен орындары да экономикалық әлеуетке ие және күкірт қышқылы нарығы мен металл биржасының қолайсыз баға жағдайларында да пайда табуға қабілетті. Саяк кенішінің алдын-ала экономикалық есебі мұндай кен орнын өңдеу арзан күкірт қышқылын жеткізген кезде немесе осы реагенттің жеке өндірісін ұйымдастырған кезде ғана орынды болатындығын көрсетті.

ӘДЕБИЕТТЕР

Абдылдаев Н.Н., Магад Е., Игнатъев М. М., Койжанова А. К., Магомедов Д.Р. (2016) Құрамында мыс бар кенді шаймалаудың өнімді ерітінділерінен мыс алудың онтайлы жағдайларын пысықтау. «Минералды шикізатты байыту және өңдеу кезінде ресурстарды үнемдеу және қоршаған ортаны қорғау» халықаралық ғылыми конференциясы (Плаксин оқулары – 2016), 26-30 қыркүйек. Санкт-Петербург қ.

Canterford J.H., Dadey P.T., Tsambourakis G. (1985) The influence of ferric iron on the dissolution of copper from lump oxide ore: implication in solution mining // *Hydrometallurgy*. 15. №1. P. 93-112

David T. Hopkins, Stephanie MacQuarrie, Kelly A. Hawboldt. (2022) Removal of copper from sulfate solutions using biochar derived from crab processing by-product. *Journal of Environmental Management* 303) 114270, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114270>

Flett D.S. (1983) Solvent extraction in hydrometallurgy // *Hydromet.: Res., Dev. And Plant Pract.* Atlanta, - Warena, Pa, s.a. P. 39-64.

Godirilwe, L.L., Magwaneng, R.S., Sagami, R., Haga, K., Batnasan, A., Aoki, S., Kawasaki, T., Matsuoka, H., Mitsuhashi, K., Kawata, M., Shibayama, A. (2021) Extraction of copper from complex carbonaceous sulfide ore by direct high-pressure leaching

Minerals Engineering, 173, article 107181, DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107181

Игнатъев М. М., Магад Е., Койжанова А. К., Аманжолова Л. У., Атанова О. В. (2016) Мысты сұйық экстракциямен үймелі шаймалаудың өнімді ерітінділерінен өңдеу кезінде кешенді түзілуді зерттеу / *ҚазҰТЗУ хабаршысы*. №1-153-161 б.

Kenzhaliyev B.K., O. B., Ilmaliyev, Z. B., Tsekhoovoy, A. F., Kassymova G. K. (2021) Conditions to facilitate commercialization of R & D in case of Kazakhstan, *Technology in Society*, 67, 101792. <https://doi.org/10.1016/j.techsoc.2021.101792>

Koizhanova A.K., Magomedov D.R., Tastanov E.A., Kenzhaliyev B.K., Sedelnikova G.V., Berkinbayeva A.N. (2022) Intensification of copper leaching from heaps using biological oxidation *Metalurgija*, 61 (3-4), pp. 789-792. <https://hrcak.srce.hr/274040>

Koizhanova A., Magomedov D., Abdyldayev N., Kamalov E., Yerdenova M., Bakrayeva A (2022.) Copper Extraction from Complex Waste Dumps by Biochemical Leaching Method. *Journal of Ecological Engineering*, 23 (10), pp. 283-290. DOI: 10.12911/22998993/152342

Koizhanova A., Toktar, G., Craig, E., Magomedov, D., & Kubaizhanov A. (2020). Research of hydrometallurgical method of leaching gold from flotation tails with using bio-oxidation. *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra = Complex Use of Mineral Resources*, 314(3), 28–39 <https://doi.org/10.31643/2020/6445.24>

Koizhanova A.K., Kenzhaliyev B.K., Kamalov E.M., Erdenova M.B., Magomedov D.R., Abdyldayev N.N. (2020) Research of Gold Extraction Technology from Technogenic Raw Material. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan: Series Chemistry and Technology*, Volume 1, Number 439 95-101. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.12>

Lv, X., Zhao, H., Zhang, Y., Yan, Z., Zhao, Y., Zheng, H., Liu, W., Xie, J., Qiu, G. (2021) Active destruction of pyrite passivation by ozone oxidation of a biotic leaching system *Chemosphere*, 277, article № 130335. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85103312197&doi=10.1016%2fj.chemosphere.2021.130335&partnerID=40&md5=4874619c11f80ebdcada7fcae636e925> DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130335

Magwaneng, R.S., Haga, K., Batnasan, A., Shibayama, A., Kosugi, M., Kawarabuki, R., Mitsuhashi, K., Kawata, M. (2018) Investigation of copper and iron recovery from copper ore by high pressure leaching. *International Journal of the Society of Material Engineering for Resources*, 23 (1), pp. 80-83. DOI: 10.5188/ijsmr.23.80

Магомедов Д.Р., Магад Е., Игнатъев М.М., Койжанова А.К., Жанабай Ж. (2016) Саяк кен орнының пайдаланылған мыс үйінділерінен мыс пен асыл металдарды алу. Жариялау туралы анықтама КИМС журналы. №4

Meadows N.E, Pollard D M. (1987) Oxidative lead chalcopyrite in a chloridesulphate lixivant // *Res. and Dev Met., Austral. Inst. Mining and Met. - Adelaide Parkville*, 1987. - P. 109-114.

Rept Invest. Effect of nonionic surfactants on chalcopyrite leaching under dump chemical conditions / *P.Z. - 1991. - 9381. - P. 1-10.*

Sariev, O., Dossekenov, M., Kelamanov, B., & Abdirashit A. (2020). High-carbon ferromanganese smelting on high-base slags. *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra = Complex Use of Mineral Resources*, 315(4), 63–73. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.38>

Халезов Б.Д.(1971) Коунрад кен орнының кендері үшін үйінді шаймалауды ықтимал қолдану келешектері // Түсті металдар.№ 6. - 85 б.

Zhou, Z., Ma, W., Liu, Y., Ge, S., Hu, S., Zhang, R., Ma, Y., Du, K., Syed, A., Chen, P. (2021) Potential application of a knowledgebase of iron metabolism of *Acidithiobacillusferrooxidans* as an alternative platform (2021) *Electronic Journal of Biotechnology*, 52, pp. 45-51. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85106293715&doi=10.1016%2fj.ejbt.2021.04.003&partnerID=40&md5=6f4a0a3822814fb2328ec3a17a7c2e2e6> DOI: 10.1016/j.ejbt.2021.04.003

REFERENCES

Abdyldaev N. N., Magad E., Ignatiev M. M., Koizhanova A. K., Magomedov D. R. (2016) development of optimal conditions for obtaining copper from productive solutions of leaching of copper-containing ore. International scientific conference " resource conservation and environmental protection in the enrichment and processing of mineral raw materials " (Plaksin readings – 2016), September 26-30 . St. Petersburg. Canterford J.H., Dadey P.T., Tsambourakis G. (1985)The influence of ferric iron on the dissolution of copper from lump oxide ore: implication in solution mining//*Hydrometallurgy*. 15. №1. P. 93-112

David T. Hopkins, Stephanie MacQuarrie, Kelly A. Hawboldt. (2022) Removal of copper from sulfate solutions using biochar derived from crab processing by-product. *Journal of Environmental Management* 303) 114270, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114270>

Flett D.S. (1983) Solvent extraction in hidrometallurgy // *Hydromet.: Res., Dev. And Plant Pract.* Atlanta, - Warena, Pa, s.a. P. 39-64.

Godirilwe, L.L., Magwaneng, R.S., Sagami, R., Haga, K., Batnasan, A., Aoki, S., Kawasaki, T., Matsuoka, H., Mitsuhashi, K., Kawata, M., Shibayama, A. (2021) Extraction of copper from complex carbonaceous sulfide ore by direct high-pressure leaching

Minerals Engineering, 173, article 107181, DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107181

Ignatiev M. M., Magad E., Koizhanova A. K., Amanzholova L. U., Atanova O. V. (2016) study of complex formation when processing copper from productive solutions of bulk leaching by liquid extraction / / *Bulletin of Kaznrtu*. No. 1-153-161 P.

Kenzhaliyev B.K., O. B., Ilmaliyev, Z. B., Tskhovoy, A. F., Kassymova G. K. (2021) Conditions to facilitate commercialization of R & D in case of Kazakhstan, *Technology in Society*, 67, 101792. <https://doi.org/10.1016/j.techsoc.2021.101792>

Koizhanova A.K., Magomedov D.R., Tastanov E.A., Kenzhaliyev B.K., Sedelnikova G.V., Berkinbayeva A.N. (2022) Intensification of copper leaching from heaps using biological oxidation *Metalurgija*, 61 (3-4), pp. 789-792. <https://hrcak.srce.hr/274040>

Koizhanova A., Magomedov D., Abdyldaev N., Kamalov E., Yerdenova M., Bakrayeva A (2022.) Copper Extraction from Complex Waste Dumps by Biochemical Leaching Method. *Journal of Ecological Engineering*, 23 (10), pp. 283-290. DOI: 10.12911/22998993/152342

Koizhanova A., Toktar, G., Craig, E., Magomedov, D., & Kubaizhanov A. (2020). Research of hydrometallurgical method of leaching gold from flotation tails with using bio-oxidation. *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra = Complex Use of Mineral Resources*, 314(3), 28–39 <https://doi.org/10.31643/2020/6445.24>

Koizhanova A.K., Kenzhaliyev B.K., Kamalov E.M., Erdenova M.B., Magomedov D.R., Abdyldaev N.N. (2020) Research of Gold Extraction Technology from Technogenic Raw Material. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan: Series Chemistry and Technology*, Volume 1, Number 439 95-101. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.12>

Lv, X., Zhao, H., Zhang, Y., Yan, Z., Zhao, Y., Zheng, H., Liu, W., Xie, J., Qiu, G. (2021) Active destruction of pyrite passivation by ozone oxidation of a biotic leaching system *Chemosphere*, 277, article № 130335. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85103312197&doi=10.1016%2fj.chemosphere.2021.130335&partnerID=40&md5=4874619c11f80ebdcada7fcae636e925> DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130335

Magwaneng, R.S., Haga, K., Batnasan, A., Shibayama, A., Kosugi, M., Kawarabuki, R., Mitsuhashi, K., Kawata, M. (2018) Investigation of copper and iron recovery from copper ore by high pressure leaching. *International Journal of the Society of Material Engineering for Resources*, 23 (1), pp. 80-83. DOI: 10.5188/ijsmer.23.80

Magomedov D. R., Magad E., Ignatiev M. M., Koizhanova A. K., Dzhanabay zh. (2016) extraction of copper and precious metals from used copper piles of the Sayak deposit. Reference to the publication of

KIMS magazine. №4 Meadows N.E, Pollard D M. (1987) Oxidative lead chalcopyrite in a chloridesulphate lixivant // Res. and Dev Met., Austral. Inst. Mining and Met. - Adelaide Parkville, 1987. - P. 109-114.

Rept Invest. Effect of nonionic surfactants on chalkopyrite leaching under dump chemical conditions / P.Z. - 1991. - 9381. - P. 1-10.

Sariev, O., Dossekenov, M., Kelamanov, B., & Abdirashit A. (2020). High-carbon ferromanganese smelting on high-base slags. *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra = Complex Use of Mineral Resources*, 315(4), 63–73. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.38>

Khalezov B. D.(1971) prospects for the possible use of bulk leaching for ores of the Kounrad deposit / non-ferrous metals.№ 6. - 85 P.

Zhou, Z., Ma, W., Liu, Y., Ge, S., Hu, S., Zhang, R., Ma, Y., Du, K., Syed, A., Chen, P. (2021) Potential application of a knowledgebase of iron metabolism of *Acidithiobacillusferrooxidans* as an alternative platform (2021) *Electronic Journal of Biotechnology*, 52, pp. 45-51. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85106293715&doi=10.1016%2fj.ejbt.2021.04.003&partnerID=40&md5=6f4a0a3822814fb2328ec3a17a7c22e6> DOI: 10.1016/j.ejbt.2021.04.003

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 3. Number 456 (2023), 138–156

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.183>

УДК 628.31:621.762:543

© O.V. Rozhkova^{1,2}, Sh.A. Muzdybayeva³, K.B. Musabekov⁴, D.M-K. Ibraimova⁴,
V.I. Rozhkov¹, M.T. Yermekov², 2023

¹NJSC "Kazakh Agrotechnical Research University named after Saken Seifullin,
Astana, Kazakhstan;

²JSC «Science and Technology Solutions», Almaty, Kazakhstan;

³LLP "Altai Geological and Ecological Institute", Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan;

⁴Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: rozhkova.o@stsolutions.kz

RESEARCH OF ACTIVATE NATURAL NANOSTRUCTURAL MINERALS-BENTONITE USED FOR WASTEWATER TREATMENT

Rozhkova Olga Vladimirovna – Doctor of Chemical Sciences, Professor of NAO "Kazakh Agrotechnical Research University named after S.Seifullin", Astana, Kazakhstan, 010000, Zhenis Avenue, 62, Astana, Kazakhstan, JSC "Science and Technology Solutions", Astana, Kazakhstan, 010000, Republic Avenue, 24
E-mail: rozhkova.o@stsolutions.kz; <https://orcid.org/0000-0001-8163-7035>;

Muzdybayeva Sharbanu Akkazinovna - Candidate of Chemical Sciences, Director of Altai Geological and Ecological Institute LLP, 070000, Karl Liebknecht Street, 21, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan
E-mail: sharbanu1958@mail.ru , <https://orcid.org/0000-0002-4882-3845>;

Musabekov Kuanyshbek Bituovich – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician of the National Academy of Natural Sciences of the Republic of Kazakhstan, Al-Farabi KazNU, 050000, 71 Al-Farabi Avenue, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: musabekov40@mail.ru ; <https://orcid.org/0000-0003-1114-1901>;

Ibraimova Dana Mykty-Kereevna – Candidate of Chemical Sciences, Senior lecturer, Al-Farabi KazNU, 050000, 71 Al-Farabi Avenue, Almaty, Kazakhstan

E-mail: dana_kereevna@kaznu.kz; <https://orcid.org/0000-0002-1761-9745>;

Rozhkov Vitaliy Igorevich – Candidate of Technical Sciences, NAO “Kazakh Agrotechnical University named after Saken Seifullin”, Astana, Kazakhstan

E-mail: Vitalrza1983@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-3232-5972>;

Yermekov Marat Teginbayevich - Director of the Project and Asset Management Department of Science and Technology Solutions JSC, 050000, Almaty, Kazakhstan

E-mail: yermekov.m@stsolutions.kz; <https://orcid.org/0000-0002-5226-2710>.

Abstract. Kazakhstan's natural bentonites, according to geological, mineralogical and physico-chemical characteristics, meet the requirements for materials intended for the production of highly effective sorbents, as well as composite materials for multifunctional purposes. Of all the special methods of water purification, adsorption methods are the simplest, less expensive, affordable and effective. In this connection, the

organization of domestic production of natural adsorbents for wastewater treatment of industrial enterprises is a very relevant direction for solving a number of environmental problems. In this work, the authors, using modern research methods: inductively coupled plasma mass spectrometry, polarographic and X-ray fluorescence spectrometer, as well as a scanning electron microscope with an energy dispersion analysis prefix, studied the physico-chemical characteristics, composition and structure of a natural sorbent, using the example of bentonite clay 14 horizon of the Tagansky deposit of the East Kazakhstan region, in its various forms: natural (initial), acidic and thermo-acid activation. The experimental base was wastewater from a large industrial mining and metallurgical company Kazzinc LLP (Ust-Kamenogorsk). It is shown that a comparative assessment of industrial wastewater treatment from heavy metal ions with bentonite in various forms presented: natural (initial), acidic and thermo-acid activation showed that the best adsorbent in relation to the studied ions is thermo-acid-activated bentonite. It was found that thermo-acid-activated bentonite clay allows removing Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ions from wastewater by 99.6, 94.7, 98.9 and 99.5%, respectively, which ensures the achievement of MPCr.-x standards for waters used for economic purposes under selected optimal conditions, which were recorded on the basis of conducted experiments.

Keywords: bentonite clay, natural adsorbents, flocculants, wastewater, montmorillonite, mineral structure, thermo-acid activation

Acknowledgment. *This scientific research was carried out within the framework of grant funding of the project AP19674742 (IRN) "Technology for obtaining a new organomineral composite material based on natural bentonite of Eastern Kazakhstan." The source of funding is the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan. The authors express deep gratitude for the allocated grant funding.*

© О.В. Рожкова^{1,2}, Ш.А. Муздыбаева³, К.Б. Мұсабеков⁴, Д.М.-К. Ибраимова⁴,
В.И. Рожков¹, М.Т. Ермеков², 2023

¹ "Қазақ агротехникалық зерттеу университеті" КЕАҚ Сәкен Сейфуллин,
Астана, Қазақстан;

² "Science and Technology Solutions" АҚ, Алматы, Қазақстан;

³ "Алтай геологиялық-экологиялық институты" ЖШС, Өскемен, Қазақстан;

⁴ Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: rozhkova.o@stsolutions.kz

ТАБИҒИ НАНОҚҰРЫЛЫМДЫҚ БЕЛСЕНДІ МИНЕРАЛДАР- БЕНТОНИТТІ ЗЕРТТЕУ АҒЫНДЫ СУЛАРДЫ ТАЗАРТУ ҮШІН

Рожкова Ольга Владимировна – химия ғылымдарының докторы, «С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті» КЕАҚ профессоры, Астана қ., Қазақстан, 010000, Жеңіс даңғылы, 62, Астана қ., Қазақстан, «Science and Technology Solutions» АҚ, Астана қ., Қазақстан, 010000, Республика даңғылы, 24

E-mail: rozhkova.o@stsolutions.kz; <https://orcid.org/0000-0001-8163-7035>;

Муздыбаева Шарбану Аққазықызы -химия ғылымдарының кандидаты, "Алтай геологиялық-экологиялық институты" ЖШС директоры, 070000, Карл Либкнехт көшесі, 21, Өскемен, Қазақстан
E-mail: sharbanu1958@mail.ru , <https://orcid.org/0000-0002-4882-3845>;

Мұсабеков Қуанышбек Битұлы – химия ғылымдарының докторы, профессор, Қазақстан Республикасы Ұлттық жаратылыстану ғылымдары академиясының академигі, атындағы Қазақ ұлттық университеті. әл-Фараби, 050000, әл-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан
E-mail: musabekov40@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1114-1901>;

Ибраимова Дана Мықты-Кереевна – химия ғылымдарының кандидаты, аға оқытушы, атындағы Қазақ ұлттық университеті. әл-Фараби, 050000, әл-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан
E-mail: dana_kereevna@kaznu.kz;<https://orcid.org/0000-0002-1761-9745>;

Рожков Виталий Игоревич – т.ғ.к., «Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университеті» ҰБ, Астана, Қазақстан; «Алтай геологиялық-экологиялық институты» ЖШС, Өскемен, Қазақстан

E-mail: Vitalrza1983@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-3232-5972>;

Ермеков Марат Тегінбайұлы – «Science and Technology Solutions» АҚ Жоба және активтерді басқару департаментінің директоры, 050000, Алматы, Қазақстан

E-mail: yermekov.m@stsolutions.kz; <https://orcid.org/0000-0002-5226-2710>.

Аннотация. Қазақстандық табиғи бентониттер геологиялық-минералогиялық және физика-химиялық сипаттамалары бойынша тиімділігі жоғары сорбенттерді, сондай-ақ көпфункционалды мақсаттағы Композициялық материалдарды өндіруге арналған материалдарға қойылатын талаптарға сәйкес келеді. Суды тазартудың барлық арнайы әдістерінің ішінде адсорбциялық әдістер ең қарапайым, арзан, қол жетімді және тиімді болып табылады. Осыған байланысты өнеркәсіптік кәсіпорындардың сарқынды суларын тазарту үшін табиғи адсорбенттердің отандық өндірісін ұйымдастыру бірқатар экологиялық міндеттерді шешу үшін өте өзекті бағыт болып табылады. Бұл жұмыста авторлар заманауи зерттеу әдістерін қолдана отырып: индуктивті байланысқан плазмасы бар масс-спектрометрия, полярографиялық және рентгенфлуоресценттік спектрометр, сондай-ақ энергодисперсиялық талдау префиксі бар растрлық электронды микроскоп, Шығыс Қазақстан облысы Таган кен орнының 14 горизонтының бентонит сазының мысалында табиғи сорбенттің физика-химиялық сипаттамалары, құрамы мен құрылымы зерттелді. оның әртүрлі формалары: табиғи (бастапқы), қышқылдық және термо-қышқылдық активтенуден өткен. Тәжірибелік база "Қазмырыш" ЖШС (Өскемен к.) ірі өнеркәсіптік тау-кен металлургиялық компаниясының сарқынды сулары болды. Өнеркәсіптік ағынды суларды ауыр металл иондарынан бентонитпен әр түрлі формада тазарту бойынша салыстырмалы бағалау көрсетілген: табиғи (бастапқы), қышқыл және термоқышқылды активтендіруден өткен, зерттелетін иондарға қатысты ең жақсы адсорбент термоқышқылды белсендірілген бентонит екенін көрсетті. Термо-қышқылмен белсендірілген бентонит сазы ағынды сулардан Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} иондарын тиісінше 99.6, 94.7, 98.9 және 99.5% алып тастауға мүмкіндік беретіні анықталды, бұл ШРК нормаларына қол жеткізуді қамтамасыз етеді.- х. жүргізілген эксперименттер негізінде бекітілген оңтайлы жағдайлар таңдалған кезде шаруашылық мақсаттарда пайдаланылатын сулар үшін.

Түйін сөздер: бентонит сазы, табиғи адсорбенттер, флокулянттар, ағынды сулар, монтмориллонит, минералды құрылым, термо қышқылды белсендіру

Алғыс. Бұл ғылыми зерттеу АР19674742 (IRN) «Шығыс Қазақстанның табиғи бентониті негізінде жаңа органикалық минералды композиттік материалды алу технологиясы» жобасын гранттық қаржыландыру шеңберінде жүзеге асырылды. Қаржыландыру көзі Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті болып табылады. Авторлар бөлінген гранттық қаржыландыру үшін үлкен алғыс білдіреді.

© О.В. Рожкова¹, Ш.А. Муздыбаева³, К.Б. Мусабеков⁴,
Д.М.-К. Ибраимова⁴, В.И. Рожков¹, М.Т. Ермеков², 2023

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

²АО «Science and Technology Solutions», Алматы, Казахстан;

³ТОО «Алтайский геолого-экологический институт»,
Усть-Каменогорск, Казахстан;

⁴Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан.
E-mail: rozhkova.o@stsolutions.kz

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МИНЕРАЛОВ-БЕНТОНИТА ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Рожкова Ольга Владимировна – доктор химических наук, профессор НАО «Казахский агротехнический исследовательский университет имени С.Сейфуллина», Астана, Казахстан, 010000, проспект Женис, 62, г. Астана, Казахстан, АО «Science and Technology Solutions», Астана, Казахстан, 010000, проспект Республики, 24

E-mail: rozhkova.o@stsolutions.kz; <https://orcid.org/0000-0001-8163-7035>;

Муздыбаева Шарбану Акказиновна - кандидат химических наук, Директор ТОО "Алтайский геолого-экологический институт", 070000, улица Карла Либкнехта, 21, Усть-Каменогорск, Казахстан
E-mail: sharbanu1958@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4882-3845>;

Мусабеков Куанышбек Битуович – доктор химических наук, профессор, академик Национальной академии естественных наук РК, КазНУ им. аль-Фараби, 050000, проспект аль-Фараби, 71, г. Алматы, Казахстан

E-mail: musabekov40@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1114-1901>;

Ибраимова Дана Мыкты-Кереевна – кандидат химических наук, старший преподаватель, КазНУ им. аль-Фараби, 050000, проспект аль-Фараби, 71, г. Алматы, Казахстан

E-mail: dana_kereevna@kaznu.kz; <https://orcid.org/0000-0002-1761-9745>;

Рожков Виталий Игоревич – кандидат технических наук, НАО «Казахский агротехнический университет имени Сакена Сейфуллина», Астана, Казахстан; ТОО «Алтайский геолого-экологический институт», г. Усть-Каменогорск, Казахстан

E-mail: Vitalrza1983@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-3232-5972>;

Ермеков Марат Тегинбаевич – директор департамента Управления проектами и активами АО «Science and Technology Solutions», 050000, г. Алматы, Казахстан

E-mail: yermekov.m@stsolutions.kz; <https://orcid.org/0000-0002-5226-2710>.

Аннотация. Казахстанские природные бентониты, по геолого-минералогическим и физико-химическим характеристикам соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам предназначенным для производства высо-

коэффициентов сорбентов, а также композиционных материалов многофункционального назначения. Из всех специальных методов очистки вод адсорбционные методы являются наиболее простыми, менее дорогостоящими, доступными и эффективными. В связи с чем, организация отечественного производства природных адсорбентов для очистки сточных вод промышленных предприятий является весьма актуальным направлением для решения ряда экологических задач. В данной работе, авторами, с помощью современных методов исследования: масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, полярографического и рентгенфлуоресцентного спектрометра, а также растрового электронного микроскопа с приставкой энергодисперсионного анализа изучены физико-химические характеристики, состав и структура природного сорбента, на примере бентонитовой глины 14 горизонта Таганского месторождения Восточно-Казахстанской области, в различных ее формах: естественной (исходной), прошедшей кислотную и термо-кислотную активацию. Экспериментальной базой являлись сточные воды крупной промышленной горно-металлургической компании ТОО «Казцинк» (г. Усть-Каменогорск). Показано, что сравнительная оценка по очистке промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов бентонитом в различных представленных формах: естественной (исходной), прошедшей кислотную и термо-кислотную активацию показала, что наилучшим адсорбентом по отношению к исследуемым ионам является термо-кислотноактивированный бентонит. Установлено, что термо-кислотноактивированная бентонитовая глина позволяет удалить из сточной воды ионы Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} на 99.6, 94.7, 98.9 и 99.5 %, соответственно, что обеспечивает достижение норм ПДК_{р-х} для вод, используемых в хозяйственных целях при выбранных оптимальных условиях, которые были зафиксированы на основе проводимых экспериментов.

Ключевые слова: бентонитовая глина, природные адсорбенты, флокулянты, сточные воды, монтмориллонит, структура минералов, термо-кислотная активация

Благодарность. Данное научное исследование выполнено в рамках грантового финансирования проекта AP19674742 (ИРН) "Технология получения нового органоминерального композиционного материала на основе природного бентонита Восточного Казахстана". Источником финансирования является Комитет науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан. Авторы выражают глубокую признательность за выделенное грантовое финансирование.

Введение

Согласно оценкам инвестиционного климата ООН добыча и переработка сырья является постоянно действующим фактором на флору и фауну Земли. Одним из факторов негативного влияния на экологическую ситуацию являются сточные воды (СВ) промышленных предприятий металлургического производства (водооборотная вода, хозяйственных объектов, а также СВ, которые образуются при эксплуатации месторождений горнорудной промышленности, загрязненные

частицами породы, минеральными солями, катионами тяжёлых металлов (ТМ), во много раз превышающих предельно-допустимую концентрацию рыбохозяйственного назначения ($\text{ПДК}_{\text{р-х}}$).

Известно, что используемый, в настоящее время практически во всех предприятиях, традиционный метод очистки СВ, основанный на осаждении ТМ гидроксидом железа, образующегося на момент нейтрализации (известкования) или хлорной известью (активным хлором), не является универсальным и не во всех случаях обеспечивает достижение $\text{ПДК}_{\text{р-х}}$ по содержанию вредных примесей (Rozhkova et al., 2023).

Следует отметить, что применение реагентного способа для очистки СВ зачастую приводит ко вторичному их загрязнению (химически чистый реагент не всегда доступен) и требует дополнительных материальных затрат. В настоящее время внимание ученых и практиков все больше привлекают сорбенты естественного происхождения. В последние 2–3 десятилетия проводятся интенсивные исследования по использованию природного минерального сырья в качестве сорбентов для извлечения ионов ТМ из загрязненных вод.

Казахстанские природные неметаллические материалы (бentonиты, цеолиты) по геолого-минералогическим, структурно-механическим, физико-химическим характеристикам соответствуют требованиям, предъявляемым к сырью для производства высокоэффективных материалов – адсорбентов, а также композиционных материалов для многофункционального назначения.

В настоящее время в Тарбагатайском районе (с. Акжар) Восточно-Казахстанской области (ВКО) работает производство по добыче и переработке бентонитовой глины уникального Таганского месторождения, промышленные запасы которых составляют более 9 млн. тонн и могут успешно использоваться в качестве очистителей от вредных примесей.

Необходимо отметить, что бентонит, используемый для очистки сточных вод от ионов ТМ, одновременно увеличивает мутность очищаемой воды, что нежелательно для водоемов. Одним из путей решения этой проблемы является получение композиций природных наноструктурированных сорбентов, в частности минералов бентонитовых глин, цеолита с полимерными и мономерными агентами. Между тем, модифицирование поверхности минералов бентонитовых глин высокомолекулярными соединениями с различными функциональными группами может повысить его адсорбционную способность и селективность к ионам металлов, что является очень привлекательным в плане реализации данного исследования.

Кроме того, знание механизма флокуляции позволяет выбрать оптимальный режим осаждения взвешенных частиц, сочетающий минимальный расход флокулянтов с максимальной интенсивностью водоочистки. Однако, ряд практически важных вопросов, в частности, закономерности флокуляции гидродисперсии в присутствии композиций флокулянтов, изучены недостаточно, хотя перспективность применения таких композиций для очистки воды не вызывает сомнения.

Открытыми остаются вопросы, касающиеся взаимосвязи между параметрами макро-ионов в растворе и на поверхности дисперсной фазы, структурой адсорбционных слоев полиэлектролитов и их комплексов, а также формирующихся полимерсодержащих агрегатов, вопросы кинетики формирования подобных агрегатов и флокуляции частиц гидродисперсии ионов металлов.

Ввиду разнообразия промышленных вод по происхождению, химическому составу, характеру примесей, рекомендовать постоянную определенную дозу адсорбента для всех возможных стоков практически невозможно. Поэтому для действующих предприятий необходимо проводить исследования для установления условий очистки, т.к. непосредственная проверка применяемого материала в реальных стоках дает окончательный количественный и качественный ответ о рациональности использования данного образца адсорбента.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлась сточная вода ТОО «Казцинк» (г.Усть-Каменогорск), количественный и качественный состав которого представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Количественные и качественные характеристики сточной воды ТОО «Казцинк».

Объект исследования	Содержание компонентов, мг/дм ³				
	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Взвешенные вещества
Сточная вода ТОО Казцинк	0,070±0,002	0,55±0,04	0,35±0,03	0,55±0,04	50,00

В качестве природного материала была испытана бентонитовая глина 14 горизонта Таганского месторождения ВКО, качественные и количественные характеристики- результаты элементного анализа полученного методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой представлены в таблице 2. Из приведенных в таблице 2 данных по составу бентонитовой глины, фазового анализа (таблица 3) и на основе сопоставительного анализа по содержанию изучаемых ионов ТМ, для испытания нами был выбран бентонит 14 горизонта (западный).

Для проведения физико-химических исследований, в настоящей работе применялись такие методы, как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, полярографический, рентгенофлуоресцентный спектрометр, растровый электронный микроскоп с приставкой энергодисперсионного анализа.

Таблица 2 - Качественный и количественный состав бентонитовой глины Таганского месторождения ВКО

Название горизонта	Содержание элементов, мкг/г									
	Li	Be	B	Na	Mg	Al	P	K	Ca	Sc
12 северный	46,95	1,15	85,44	8731	33770	77140	565,0	1838	13129	7,69
13 восточный	42,39	1,24	157,80	8683	32110	90190	562,6	1644	14730	9,29
14 западный	21,21	1,62	54,40	10126	25110	70030	216,1	1063	8107	10,37
Название горизонта	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge
12 северный	1921	39,83	41,51	880	26320	20,17	26,87	28,36	126,8	1,851

13 восточный	3009	54,12	45,76	921	37880	12,23	19,63	40,76	118,3	1,506
14 западный	2997	58,67	45,89	404,7	35400	11,19	14,45	34,4	41,9	1,02
Название горизонта	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	Ag
12 северный	1,571	109,1	24,79	40,89	2,196	3,104	0,587	0,015	0,718	2,577
13 восточный	1,098	131,3	8,21	56,71	1,389	3,291	0,618	0,027	0,587	2,190
14 западный	2,65	117,0	9,42	69,39	1,61	3,76	0,01	0,02	0,31	0,63
Название горизонта	Cd	In	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd
12 северный	0,160	0,072	4,242	1,241	0,967	42,55	16,48	42,59	3,866	15,01
13 восточный	0,156	0,676	8,530	2,350	0,778	294,60	2,99	6,62	0,663	2,38
14 западный	0,16	0,10	6,65	1,16	0,86	245,1	8,48	16,20	1,65	6,50
Название горизонта	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
12 северный	3,183	0,415	2,851	0,264	0,841	0,301	0,604	0,116	0,685	0,107
13 восточный	0,484	0,133	0,493	0,047	0,183	0,083	0,233	0,051	0,316	0,063
14 западный	1,30	0,22	0,99	0,16	0,86	0,39	0,64	0,18	1,38	0,12
Название горизонта	Hf	Ta	W	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	U	
12 северный	1,350	0,523	0,733	0,243	0,0067	9,13	0,296	3,011	4,507	
13 восточный	1,919	0,825	1,044	0,373	0,0031	22,68	0,526	3,978	0,899	
14 западный	9,35	1,12	2,35	0,01	0,069	13,1	0,41	8,73	1,98	

В таблице 3 представлены результаты фазового анализа бентонитовой глины используемого для исследования.

Таблица 3 - Фазовый анализ бентонитовой глины

Название горизонта	Фазовый состав, %										
	SiO ₂	NiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	H ₂ O	п.п.
12 - северный	56,06	0,63	16,11	3,88	1,96	2,63	0,56	0,45	0,38	9,33	7,9
13- восточный	55,48	0,30	18,38	4,20	1,98	2,18	0,54	0,41	0,32	8,92	7,5
14 - западный	58,28	-	23,95	0,68	0,85	-	1,12	0,11	-	4,67	8,25

Результаты и обсуждение

Изучение особенности структурно-химических характеристик бентонита позволяет раскрывать новые возможности применения его для изготовления адсорбентов для углубленной переработки нефти, мазутов и других углеводородных остатков, а также в качестве сорбционных материалов для очистки промышленных и хозяйственных стоков.

Известно, что основным порообразующим минералом бентонита является монтмориллонит. Принимается структура монтмориллонитовых минералов, базируются на первоначальных основных положениях, предложенных Гофманом, Энделлом и Вильмом, видоизмененных позднее Маршалом, Магдэффрау и Гофманом, а также Хендриком (Merabishvili, 1962).

Согласно этой концепции, структура монтмориллонита складывается двумя листами кремнекислородных тетраэдров, разделенными в центре октаэдрическим алюмокислородным листом. Все они образуют один слой, между слоями находится межслоевая вода, где находятся обменоспособные катионы такие как (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺).

Теоретический состав без межслоевого материала составляет: оксида кремния – 66,7 %, оксида алюминия – 28,3 %, воды – 5 %.

Бентониты в естественном виде не проявляют заметной каталитической и адсорбционной активности, поэтому требуется их предварительная активация или модификация. Важная особенность природных сорбентов – возможность их модификации и активации с помощью различных методов обработки (термическая, кислотная, солевая и др.).

Направленность этого процесса при кислотной, щелочной и солевой обработке состоит, с одной стороны, в «расшатывании» микроструктуры сорбента, увеличении его пористости и удельной поверхности.

С другой стороны, химическая обработка приводит к изменению кристаллоструктурных особенностей, повышению ионообменных свойств за счет изменения состава обменных катионов и созданию новых активных центров, что делает перспективным их использование в качестве сорбентов и катализаторов (Kukovsky, 1966).

Известно (Komarov et al., 1961), что микрочастицы глины содержат многослойную водную оболочку, в которой молекулы воды обладают значительной подвижностью. Обычно на поверхностном слое минерала существуют молекулы воды H_2O трех видов:

- 1) вода, окружающая дефекты структуры (поляризованная за счет их зарядов), т.е. дефектно-структурная;
- 2) вода, заполняющая трещины, поры между частицами, т. е. «жидкая» адсорбированная;
- 3) вода пленки, образующейся из минерала в процессе его техногенного или природного преобразования.

Как правило, в минеральных объектах преобладает «жидкая» вода.

На рисунках 1-2 представлены результаты структурного анализа бентонитовой глины естественной и термоактивированной формы полученные на растровом электронном микроскопе с системой микроанализа INCA Energy.

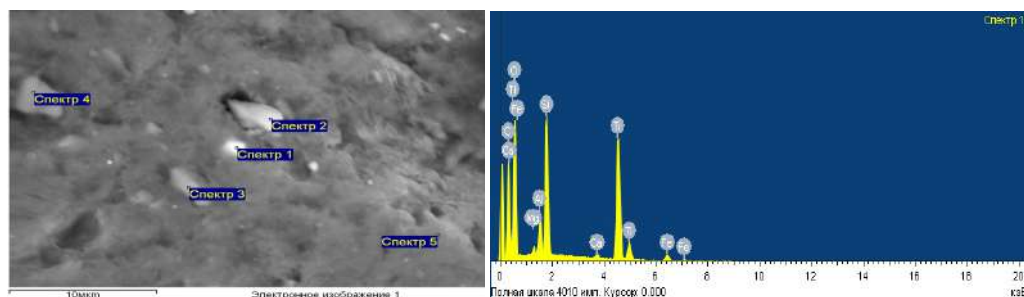


Рисунок 1 - Ультрадисперсные минеральные фазы бентонитовой глины 14 горизонта без контакта естественной формы

Параметры обработки: Выполнен анализ всех элементов (Нормализован)

Спектр	В стат.	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Итого
Спектр 1	Да	57.46	2.28	9.92	26.80	0.71		2.83	100.00
Спектр 2	Да	57.55	2.15	9.86	26.87	0.67		2.91	100.00
Спектр 3	Да	61.55	1.58	6.77	17.35	0.51	10.14	2.11	100.00
Спектр 4	Да	65.13	1.23	5.46	32.41	0.60		2.17	100.00
Макс.		61.55	2.28	9.92	32.41	0.71	10.14	9.91	
Мин.		57.46	1.23	5.46	17.35	0.51	10.14	2.11	

Все результаты в весовых %

Параметры обработки: Выполнен анализ всех элементов (Нормализован)

Спектр	В стат.	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Итого
Спектр 1	Да	61.65	0.72	3.48	11.13	0.37	21.01	1.64	100.00
Спектр 2	Да	64.17	0.65	3.39	30.08	0.30	0.24	1.18	100.00
Спектр 3	Да	62.68	0.41	2.61	33.07	0.24		1.00	100.00
Спектр 4	Да	63.46	0.39	1.99	33.28			0.88	100.00
Спектр 5	Да	57.10	1.60	9.04	27.52	0.87	0.27	3.60	100.00
Макс.		64.17	1.60	9.04	33.28	0.87	21.01	3.60	
Мин.		57.10	0.39	1.99	11.13	0.24	0.24	0.88	

Все результаты в весовых %

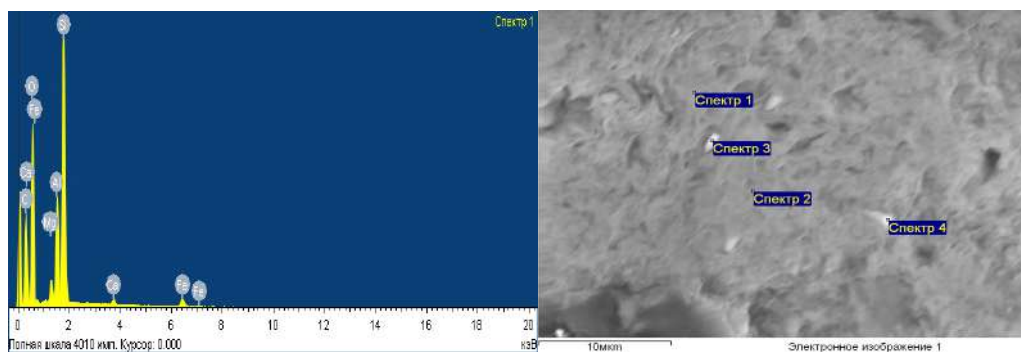


Рисунок 2 - Ультрадисперсные минеральные фазы бентонитовой глины 14 горизонта без контакта термоактивированной формы

Количество и состояние отдельных форм молекулярно связанной воды в минералах оказывают влияние на реологические и технологические свойства глинистого сырья. Поэтому термическая обработка бентонитовых глин является одним из задач данного исследования. Как видно из рисунков 1 и 2, изменился количественный состав составляющих элементов, изменилась пористость структуры, возрастает степень дисперсности, что в дальнейшем может, приводит к повышению емкости обмена ионов в системе. В этом случае, необходимо учесть дисперсность используемой глины, так как существенной особенностью бентонита является дисперсность, с чем связаны сорбционные его свойства (способность поглощать те или иные катионы). При этом уменьшаются количество

связанной воды и теплота смачивания (Shevchuk, et al., 2003). Согласно принципу Ле-Шателье, при высоких температурах могут возникать и быть устойчивыми только такие кристаллические фазы, энергия связи частиц которых, противостоит разрушающему действию теплового движения. Такими фазами могут быть лишь кристаллические соединения с минимальной внутренней энергией. В таком экзотермическом процессе роль обменных катионов заключается в вытеснении катиона Al^{3+} из октаэдрической конфигурации и компенсации отрицательного заряда, возникающем при изоморфном замещении в тетраэдрах иона Si^{4+} на ион Al^{3+} (Singh, et al., 1984).

Известно, что наилучшим способом активации бентонита является кислотная активация при повышенной температуре (Eirish et al., 1970). Кислотная активация бентонита заметно уменьшает содержание в образцах оксидов магния, железа, щелочных и щелочноземельных металлов, так как процесс активации сопровождается вымыванием из глин оксидов металлов.

При кислотной активации бентонитов, кроме замещения обменоспособных катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} на ионы водорода активирующей кислоты, разрушается кристаллическая структура монтмориллонита. В обменном положении появляются ионы H^+ и Al^{3+} . Причем обменных ионов алюминия значительно больше, чем ионов водорода.

На рисунке 3 представлены результаты структурного анализа бентонита прошедшего термокислотной активации. При кислотной активации бентонитовых глин разрушается не только октаэдрический (центральный) слой, но и тетраэдрические слои решетки монтмориллонита. Об этом свидетельствует уменьшение количества изоморфных замещений в тетраэдрическом и октаэдрическом слоях (Bourliva et al., 2015).

Остальная часть ионов алюминия, извлеченная из структуры монтмориллонита, вытесняет с обменных позиций ионы магния, железа, связывается с решеткой для компенсации ее отрицательных зарядов и вместе с ионами H^+ создает обменную кислотность ($H^+ + Al^{3+}$).

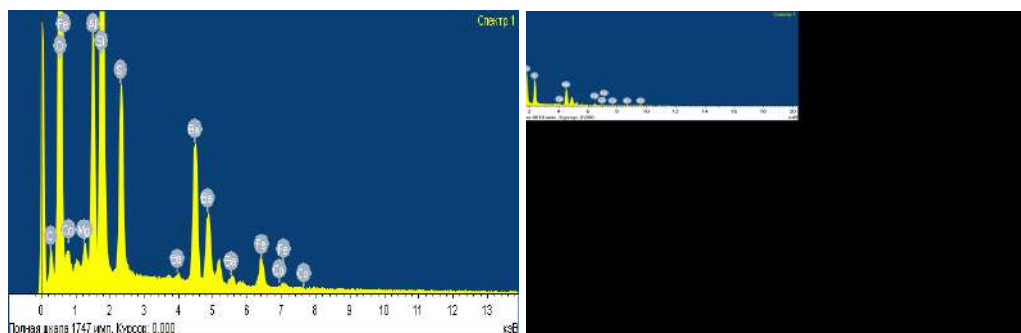


Рисунок 3 – Ультрадисперсные минеральные фазы бентонитовойглины 14 горизонта термокислотноактивированно формы

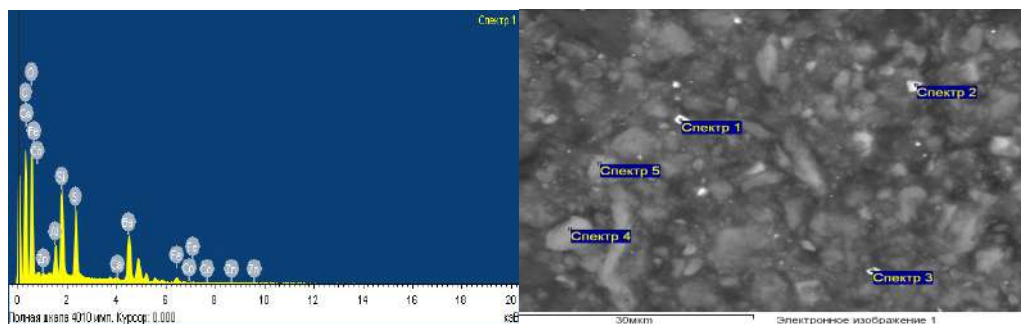


Рисунок 4 – Ультрадисперсные минеральные фазы бентонитовойглины 14 горизонта (западного) термо-кислотоактивированной формы после контакта со сточной водой

При прочих равных условиях нейтрализация отрицательного заряда решетки монтмориллонита Al^{3+} происходит быстрее по сравнению с одно- и двухзарядными катионами (Bugakov et al., 2018).

Как видно из рисунка 4 представленный структурный анализ бентонитовой глины прошедшей термо-кислотной активации имеет структуру отличной от представленных на рисунках 2–3, где бентонит в естественной и термоактивированной формы. Микроскопическое исследование показывает, что термо-кислотоактивированный бентонит имеет более пористости структуры, увеличивался удельная поверхность, что способствует повышенную катионнообменную способность.

Результат, представленный на рисунке 4, показывает наличие элемента цинка. Эти данные свидетельствуют о том, что после контакта бентонита термоактивированной формы со сточной водой произошла сорбция ионов цинка. Как показывают результаты исследований (рисунок 4) на спектре 1 обнаружен цинк 0.50 % (весовых соотношениях). Сопоставительный анализ результатов масс-спектрометрии и растровой электронной микроскопии показывает, что они валидны и не противоречат полученным экспериментальным данным.

Параметры обработки: Выполнен анализ всех элементов (Нормализован)

Спектр	В стат.	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Fe	Co	Zn	Ba	Итого
Спектр 1	Да	44.06		4.45	10.57	8.42	0.38		2.06	0.00	0.50	29.56	100.00
Спектр 2	Да	59.77	0.46	4.14	10.02		0.53	22.77	2.31				100.00
Спектр 3	Да	44.16	0.79	4.82	14.62		0.43		35.18				100.00
Спектр 4	Да	55.96	1.45	9.90	26.99		0.87	0.52	4.31				100.00
Спектр 5	Да	55.65	1.49	10.49	26.88		0.80		4.69				100.00
Макс.		59.77	1.49	10.49	26.99	8.42	0.87	22.77	35.18	0.00	0.50	29.56	
Мин.		44.06	0.46	4.14	10.02	8.42	0.38	0.52	2.06	0.00	0.50	29.56	

Все результаты в весовых %

Параметры обработки: Выполнен анализ всех элементов (Нормализован)

Спектр	В стат.	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Fe	Ba	Итого
Спектр 1	Да	51.92		0.74	6,29	15.30	4.91				2.44	18.4	100.00
Спектр 2	Да	63.09		0.67	5.25	13.42			0.19	15.02	2,35		100.00
Спектр 3	Да	61.42	0.41	1.13	9.19	23.02		0.17	0.24	0.38	4.05		100.00
Спектр 4	Да	65.87	0.37	0.71	5.69	24.71			0.17	0.28	2.20		100.00
Спектр 5	Да	64.91	0.47	0.84	7.56	23.16		0.16	0.22		2.69		100.00
Макс.		65.87	0.47	1.13	9.19	24.71	4.91	0.17	0.24	15.02	4.05	18.4	
Мин.		51.92	0.37	0.67	5.25	13.42	4.91	0.16	0.17	0.28	2.20	18.4	

Все результаты в весовых %

Как видно из рисунка 4 после контакта термо-кислотноактивированной бентонитовой глины со сточной водой образуется плотный материал тоннокристаллической структурой, содержащий не только катионы щелочных и щелочноземельных металлов, но и примеси имеющихся в очищаемой воде.

Сравнительная оценка по очистке СВ от ионов ТМ (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) бентонита в различных формах: естественной (исходной), прошедшей кислотную и термо-кислотную активацию показывает, что наилучшим сорбентом по отношению к исследуемым ионам является термо-кислотноактивированный бентонит. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Извлечение ионов тяжелых металлов из шахтной воды естественным и термо-кислотно активированным бентонитом

Ионы тяжелых металлов	Извлечение, %			
	Бентонит:			
	исходный	кислотно активированный	термо активированный	термо-кислотно активированный
Cu^{2+}	33,3	59,8	65,6	99,6
Pb^{2+}	18,2	68,3	74,9	94,7
Cd^{2+}	17,6	44,4	48,7	98,9
Zn^{2+}	29,2	61,2	67,1	99,5

Максимальная степень извлечения ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} термо-кислотноактивированным бентонитом составляет 99,0; 94,7; 98,9; 99,5 %, соответственно (вероятно, это связано с увеличением общей обменной кислотности, обусловленной ионами H^+ и Al^{3+}), тогда как использование в качестве сорбента естественного бентонита эта величина для выше указанных ионов составляет 33,3; 18,2; 17,6; 29,2 %, для кислотно активированной формы бентонита степень извлечения составляет 59,8; 68,3; 44,4; 61,2 %, а для термоактивированной формы бентонита степень извлечения составляет 65,6; 74,9; 48,7; 67,1 % соответственно.

Как видно из полученных результатов применение бентонитовой глины, прошедшей кислотную активацию без предварительной термообработки, степень

извлечения ионов ТМ ниже чем, если использовать термоактивированную или термо-кислотноактивированную формы.

В этом случае адсорбционная способность бентонита занижена, вероятно это связано с набуханием используемого образца, а также с тем, что в межпакетное пространство могут проникать не только обменные катионы, но также молекулы полярных органических и неорганических соединений, что может составить конкуренцию по отношению к ионам ТМ.

Установлено, что при кислотной активации монтмориллонитовых глин структура монтмориллонита сохраняется при извлечении почти до 80 % ионов магния, железа, алюминия и разрушается только при почти полном их извлечении (Battalova, et al., 1998).

Авторы (Muksunova et al., 2013), исследуя влияние кислоты на обменную способность монтмориллонита, показал, что с увеличением времени воздействия кислоты (30 % H_2SO_4), обменная способность постепенно увеличивается. Авторами (Muksunova et al., 2013) также было высказано мнение о том, что замещение взаимосвязь обменной способности монтмориллонита связана с изоморфным размещением Al^{3+} из октаэдрического слоя в обменные позиции.

Вследствие разрушающего действия кислоты уменьшаются размеры решетки (Musabekov, et al., 2023). В этом случае увеличение кислотности образца объясняется увеличением активных центров на единицу массы глины. Кроме того, в результате кислотной активации увеличиваются площадь поверхности глин, объем крупных пор, резко меняется структура пор и характер поверхности. Этот факт приводит к значительному повышению сорбционных свойств бентонита.

Как видно из результата исследований (табл.4) применение бентонита, прошедшего кислотную активацию без предварительной термообработки, приводит к набуханию образца, что нежелательно при применении его в очистке сточных вод. В этом случае сорбционная способность бентонита может быть также занижена, т.к. в межпакетное пространство могут проникать не только обменные катионы, но также молекулы полярных органических и неорганических соединений имеющих в исследуемом объекте.

Состав обменных катионов и структурные характеристики естественного и кислотоактивированного образцов бентонита представлен в таблице 5.

При этом сорбционная емкость неактивированного бентонита составляет 0,75 мг-экв/г, термоактивированного - 0,92 мг-экв/г, кислотно активированного бентонита - 0,84 мг-экв/г, термо-кислотно активированного - 1,57 мг- экв/г.

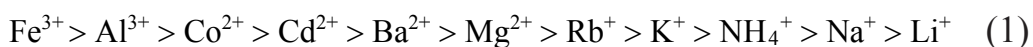
Таблица 5 - Состав обменных катионов и структурные характеристики естественного и кислотоактивированного образцов бентонита

Бентонит	Содержание обменных катионов, мг-экв/100 г					$S_{БЭТ}$ м ² /г	Объем пор, см ³ /г
	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	обменная кислотность			
				H ⁺	Al ³⁺		
Естественный	25,9	42,9	27,8	-	-	96,6	0,09
Активированный H ₂ SO ₄	0,50	2,18	7,21	0,67	53,82	64,38	0,36

Мирабишвили с сотрудниками (Merabishvili, 1962), изучая воздействие кислоты на бентонитовые глины, установили аналогичный процесс замещения катионов щелочных и щелочноземельных металлов на Al^{3+} и H^+ . Способность бентонитов к катионному обмену обусловлена, в основном, присутствием в них минерала монтмориллонита.

Разностороннее изучение явления поглощения почвой различных веществ дает стройную обобщающую теорию этого процесса. Та часть почвы, которая способна обменивать поглощенные катионы, носит название поглощающего комплекса (ПК), который состоит из высокодисперсной массы органического и минерального происхождения. Катионы этого поликомплекса, способны обмениваться на катионы почвенного раствора носят название поглощенных или обменных катионов. Катионы металлов называются обменными или поглощенными основаниями. Общую сумму поглощенных катионов, способных к обмену, Гедройц назвал емкостью поглощения почв и указал, что емкость поглощения представляет собой у каждой почвы постоянную величину.

Автор (Muzdybaeva, 2020), на основе большого экспериментального материала установил, что энергия поглощения катиона почвой прямо пропорциональна степени окисления и атомной массе катиона, то есть в ряду:



где, слева направо уменьшается энергия поглощения катиона почвой.

В указанном лиотропном ряду исключение составляют ионы NH_4^+ и H^+ . По величине атомной массы катион NH_4^+ должен располагаться между Li^+ и Na^+ ; величина энергии вытеснения NH_4^+ очень близка к таковой K^+ и поэтому NH_4^+ в вышеприведенном ряду занимает место между K^+ и Na^+ . Катион H^+ обладает наибольшей энергией поглощения почвой, вследствие этого он сильнее всех катионов должен удерживаться почвой и вытеснять из почвы поглощенные ею другие катионы. Установлено, что в кислой среде катионный обмен протекает в незначительной степени, вследствие сильной адсорбции самих ионов водорода глинами (Muzdybaeva, 2020).

Катионный обмен на глинах в щелочной среде идет активнее, чем в нейтральной, а в нейтральной сильнее, чем в кислой среде. При равных концентрациях катионов в растворе и рН раствора адсорбция катионов на глинах прямо пропорциональна их степени окисления. Установлено, что на эффект кислотного воздействия оказывает существенное влияние минеральный состав глины. В монтмориллонитах емкость катионного обмена является главным образом результатом замещений внутри решетки, а также в незначительной степени ($\pm 20\%$) результатом нарушения связей.

Сорбционная способность сорбента во многом зависит от величины обменной емкости. Определение обменной емкости (катионного обмена) является очень трудной задачей, и здесь нельзя требовать высокой степени точности.

Существующие методы определения обменной способности длительны,

трудоемки и недостаточно точны, так как не учитывают особенностей монтмориллонитовых глин, обусловленных их структурой. Это затрудняет получение объективных данных по емкости обмена и составу обменного комплекса, осложняя оценку связующих свойств глинистого сырья и выдачу рекомендаций по его применению

В работе (Shevchuk, 2003) был предложен новый метод определения общей емкости обмена.

В качестве десорбента применен катион трехвалентного железа, имеющий следующие достоинства:

- 1) высокая сорбционная способность его обеспечивает полноту замещения обменных катионов глин при низкой концентрации соли железа;
- 2) Fe^{3+} не входит в состав обменного комплекса глин и содержащихся в них водорастворимых солей;
- 3) быстро и с высокой точностью определяется аналитически;
- 4) высокая степень агрегации Fe-замещенной глины обуславливает получение в слабом растворе электролита хорошо фильтрующейся суспензии.

Измерения производят, главным образом, путем насыщения глины ионами NH_4^+ или Ba^{2+} при pH 7. Если в воде отсутствуют растворимые или слабо растворимые соли, такое определение для глинистого минерала, который сам по себе умеренно растворим, произвести легко. Присутствие Al^{3+} в кислых глинах или Fe^{3+} в железистых частично засоряет обменные позиции, что затрудняет определение (Shevchuk, 2003). Предложенный метод основан на замещении обменного комплекса катионами Fe^{3+} путем однократной обработки глины раствором хлорного железа.

Величина емкости обмена эквивалентна количеству вступивших в обмен ионов Fe^{3+} , которые определяют по разности их содержания в растворе до и после обмена фотоколориметрическим сульфосалициловым методом.

Определение обменной емкости возможно в глинах с любым составом водорастворимых солей, что является важным достоинством метода (Shevchuk, 2003).

В таблице 6 представлены результаты по извлечению ионов ТМ из СВ с бентонитовой глиной различной формы: естественной, термоактивной, термокислотноактивированной, а также их сравнительные данные как соотношение концентрации исходного, очищенных СВ к ПДК_{р-х}.

Как показывают результаты, применение термокислотноактивированного бентонита (термически активированного при температуре 200 °С – 4 часа с последующей обработкой 10 % H_2SO_4 в течение 4-часа) в очистке шахтной воды обеспечивает практически полное извлечение ионов ТМ Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} (99,6; 94,7; 98,9; 99,5 %, соответственно).

Таблица 6 – Извлечение ионов тяжелых металлов бентонитовой глиной в сравнении с предельно-допустимыми концентрациями этих ионов в воде для хозяйственной деятельности

Ионы тяжелых металлов	Концентрация ионов тяжелых металлов, мг/дм ³					
	в неочищенной воде, C_0	ПДК _{р-х}	C_0 / ПДК _{р-х}	Соотношение концентрации ТМ после очистки к ПДК _{р-х}		
				C_n / ПДК _{р-х}	C_t / ПДК _{р-х}	$C_{тк}$ / ПДК _{р-х}
Cu^{2+}	0,21	0,001	210	140	70	1,0
Pb^{2+}	0,11	0,10	1,1	0,9	0,3	0,1
Cd^{2+}	0,17	0,005	34	38,0	4,5	1,2
Zn^{2+}	12,3	0,01	1230	870	40,3	1,0

Примечание: C_n , C_t , $C_{тк}$ – концентрации ионов ТМ в СВ после очистки: нативной, термической и термокислотоактивированной бентонитовой глиной.

Следует отметить, что данные результаты получены при оптимальных условиях, которые были установлены в ходе проведения активного эксперимента.

Сравнительная оценка приведенных соотношении C_n /ПДК_{р-х}, C_t /ПДК_{р-х}, $C_{тк}$ /ПДК_{р-х} по отношению к ионам ТМ (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) при использовании бентонитовой глины в различных формах: нативной (естественной), термической, прошедшей термо-кислотную активацию показывает, что наилучшим сорбентом по отношению к исследуемым ионам является термо-кислотоактивированный бентонит, что не противоречит полученным данным представленных в таблице 4.

Таким образом, использование термо-кислотоактивированной бентонитовой глины в качестве сорбентов обеспечивает требуемый уровень очистки СВ от ионов ТМ. В таблице 7 представлены метрологические характеристики результатов исследований.

Таблица 7 - Метрологическая оценка (среднеквадратичное отклонение сходимости, воспроизводимости и точности) результатов исследований.

Ионы тяжелых металлов	$S_{сх} \cdot 10^4$	$S_{воспр.} \cdot 10^4$	$S_{прав.} \cdot 10^4$
Cu^{2+}	1,79	2,93	1,23
Cd^{2+}	1,94	2,97	2,50
Pb^{2+}	2,71	5,32	1,82
Zn^{2+}	15,8	25,4	23,4

Как видно из таблицы 7, метрологические характеристики, рассчитанные на основе полученных результатов исследований (значение среднеквадратичных отклонений сходимости, воспроизводимости, контроль правильности/точности результатов) показывают, что систематические погрешности по всем исследуемым ионам металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) статистически незначимы.

Выводы

По результатам проведенных экспериментальных исследований:

- получены данные по адсорбции ионов тяжелых металлов из сточных вод

крупного промышленного горно-металлургического предприятия ТОО «Казцинк» (Казахстан, г. Усть-Каменогорск) бентонитовой глиной 14 горизонта Таганского месторождения Восточно-Казахстанской области в трех различных модификациях: естественной, кислотоактивированной и термо-кислотоактивированной;

- изучены соотношения концентрации исходных сточных вод к очищенным сточным водам в сравнении с данными по ПДК_{п-х}, также проведена сравнительная оценка по очистке СВ от ионов ТМ (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) бентонита в трех формах: естественной (исходной), прошедшей кислотную и термо-кислотную активацию.

Доказано, что наилучшим сорбентом по отношению к исследуемым ионам является термо-кислотоактивированная форма бентонитовой глины.

- на основе ряда проведенных экспериментов установлено, что в оптимальных условиях термо-кислотоактивированная бентонитовая глина позволяет удалить из сточной воды ионы Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} на 99.6, 94.7, 98.9 и 99.5 %, соответственно, обеспечивающее достижение норм ПДК_{п-х} для вод, используемых в хозяйственно-бытовых целях.

REFERENCES

Bourliva A., Michailidis K, Sikalidis C, Filippidis A, Betsiou M (2015) Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono- and multi- metal systems. *Environ Earth Sci* 73:5435–5444. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3798-0>

Burakov A.E., Galunin EV, Burakova IV, Kucherova AE, Agarwal S, Tkachev AG, Gupta VK (2018) Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 148:702–712. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv>.

Battalova Sh.B., Nurgaliev E.A., Ospanova M.K. Modification of acid-activated forms of bentonite with diamines // *Izv. Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemical series* - 1998. - No. 5. - P. 82-85.

Eirish M.V., Dvorchenskaya N.V., Pshenichnaya N.F. Influence of the composition of cations on the formation of high-temperature phases in montmorillonite clays // *Mater. Symposium on the Research and Use of Clays and Clay Minerals*. - Alma - Ata, 1970. - P. 46-51.

Komarov V.S., Ermolenko N.F., Varlamov V.I. Preparation of a highly active mechanically strong clay-hydroxide adsorbent by acid activation of clays // *Dokl. Academy of Sciences of the USSR*. - 1961. - T. 139, No. 3. - P. 665-668.

Kukovsky E.G. Structures of bentonite clays // In collection. "Bentonite clays of Czechoslovakia and Ukraine." - Kyiv, 1966. - 35 p.

Merabishvili M.S. Bentonite clays. - M., 1962. - 128 p.

Muzdybaeva Sh.A., Tursbekova G.Zh., Zhamanbaeva M.K., Iriskina L.B., Bukunova A.Sh. Study of nanostructured minerals - bentonites, used in the purification of mine water from heavy metal ions (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) // *Bulletin of the National Engineering Academy of the Republic of Kazakhstan*. 2020. No. 4 (78). - WITH. 114-122.

K.B. Musabekov, O.V. Rozhkova, D.M-K. Artykova (Ibraimova), M.T. Yermekov, Sh.A. Muzdybaeva5 (2023), Application of bentonite clay as a protective barrier in the disposal of radioactive waste of nuclear industry of Kazakhstan. *News of the National Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan Series Chemistry and Technology* https, number 454, 66-77, <https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.148>

Muksunova Yu.A. Development of a modern sorbent for treating wastewater from radioactive contamination high technologies in modern science and technology / *Collection of scientific papers of the II All-Russian Scientific and Technical Conference of Young Scientists, Postgraduates and Students with International Participation "High Technologies in Modern Science and Technology"* VTSNT - 2013. - P.97-101

O.V. Rozhkova, F.Zh. Aldyngurova, M.T. Yermekov, V.I. Rozhkov, Sh. A. Muzdybaeva (2023) Some problems design solutions of sewage treatment plants in Astana, Toraighyrov University Publishing House, Science and Technology of Kazakhstan No. 2, pp. 42-53.

Romanenko E.G. Research and determination of the exchange capacity of montmorillonite clays to assess their binding properties: Author's abstract. dis. Ph.D. chemical nauk.- M., 1979. – 18 p.

S., Singh K. Adsorption. Specific surface area. Porosity. - M., 1984. – 314 p.

Shevchuk Yu.A., Nazarov V.V., Panasyugin A.S., Kitikova N.V., Bondareva G.V., Ratko A.I. Adsorption-structural properties of montmorillonite fixed with hydrocomplexes of iron and rare earth metals // Colloid. magazine – 2003. – T. 65, No. 4. – P. 520-523.

Shevchuk Yu.A., Nazarov V.V., Panasyugin A.S., Kitikova N.V., Bondareva G.V., Ratko A.I. Adsorption-structural properties of montmorillonite fixed with hydrocomplexes of iron and rare earth metals // Colloid. magazine – 2003. – T. 65, No. 4. – P. 520-523.

© **Talgatov E.T.¹, Bukharbayeva F.U.^{1,2*}, Kenzheyeva A.M.¹,**

Abdigapbarova G.G.^{1,2}, Aubakirov T.A.³, 2023

¹«D.V.Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry» JSC,

Almaty, Kazakhstan;

²Abai Kazakh National Pedagogical University NJSC, Almaty, Kazakhstan;

³«Margulan Pavlodar Pedagogical University» NJSC, Pavlodar, Kazakhstan.

E-mail: fmfm92@mail.ru

**PALLADIUM CATALYSTS DEPOSITED ON TITANIUM DIOXIDE
AND MAGNETIC IRON OXIDE IN THE HYDROGENATION OF
PHENYLACETYLENE: INFLUENCE OF PHOTOCATALYTIC PROPERTIES
OF THE SUPPORT**

Talgatov Eldar Talgatovich – PhD, associated professor, Scientific secretary. «D.V.Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan

E-mail: e.talgatov@ifce.kz. ORCID: 0000-0001-8153-4765;

Bukharbayeva Farida Umarovna – PhD student, Abai Kazakh National Pedagogical University NJSC. Junior researcher of the laboratory of organic catalysis. «D.V.Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan

E-mail: fmfm92@mail.ru. ORCID: 0000-0003-0109-1488;

Kenzheyeva Alima Muratovna – Master's degree, leading engineer of the organic catalysis laboratory. «D.V.Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan

E-mail: fishka_jan@mail.ru. ORCID: 0000-0002-4149-2617;

Abdigapbarova Gulnaz Galymzhankyzy – Graduate student Abai Kazakh National Pedagogical University NJSC. Engineer of the organic catalysis laboratory. «D.V.Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan

E-mail: gulnaz.abdigapbarova.21@gmail.com. ORCID: 0000-0002-4355-3604;

Aubakirov Talgat Aituarovich – PhD student, «Margulan Pavlodar Pedagogical University» NJSC, Pavlodar, Kazakhstan

E-mail: aubakirov.magistr@gmail.com. ORCID: 0000-0001-6468-8041.

Abstract. The aim of this work is to evaluate the influence of photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO₂) and magnetic iron oxide (MIO) on the activity and selectivity of Pd/TiO₂ and Pd/MIO catalysts in the hydrogenation process. Titanium dioxide (TiO₂ SA) was synthesized by precipitation of TiCl₃ with ammonium hydroxide followed by calcination of the resulting precipitate at 350°C. Magnetic iron oxide (MIO) was synthesized by chemical co-precipitation of iron salts in the ratio Fe³⁺:Fe²⁺=2:1.

The synthesized TiO_2 SA, MIO and commercial anatase (TiO_2 CA) were characterized by physicochemical methods and tested in the organic dye photodegradation reaction. The XRD, Mossbauer spectroscopy and elemental analysis methods indicated that MIO was a mixture of Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, while TiO_2 SA was anatase. Characterization of TiO_2 SA, TiO_2 CA and MIO by SEM, XRD and BET showed that the materials are associations of microaggregates, which in turn consist of smaller particles (TiO_2 SA - 8.2 nm, TiO_2 CA - 15.6 nm, MIO - 14.1 nm). The maximum photodecomposition rate of methyl orange was 4.6×10^{-11} , 2.9×10^{-11} , and 0.6×10^{-11} mol/s for TiO_2 CA, TiO_2 SA, and MIO, respectively. Palladium catalysts were prepared by precipitation of $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ions on to supports using NaOH solution as precipitant. The 0.9% Pd/ TiO_2 SA, 1% Pd/ TiO_2 CA and 1%Pd/MIO catalysts obtained were examined in the hydrogenation of phenylacetylene. In terms of activity, the catalysts were arranged in a series: Pd/ TiO_2 CA ($W_{\text{max}} = 17.8 \times 10^{-6}$ mol/s) > Pd/ TiO_2 SA ($W_{\text{max}} = 7.3 \times 10^{-6}$ mol/s) > Pd/MIO ($W_{\text{max}} = 1.2 \times 10^{-6}$ mol/s), which correlates with the test results of the corresponding supports in the photodegradation of methyl orange. Thus, the obtained results indicated that using of materials with photocatalytic activity as supports is promising for the construction of palladium hydrogenation catalysts with improved properties.

Keywords: TiO_2 ; magnetic iron oxide; photocatalytic process; methyl orange; palladium catalyst; liquid-phase hydrogenation; phenylacetylene

Financing: This work was financially supported by the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (grant № AP13068154).

© Талғатов Э.Т.¹, Бухарбаева Ф.У.^{1,2*}, Кенжеева А.М.¹,
Әбдіғапбарова Г.Г.^{1,2}, Аубакиров Т.А.³, 2023

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

² «Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті» КЕАҚ, Алматы, Қазақстан;

³ «Әлкей Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті» КЕАҚ, Павлодар, Қазақстан.
E-mail: fmf92@mail.ru

ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНДІ ГИДРЛЕУДЕГІ ТИТАН ДИОКСИДІ МЕН МАГНИТТІК ТЕМІР ОКСИДІНЕ ОТЫРҒЫЗЫЛҒАН ПАЛЛАДИЙ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ: ТАСЫМАЛДАУШЫНЫҢ ФОТОКАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНІҢ ӘСЕРІ

Талғатов Эльдар Талғатұлы – PhD доктор, қауым. профессор, Ғылыми хатшы. «Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан
E-mail: e.talgatov@ifce.kz. ORCID: 0000-0001-8153-4765;

Бухарбаева Фаридә Умаровна – Абай атындағы ҚазҰПУ PhD докторанты. Органикалық катализ зертханасының кіші ғылыми қызметкері. «Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан
E-mail: fmf92@mail.ru. ORCID: 0000-0003-0109-1488;

Кенжеева Алима Муратовна – магистр. Органикалық катализ зертханасының жетекші инженері. «Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

E-mail: fishka_jan@mail.ru. ORCID: 0000-0002-4149-2617;

Әбдігапбарова Гулназ Ғалымжанқызы – Абай атындағы ҚазҰПУ магистранты. Органикалық катализ зертханасының инженері. «Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

E-mail: gulnaz.abdigapbarova.21@gmail.com. ORCID: 0000-0002-4355-3604;

Аубакиров Талгат Айтуарович – Әлкей Марғұлан атындағы ППУ PhD докторанты. «Әлкей Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті» КЕАҚ, Павлодар, Қазақстан

E-mail: aubakirov.magistr@gmail.com. ORCID: 0000-0001-6468-8041.

Аннотация. Жұмыстың мақсаты титан диоксидінің (TiO_2) және магниттік темір оксидінің (МТО) фотокаталитикалық қасиеттерінің гидрлеу реакциясындағы Pd/ TiO_2 және Pd/МТО катализаторларының белсенділігі мен селективтілігіне әсерін бағалау болып табылады. Титан диоксиді (TiO_2 СА) TiCl_3 аммоний гидроксидімен тұндыру әдісімен синтезделді, содан кейін алынған тұнба 350°C температурада қыздырылды. Магниттік темір оксиді (МТО) темір тұздарының $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}= 2:1$ қатынасында химиялық қос тұндыру арқылы синтезделді. Синтезделген TiO_2 СА, МТО мен коммерциялық анатаз (TiO_2 КА) физикалық-химиялық әдістермен сипатталды және органикалық бояғыштың фотоыдырау реакциясында сыналды. РФА, мессбауэр спектроскопиясы және элементтік анализ арқылы МТО өзі Fe_3O_4 және $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ қоспасы екенін, ал TiO_2 СА анатаз болып табылатынын көрсетті. Материалдарды СЭМ, РФА және БЭТ әдісімен зерттеу материалдардың өзі микроагрегаттардың ассоциациясы екенін көрсетті, олар өз кезегінде кішірек бөлшектерден тұрады (TiO_2 СА - 8,2 нм, TiO_2 КА - 15,6 нм, МТО - 14,1 нм). Метил сарының фотоыдырауының максималды жылдамдығы TiO_2 КА, TiO_2 СА және МТО үшін $4,6 \times 10^{-11}$, $2,9 \times 10^{-11}$ және $0,6 \times 10^{-11}$ моль/с болды, сәйкесінше. Палладий катализаторлары тұндырғыш ретінде NaOH ерітіндісін пайдаланып тасымалдаушыға $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ иондарын тұндыру арқылы алынды. Алынған 0,9% Pd/ TiO_2 СА, 1% Pd/ TiO_2 және 1% Pd/МТО катализаторлары фенилацетиленді гидрлеуде зерттелді. Белсенділік бойынша катализаторлар қатарға орналастырылды: Pd/ TiO_2 КА ($W_{\text{max}} = 17,8 \times 10^{-6}$ моль/с) > Pd/ TiO_2 СА ($W_{\text{max}} = 7,3 \times 10^{-6}$ моль/с) > Pd/МТО ($W_{\text{max}} = 1,2 \times 10^{-6}$ моль/с), бұл реакциядағы тиісті медианы сынақ нәтижелерімен байланысты фотоыдырауы. метил сарғыштың фотоыдырау реакциясындағы тиісті тасымалдаушылардың сынақ нәтижелерімен сәйкес келеді. Осылайша, алынған нәтижелер жақсартылған қасиеттері бар гидрлеудің палладий катализаторларын дайындау үшін тасымалдаушы ретінде фотокаталитикалық белсенділігі бар материалдарды пайдалану перспективасын көрсетеді.

Түйінді сөздер: TiO_2 ; магниттік темір оксиді; фотокаталитикалық процесс; метил сарғышы; палладий катализаторы; сұйық фазалы гидрлеу; фенилацетилен.

Қаржыландыру: Осы жұмыс Қазақстан Республикасы ғылым және жоғары білім Министрлігі Ғылым комитетінің қаржылық қолдауымен орындалды (грантт № AP13068154).

© Талгатов Э.Т.¹, Бухарбаева Ф.У.^{1,2*}, Кенжеева А.М.¹,

Әбдігапбарова Г.Г.^{1,2}, Аубакиров Т.А.³, 2023

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

²Казахский Национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан;

³НАО «Павлодарский педагогический университет им. Әлкей Марғұлан». E-mail: fmf92@mail.ru

ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА ДИОКСИД ТИТАНА И МАГНИТНЫЙ ОКСИД ЖЕЛЕЗА, В ГИДРИРОВАНИИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА: ВЛИЯНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОСИТЕЛЯ

Талгатов Эльдар Талгатович – доктор PhD, ассоц. профессор, Ученый секретарь. АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

E-mail: e.talgatov@ifce.kz. ORCID: 0000-0001-8153-4765;

Бухарбаева Фарид Умаровна – докторант PhD КазНПУ им. Абая. Младший научный сотрудник лаборатории органического катализа. АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

E-mail: fmf92@mail.ru. ORCID: 0000-0003-0109-1488;

Кенжеева Алима Муратовна – магистр, ведущий инженер лаборатории органического катализа. АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

E-mail: fishka_jan@mail.ru. ORCID: 0000-0002-4149-2617;

Әбдігапбарова Гүлназ Галымжанқызы – магистрант КазНПУ им. Абая. Инженер лаборатории органического катализа. АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

E-mail: gulnaz.abdigapbarova.21@gmail.com. ORCID: 0000-0002-4355-3604;

Аубакиров Талгат Айтуарович – докторант PhD НАО «Павлодарский педагогический университет им. Әлкей Марғұлан», Павлодар, Казахстан

E-mail: aubakirov.magistr@gmail.com. ORCID: 0000-0001-6468-8041.

Аннотация. Целью настоящей работы является оценка влияния фотокаталитических свойств диоксида титана (TiO_2) и магнитного оксида железа (МОЖ) на активность и селективность Pd/TiO_2 и $\text{Pd}/\text{МОЖ}$ катализаторов в реакции гидрирования. Диоксид титана (TiO_2 СА) был синтезирован методом осаждения TiCl_3 гидроксидом аммония с последующем прокаливанием полученного осадка при 350°C . Магнитный оксид железа (МОЖ) синтезировали методом химического со-осаждения солей железа в соотношении $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+} = 2:1$. Синтезированные TiO_2 СА, МОЖ и коммерческий анатаз (TiO_2 КА) были охарактеризованы физико-химическими методами и испытаны в реакции фоторазложения органического красителя. Методами РФА, мессбауэровской спектроскопии и элементного анализа было показано, что МОЖ представляет собой смесь Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а TiO_2 СА является анатазом. Исследование TiO_2 СА, TiO_2 КА и МОЖ методами СЭМ, РФА и БЭТ показало, что материалы представляют собой ассоциации микроагрегатов, которые, в свою очередь, состоят из более мелких частиц (TiO_2 СА - 8,2 нм,

TiO₂ КА - 15,6 нм, МОЖ - 14,1 нм). Максимальная скорость фоторазложения метилового оранжевого составила $4,6 \times 10^{-11}$, $2,9 \times 10^{-11}$ и $0,6 \times 10^{-11}$ моль/с для TiO₂ КА, TiO₂ СА и МОЖ, соответственно. Палладиевые катализаторы получали методом осаждения ионов [PdCl₄]²⁻ на носители с использованием раствора NaOH в качестве осадителя. Полученные 0,9% Pd/TiO₂ СА, 1% Pd/TiO₂ КА и 1%Pd/МОЖ катализаторы были исследованы в гидрировании фенилацетилена. По активности катализаторы располагались в ряд: Pd/TiO₂ КА ($W_{\max} = 17,8 \times 10^{-6}$ моль/с) > Pd/TiO₂ СА ($W_{\max} = 7,3 \times 10^{-6}$ моль/с) > Pd/МОЖ ($W_{\max} = 1,2 \times 10^{-6}$ моль/с), что коррелирует с результатами испытания соответствующих носителей в реакции фоторазложения метилового оранжевого. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования материалов с фотокаталитической активностью в качестве носителей для конструирования палладиевых катализаторов гидрирования с улучшенными свойствами.

Ключевые слова: TiO₂; магнитный оксид железа; фотокаталитический процесс; метиловый оранжевый; палладиевый катализатор; жидкофазное гидрирование; фенилацетилен.

Финансирование: Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP13068154).

Введение

Нанесенные металлические катализаторы имеют решающее значение для современного общества, поскольку они играют ключевую роль в промышленных процессах, таких как нефтепереработка, производство реактивов и охрана окружающей среды (Bergwerff и др., 2006; Ну и др. 2021). Поэтому исследования, посвященные разработке усовершенствованных катализаторов с повышенной активностью, селективностью и стабильностью, всегда привлекали большое внимание как научного сообщества, так и промышленности.

Выбор носителя имеет важное значение для конструирования нанесенных катализаторов с улучшенными свойствами. В качестве носителей таких катализаторов используют мезопористые материалы с повышенной удельной поверхностью, которые обеспечивают образование на них высокодисперсных форм металлических катализаторов. Улучшение дисперсии металлического катализатора на материале носителя обычно увеличивает активность (Pal и др., 2015; Parapat и др., 2014). Взаимодействие с материалом носителя также может существенно влиять на активность и селективность наночастиц благородных металлов в различных реакциях (Ding и др., 2019; Kovtunov и др., 2015; Gao и др., 2011).

Различные мезопористые материалы, такие как углерод, оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид титана, оксиды железа и т.д. нашли применение в качестве носителей катализаторов (Gao и др., 2011). Среди них в последнее время особый интерес представляют магнитные наночастицы оксида железа (МНЧ). Нанесенные катализаторы на основе магнитных наночастиц обладают

рядом уникальных свойств таких, как легкость отделения из реакционной смеси с помощью магнитного (Govan и др., 2014; Shifrina и др., 2018; Abu-Dief и др., 2018) возможность повторного использования катализаторов без существенной потери каталитической активности и селективности, образование мелкодисперсных наночастиц на поверхности носителя и др. (Shokouhimehr, 2015; Rossi и др., 2014; Noval и др., 2019). Не меньший интерес в качестве носителя представляет диоксида титана (TiO_2) – доступный, химически стабильный и менее токсичный материал (Razip и др., 2019), способный улучшать каталитические свойства нанесенных на него металлических наночастиц (Razip и др., 2019; Bagheri и др., 2014; Riyaran и др., 2014; Wei и др., 2019; Khashan и др., 2017). Byun M.Y и др. исследовали влияние различных оксидных носителей (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 и ZrO_2) на каталитическую эффективность Pd-катализаторов в гидрировании фурфурола. Было установлено, что конверсия фурфурола увеличивалась при большей дисперсности Pd, которая зависела от свойств носителя. На селективность в отношении циклопентанона и тетрагидрофурфурилового спирта также оказывали влияние физико-химические свойства Pd-катализаторов. Высокая дисперсность Pd и высокая кислотность катализатора способствовали гидрированию $\text{C}=\text{C}$ связи, и большему выходу тетрагидрофурфурилового спирта. Катализатор Pd/ TiO_2 показал самый высокий выход циклопентанона, чем другие катализаторы (Byun и др., 2020). В работе (Raad и др., 2021) было показано, что палладиевый катализатор, нанесенный на наноструктурированный TiO_2 , проявляет более высокую активность в процессе гидроочистки смолистых соединений по сравнению с аналогичными катализаторами на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO , и SiO_2 , имеющими более высокую удельную поверхность. В целом отмечается, что TiO_2 является хорошим носителем для металлических катализаторов благодаря сильному взаимодействию металл-носитель, химической стабильности и подходящим кислотно-основным свойствам (Kovtunov и др., 2015; Bagheri и др., 2014).

Кроме того, TiO_2 также привлекает большое внимание в качестве перспективного фотокатализатора по сравнению с другими полупроводниковыми материалами благодаря своим полезным свойствам, таким как отличные оптические и электронные свойства, высокая химическая стабильность, низкая стоимость, нетоксичность и экологичность (Liu и др., 2017; Dharma и др., 2022). Магнитные наночастицы оксида железа также нашли применение в качестве катализаторов фоторазложения органических веществ (Sanad и др., 2021). Однако исследований, связанных с выявлением взаимосвязи между фотокаталитическими свойствами таких носителей и поведением металлических катализаторов на их основе в реакциях органического синтеза ранее не проводилось.

В связи с этим целью настоящей работы является оценка влияния фотокаталитических свойств диоксида титана (TiO_2) и магнитного оксида железа (МОЖ) на активность и селективность Pd/ TiO_2 и Pd/МОЖ катализаторов в реакции гидрирования. Для этого синтезированные TiO_2 , магнитный оксид железа, и

коммерческий анатаз были испытаны в реакции фоторазложения органического красителя, а полученные на их основе нанесенные палладиевые катализаторы – в реакции гидрирования фенилацетилена.

Материалы и методы

Реактивы и материалы.

Хлорид титана (III) $TiCl_3$ (10-15% раствор, SIGMA-ALDRICH), раствор аммиака (25 мас.% NH_3 в H_2O , ЧДА), метилоранжевый (С.І. 13025, AppliChem), этанол (96,3%, ХЧ), $PdCl_2$ (59-60% Pd, Sigma Aldrich), KCl (ХЧ), NaOH (ХЧ), $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (98%, Sigma Aldrich), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (97%, Sigma Aldrich), TiO_2 (анатаз, 99,7%, Sigma Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Фенилацетилен (98%, Sigma Aldrich) очищали путем перегонки, чистоту проверяли хроматографически.

Синтез диоксида титана (TiO_2 , СА)

Образцы диоксида титана (анатаз) получали методом химического осаждения. 100 мл 10-15% раствора $TiCl_3$ смешивали с 400 мл этилового спирта используя магнитную мешалку в течение 30 минут. К полученному этанольному раствору $TiCl_3$ при перемешивании на магнитной мешалке по каплям добавляли 56 мл 25% раствора NH_4OH (рН достигал 8-9). После окончания подачи раствора NH_4OH смесь выдерживали при перемешивании в течение 4 часов до изменения цвета осадка с темно синего на белый. Полученный белый осадок отделяли от раствора, промывали водой и спиртом, сушили выпариванием при температуре $90^\circ C$, а затем прокаливали при $350^\circ C$ в течение 2 часов.

Синтез магнитного оксида железа (МОЖ)

Магнитный оксид железа синтезировали методом со-осаждения хлоридов железа (соотношение $Fe^{3+}:Fe^{2+} = 2:1$) гидроксидом натрия следующим образом. Навески солей железа ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ –23,34 г и $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ – 8,58 г) растворяли в 300 мл предварительно прокипяченной дистиллированной воды при комнатной температуре и перенесли в термостатированную ($50^\circ C$) трех-горловую круглодонную колбу объемом 500 мл. К полученному раствору солей железа по каплям добавляли 100 мл 3,45 М раствора гидроксида натрия при непрерывном перемешивании путем барботирования газообразного азота и выдерживали полученную смесь в течение 4 часов, а затем охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок черного цвета отделяли от надосадочной жидкости путем магнитной сепарации и несколько раз промывали деионизированной водой до нейтральной реакции (рН 6,6), а затем сушили на воздухе.

Характеристика полученных материалов

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-0.7 (Буревестник, Россия) с использованием кобальт-монохроматизированного $K\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,179$ нм). Измерение удельной поверхности и распределения пор по размерам осуществляли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2 на приборе Accusorb (Micromeritics, США). Морфологию и элементный состав образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6610 LV, совмещенного с EDX детектором (Япония). Мессбауэровский спектр $57Fe$ регистрировали

на спектрометре SM-2201 при 293 К. Используемый источник ^{57}Co (~50 мКи) находился в хромовой матрице.

Оценка фотокаталитических свойств

Фотокаталитическую активность синтезированных образцов (TiO_2 СА, МОЖ) и коммерческого анатаза (TiO_2 КА) оценивали в реакции разложения метилового оранжевого при облучении ультрафиолетовым излучением. Источником ультрафиолетового излучения служила кварцевая лампа с длиной волны 254 нм, мощностью 30 Вт. Процедуру проводили следующим образом. 0,2 г катализатора переносили в стакан объемом 250 мл, добавляли 50 мл дистиллированной воды и перемешивали в течение 30 минут до образования однородной суспензии. Затем к суспензии добавляли 100 мл раствора метилового оранжевого (30 мг/л) и перемешивали в темноте в течение 30 минут для установления адсорбционно-десорбционного равновесия. После включали лампу и проводили реакцию фоторазложения красителя. Через заданные интервалы облучения отбирались аликвоты красителя (4 мл), которые затем подвергали центрифугированию для отделения фотокатализатора от раствора. Содержание красителя в растворе определяли на спектрофотометре СФ-2000 по калибровочным кривым при длине волны $\lambda = 465,7$ нм.

Приготовление палладиевых катализаторов

Катализаторы получали путем осаждения ионов палладия на синтезированные образцы TiO_2 СА, МОЖ и коммерческий анатаз (TiO_2 КА). Процедуру проводили следующим образом. К 1 г носителя добавляли 20 мл дистиллированной воды и перемешивали до образования однородной суспензии. К полученной суспензии по каплям добавляли 5 мл 0,019 М раствора K_2PdCl_4 и перемешивали в течение 2 часов. Полученную смесь выдерживали до полного отделения осадка от маточного раствора. Надосадочный раствор анализировали на содержание ионов палладия для оценки сорбционных свойств носителя и возвращали в систему. После чего к смеси по каплям добавляли 2 мл 0,25 М раствора NaOH и перемешивали в течение 1 часа. Полученный катализатор отделяли от маточного раствора. Осадок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе. К фильтрату для нейтрализации среды добавили раствор 0,25 М HCl в количестве эквивалентном добавленному NaOH и анализировали на содержание ионов палладия. Содержание палладия в маточных растворах, до и после осаждения K_2PdCl_4 определяли на спектрофотометре СФ-2000 по калибровочным кривым при длине волны $\lambda = 430$ нм.

Гидрирование фенилацетилена

Гидрирование проводили в непроточном термостатированном стеклянном реакторе в среде этилового спирта (25 мл) при атмосферном давлении водорода и температуре 40°C в реакторе типа «утка» при интенсивном перемешивании (600–700 качаний в минуту). Навеска катализатора составляла 0,05 г. Катализатор предварительно подвергали 30-минутной обработке водородом непосредственно в реакторе при интенсивном перемешивании, а затем вводили 2.23 ммоль (0.09 моль/л) субстрата. Количество субстрата бралось в расчете на поглощение

100 мл водорода. Скорость реакции рассчитывали по изменению поглощения водорода в единицу времени. Селективность катализатора оценивали как долю целевого продукта в продуктах реакции при заданной степени превращения. Анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе «Хромос ГХ-1000» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме, используя капиллярную колонку ВР21 (FFAP) с полярной фазой (ПЭГ, модифицированный нитротерефталатом) длиной 50 м и внутренним диаметром 0,32 мм.

Результаты и обсуждение

Характеристика синтезированных носителей и катализаторов.

Синтезированные диоксид титана и магнитный оксид железа были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции (РФА), мессбауэровской спектроскопии, элементного анализа, сканирующей электронной микроскопией и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

На рисунке 1а представлена рентгеновская дифрактограмма синтезированного диоксида титана (TiO_2 СА). Характерные рефлексы при $29,4^\circ$, $44,5^\circ$, $56,0^\circ$, $64,3^\circ$, $74,3^\circ$, $82,7^\circ$ и $90,0^\circ$ соответствуют (101), (112), (200), (105), (204), (220), и (215) кристаллографическим плоскостям анатаза TiO_2 в тетрагональной сингонии (JCPDS карта № 21-1272) (Srinivasu, Р. и др., 2011). Также на дифрактограмме образца в области $20\text{--}30^\circ$ наблюдается широкий рефлекс аморфной фазы. При этом, следует отметить, что дифрактограмма синтезированного образца практически полностью совпадает с дифрактограммой коммерческого анатаза (TiO_2 КА) (рисунок 1б). На дифрактограмме синтезированного магнитного оксида железа (МОЖ) наблюдаются шесть характерных рефлексов при $35,1^\circ$, $41,4^\circ$, $50,5^\circ$, $63,1^\circ$, $67,3^\circ$ и $74,3^\circ$ соответствующих (220), (311), (400), (422), (511) и (440) кристаллическим плоскостям магнетита Fe_3O_4 (JCPDS Card No. 88-0315) или маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS Card No. 39-1346) со структурой шпинели (рисунок 1в) (Kazeminezhad I. и др., 2014).

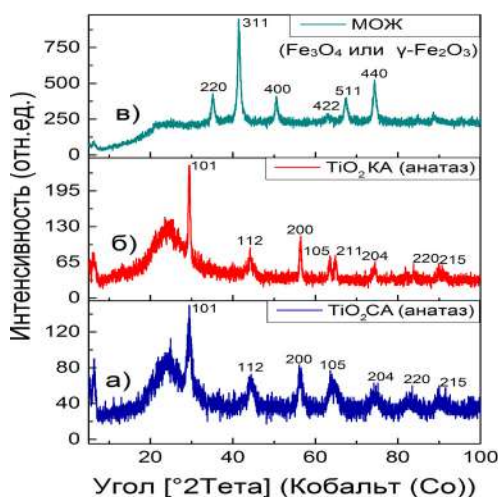


Рисунок 1. Дифрактограммы TiO_2 СА (а), TiO_2 КА (б) и МОЖ (в)

Изоструктурность Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и близкие значения параметров кристаллической решетки затрудняют однозначную идентификацию дифрактограмм, соответствующих частицам магнитного порошка (Kydralieva K.A. и др., 2016). Для более точной идентификации фазового состава структуру оксида железа анализировали методом мессбауэровской спектроскопии при 293 К.

Наблюдаемые в спектре магнитные сверхтонкие секстеты указывают на магнито-упорядоченное состояние ионов железа (рисунок 2) (Gervits N.E. и др., 2019).

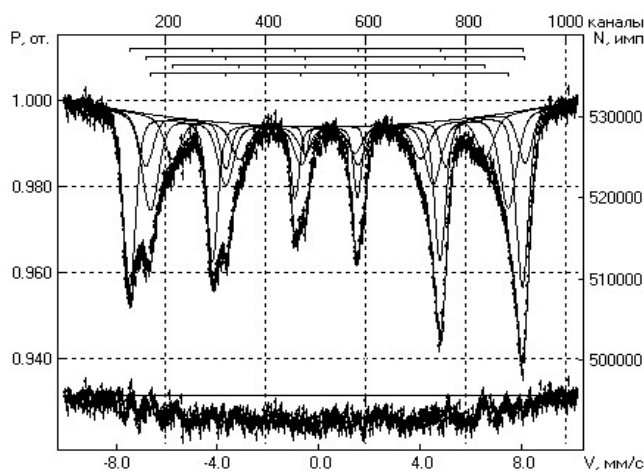


Рисунок 2. Мессбауэровский спектр МОЖ

Результаты анализа мессбауэровских спектров представлены в таблице 1. Спектр МОЖ асимметричен и представляет собой суперпозицию четырех секстетов. Первый секстет, имеющий значения $\delta = 0,30$ мм/с, $H_n = 482$ кЭ и $I = 41\%$, можно отнести к Fe^{3+} в А-позициях (тетраэдрическая подрешетка) как магнетита (Fe_3O_4), так и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Winsett J. и др., 2019; Zakharova I. N. и др., 2012). Второй секстет ($\delta = 0,68$ мм/с и $H_n = 465$ кЭ), с интенсивностью 13% соответствует атомам железа $\text{Fe}^{2,5+}$, расположенным на В-позициях (октаэдрическая подрешетка) структуры шпинели магнетита (Fe_3O_4) [29]. Третий секстет имеет значения $\delta = 0,43$ мм/с и $H_n = 438$ кЭ, которые являются характерными значениями для Fe^{3+} в В-позициях (октаэдрическая подрешетка) маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Zakharova I. N. и др., 2012). Этот компонент имеет интенсивность 30%. Квадрупольное расщепление (ϵ) первых трех секстетов равно $-0,01$ мм/с указывает на кубическую симметрию. Четвертый секстет со значениями $\delta = 0,44$ мм/с, $\epsilon = -0,04$ мм/с $H_n = 383$ кЭ и $I = 16\%$ вероятно относится к ионам железа, расположенным в поверхностных областях наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, «обедненных» обменными связями (Zakharova I. N. и др., 2012). Заселённость подрешеток в магнетите должна соотноситься как 1:2. Учитывая этот факт, вклад Fe^{3+} магнетита в интенсивность первого секстета должна составлять 7% из 41%. Отсюда можно сделать вывод, что исследуемый образец состоит из двух фаз: 20 % магнетита по сумме интенсивностей А- и В-позиций и 80 % маггемита.

Таблица 1. Изомерный сдвиг (δ), квадрупольное расщепление (ϵ), эффективное магнитное поле (H_{eff}) и относительная интенсивность (I) секстетов в мёссбауэровском спектре ядер ^{57}Fe в МОЖ

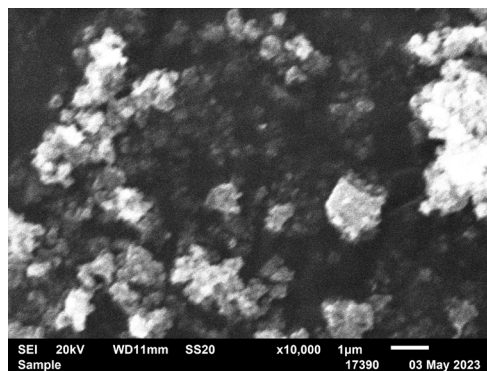
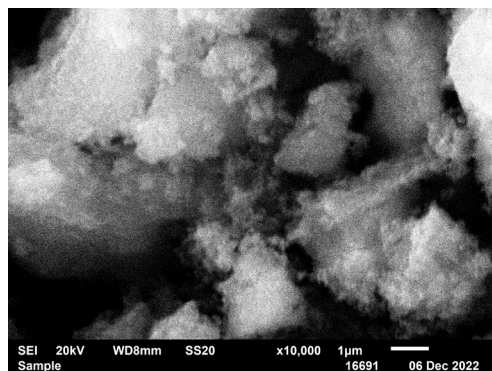
Номер пика	δ , мм/с	ϵ , мм/с	H_{eff} , кЭ	I , %
1 секстет	0,30	- 0,01	482	41
2 секстет	0,68	-0,01	465	13
3 секстет	0,43	- 0,01	438	30
4 секстет	0,44	- 0,04	383	16

Результаты элементного анализа указывает на то, что синтезированный магнитный оксид железа не содержит примесей. Содержание железа в МОЖ (71,5%) близко к расчетным данным для Fe_2O_3 (69,9%) и Fe_3O_4 (72,4%), что согласуется с данными РФА и мессбауэровской спектроскопии, свидетельствующих об образовании смеси оксидов Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Содержание титана в синтезированном диоксиде титана также имело близкие значения к расчетным данным для TiO_2 при этом содержание примесей не превышало 2% (таблица 2).

Таблица 2 – Элементный состав полученных диоксида титана и магнитного оксида железа и катализаторов на их основе

Образец	Содержание элемента, % масс.					
	Fe	Ti	O	Cl	Pd	Другие элементы
TiO_2 , СА	-	58,55	39,56	1,61	-	0,28
МОЖ	71,52	-	28,48	-	-	-
1% Pd/ TiO_2 , КА	0,91	55,79	41,13	0,1	1,03	1,04
1% Pd/ TiO_2 , СА	-	58,43	39,36	1,05	0,91	0,25
1% Pd/ Fe_3O_4 , МОЖ	70,5	-	27,64	0,65	1,21	-

Исследование морфологии синтезированных TiO_2 СА и МОЖ методом сканирующей электронной микроскопии показало, что оба образца представляют собой ассоциации микроагрегатов, которые, в свою очередь, состоят из более мелких частиц. При этом граница между частицами прослеживается плохо, и одна частица постепенно переходит в другую (рисунок 3)



а) б)
Рисунок 3. СЭМ снимки TiO_2 СА (а) и МОЖ (б)

Для подтверждения влияния агломерации на морфологию носителей оценивались размер частиц магнитного оксида железа и диоксида титана с использованием данных РФА и БЭТ.

Средний размер частиц носителей по данным РФА рассчитывали с помощью формулы Шеррера (1), по полуширине наиболее интенсивного рефлекса:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1),$$

где, λ - длина волны рентгеновского излучения (0,179 нм), β - полуширина рефлекса, θ - соответствующий угол Брэгга, и K - параметр формы, равный 0,94 для МОЖ, и 0,9 для диоксида титана.

В случае расчета среднего размера частиц по данным БЭТ использовалась формула (2) представленная в работе (Mascolo M.C. и др., 2013):

$$d = \frac{6000}{S_w \rho} \quad (2),$$

где, S_w - удельная площадь поверхности образца $\text{м}^2/\text{г}$, а ρ – плотность, равная $3,9 \text{ г}/\text{см}^3$ для диоксида титана и $4,9 \text{ г}/\text{см}^3$ для МОЖ.

Формула (2) была также использована для расчета удельной поверхности образцов по данным РФА. Результаты расчетов представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты исследования носителей методами РФА и БЭТ

Образцы	$S_w, \text{ м}^2/\text{г}$		$V_{\text{ADSMAX}}, \text{ мл}/\text{г}$	Размер частиц, нм		$(S_{\text{РФА}} - S_{\text{БЭТ}})/2, \text{ м}^2/\text{г}$
	БЭТ	РФА		РФА	БЭТ	
TiO_2 КА	65,9	98,6	0,0521	15,6	23,3	16,4
TiO_2 СА	107,6	187,6	0,1178	8,2	14,3	40,0
МОЖ	61,1	86,8	0,0618	14,1	20,0	12,9
Примечание:						

По данным РФА было установлено, что частицы синтезированного диоксида титана (TiO_2 СА) имеют меньший размер (8,2 нм) по сравнению с частицами коммерческого анатаза (15,6 нм) и синтезированного магнитного оксида железа (14,1 нм). Размеры частиц носителей, рассчитанные по данным БЭТ, несколько отличались от размеров, определенных методом РФА. Так, размер частиц, рассчитанный по данным БЭТ, для синтезированных TiO_2 СА и МОЖ составлял 14,3 и 20,0 нм, соответственно. Для коммерческого анатаза (TiO_2 КА) это значение составляло 23,3 нм (таблица 3). Такая разница в размерах в всех случаях может быть объяснена агломерацией наноразмерных частиц. Во всех случаях наблюдалась меньшая (данные БЭТ) от рассчитанного значения (данные РФА) удельная поверхность, и, следовательно, больший кажущийся размер частиц, рассчитанный по данным БЭТ. Положительные значения площади раздела между частицами $(S_{\text{РФА}} - S_{\text{БЭТ}})/2$ указывает на блокировку поверхности в результате агрегации частиц. Это значение было наибольшим для TiO_2 СА, что

свидетельствует о более высокой степени агрегации частиц синтезированного диоксида титана по сравнению с магнитным оксидом железа и коммерческим анатазом.

Развитая удельная поверхность полученных материалов делает их хорошими кандидатами для получения нанесенных металлических катализаторов. Как правило, такие катализаторы получают путем адсорбции или осаждения благородных металлов на носители. Для выбора стратегии получения нанесенных катализаторов на основе диоксида титана и магнитного оксида железа оценивалась возможность нанесения ионов палладия на TiO_2 КА, TiO_2 СА и МОЖ путем адсорбции и осаждения.

В таблице 4 представлены результаты оценки сорбционных свойств коммерческого анатаза (TiO_2 КА) и магнитного оксида железа по отношению к ионам палладия. Результаты фотоэлектроколориметрического анализа (ФЭК) маточных растворов до и после сорбции показали, что степень адсорбции $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ на TiO_2 КА и МОЖ составляет 5,3% и 52,6%, соответственно. Это говорит о том, что использование адсорбционного метода получения нанесенных катализаторов для данных материалов является не целесообразным, так как не позволяет получать системы с заданным содержанием палладия.

Таблица 4. Сорбционные свойства носителей по отношению к ионам палладия

Носитель	Концентрация ионов палладия в маточном растворе, М		Степень адсорбции, %
	До адсорбции	После адсорбции	
TiO_2 КА	0,0038	0,0036	5,3
МОЖ	0,0038	0,0018	52,6

Сорбионные свойства синтезированного анатаза (TiO_2 СА) оценить не удалось из-за мелкодисперсности данного материала, затрудняющего отделение осадка от маточного раствора. Однако в щелочной среде происходит агломерация частиц, приводящая к выпадению осадка. В связи с этим, для получения нанесенных палладиевых катализаторов использовали метод осаждения, а в качестве осадителя использовали раствор гидроксида натрия (таблице 5).

Таблица 5. Результаты оценки степени осаждения ионов палладия на носители

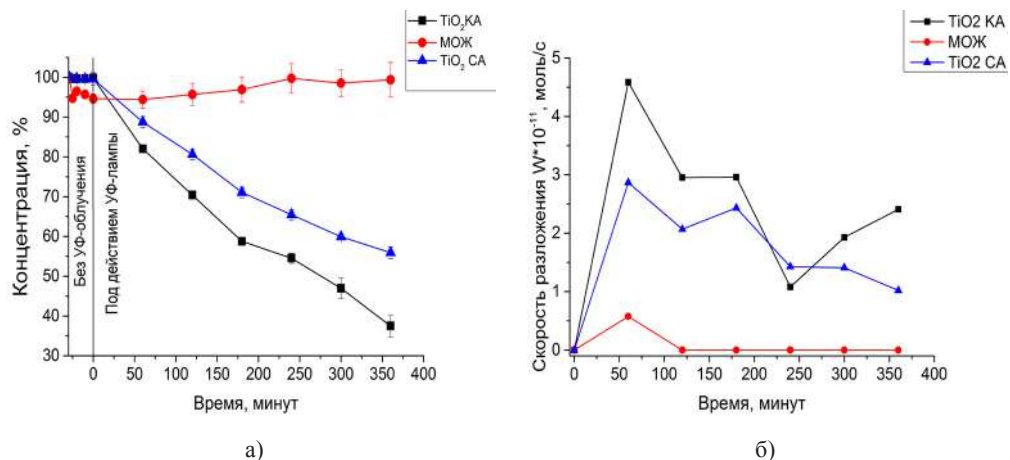
Катализатор	Содержание ионов палладия в маточном растворе, $\cdot 10^{-5}$ моль		Степень осаждения, %	Содержание Pd, рассчитанное по данным ФЭК, %
	До осаждения	После осаждения		
Pd/ TiO_2 КА	9,5	0,132	98,6	0,99
Pd/ TiO_2 СА	9,5	0,701	92,6	0,93
Pd/МОЖ	9,5	0,082	99,1	0,99

По данным ФЭК было установлено, что добавление раствора NaOH к суспензиям, содержащим $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и TiO_2 КА (или МОЖ), способствует практически полному (98-99%) осаждению палладия на носители. В случае TiO_2 СА степень осаждения ионов палладия превышала 90%. Содержание палладия

в катализаторах, рассчитанное на основании данных о степени осаждения, составило 0,9% для Pd/TiO₂ CA и 1,0% для остальных систем, что согласуется с результатами элементного анализа (таблица 2).

Фотокаталитические свойства носителей

Фотокаталитические свойства TiO₂ КА, TiO₂ СА и МОЖ были испытаны в реакции разложения метилового оранжевого (рисунок 4).



Условия опыта: навеска катализатора – 0,2 г, концентрация МО – 20 мг/л, объем раствора – 150 мл, длина волны – 254 нм, мощность лампы – 30 Вт.

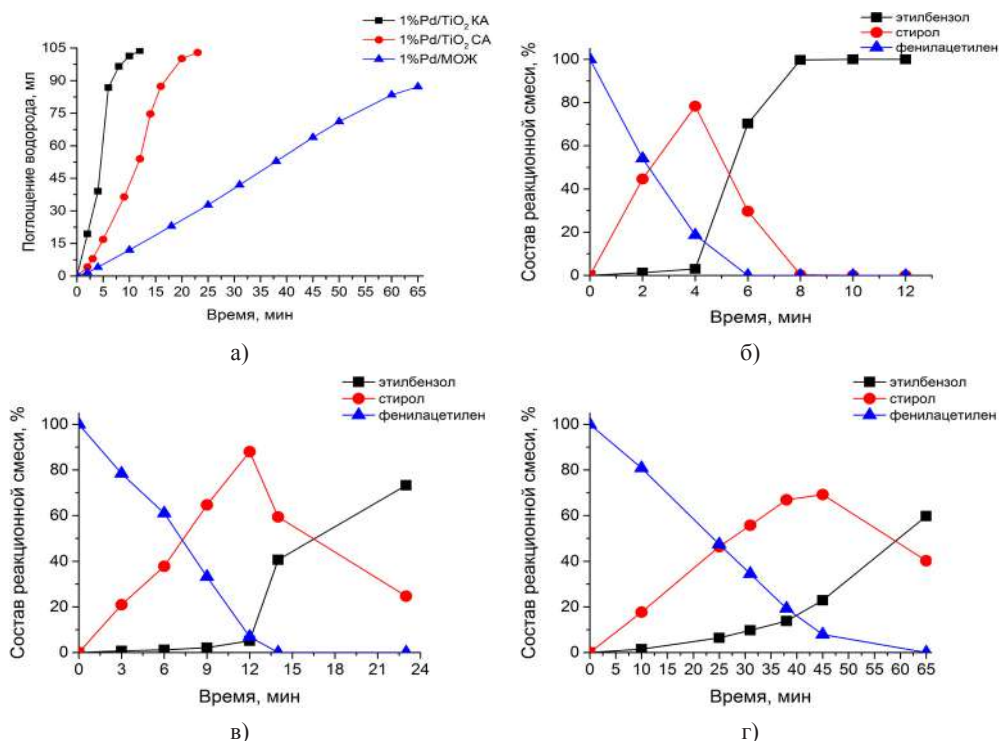
Рисунок 4. Кривые разложения метилового оранжевого (МО) в присутствии TiO₂ КА, TiO₂ СА и МОЖ: а) изменение относительной концентрации красителя в растворе при его фоторазложении; б) изменение скорости фоторазложения

Результаты испытаний показали, что по фотокаталитической активности носители располагаются в ряд: TiO₂ КА > TiO₂ СА > МОЖ. Количество разложившегося красителя в течении 6 часов облучения составило 62,5 и 44,1% для коммерческого и синтезированного анатаза, соответственно. В случае магнитного оксида железа концентрация красителя в условиях УФ облучения практически не изменялась (рисунок 4, а). На основании данных об изменении концентрации красителя от времени рассчитывали скорость фоторазложения. Во всех случаях в первые 60 минут скорость реакции достигала максимального значения, а затем падала. Максимальная скорость фоторазложения метилового оранжевого составила $4,6 \times 10^{-11}$, $2,9 \times 10^{-11}$ и $0,6 \times 10^{-11}$ моль/с для TiO₂ КА, TiO₂ СА и МОЖ, соответственно (рисунок 4, б)

Гидрирование фенилацетилена

Гидрирование фенилацетилена проводили в присутствии Pd/TiO₂ КА, Pd/TiO₂ СА и Pd/МОЖ. Активность катализаторов оценивали по поглощению H₂ во времени. Катализаторы на основе диоксида титана оказались более активными по сравнению с магнитной системой. Точка полугидрирования (50 мл) для Pd/TiO₂ КА, Pd/TiO₂ СА, и Pd/МОЖ была достигнута после 4, 12 и 38 минуты, соответственно (рисунок 5, а).

Согласно хроматографическому анализу, в начальный период реакции на Pd/TiO₂ КА Pd/TiO₂ СА и Pd/МОЖ наблюдается накопление стирола, который затем восстанавливается до этилбензола (рисунок 5, б-г). Максимальный выход стирола на Pd/TiO₂ КА Pd/TiO₂ СА и Pd/МОЖ катализаторах наблюдался после 4-й (78,3%), 12-й (88,0%) и 45-й (69,2%) минут, соответственно.



Условия опыта: навеска катализатора – 0,05 г, фенилацетилен – 0,25 мл, растворитель – этанол (25 мл), температура – 40°C, давление – 0,1 МПа.

Рисунок 5. Результаты гидрирования фенилацетилена: кинетика поглощения водорода (а); изменение состава реакционной смеси в присутствии Pd/TiO₂ КА (б), Pd/TiO₂ СА (в) и Pd/МОЖ (г)

Скорость гидрирования и селективность по стирулу рассчитывали по поглощению водорода и данным хроматографического анализа, соответственно. Сравнение каталитических свойств Pd/TiO₂ КА, Pd/TiO₂ СА и Pd/МОЖ представлено в таблице 6.

Таблица 6. Результаты гидрирования фенилацетилена в присутствии полученных катализаторов

Катализатор	W×10 ⁻⁶ , моль/с		Селективность, %	Конверсия, %
	C≡C	C=C		
Pd/МОЖ	1,2	1,2	82,9	80,7
Pd/TiO ₂ , СА	4,3	7,7	94,5	93,1
Pd/TiO ₂ , КА	7,3	17,8	96,3	81,3

Примечание: навеска катализатора – 0,05 г, фенилацетилен – 0,25 мл, растворитель – этанол (25 мл), температура – 40°C, давление – 0,1 МПа

Накопление стирола на Pd/TiO₂ СА протекало селективно (94,5 %) со скоростью $4,3 \times 10^{-6}$ моль/с, а затем скорость увеличивалась до $7,7 \times 10^{-6}$ моль/с, что соответствует гидрированию двойной С–С связи. В присутствии Pd/TiO₂ КА наблюдалась аналогичная зависимость и примерно такая же селективность по стиrolу (96,3%), но при этом катализатор на основе коммерческого анатаза показал более высокую активность ($W_{C=C} = 7,3 \times 10^{-6}$ моль/с, $W_{C=C} = 17,8 \times 10^{-6}$ моль/с). В случае Pd/МОЖ процесс гидрирования протекал заметно медленнее ($1,2 \times 10^{-6}$ моль/с) и с меньшей селективностью по стиrolу (83%), а скорость гидрирования тройной и двойной С–С связей была одинаковой (таблица 6). Таким образом, активность палладиевых катализаторов снижается в следующем порядке: Pd/TiO₂ КА > Pd/TiO₂ СА > Pd/МОЖ, что коррелирует с результатами испытания соответствующих носителей в реакции фоторазложения метилового оранжевого. Так, палладиевый катализатор нанесенный на наиболее фотоактивный носитель (TiO₂ КА) оказался самым эффективным в гидрировании фенилацетилена, в то время как при нанесении палладия на магнитный носитель с низкой фоторазлагающей способностью образуется катализатор (Pd/МОЖ), уступающий по активности аналогичным системам на основе диоксида титана. Следует также отметить тот факт, что палладиевые катализаторы нанесенные на коммерческий и синтезированный анатаз продемонстрировали достаточно высокую селективность по стиrolу (95-96%).

Заключение

В настоящей работе синтезированы диоксид титана в модификации анатаз (TiO₂ СА) и магнитный оксид железа (МОЖ), представляющий собой смесь Fe₃O₄ и γ-Fe₂O₃. Полученные материалы и для сравнения коммерческий анатаз (TiO₂ КА) были протестированы в фотокаталитическом разложении метилового оранжевого. Также оценивалась возможность получения нанесенных палладиевых катализаторов методами адсорбции и осаждения.

Исследование TiO₂ КА, TiO₂ СА и МОЖ методом СЭМ, РФА и БЭТ показали, что материалы представляют собой ассоциации микроагрегатов, которые, в свою очередь, состоят из более мелких частиц. При этом МОЖ и TiO₂ КА имели близкие размер кристаллических частиц и удельную поверхность. Синтезированный анатаз характеризовался меньшим размером частиц и более развитой удельной поверхностью. Однако, несмотря на это, коммерческий анатаз продемонстрировал более высокую активность в фоторазложении органического красителя, чем синтезированный. В случае магнитного оксида железа концентрация красителя в условиях УФ облучения практически не изменялась. Оценка сорбционных свойств TiO₂ КА, Pd/TiO₂ СА, и МОЖ по отношению к ионам [PdCl₄]²⁻ показала, что использование адсорбционного метода для получения палладиевых катализаторов является не целесообразным. В свою очередь, осаждение ионов палладия с помощью щелочи позволяет получать катализаторы с ~ 1% содержанием благородного металла. Исследование полученных палладиевых катализаторов в гидрировании фенилацетилена показало, что по активности композиты располагаются в ряд: Pd/TiO₂ КА > Pd/TiO₂ СА > Pd/МОЖ, что коррелирует с

результатами испытания соответствующих носителей в реакции фоторазложения метилового оранжевого. Следует также отметить, что палладиевые катализаторы нанесенные на фотоактивные носители (TiO_2 КА и TiO_2 СА) продемонстрировали достаточно высокую селективность по стиролу (95-96%).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования материалов с фотокаталитической активностью в качестве носителей для конструирования палладиевых катализаторов гидрирования с улучшенными свойствами. Однако для подтверждения наличия зависимости между фотокаталитическими свойствами носителей и активностью нанесенных катализаторов требуются дальнейшие исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Bergwerff J. A., van de Water L. G. A., Lysova A. A., Koptyug I. V., Visser T., de Jong K. P., Weckhuysen B. M., 2006 – Monitoring the preparation of (Co)Mo/Al₂O₃ extrudates using spatially resolved spectroscopic techniques. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 162, 175-186. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)80905-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)80905-5) (in Eng.).

Hu X., Yip A.C.K., 2021 – Heterogeneous Catalysis: Enabling a Sustainable Future. *Frontiers in Catalysis*, 1. DOI: <https://doi.org/10.3389/fctls.2021.667675> (in Eng.).

Pal N., Bhaumik A., 2015 – Mesoporous materials: versatile supports in heterogeneous catalysis for liquid phase catalytic transformations. *RSC Advances*, 5, 24363-24391. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA13077D> (in Eng.).

Parapat R.Y., Saputra O.H.I., Ang A.P., Schwarze M., Schomäcker R., 2014 – Support effect in the preparation of supported metal catalysts via microemulsion. *RSC Advances*, 4, 50955-50963. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA10736E> (in Eng.).

Ding Q., Hu X., 2019 – Mesoporous materials as catalyst support for wastewater treatment. *Madridge J Nanotechnology Nanoscience*, 4 (2), 160-167. DOI: <https://doi.org/10.18689/mjnn-1000132> (in Eng.).

Kovtunov K.V., Barskiy D.A., Salnikov O.G., et al., 2015 – Strong metal–support interactions for palladium supported on TiO₂ catalysts in the heterogeneous hydrogenation with parahydrogen. *ChemCatChem*, 7, 2581-2584. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201500790> (in Eng.).

Gao M., Lyalin A., Taketsugu T., 2011 – Role of the support effects on the catalytic activity of gold clusters: a density functional theory study. *Catalysts*, 1, 18-39. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal1010018> (in Eng.).

Govan J., Gun'ko Y.K., 2014 – Recent Advances in the Application of Magnetic Nanoparticles as a Support for Homogeneous Catalysts. *Nanomaterials*, 4 (2), 222-241. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano4020222> (in Eng.).

Shifrina Z.B., Bronstein L.M., 2018 – Magnetically Recoverable Catalysts: Beyond Magnetic Separation. *Frontiers in Chemistry*, 6 (298). DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00298> (in Eng.).

Abu-Dief A.M., Abdel-Fatah S.M., 2018 – Development and functionalization of magnetic nanoparticles as powerful and green catalysts for organic synthesis. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 7 (1), 55-67. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2017.05.008> (in Eng.).

Shokouhimehr M., 2015 – Magnetically separable and sustainable nanostructured catalysts for heterogeneous reduction of nitroaromatics. *Catalysts*, 5 (2), 534-560. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal5020534> (in Eng.).

Rossi L.M., Costa N.J.S., Silva F.P., Wojcieszak R., 2014 – Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. *Green Chemistry*, 16 (6), 2906-2933. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4GC00164H> (in Eng.).

Noval V.E., Carriazo J.G., 2019 – Fe₃O₄-TiO₂ and Fe₃O₄-SiO₂ Core-shell Powders Synthesized from Industrially Processed Magnetite (Fe₃O₄) Microparticles. *Materials Research*, 22 (3). DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0660> (in Eng.).

Razip N.I.M., Lee K.M., Lai C.W., Ong B.H., 2019 – Recoverability of Fe₃O₄/TiO₂ nanocatalyst in methyl orange degradation. *Materials Research Express*, 6 (7). DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab176e> (in Eng.).

Bagheri S., Julkapli N.M., Hamid S.B.A., 2014 – Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis. *The Scientific World Journal*, 21, 1–21. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/727496> (in Eng.).

Riyapan S., Boonyongmaneerat Y., Mekasuwandumrong O., Yoshida H., Fujita S.I., Arai M., Panpranot J., 2014 – Improved catalytic performance of Pd/TiO₂ in the selective hydrogenation of acetylene by using H₂-treated sol-gel TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 383-384, 82-187. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.12.003> (in Eng.).

Wei Z., Yao Z., Zhou Q., Zhuang G., Zhong X., Deng S., Li X., Wang J., 2019 – Optimizing Alkyne Hydrogenation Performance of Pd on Carbon In Situ Decorated with Oxygen-Deficient TiO₂ by Integrating the Reaction and Diffusion. *ACS Catalysis*, 9(12), 10656-10667. DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03300> (in Eng.).

Khashan, S., Dagher, S., Tit, N., Alazzam, A., & Obaidat, I., 2017 – Novel method for synthesis of Fe₃O₄@TiO₂ core/shell nanoparticles. *Surface & Coatings Technology*, 322, 92-98. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.045> (in Eng.).

Byun M.Y., Park D.W., Lee M.S., 2020 – Effect of Oxide Supports on the Activity of Pd Based Catalysts for Furfural Hydrogenation. *Catalysts*, 10(8), 837. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal10080837> (in Eng.).

Raad Z., Toufaily J., Hamieh T., Domine M.E., 2021 – TiO₂-Supported Pd as an Efficient and Stable Catalyst for the Mild Hydrotreatment of Tar-Type Compounds. *Nanomaterials*, 11, 2380. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano11092380> (in Eng.).

Bagheri S., Muhd Julkapli N., Bee Abd Hamid S., 2014 – Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis. *The Scientific World Journal*, 2014, 727496. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/727496> (in Eng.).

Liu Y., Li Z., Green M., Just M., Li Y.Y., Chen X., 2017 – Titanium dioxide nanomaterials for photocatalysis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(19), 193003. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa6500> (in Eng.).

Dharma H.N.C., Jaafar J., Widiastuti N., Matsuyama H., Rajabsadeh S., Othman M.H.D., Rahman M.A., Jafri N.N.M., Suhaimin N.S., Nasir A.M., Alias N.H., 2022 – A Review of Titanium Dioxide (TiO₂)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced Water Treatment. *Membranes (Basel)*, 12(3), 345. DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes12030345> (in Eng.).

Sanad M. M. S., Farahat M. M., El-Hout S. I., El-Sheikh S. M., 2021 – Preparation and characterization of magnetic photocatalyst from the banded iron formation for effective photodegradation of methylene blue under UV and visible illumination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105127> (in Eng.).

Srinivasu, P., Singh, S. P., Islam, A., & Han, L., 2011 – Novel Approach for the Synthesis of Nanocrystalline Anatase Titania and Their Photovoltaic Application. *Advances in OptoElectronics*, 2011, 1–5. DOI: <https://doi.org/10.1155/2011/539382> (in Eng.).

Kazeminezhad I., Mosivand S., 2014 – Phase Transition of Electrooxidized Fe₃O₄ to γ and α -Fe₂O₃ Nanoparticles Using Sintering Treatment. *Acta Phys. Polonica* 125(5), 1210–1214. DOI: <https://doi.org/10.12693/aphyspola> (in Eng.).

Kydralieva K.A., Dzhardimalieva G.I., Yurishcheva A.A., Jorobekova S.J., 2016 – Nanoparticles of Magnetite in Polymer Matrices: Synthesis and Properties. *J Inorg Organomet Polym*, 26, 1212–1230. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10904-016-0436-1> (in Eng.).

Gervits N.E., Gippius A.A., Tkachev A.V., Demikhov E.I., Starchikov S.S., Lyubutin I.S., Vasiliev A.L., Chekhonin V.P., Abakumov M.A., Semkina A.S., Mazhuga A.G., 2019 – Magnetic properties of biofunctionalized iron oxide nanoparticles as magnetic resonance imaging contrast agents. *Beilstein J. Nanotechnol*, 10, 1964–1972. DOI: <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.193> (in Eng.).

Winsett J., Moilanen A., Paudel K., Kamali S., Ding K., Cribb W., Seifu D., Neupane S., 2019 – Quantitative determination of magnetite and maghemite in iron oxide nanoparticles using Mössbauer spectroscopy. *SN Appl. Sci.*, 1, 1636 DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1699-2> (in Eng.).

Zakharova I. N., Shipilin M. A., Alekseev V. P., Shipilin A. M., 2012 – Mössbauer Study of Maghemite Nanoparticles. *Technical Physics Letters*, 38(1), 55–58. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1063785012010294> (in Eng.).

Mascolo M.C., Pei Y., Ring T.A., 2013 – Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases. *Materials*, 6(12), 5549-5567. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma6125549> (in Eng.).

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 3. Number 456 (2023), 175–186

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.185>

UDC 541.13

**A. Tukibayeva^{1*}, A. Bayeshov², R. Abzhalov¹, Asylbekova D.D.¹,
A. Yessentayeva¹, 2023**

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

²JSC „Institute of Fuel, Organic Catalysis and Electrochemistry named after
D.V. Sokolsky”, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: ainur_tukibaeva@mail.ru

THE ROLE OF COPPER (II) IONS IN THE PROCESS OF ANODIC OXIDATION OF PHOSPHINE IN AN ACIDIC MEDIUM

Tukibayeva Ainur – candidate of Chemistry, associate professor. M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: ainur_tukibaeva@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6648-5253>;

Bayeshov Abduali – academic of NAS of RK, doctor of Chemistry, professor. Institute of Fuel, Organic Catalysis and Electrochemistry named after D.V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: bayeshov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0745-039X>;

Abzhalov Ramshad - postdoctoral student. M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: ars.es_84@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2070-0843>;

Asylbekova Dina – candidate of Chemistry, associate professor, M. Auezov South Kazakhstan university, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: asylbekova.dina@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8099-0662>;

Yessentayeva Aizhan – PhD, senior lecturer. M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: aijan_01-84@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5006-2707>.

Abstract. The production of phosphorus is the basis of the chemical production in Kazakhstan. Furnace gas of phosphorus production contains mainly carbon monoxide (85-95 vol.%), and as concomitant impurities phosphine PH_3 , phosphorus pentoxide P_2O_5 and acid gases H_2S , HF (0.1-2.0 vol.%). The most harmful components of furnace gas are phosphine and phosphoric anhydride. The aim of the research is the investigation of the influence of copper (II) ions on the electrochemical behavior of phosphine and elaboration of processing methods of phosphine by electrochemical methods. Electrochemical studies were carried out in thermostatic electrolyzers under galvanostatic conditions. The influence of the current density, electrolyte concentration, and the thickness of the layer of a lump graphite electrode on the degree of phosphine oxidation and the current efficiency of oxidation has been studied. The optimal conditions for the anodic oxidation

of phosphine on a lump graphite electrode in a sulfuric acid solution are determined. The effect of divalent copper ions on the anodic oxidation of phosphine has also been studied. The optimal conditions for the electrochemical oxidation of phosphine on graphite lump electrodes in the presence of divalent copper ions are determined and current efficiency and the degree of oxidation of phosphine increases by 1.5 times. It was established that the catalytical action of copper (II) ions to phosphine anode oxidation. Analysis of the composition of phosphide, established by a scanning electron microscope with systems of energy dispersive microanalysis INSAEnergu and structural analysis HKL - Basic with a useful magnification of 300,000, makes it possible to establish the content of the main components and impurities in the composition of products.

Keywords: phosphine, electrolysis, lumpy electrodes, current efficiency, oxidation degree, phosphate-ions, SEM analysis

**А.С. Тукибаева^{1*}, А. Баяшов², Р. Абжалов¹, Д. Асылбекова¹,
А. Есентаева¹, 2023**

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

²«Д.В.Сокольский атындағы отын, органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан.

E-mail: ainur_tukibaeva@mail.ru

ҚЫШҚЫЛ ОРТАДА ФОСФИННІҢ АНОДТЫ ТОТЫҒУ ПРОЦЕСІНЕ МЫС (II) ИОНДАРЫНЫҢ РӨЛІ

Түкибаева Айну́р – химия ғылымдарының кандидаты, доцент. М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан.

E-mail: ainur_tukibaeva@mail.ru, orcid.org/0000-0002-6648-5253;

Баяшов Әбдуәлі – ҚР ҰҒА академигі, химия ғылымдарының докторы, профессор. Д.В. Сокольский атындағы отын, органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан.

E-mail: bayeshov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0745-039X>;

Абжалов Рамшад – пост-докторант. М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан.

E-mail: ars.es_84@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2070-0843>;

Асылбекова Дина – химия ғылымдарының кандидаты, доцент, М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан.

E-mail: asylbekova.dina@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8099-0662>;

Есентаева Айжан – PhD, аға оқытушы. М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан.

E-mail: aijan_01-84@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5006-2707>.

Аннотация. Фосфор өндірісі Қазақстандағы химия өндірісінің негізі болып табылады. Фосфор өндірісінің пеш газының құрамында негізінен көміртек оксиді (85-95 көлем %), ал ілеспе қоспалар ретінде фосфин PH_3 , фосфор пентоксиді P_2O_5 және қышқыл газдары H_2S , HF (0,1-2,0 көлем) болады. Пеш газының ең зиянды компоненттері - фосфин және фосфор ангидридi. Зерттеудің мақсаты – мыс (II) иондарының фосфиннің электрохимиялық қасиетіне әсерін зерттеу және

фосфинді электрохимиялық әдіспен өңдеу әдістерін жасау. Электрохимиялық зерттеулер термостатикалық электролизерлерде гальваностатикалық жағдайда жүргізілді. Фосфин тотығуының тотығу дәрежесі мен ток бойынша шығымына түйіршікті графит электроды ток тығыздығының, электролит концентрациясының және түйіршікті қабат қалыңдығының әсері зерттелді. Күкірт қышқылы ерітіндісіндегі түйіршікті графит электродында фосфиннің анодты тотығуының оңтайлы шарттары анықталды. Фосфиннің анодты тотығуына екі валентті мыс иондарының әсері зерттелді. Екі валентті мыс иондарының қатысуымен графит кесек электродтарында фосфинді электрохимиялық тотығудың оңтайлы шарттары анықталды, токтың ПӘК және фосфиннің тотығу дәрежесі 1,5 есе артады. Мыс (II) иондарының фосфиннің анодты тотығуына каталиттік әсері анықталды. INSAEnergu энергетикалық дисперсиялық микроанализ және HKL - Basic құрылымдық талдау жүйелері бар сканерлеуші электронды микроскопта алынған фосфид құрамын талдау пайдалы 300 000 ұлғайту арқылы фосфидті құрамдағы негізгі компоненттер мен қоспалардың мазмұнын анықтауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: фосфин, электролиз, түйіршікті электродтар, ток бойынша шығым, тотығу дәрежесі, фосфат-иондары, РЭМ талдау

**А. Тукибаева^{1*}, А. Баяшов², Р. Абжалов¹, Д. Асылбекова¹,
А. Есентаева¹, 2023**

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

²АО «Институт топлива, органического катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», Алматы, Казахстан.

E-mail: ainur_tukibaeva@mail.ru

РОЛЬ ИОНОВ МЕДИ (II) В ПРОЦЕССЕ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФОСФИНА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Тукибаева А.С. – к.х.н., доцент. Южно-Казахстанский университет им. М.Ауэзова, г. Шымкент, Казахстан

E-mail: ainur_tukibaeva@mail.ru, orcid.org/0000-0002-6648-5253;

Баяшов Абдуали - академик НАН РК, доктор химических наук, профессор. АО «Институт топлива, органического катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», Алматы, Казахстан

E-mail: bayeshov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0745-039X>;

Абжалов Рамшад – пост-докторант. Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан.

E-mail: ars.es_84@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2070-0843>

Асылбекова Дина – кандидат химических наук, доцент. Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан.

E-mail: asylbekova.dina@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8099-0662>;

Есентаева Айжан - PhD, старший преподаватель. Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан.

E-mail: aijan_01-84@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5006-2707>.

Аннотация. Производство фосфора является основой химического производства Казахстана. Печной газ фосфорного производства содержит в основном

оксид углерода (85-95 об. %), а в качестве сопутствующих примесей фосфин PH_3 , пятиокись фосфора P_2O_5 и кислые газы H_2S , HF (0,1-2,0 об. %). Наиболее вредными компонентами печного газа являются фосфин и фосфорный ангидрид. Цель исследования - изучение влияния ионов меди (II) на электрохимическое поведение фосфина и разработка способов переработки фосфина электрохимическим методом. Электрохимические исследования проводились в термостатических электролизерах в гальваностатических условиях. Изучено влияние плотности тока, концентрации электролита и толщины слоя кускового графитового электрода на степень окисления и выход по току окисления фосфина. Определены оптимальные условия анодного окисления фосфина на кусковом графитовом электроде в растворе серной кислоты. Изучено влияние ионов двухвалентной меди на анодное окисление фосфина. Определены оптимальные условия электрохимического окисления фосфина на графитовых кусковых электродах в присутствии ионов двухвалентной меди, при этом выход по току и степень окисления фосфина увеличиваются в 1,5 раза. Установлено каталитическое действие ионов меди (II) на анодное окисление фосфина. Анализ состава фосфида, установленный на сканирующем электронном микроскопе с системами энергодисперсионного микроанализа INSAEnergi и структурного анализа HKL - Basic с полезным увеличением 300 000, позволяет установить содержание основных компонентов и примесей в составе фосфида. Продукты.

Ключевые слова: фосфин, электролиз, кусковые электроды, выход по току, степень окисления, фосфат-ионы, РЭМ анализ

Introduction

The production of phosphorus is the basis of the chemical production in Kazakhstan. It is known that over the years, about 450,000 tons of solid residue of boiler milk have accumulated in boiler milk tanks in the territory of Kazphosphate LLP. Kazphosphate LLP is represented by the following enterprises: Karatau Mining and Processing Complex, Chulaktau Mining and Processing Complex, NDFZ LLP, ZMU, Railway Transport Complex, Stepnogorsk Chemical Plant, Shymkent Detergent Plant (Novodzhambul phosphorus plant..., 2021). These institutions are engaged in the neutralization of these wastes, and according to the calculations of specialists, it is assumed that the processing and neutralization of the entire amount of phosphorus sludge accumulated in the form of waste will take an average of 30-40 years (Arystanova, 2021).

Nowadays, NDFZ LLP is the only supplier in the CIS and the EU of phosphorus to the Czech Republic, Poland, Switzerland, England, America, Italy - practically to all European companies that consume phosphorus. Tripolyphosphate is mainly sold to Russian companies, thermal phosphoric acid - to the CIS countries, hexametaphosphate is bought by Russia and the USA (Handboo, 2021).

The maximum concentration of phosphine is observed in the production of phosphorus-potassium fertilizer. To date, in the production of phosphorus-potassium fertilizer for the purification of industrial emissions, dust-cleaning equipment is used, which does not provide gas purification. To reduce the concentration of phosphine in

the exhaust gas, it is necessary to modernize the gas cleaning equipment. Hydrogen sulphide is formed when an acid is treated with a solution of sodium sulphide.

The existing chemical methods for cleaning waste gases from phosphine are based on systems containing various oxygen chlorine compounds (HClO , NaClO , NaClO_3), manganese peroxide, phosphoric acid with dissolved ozone, etc. For practical use, these solutions are not used, since they are not regenerated and must be replaced after working out (Proceedings of IOKE, 1980; Dorfman et al., 1991; Polimbetova et al., 2016; Ibraimova et al., 2021).

Complex utilization of solid, liquid and gaseous wastes from the electrothermal production of phosphorus proceeds at temperatures of 1300-1600°C. To remove impurities from gases, they are usually either adsorbed or converted by oxidation into other products. Phosphine, in contrast to the accompanying acidic impurities of furnace gas, which are removed by liquid or acid-base sorbents, phosphorus and phosphine are oxidized by oxygen only in the presence of metal-complex catalysts. Also, phosphine is characterized by inertness in acid-base reactions; it is not absorbed by alkali solutions, but is neutralized only by oxidation (Polimbetova et al., 2007). Currently, there are a number of works devoted to the purification of furnace gas and solid waste from phosphorus production, as well as the study of the reactivity of phosphorus and its compounds. These works are based on chemical methods, the use of expensive catalysts, oxidizing agents, etc., for example, the adsorption characteristics of phosphorus and hydrogen sulfide on catalysts were studied in a fixed bed system at various temperatures from 20 to 140 °C at atmospheric pressure (Ning Ping et al., 2005), the reaction mechanism of simultaneous removal H_2S and PH_3 with modified manganese slag were studied in (Jiacheng Bao et al., 2020).

In the work (Kabulov, 2015) developed technologies for the production of carbon-containing composite materials for the purification of gas-air mixtures from toxic compounds. As a result of the conducted research, optimal compositions of composite materials for the purification of gas-air mixtures from cyclohexane, ammonia, hydrogen sulfide and phosphine were established: composite material based on shungite concentrate (KM1) with mass content of nickel chloride – 3%, copper sulphate - 10%; composite material based on saxaul wood (KM2) with mass content of nickel chloride – 3%, copper sulphate – 7 %; composite material based on apricot seed shell (CM3) with mass content of nickel chloride is 3%, copper sulphate is 5%.

There are also a lot of works on the purification of phosphine by the adsorption method from literary sources. T. Rakitskaya and her colleagues prepared metal-complex catalysts based on silicon oxide for purification from phosphine, where Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} , Hg^{2+} were used as the active metal (Rakitskaya et al., 2021, Gagieva, 2014). The disadvantage of metal-complex catalysts based on silicon oxide is that the specific surface area of the carrier is relatively low compared to porous carbon materials, and expensive palladium is also used.

The result and quality of phosphating depend on a large number of influencing factors — primary material, surface pre-cleaning, rinsing process, temperature and composition of the solution, duration of the process. In work (Starikova et al., 2020),

an overview of the types of phosphating is given. The authors conducted experimental studies of various phosphating processes. The results of corrosion tests of phosphate coatings obtained by us in solutions of different composition under different conditions are presented.

The authors [Sandu, Andrei Victor et al., 2013) researched the production and characterization of new anticorrosion phosphate layers deposited on steel substrate. The layers are obtained by co-precipitation in acid aqueous medium with addition of metallic cations, which influence the formation of crystallites and the uniformity of the layers.

Authors [Koshkarbaeva et al., 2012) developed the technology of applying the conductive films of copper phosphide on the dielectric materials in order to obtain a basis for further metallization. This technology is based on use of phosphine as reducing agent, which can restore the connections of copper to phosphide. Obtained copper phosphide belongs to the metal-phosphide, and a good conduct the electricity.

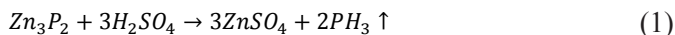
Based on a literature review, it is our goal to substitute lengthy chemical and purification processes with time and cost-efficient ones. This fits the term of "Click Chemistry" and ideas attached to it quite well [Kolb et al., 2001]. Electrochemical research methods, in particular, require minimal reagents, produce high results, and have few, if any, by-products. The second point that we would like to clarify in our study is the concept of "Green Chemistry". Reducing the use of expensive catalysts, halogenated oxidizers and replacing with various reagents seems to be acceptable for a project primarily and generally dealing with environmental pollutants. It is our understanding that the easier, cheaper and cleaner the process is, the more likely that substances obtained from it will find their way to the practical application, be it scientific or industrial. We believe that this approach gives us a complete picture of the behavior of phosphorus and some of its compounds.

The aim of the research is the investigation of the influence of copper (II) ions on the electrochemical behavior of phosphine and elaboration of processing methods of phosphin by electrochemical methods.

The novelty of results obtained is the phosphine was oxidized by electrochemical way in acidic solutions and the resulting product is phosphate-ions.

Methods and materials

Electrochemical studies were carried out in thermostatic electrolyzers under galvanostatic conditions. The phosphine used for the study was obtained in the laboratory, as a result of the oxidation of 30% sulfuric acid with zinc phosphide:



As a result of a chemical reaction, the released gas enters a burette filled with distilled water, and with pressure the gas is pushed into a storage burette controlled by a three-way valve. After the desired concentration of phosphine is collected in the measuring burette, close the tap. Phosphine is supplied into the electrolysis cell using a bubbler unit, which is located in the lower part of the cell. The bubbler ensures uniform distribution of gas in the volume of the electrolyzer. In order to trap the unreacted

phosphine, absorption mixtures are used that contain oxidizing mixtures (the mixture is prepared from equal volumes of 0.5 potassium permanganate and sulfuric acid), it is connected to the top of the electrolyzer using a conductive tube. The gas velocity is controlled by a three-way valve, and is fed into the electrolyzer at a certain speed. The electrolyzer is equipped with electrodes made of different materials. The current was supplied to the electrodes under study using a current rectifier brand B-24. In the studies, lump electrodes were used instead of anodes and they are folded to the bottom of the electrolyzer. The advantage of these electrodes is that they ensure the passage of the process throughout the entire volume of the electrolyzer.

Graphite lumpy electrodes with a diameter of 1.5 mm and a length of 3 mm were used as anodes. They are folded onto the surface of the down conductor. The thickness of the lump electrode was measured in the range from 1 to 7 cm. The electrode-cathode is located on the top of the cell. The distance between the front surface of the anode and the cathode is 50 mm, electrolysis is carried out within the anode current density of 200-1000 A/m².

Since it is very difficult to calculate the surface of the electrodes, the known volumes of the cylindrical cell are used, and the areas of the lumpy electrodes are calculated as the cylindrical surface of the electrode.

For carrying out under normal conditions, the volume of gas to be passed was calculated using the Boyle-Mariotte and Gay-Lusacque equation:

$$\frac{V_0 P_0}{T_0} = \frac{V_1 P_1}{T_1}; V_0 = \frac{T_0 P_1 V_1}{T_1 P_0}; \quad (2)$$

After electrolysis, the resulting phosphate ions were determined by the known photocolometric method. The analysis was carried out according to the linear dependence of the concentrations of phosphate ions on the optical density of the solution ($D=f(C)$).

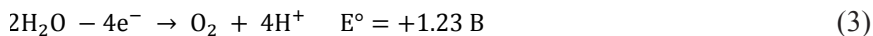
Analysis of the composition of the resulting copper phosphide was carried out on an electron microscope with INSAEnergu energy-dispersive microanalysis and HKL-Basic structural analysis systems with a useful magnification of 300,000, which made it possible to see the picture of the appearance of the phosphide in the photographs, as well as the content of the main component and impurities in the coating in %.

The influence of the current density, electrolyte concentration, and the thickness of the layer of a lumpy graphite electrode on the degree of phosphine oxidation and the current efficiency of oxidation has been studied.

Results and discussion

The volume of gas supplied to the electrolyzer is 500 ml. The gas velocity was controlled by a three-way valve, electrolysis was carried out in all cases for 1 hour.

The oxidation degree and current efficiency of phosphine are significantly affected by the current density at the electrode. With an increase in current density to 200-1000 A/m², the phosphine degree of oxidation steadily increases to 600 A/m², and at higher current densities, it decreases due to an increase in the proportion of the oxygen evolution process along with the oxidation of phosphine at the anode (Fig. 1):



The current efficiency of phosphine oxidation naturally decreases due to an increase in the proportion of side reactions.

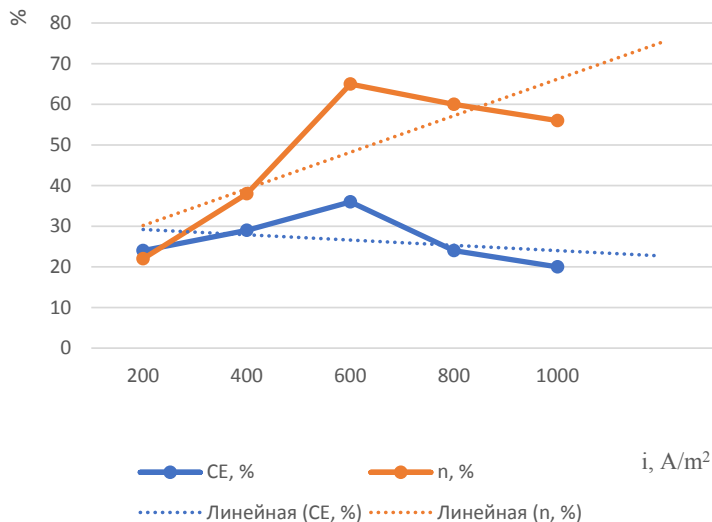


Fig. 1. The influence of current density on the oxidation degree (n) and current efficiency (CE) of phosphine anodic oxidation

When studying the influence of the height of the graphite electrode layer up to 4 cm, the oxidation degree of phosphine is 73%, and the current efficiency is 30%. A further increase in the layer height leads to a decrease in the oxidation degree. Apparently, in the volume of lumpy electrodes of great height, clumps of particles can form, acquiring the functions of a biopolar electrode. As is known from the literature, zones of maximum polarization and electrically inactive zones can appear (Ugorets et al., 1989; Tomilov et al., 1988). Thus, our assumptions are confirmed by experimental data. When electrolysis was carried out only on a current collector without a lump electrode, the degree of phosphine oxidation did not exceed 15%, and the current efficiency did not exceed 8%.

Table 1. The influence of the height of graphite electrode layer on the current efficiency (CE) and oxidation degree (n) of phosphine oxidation

Height, cm	0	2	4	6	8
Oxidation degree (n) of phosphine, %	15	40	73	68	55
Current efficiency, %	8	17	30	26	21

The result of experiments that were conducted to study the dependence of the change in the concentration of a sulfuric acid solution showed that at first the current efficiency and the degree of oxidation of phosphine increase in the concentration range of 0.25-0.75 mol/L (Figure 2). With an increase in the concentration of sulfuric acid in the

solution, the concentration (content) of sulfate ions increases, and the anode space is saturated with sulfate ions and the solubility of phosphine in the solution decreases, as a result, the oxidation degree and current efficiency of phosphine oxidation. This makes it possible once again to judge that phosphine is oxidized in solution due to solubility. As is known from the literature data, with an increase in the concentration of sulfuric acid, the solubility of gases decreases ().

As a rule, in concentrated solutions of oxyacids at high current densities, acid anions also begin to take a direct part in oxygen evolution reactions. Such a mechanism was proved by Gerovich and his collaborators (Antropov, 1984). In our case, with an increase in the concentration of sulfate ions, the rate of oxygen evolution also increases, which leads to a decrease in the rate of the main process:

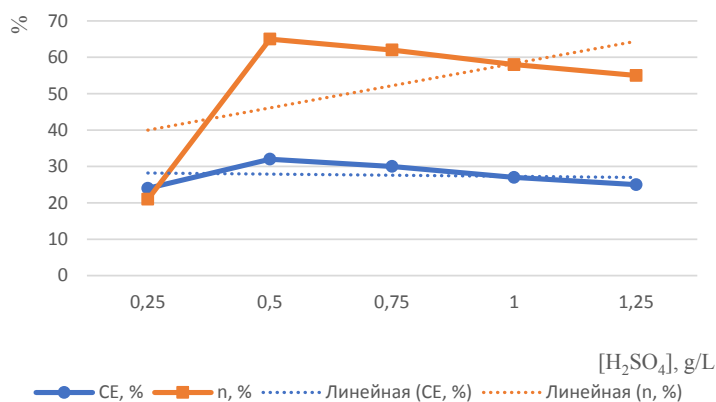


Fig.2. The influence of electrolyte concentration on the oxidation degree (n) and current efficiency (CE) of phosphine anodic oxidation

In our studies, we researched the effect of the concentration of divalent copper ions on the oxidation process of phosphine. When passing phosphine through a sulfuric acid solution containing 10 g/L of copper (II) ions, it was found that only 22% of the phosphine precipitated according to the 5-reaction. In this regard, we considered the oxidation of phosphine in the presence of copper (II) ions by passing it through anodic polarized lumpy graphite electrodes.

In the presence of copper (II) ions, the rate of phosphine oxidation sharply increases. The results of the study are shown in Figure 4.

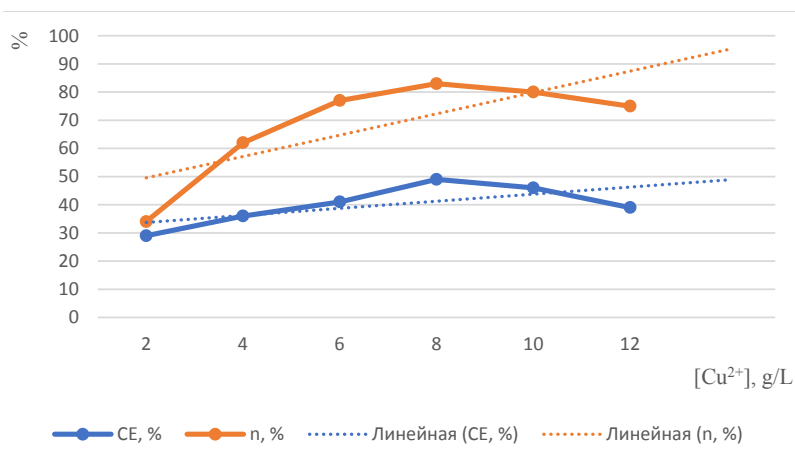


Fig.3. The influence of copper (II) ions concentration on the oxidation degree (n) and current efficiency (CE) of phosphine anodic oxidation

As a result of electrolysis, a layer of copper 3.5-4.5 microns thick was obtained on the surface of the granular electrode and in the electrolyte. A scanning electron microscope was used to analyze the elemental composition, percentage and weight indicators of the resulting packages. The results of the SEM analysis are presented in Figure 4.

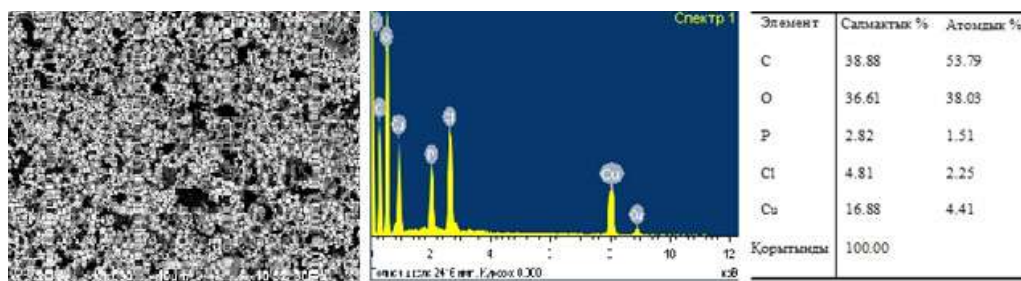
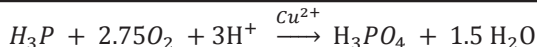
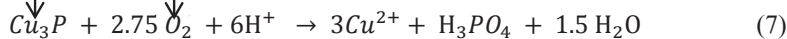
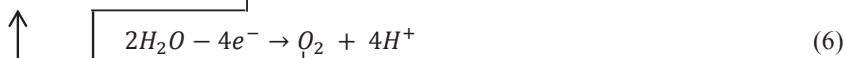
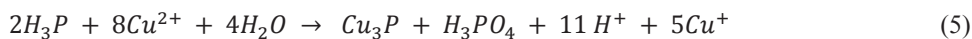


Fig.4. Spectra and elemental composition of the resulting copper phosphide

The effect of copper (II) ions on the process of anodic phosphine oxidation can be explained as follows: during the anodic polarization of a graphite electrode in a solution of sulfuric acid, oxygen is released (6 - reaction). At the anode, the released active oxygen reacts with copper phosphide, formed as a result of the 5 - reaction, and phosphoric acid and copper (II) ions are formed (7-reaction). Copper (II) ions formed by the latter reaction react with phosphine, which passes through the solution according to the 5-reaction, forming metal phosphides and phosphoric acid. Copper phosphide reacts with active oxygen and again copper (II) ions are formed according to the 7-reaction. So, it can be assumed that during the electrochemical oxidation of phosphine, copper (II) ions play the role of a catalyst:



It should be noted that the electrode space is not divided, therefore, the reduction of copper (II) ions proceeds on the cathode according to reactions (8-10):



consequently, the concentration of cuproions decreases and leads to a decrease in the oxidation state of phosphine. In this regard, subsequent experiments were carried out with the separation of the electrode spaces by an anion exchange membrane MA-40. Thus, the results of the studies performed showed that the oxidation state of phosphine is significantly affected by divalent copper ions.

Conclusions

In this work, the electrochemical oxidation of phosphine on graphite lump electrodes in a sulfuric acid solution was studied. The influence of electrochemical parameters: current density, electrolyte concentration, layer height of a graphite lump electrode on the degree of oxidation and current efficiency of phosphine oxidation was studied. The optimal conditions for the anodic oxidation of phosphine on a lump graphite electrode in a sulfuric acid solution are determined. The effect of divalent copper ions on the anodic oxidation of phosphine has also been studied. The optimal conditions for the electrochemical oxidation of phosphine on graphite lump electrodes in the presence of divalent copper ions are determined and the degree of oxidation is 83%, the current efficiency is 49%.

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

REFERENCES

Novodzhambul phosphorus plant, 2021 - *Novodzhambul phosphorus plant*, http://www.kpp.kz/stru_podr/ndfz/. Access date 07/21/2021 (in Russ.)

Arystanova S., 2018 - *Arystanova S.* Development of a technology for the extraction of sorbents from natural mineral raw materials for the purification of phosphorus-containing sediments [Fosforquramdas şlamdardı tazalaw üşin tabiğii mīneraldı şikizattardan sorbentterdi alw texnologiyasını jasaqtaw]. Diss. 6D072000 Chemical technology of inorganic substances, 152. (in Kaz.)

Handbook of Best Available Techniques for the Production of Inorganic Chemicals, 2021 - *Handbook of Best Available Techniques for the Production of Inorganic Chemicals*, Nur-Sultan, 625 (in Russ.)

Complex compounds in catalysis. Proceedings of IOKE, 1980 - *Complex compounds in catalysis. Proceedings of IOKE*, Almaty, Science of the Kazakh SSR, 144 (in Russ.)

Dorfman Ya.A., Yukht I.M., Levina L.V., Polimbegova G.S., Petrova T.V., Emelyanova V.S., 1991 - *Dorfman Ya.A., Yukht I.M., Levina L.V., Polimbegova G.S., Petrova T.V., Emelyanova V.S.* Oxidation of phosphine and arsine by metal complexes, free and bound oxygen, *Usp. chem.* 60, 6: 190-1228 (in Russ.)

Polimbetova G.S., Borangazieva A.K., Abdreimova R.R., Akbaeva D.N., Ibraimova Zh.U., Bugubaeva G.O., 2016 - *Polimbetova G.S., Borangazieva A.K., Abdreimova R.R., Akbaeva D.N., Ibraimova Zh.U., Bugubaeva G.O.* The kinetics and mechanism of phosphine oxidation by oxygen in solutions of copper (I, II) complexes, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry and Technology Series*, 4(418): 42-47(in Russ.) <https://journals.nauka-nanrk.kz/chemistry-technology/issue/view/297>

Ibraimova Z.U., Polimbetova G.S., Borangazieva A.K., Itkulova S.S., Boleubaev E.A., 2021 - *Ibraimova Z.U., Polimbetova G.S., Borangazieva A.K., Itkulova S.S., Boleubaev E.A.* Catalytic purification and ways for utilization of furnace gas of phosphorus production, *Reports of the NAS of the Republic of Kazakhstan*, 5, 339: 136 – 143. <https://doi.org/10.32014/2021.2518-1483.92>

Polimbetova G.S., Abdreimova R.R., Borangazieva A.K., 2007 - *Polimbetova G.S., Abdreimova R.R., Borangazieva A.K.* Catalytic processing of phosphorus and wastes of the phosphorus industry, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. chemical series*, 2(362): 6-9 (in Russ.)

Ning Ping, Hans-Jörg Bart, Wang Xueqian, MaLiping, Chen Liang, 2005 - *Ning Ping, Hans-Jörg Bart, Wang Xueqian, MaLiping, Chen Liang.* Removal of P₄, PH₃ and H₂S from Yellow Phosphoric Tail Gas by a Catalytic Oxidation Process, *Strategic Study of Chinese Academy of Engineering*, 7, 6: 27-35.

Jiacheng Bao, Xialing Wang, Kai Li, Fei Wang, Chi Wang, Xin Song, Xin Sun and Ping Ning, 2020 - *Jiacheng Bao, Xialing Wang, Kai Li, Fei Wang, Chi Wang, Xin Song, Xin Sun and Ping Ning.* Reaction Mechanism of Simultaneous Removal of H₂S and PH₃ Using Modified Manganese Slag Slurry, *Catalysts*, 10(1384), doi:10.3390/catal10121384

Kabulov A.T., 2015 - *Kabulov A.T.* Technology for producing composite carbon-containing materials based on carbon raw materials from Kazakhstan [Tekhnologiya polucheniya kompozitsionnykh uglerodsoderzhashchikh materialov na osnove uglerodnogo syr'ya Kazakhstana], PhD thesis, Almaty, 114 (in Russ.)

Rakitskaya T.L., Ennan A.A., 2012 - *Rakitskaya T.L., Ennan A.A.* Phosphine. Physicochemical properties and practical aspects of capture, Odessa, Astroprint, 208 (in Russ.)

Gagieva F.A., 2014 - *Gagieva F.A.* Intensification of sorption extraction of rhenium, molybdenum and tungsten ions from aqueous solutions of complex composition: PhD thesis, Vladikavkaz, 177 (in Russ.)

Starikova E.Yu., Feiler L.A., 2020 - *Starikova E.Yu., Feiler L.A.* Protective phosphate coatings of metals, *Bulletin of the Kuzbass State Technical University*, 6: 46-50 <https://dx.doi.org/10.26730/1999-4125-2020-6-46-50>

Sandu, Andrei Victor & Bejinariu, Costica & Nemtoi, Gh & Vizureanu, Petrica & Ionita, Iulian & Constantin, Baci, 2013 - *Sandu, Andrei Victor & Bejinariu, Costica & Nemtoi, Gh & Vizureanu, Petrica & Ionita, Iulian & Constantin, Baci.* New Anticorrosion Layers Obtained by Chemical Phosphatation. *Revista de Chimie -Bucharest- Original Edition*, 64: 825-827 <http://www.revistadechimie.ro>

Koshkarbaeva T. Sh., Nauryzova S.Z., Sataev M.S. and Tleuova A.B., 2012 - *Koshkarbaeva T. SH., Nauryzova S.Z., Sataev M.S. and Tleuova A.B.* Low-temperature Gas-phase Metallization of Dielectrics, *Oriental journal of chemistry*, 28, 3: 1281-1283

Kolb H. C., Finn M. G. and Sharpless K. B., *Angew*, 2001 - *Kolb H. C., Finn M. G. and Sharpless K. B., Angew. Chem. Int.l Edit.*, 40 (11): 2004–2021.

Ugorets M.Z., Shalayeva T.S., Pivovarova P.S., 1989 - *Ugorets M.Z., Shalayeva T.S., Pivovarova P.S.* Electrolysis of powdered inorganic materials in an aqueous environment, *Alma-Ata*, 213 (in Russ.)

Tomilov A.P., 1989 - *Tomilov A.P.* Intensification of electrochemical processes, *Collection of scientific works, Science*, 213 (in Russ.)

Chemist's Handbook, 1964 - *Chemist's Handbook.* Leningrad department, 3, 1008 (in Russ.)

Antropov L.I., 1984 - *Antropov L.I.* Theoretical electrochemistry, Higher School, 519 (in Russ.)

NEWS

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

Volume 3. Number 456 (2023), 187–198

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.186>

© S. Turganbay^{1,3*}, S.B. Aidarova³, K.B. Musabekov¹, A.B. Issayeva³,
D. Argimbayev³, 2023

¹JSC "Scientific Center for anti-infectious drugs", Almaty, Republic of Kazakhstan;

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan;

³Kazakh-British Technical University.

E-mail: isa-asev@mail.ru

EFFECT OF IONIC AND NONIONIC SURFACTANTS ON WETTING OF SULFUR SURFACE

Turghanbay Seitzhan — PhD, Scientific researcher, Kazakh-British Technical University. 050000 Almaty, Kazakhstan

E-mail: turghanbay.s@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6727-0257>;

Aidarova Saule Baylyarovna — Doctor of chemical sciences, professor, Kazakh-British Technical University. 050000 Almaty, Kazakhstan

E-mail: ainano9999@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5115-5879>;

Musabekov Kuanyshbek Bituovich - Doctor of chemical sciences, professor, Al-Farabi Kazakh National University. 050000 Almaty, Kazakhstan

E-mail: musabekov40@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1114-1901>;

Issayeva Assem Bakhytzhonovna — PhD, Scientific researcher, Kazakh-British Technical University. 050000 Almaty, Kazakhstan

E-mail: isa-asev@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-6727-0257>;

Argimbayev Dias - PhD student, School of Material Science and Green Technology, Kazakh-British Technical University, 050000, Almaty, Kazakhstan

Email: argimbayevd@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0008-9756-3067>.

Abstract. This study presents the experimental results on dynamic contact angles of pure surfactants on the sulfur surface. Dynamic contact angles were measured for the aqueous solution of three different surfactants: cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS), and Triton X-100 (TX-100) using the sessile drop method. The interfacial tension and critical concentration of CTAB, SDBS TX-100 at the water/air interface measured by the method of Vilgemi, using surface tensiometer (DCAT-21, Date physics, Germany) at room temperature 25 °C. Based on the data, the adhesion work on the sulfur surface was calculated and its adsorption mechanism was discussed. The results show that the surface tension and contact angle are smaller for SDBS and TX-100, whereas their calculated adhesion work values are higher compared to CTAB. This shows that the wetting ability of SDBS and TX-100 solutions at the sulfur surface is better than that of CTAB. The adsorption mechanism of the same three surfactants on the sulfur surface was also studied.

Keywords: sulfur surface, contact angle, wetting, surfactants, adsorption

© С. Тұрғанбай^{1,2*}, С.Б. Айдарова³, К.Б. Мусабеков¹, А.Б. Исаева³,
Д.А. Аргимбаев³, 2023

¹ "Инфекцияға қарсы препараттар ғылыми орталығы" АҚ, Алматы, Қазақстан;

² Өл-фарабри атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан;

³ Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: isa-aseм@mail.ru

ИОНДЫҚ ЖӘНЕ ИОНСЫЗ БЕТТІК АКТИВТІ ЗАТТАРДЫҢ КҮКІРТ БЕТІНЕ ЖҰҒУ ӘСЕРІ

Тұрғанбай Сейтжан — PhD, Қазақстан-Британ техникалық университетінің ғылыми қызметкері.
050000 Алматы, Қазақстан

E-mail: turganbay.s@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-9621-3534>;

Айдарова Сауле Байяровна — химия ғылымдарының докторы, профессор, Қазақстан-Британ техникалық университеті. 050000 Алматы, Қазақстан

E-mail: ainano9999@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5115-5879>;

Мусабеков Қуанышбек Битуович — химия ғылымдарының докторы, профессор, эл-фарабри атындағы Қазақ Ұлттық Университеті. . 050000 Алматы, Қазақстан

E-mail: musabekov40@mail.ru, , <https://orcid.org/0000-0003-1114-1901>;

Исаева Асем Бахытжанқызы — PhD, Қазақстан-Британ техникалық университетінің ғылыми қызметкері. 050000 Алматы, Қазақстан

E-mail: isa-aseм@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6727-0257>;

Аргимбаев ДиасАдилбекулы – докторант, Қазақстан-Британ техникалық университеті, 050000 Алматы, Қазақстан

Email: argimbayevd@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0008-9756-3067>.

Аннотация: Бұл зерттеуде күкірт бетіндегі таза беттік активті заттардың динамикалық жанасу бұрыштары бойынша тәжірибелік нәтижелер көрсетілген. Үш түрлі беттік активті заттардың судағы ерітіндісі үшін динамикалық жанасу бұрыштары өлшенді: цетилтриметиламмоний бромиді (СТАВ), натрий додецилбензолсульфонаты (SDBS) және Triton X-100 (TX-100) тамшы отырғызу әдісімен. СТАВ, SDBS, TX-100 су/ауа интерфейсіндегі фазааралық кернеу мен критикалық концентрациялары Вилгеми әдісімен, беттік тензиометрді (DCAT-21, Date physics, Германия) 25°C бөлме температурасында пайдалана отырып өлшенді. Алынған мәліметтер негізінде күкірт бетіндегі адгезия жұмысы есептеліп, оның адсорбциялық механизмі талқыланды. Нәтижелер SDBS және TX-100 үшін беттік керілу және жанасу бұрышы кішірек, ал олардың есептелген адгезия жұмыс мәндері СТАВ-мен салыстырғанда жоғары екенін көрсетеді. Бұл SDBS және TX-100 ерітінділерінің күкірт бетіндегі сулану қабілеті СТАВ-ге қарағанда жақсырақ екенін көрсетеді. Сондай-ақ күкірт бетіндегі үш бірдей беттік активті заттардың адсорбциялық механизмі зерттелді.

Түйін сөздер: Күкірт беті, жанасу бұрышы, сулану, беттік активті заттар, адсорбция

© С. Турганбай^{1,2*}, С.Б. Айдарова³, К.Б. Мусабеков¹, А.Б. Исаева³,
Д.А. Аргимбаев³, 2023

¹АО "Научный центр противоинфекционных препаратов", Алматы, Казахстан;

²Казахский национальный университет имени Аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

³Казахстанско-Британский технический университет. Алматы, Казахстан.

E-mail: isa-ase@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ И НЕИОННЫХ ПАВ НА СМАЧИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЫ

Турганбай Сейтжан — PhD, научный сотрудник, Казахстанско-Британский Технический Университет. 050000 Алматы, Казахстан

E-mail: turganbay.s@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-9621-3534>;

Айдарова Сауле Байляровна — доктор химических наук, профессор, Казахстанско-Британский Технический Университет. 050000 Алматы, Казахстан

E-mail: ainano9999@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5115-5879>;

К.В. Musabekov- доктор химических наук, профессор, Казахский национальный университет им. аль-Фараби. 050000 Almat, Kazakhstan

E-mail: musabekov40@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1114-1901>;

Исаева Асем Болатбекқызы — PhD, научный сотрудник, Казахстанско-Британский Технический Университет. 050000 Алматы, Казахстан

E-mail: isa-ase@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6727-0257>;

Аргимбаев Диас Адильбекулы - докторант, Казахстанско-Британский технический университет, 050000, Алматы, Казахстан

Email: argimbayevd@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0008-9756-3067>.

Аннотация. В данной работе представлены экспериментальные результаты по динамическим краевым углам смачивания чистых поверхностно-активных веществ на поверхности серы. Динамические краевые углы были измерены для водного раствора трех различных поверхностно-активных веществ: бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ), додецилбензолсульфоната натрия (ДБС) и тритона X-100 (ТХ-100) методом сидячей капли. Межфазное натяжение и критическую концентрацию ЦТАБ, ДБС ТХ-100 на границе вода/воздух измеряли по методу Вилгеми с помощью поверхностного тензиометра (DCAT-21, Date Physics, Германия) при комнатной температуре 25 °С. На основании полученных данных рассчитана работа адгезии на поверхности серы и обсужден механизм ее адсорбции. Результаты показывают, что поверхностное натяжение и контактный угол меньше для ДБС и ТХ-100, тогда как их расчетные значения работы адгезии выше по сравнению с ЦТАБ. Это показывает, что смачивающая способность растворов ДБС и ТХ-100 на поверхности серы лучше, чем у ЦТАБ. Исследован также механизм адсорбции тех же трех ПАВ на поверхности серы.

Ключевые слова: поверхность серы, контактный угол, смачивание, поверхностно-активные вещества, адсорбция

Introduction

Solutions of various surfactants are frequently used in the synthesis of sulfur nanoparticles. Thus, it is important to study the properties of surfactants such as wetting,

contact angle, and adsorption on the sulfur surface (Prabhu et al, 2009; Zhao et al., 2010). The reason for this lies in the fact that a surfactant can significantly reduce the surface tension of a solution and effectively wet the sulfur surface. This leads to the formation of the sulfur nanoparticles and hydrophilization of the sulfur surface. As such, the use of different surfactants plays a key role in improving the way sulfur nanoparticles are obtained (Turganbay et al. 2013). Besides, surfactants play an important role in many industrial processes including the synthesis of nanocomposites for lithium batteries (YanJun et al, 2016; Huang et al, 2015; Qu et al., 2015), fungicides in agriculture (Vineeta Parihar et al., 2019), biomedical and food packaging fields (Duncan et al., 2011), synthesis and modification of carbon nanostructures (Barkauskas et al., 2007), synthesis of sulfur nanowires with carbon to form hybrid materials with useful properties for gas sensor and catalytic applications (Santiago et al., 2006; Cooper et al., 2004).

Although various sulfur nanoparticle products had been developed in the past and even showed some promising results in biomedicine and agriculture, the mechanism of a surfactant wetting on the sulfur surface remains poorly studied.

In recent years, the main research results have been as follows: (Chaudhuri et al., 2006) studied dynamic advancing (θ_A) and receding (θ_R) contact angles as well as made some measurements for the aqueous solution of three different surfactants (TX-100, SDBS, and CTAB) using the Wilhelmy plate technique. He also showed that in the presence of both ionic surfactants and nonionic surfactants a linear relationship with different slope and intercept forms between the adhesion and surface tensions at an air-water interface. Diez S et al., 2017) studied the surface chemical structure, surface electrical properties, and surface wetting ability of sulfur via electrophoresis, infrared spectroscopy, and further penetration experiments. Results revealed that the wetting ability of a surfactant solution on the sulfur surface not only depended on the gas-liquid surface tension of the solution but also on the solid-liquid interfacial tension between the solution and sulfur surface. The interfacial tension between the solution and sulfur surface was closely related to the hydrophobicity, electricity of the dust, and structural properties of the surfactant. Bera et al., (2018) studied counteracting interfacial energetics for the wetting of hydrophobic surfaces in the presence of surfactants and proposed an improved Zisman method for quantifying the wetting behavior of surfactants at the solid surface. This method allowed us to show that many highly common surfactants do not alter the wetting ability of a solid. In other words, they produce the same contact angle as a simple liquid with the same liquid-vapor surface tension. A surfactant increases the interaction between water and surface of sulfur, reduces the surface tension of water and interfacial tension between the surface of sulfur and water, and reduces the free energy of the system, thereby improving the ability of sulfur crystals to transform into sulfur nanoparticles. (Jean Berthier et al., 2013; Xu et al., 2007) found that there is a linear relationship between $\gamma_{LG} \cos\theta$ (adhesion tension) and surface tension of the aqueous solution, γ_{LG} , for hydrophobic solids (Zhu et al., 2019; Zdziennicka et al., 2018; Wang, et al., 2019). They also found that the slope of the straight line equals -1, which implies a similar adsorption density at both solid-liquid and air-liquid interfaces (Shaoxian et al., 2019).

Three types of surfactants: CTAB, SDBS, and TX-100 were used in this work. Parameters such as surface tension and the contact angle on the flat hydrophobic sulfur surface were established for each compound. Their wetting ability along with adhesion for a sulfur surface and mechanism of adsorption for wetting sulfur surface are discussed further in the study.

Materials and basic methods. The surfactants CTAB and TX-100 were acquired from Loba Chemie Pvt. Ltd., India, with 98 % and 99.5 % purity, respectively. SDBS was taken from Sigma Aldrich, Germany (Technical grade, Cat no. 28995-7). All surfactants were used as received without any further purification. Ultrapure water with a resistivity of 18.2 M Ω .cm (at 25°C) and pH 6.4–6.5 was used in the experiments (Sartorius, Germany). The DCAT-11EC surface tensiometer (Data Physics, Germany) was used for measuring the surface tension and dynamic contact angle at room temperature (28 \pm 0.5 0C).

Basic theory. Wetting is the ability of liquids to form interfaces with solid surfaces. A wetting process is actually a process in which a liquid and gas compete for the surface of particles. It can be regarded as the disappearance of the solid–vapor interface and formation of a solid–liquid interface (Yuan et al.,2013). A wetting process is related to the surface tension of the system. When a drop of liquid falls on a horizontal solid surface and reaches equilibrium (Figure 1), the relationship between the contact angle and surface tension conforms to the following equation (Young’s equation) (Yuan et al.,2013):

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos\theta, \quad (1)$$

where γ_{SG} is the solid–gas surface tension (mN/m), γ_{SL} is the solid–liquid interfacial tension (mN/m), γ_{LG} is the liquid–vapor surface tension (mN/m), and θ is the contact angle at the solution interface (°).

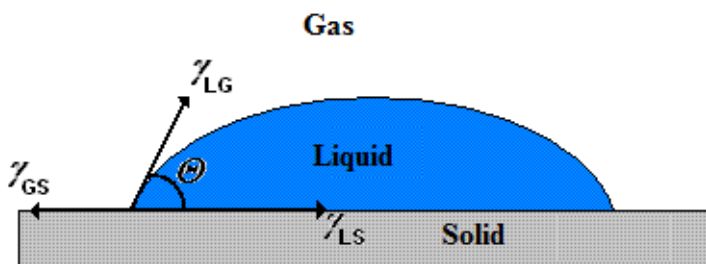


Fig.1. The relationship between the contact angle and solid– liquid, solid–gas, and liquid–gas surface tension.

Contact angle measurements. Contact angle measurements for aqueous solutions of CTAB, SDBS, and Triton X-100 on sulfur plates were carried out via the sessile drop method using the telescope-goniometer system at 25x in a thermostated measuring chamber at 28 °C (Marmur et al.,2017). After settling a drop of the aqueous solution of

the surfactant at a given concentration on a sulfur plate, the contact angle on both sides of the drop was read immediately. The measurements were repeated several times by settling other drops on the same plate. A new plate was further placed in the chamber and the above procedure was repeated. For each solution, at least 30 independent drops were used to determine the average values of the contact angles which were obtained with good reproducibility. The standard deviation for each set of values was less than ± 1.1 .

RESULTS AND DISCUSSION

Surface tension and molecular density at the air-water interface

The surface tension of all the surfactants with varying concentrations was measured to determine the critical micelle concentration (CMC) and molecular density at the air-water interface (Fig. 2.) The values of CMC and surface tension at the air-water interface along with the literature values are given in Table 1. The minimum surface tension values, γ_{CMC} , for CTAB, SDBS, and Triton X 100 are: 32.75, 33.75, and 31.5 mN m⁻¹, respectively, and corresponding CMC values are: 0.93, 1.20 and 0.15 mM, respectively.

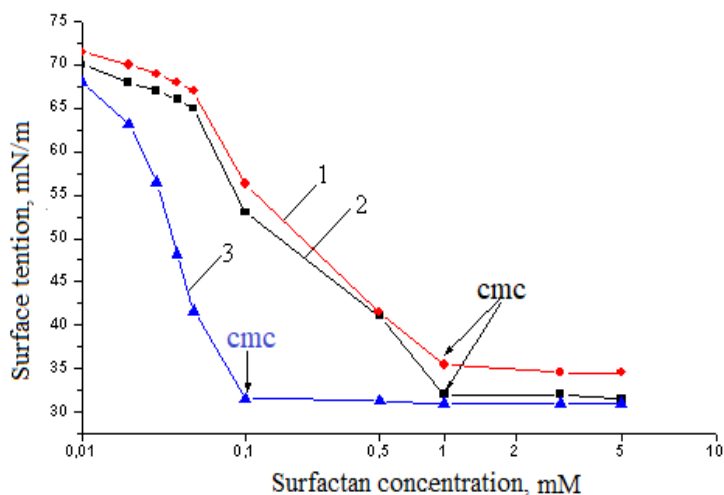


Fig.2. Surface tension of surfactants at different concentrations

Surface excess is a useful measure of adsorption effectiveness at the interface. The adsorption effectiveness is an important factor in determining the properties of surfactants such as wetting, contact angle, etc. Surface excess (Γ / mol m⁻²) and surface area (A_{min} / nm²) for each surfactant can be calculated using the following equations:

$$\Gamma = -\frac{1}{n \times 2.303RT} \times \frac{d\gamma}{d \log c} \quad (2)$$

$$A_{\text{min}} = \frac{1}{N_A \times \Gamma_{\text{max}}} \quad (3)$$

where T is an absolute temperature, R is the gas constant ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), and N_A is Avogadro number ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). A_{\min} is a minimum surface area of a molecule occupied at the surface in nm^2 . The value of n is 1 for nonionic surfactants and 2 for 1:1 ionic surfactants. Normally, Γ is considered as Γ_{\max} if there is a linear dependence between surface tension and $\log c$, from which A_{\min} for surfactant molecule can be obtained. The value $d/d \log c$ can be obtained from the slope of the plot of surface tension (σ) against $\log c$ at a constant temperature of 28°C . The experimental values of the surface excess and molecular area of the three surfactants can be found in Table 1 along with the literature values. The table demonstrates that final experimental values correspond to those found in the literature.

Table 1. The comparison between experimental and literature values of CMC, surface tension at CMC, surface excess, and molecular area for three different surfactant solutions

Surfactant	CMC / mM	Exp. Γ / mN m^{-1}	Exp. Γ_{\max} / $\text{mol m}^{-2} 10^6$	Exp. A_{\min} / nm^2	Lit. Γ / mN m^{-1}	Lit. Γ_{\max} / $\text{mol m}^{-2} 10^6$	Lit. A_{\min} / nm^2
CTAB	0.93	32.75	1.074	0.96	1.00 ^c	1.80 ^a	0.91 ^a
SDBS	1.20	33.75	2.305	0.69	1.15 ^c	2.41 ^b	0.69 ^b
TX-100	0.15	31.50	2.423	0.68	0.12 ^c	2.60 ^a	0.61 ^a

^a Ref. ²³; ^b Ref. ²⁴; ^c Ref. ²⁵

Effect of surfactant concentration on contact angle

The change in contact angle with varying surfactant concentrations on the sulfur surface is shown in Fig. 3, a, b, c for CTAB, SDBS, and TX-100, respectively. The experimental contact angle of 115.7° was measured on the sulfur surface in the presence of pure water, corresponding to the range of $108\text{--}116^\circ$ reported in the literature. In the presence of CTAB and SDBS, the contact angle was gradually decreasing until it finally reached a value of 48.31° and 34.42° , respectively, at 1.0 mM surfactant concentration. The line corresponding to TX-100 shows that the contact angle value was rapidly dropping until 0.05 mM surfactant concentration was used. The contact angle value was reduced from 33.25° at 0.1 mM to 11.23° at 1.0 mM . For all three surfactant solutions, there was no significant change in contact angle at a concentration above 1.0 mM .

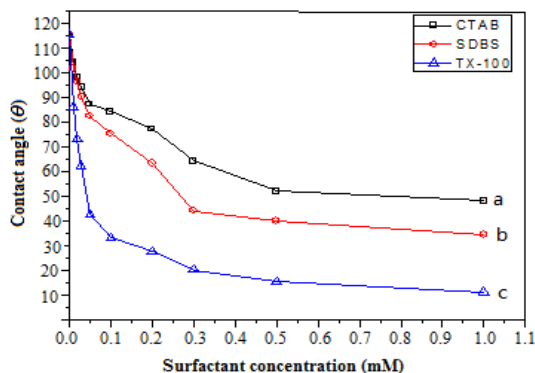


Fig. 3. Contact angles of CTAB, SDBS, and TX-100 solutions on the sulfur surface.

The wetting of water and surfactants (CTAB, SDBS, and TX-100) on the sulfur surface at the CMC concentration (a, b, c, d stand for water, CTAB, SDBS, and, respectively) is demonstrated in Fig. 4. It also shows that among all four solutions at 0.1 mM concentration, the best wetting is observed in the presence of TX-100 as it has the smallest contact angle. Thus, the wetting ability was improving in the following order: Water<CTAB<SDBS<TX-100.

All surfactants have distinct head and tail groups. This implies that adsorption densities on the solid surface as well as the resulting contact angle of surfactants on the sulfur surface would be different for each surfactant. In addition, the contact angle is affected by the surface tension at the air-water interface (low surface tension leads to a small contact angle).

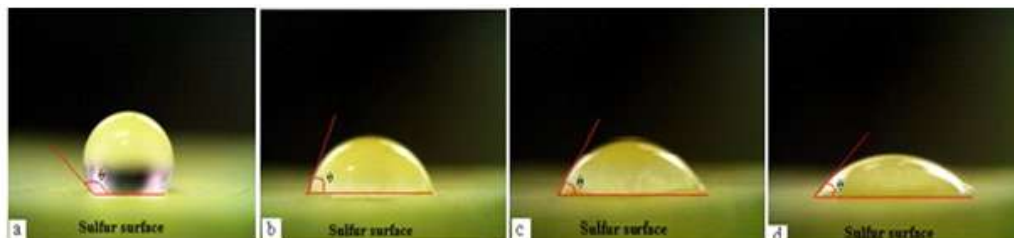


Fig. 4. Wetting effect of drops of surfactant solutions on the sulfur surface at CMC

Effect of surfactant concentration on the work of adhesion

At an instant when surfactant touches sulfur, the surfactant–air interface and sulfur–air interface become a sulfur–surfactant interface in a process known as adhesion. The adhesion work is used to characterize the binding ability of a surfactant to sulfur and the interaction force between the molecules of the two phases. The work of adhesion (W_a) for the contact angle was calculated and plotted against the surfactant concentration in Figure 4 using the following equation:

$$W_a = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} + \gamma_{LG} = \gamma_{LG} \times (1 + \cos \theta) \quad (4)$$

where, $\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta$. For all examined surfactants, the sharp increasing of the adhesion work with increasing of surfactant concentration in the surfactants low-concentration range (Fig.5) is obtained. Here, as the contact angle decreases in the presence of surfactants, the work of adhesion is increased reaching its maximal value. After that, W_a suddenly decreases with increasing of surfactant concentration and becomes almost constant at higher surfactant concentration. Nonetheless, the initial contact angle on the sulfur surface in water and slightly concentrated surfactants exceeds 90° , meaning $\cos \theta$ values are negative, so $(1 + \cos \theta)$ term increases gradually, whereas surface tension value steadily declines with decreasing contact angle. As a result, W_a values become smaller at higher surfactants concentrations. Figure 4 shows that the adhesion of CTAB and SDBS on sulfur is better than that of TX-100.

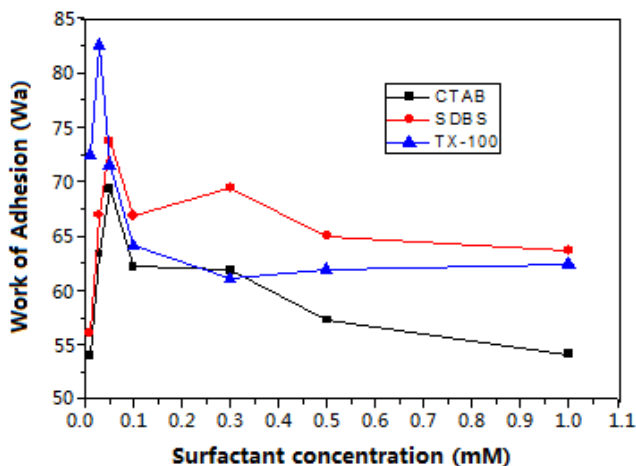


Fig. 5. Adhesion work of surfactant solutions on the sulfur surface at different concentrations

The sulfur surface has a hydrophobic character (Walker et al., 1986). Electrophoresis experiments revealed that the sulfur surface is negatively charged (Turganbay et al., 2013). Sulfur collides with the surfactants due to Van der Waals forces (Moldoveanu et al., 2022) so that the hydrophobic groups of the surfactants are adsorbed onto the surface of the sulfur.

Adsorption of Surfactant Molecules on Sulfur Surface

Schematic presentation of adsorption of the examined surfactants (CTAB, SDBS and TX-100) on the sulfur surface is shown in Figure 6. Fig. 6 (a) demonstrates that in the process of adsorption of cationic surfactant CTAB and sulfur, a negative charge on the hydrophobic surface of sulfur attracts the cationic hydrophilic groups of the surfactants. An outer hydrophilic adsorption layer, therefore, forms on the surface of sulfur, and the surface property changes from hydrophobic to hydrophilic. When the concentration of the surfactant solution increases, the adsorption continues, until the sulfur surface charge becomes positive. Now, the polar heads of the adsorbed surface-active ions point towards the aqueous solution, which leads to higher hydrophilicity of the sulfur surface and smaller contact angle (Turganbay et al., 2012). Cationic surfactants' ability to frequently form such adsorbed layers on the surface of the sulfur makes them suitable wetting agents for it (Ansari et al., 2013).

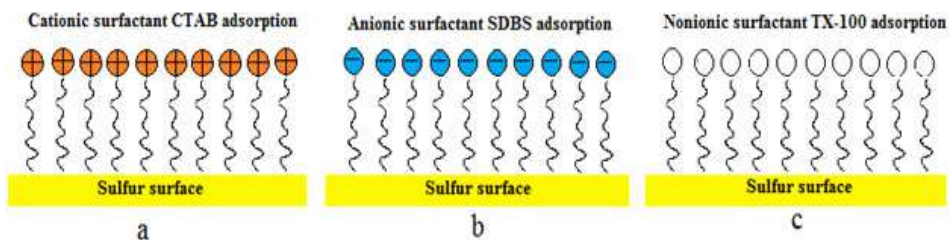


Fig. 6. Adsorption of different surfactants: CTAB (a), SDBS (b) and TX-100 (c) on the sulfur surface.

As shown in Fig. 5 (b), during the adsorption process of anionic surfactant SDBS and sulfur, the hydrophobic surface of sulfur interacts strongly with the hydrophobic groups of the surfactant. They, therefore, absorb the sulfur surface as the tail hydrophobic group becomes directed towards the sulfur surface and the head anionic hydrophilic group - towards the solution. As the hydrophilic group of the surfactant extends towards the solution after adsorption, the hydrophilicity of sulfur is enhanced and the wetting ability of the solution for sulfur is significantly improved.

As shown in Fig.5 (c), the adsorption of nonionic surfactant TX 100 and sulfur neither depends on the ion exchange nor the ion pair but rather on the hydrogen bonds and intermolecular force. The hydrophilic group of nonionic surfactant is oriented towards the water solution. This increases the hydrophilicity of the sulfur surface, simplifying its wetting with water and dispersion in the aqueous phase.

Overall, it is clear that different adsorption modes are responsible for anionic and nonionic surfactants being more effective at wetting sulfur as opposed to cationic surfactants.

Conclusions.

The surface tension of CTAB, SDBS, and TX-100 was found to decrease with increasing concentration. When the concentration is higher than CMC, the surface tension tends to stabilize and the changing trend in the plot of contact angle against concentration is similar to that for surface tension. The surface tension and contact angle of TX-100 and SDBS were found to be smaller than those of CTAB. Their work of adhesion, on the other hand, was actually higher than that of CTAB. This indicates that TX-100 and SDBS solutions are better at wetting the sulfur surface compared to CTAB. The wetting ability of the TX-100 and SDBS aqueous solutions on the sulfur surface is stronger than that of CTAB because of the different adsorption forms of the surfactant molecules on the surface of sulfur. The tail hydrophobic group of the TX-100 and SDBS surfactant molecules tends to point towards the surface of sulfur, whereas the head hydrophilic group is usually directed towards the solution. Anionic and nonionic surfactant solutions can significantly improve the wetting ability of the sulfur surface.

REFERENCES

Ansari A.A., Kamil M., Kabir-ud-Din K., 2013 — *Ansari A. A., Kamil M., Kabir-ud-Din K.* Interaction of oppositely charged polymersurfactant system based on surface tension measurements. // *Journal of Petroleum Science Research*, – 2013, – 2, 35-40. <https://www.airitilibrary.com/Publication/alDetailedMesh?DocID=P20150604011-201301-201512110022-201512110022-36-41>.

- Barkauskas J., Juškėnas R., Milerienė V., Kubilius V., 2007 — *Barkauskas J., Juškėnas R., Milerienė V., Kubilius V.* Effect of sulfur on the synthesis and modification of carbon nanostructures. // *Materials Research Bulletin*, – 2007, – 42, 1732-1739. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.11.026>.
- Bera B., Carrier O., Backus E. H. G., Bonn M., Shahidzadeh N., Bonn D., 2018 — *Bera B., Carrier O., Backus E. H. G., Bonn M., Shahidzadeh N., Bonn D.* Counteracting interfacial energetics for wetting of hydrophobic surfaces in the presence of surfactants. // *Langmuir*, – 2018, – 34, 12344–12349. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02874>.
- Berthier J., 2013 — *Berthier J.* Theory of Wetting. // *Micro-Drops and Digital Microfluidics*, Selinsgrove, PA, – 2013, – 7-73. <https://www.sciencedirect.com/science/book/9781455725502>.
- Cooper R. M., 2004 — *Cooper R. M.* Elemental sulphur as an induced antifungal substance in plant defence. // *Journal of Experimental Botany*, – 2004, – 55, 1947-1953. <https://doi.org/10.1093/jxb/erh179>.
- Chaudhuri R. G., Paria S., 2009 — *Chaudhuri R. G., Paria S.* Dynamic contact angles on PTFE surface by aqueous surfactant solution in the absence and presence of electrolytes. // *Journal of Colloid and Interface Science*, – 2009, – 337, 555-562. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.05.033>.
- Duncan T. V., 2011 — *Duncan T. V.* Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. // *Journal of Colloid and Interface Science*, – 2011, – 363, 1-24. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.017>.
- Diez S., Hoefling A., Theato P., Pauer W., 2017 — *Diez S., Hoefling A., Theato P., Pauer W.* Mechanical and Electrical Properties of Sulfur-Containing Polymeric Materials Prepared via Inverse Vulcanization. // *Polymers*, – 2017, – 9, 59. <https://doi.org/10.3390/polym9020059>.
- Fuguet E., Ràfols C., Rosés M., Bosch E., 2005 — *Fuguet E., Ràfols C., Rosés M., Bosch E.* Critical micelle concentration of surfactants in aqueous buffered and unbuffered systems. // *Analytica Chimica Acta*, – 2006, – 548, 95-100. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.05.069>.
- Huang J. Q., Zhuang T. Z., Zhang Q., Peng H. J., Chen C. M., Wei F., 2015 — *Huang J. Q., Zhuang T. Z., Zhang Q., Peng H. J., Chen C. M., Wei F.* Permselective Graphene Oxide Membrane for Highly Stable and Anti-Self-Discharge Lithium–Sulfur Batteries. // *ACS Nano*, – 2015, – 9, 3002-3011. <https://doi.org/10.1021/nn507178a>.
- Lu Y., Huang Y., Zhang Y., Cai Y., Wang X., Guo Y., Tang X., 2016 — *Lu Y., Huang Y., Zhang Y., Cai Y., Wang X., Guo Y., Tang X.* Synthesis of sulfur/FePO₄/graphene oxide nanocomposites for lithium–sulfur batteries. // *Ceramics International*, – 2016, – 42, 11482-11485. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.017>.
- Marmur A., Della Volpe C., Siboni S., Amirfazli A., Drelich J. W., 2017 — *Marmur A., Della Volpe C., Siboni S., Amirfazli A., Drelich J. W.* Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology. // *Surface Innovations*, – 2017, – 5, 3–8. <https://doi.org/10.1680/jsuin.17.00002>.
- Milton J. Rosen., 2004 — *Milton J. Rosen.* Surfactants and Interfacial Phenomena. // John Wiley & Sons, New Jersey, USA., – 2004, <https://doi.org/10.1002/0471670561>.
- Moldoveanu S. C., David V., 2013 — *Moldoveanu S. C., David V.* Solutes in HPLC. Essentials in Modern HPLC Separations. // Elsevier, Winston-Salem, NC, USA, – 2013, – 8, 449-464. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-65748-8>.
- Prabhu K. N., Fernandes P., Kumar G., 2009 — *Prabhu K. N., Fernandes P., Kumar G.* Effect of substrate surface roughness on wetting behaviour of vegetable oils. // *Materials and Design*, – 2009, – 30, 297-305. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.04.067>.
- Parihar V., Kumar M., Pandey A., 2019 — *Parihar V., Kumar M., Pandey A.* Sulfur nanoparticles: Synthesis, characterizations and their applications. // *National Journal of Advanced Research*, – 2019, – 5(1), 1-5.
- Santiago P., Carvajal E., Mendoza D., Rendon L., 2006 — *Santiago P., Carvajal E., Mendoza D., Rendon L.* Synthesis and Structural Characterization of Sulfur Nanowires. // *Microscopy and Microanalysis*, – 2006, – 12, 690-691. <https://doi.org/10.1017/S1431927606062313>.
- Shaoxian B., Shizhu W., 2019 — *Shaoxian B., Shizhu W.* Vapor-condensed gas lubrication of face seals. // *Gas Thermohydrodynamic Lubrication and Seals*, – 2019, 143-165. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-00831-2>.
- Šegota S., Heimer S., Težak Đ., 2006 — *Šegota S., Heimer S., Težak Đ.* New catanionic mixtures

of dodecyltrimethylammonium bromide/sodium dodecylbenzenesulphonate/water. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, – 2006, – 274, 91-99. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.08.051>.

Turganbay S., Aidarova S. B., Bekturganova N. E., Alimbekova G. K., Musabekov K. B., Kumargalieva S. S., 2013 — *Turganbay S., Aidarova S. B., Bekturganova N. E., Alimbekova G. K., Musabekov K. B., Kumargalieva S. S.* Surface-Modification of Sulfur Nanoparticles with Surfactants and Application in Agriculture. // *Advanced Materials Research*, – 2013, – 785, 475-479. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.785-786.475>.

Turganbay S., Aidarova S. B., Chen S. L., 2013 — *Turganbay S., Aidarova S. B., Chen S. L.* Synthesis and characterization of sulfur nanoparticles with WSP/surfactants mixtures. // *International Journal of Biology and Chemistry*, – 2013, – 12, 146-152., DOI: <https://doi.org/10.26577/ijbch-2019-1-i19>.

Turganbay S., Aidarova S. B., Musabekov K. B., 2012 — *Turganbay S., Aidarova S. B., Musabekov K. B.* Nanoparticles of Sulfur as Fungicidal Products for Agriculture. // *Eurasian Chem.-Technol. J.*, – 2012, – 14, 313-319. <https://doi.org/10.18321/ectj128>.

Wang X., Yuan, S., Jiang B., 2019 — *Wang X., Yuan S., Jiang B.* Wetting Process and Adsorption Mechanism of Surfactant Solutions on Coal Dust Surface. // *Journal of Chemistry*, – 2019, –1, 9. <https://doi.org/10.1155/2019/9085310>.

Walker G. W., Walters C. P., Richardson P. E., 1986 — *Walker G. W., Walters C. P., Richardson P. E.* Hydrophobic effects of sulfur and xanthate on metal and mineral surfaces. // *International Journal of Mineral Processing*, – 1986, – 18, 119-137. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(86\)90011-6](https://doi.org/10.1016/0301-7516(86)90011-6).

Xu L.-C., Siedlecki C. A., 2007 — *Xu L.-C., Siedlecki C. A.* Effects of surface wettability and contact time on protein adhesion to biomaterial surfaces. // *Biomaterials*, – 2007, – 28, 3273-3283. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.03.032>.

Yu C., Ganapathy S., Klerk N. J. J., Roslon I., Eck E. R. H., Kentgens A. P. M., Wagemaker M., 2016 — *Yu C., Ganapathy S., Klerk N. J. J., Roslon I., Eck E. R. H., Kentgens A. P. M., Wagemaker M.* Unravelling Li-Ion Transport from Picoseconds to Seconds: Bulk versus Interfaces in an Argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl-Li}_2\text{S}$ All-Solid-State Li-Ion Battery. // *Journal of the American Chemical Society*, – 2016, 138, 11192-11201. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05066>.

Yuan Yuehua., Randall Lee T., 2013 — *Yuan Yuehua., Randall Lee T.* Contact Angle and Wetting Properties. // *Springer Series in Surface Sciences*, – 2013, – 51. https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1_1.

Zdziennicka A., Krawczyk J., Jańczuk B., 2018 — *Zdziennicka A., Krawczyk J., Jańczuk B.* Wettability and Adhesion Work Prediction in the Polymer-Aqueous Solution of Surface Active Agent Systems. // *Colloids and Interfaces*, – 2018, – 2, 21., <https://doi.org/10.3390/colloids2020021>.

Zhao X., Blunt M. J., Yao J., 2010 — *Zhao X., Blunt M. J., Yao J.* Pore-scale modeling: Effects of wettability on waterflood oil recovery. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*, – 2010, – 71, 169-178. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2010.01.011>.

Zhu F., Cao C., Cao L., Li F., Du F., Huang Q., 2019 — *Zhu F., Cao C., Cao L., Li F., Du F., Huang Q.* Wetting Behavior and Maximum Retention of Aqueous Surfactant Solutions on Tea Leaves. *Molecules*, – 2007, – 24, 2094., <https://doi.org/10.3390/molecules24112094>.

NEWS

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

ISSN 2224–5286

Volume 3. Number 456 (2023), 199–212

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.187>

UDC 544.7

© **A.A. Sharipova¹, A.B. Issayeva^{1,2*}, J. Katona³, A.A. Babayev²,
G.M. Madybekova⁴, R. Sarsembekova², 2023**

¹ Satbayev University, Almaty, Kazakhstan;

² Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan;

³ University of Novi Sad, Serbia;

⁴ South Kazakhstan State Pedagogical University, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: isa-asev@mail.ru

INVESTIGATION OF THE PH EFFECT ON THE COLLOIDAL-CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITE ZEIN/ROSIN NANOPARTICLES

Sharipova Altyнай Azigarovna — PhD, Research professor. Satbayev university. 050013 Almaty, Kazakhstan

E-mail: a_sharipova85@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2217-9975>;

Issayeva Assem Bakhytzhonovna — PhD, Scientific researcher, Kazakh-British Technical University. 050000 Almaty, Kazakhstan

E-mail: isa-asev@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-6727-0257>;

Jaroslav Katona — PhD, associate professor of University of Novi Sad.

E-mail: jaroslav.katona@uns.ac.rs. <https://orcid.org/0000-0003-4593-0554>;

Babaev Alpaym Altayevich — PhD-student, Kazakh-British Technical University. 050000 Almaty, Kazakhstan

E-mail: a_babayev@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-9375-2206>;

Madybekova Galiya Madybekovna — candidate of chemical sciences, associate professor, South Kazakhstan State Pedagogical University. 160012 Shymkent, Kazakhstan

E-mail: galiya56@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1970-8143>;

Sarsembekova Raziya - PhD student, School of Material Science an Green Technology, Kazakh-British Technical University, 050000, Almaty, Kazakhstan

Email: raziyasarsembekova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1597-9325>

Abstract. Nanomaterials based on polymers, lipids, porous inorganic nanomaterials, and clay-based nanomaterials are currently being studied for the inclusion of plant protection products in nanocontainers and nanocapsules. However, given the growing environmental impact, the development of systems for the delivery of plant protection products with the least environmental impact is of particular interest. As a result, there is an urgent need to develop and apply a new, environmentally safe, and long-term method of encapsulating plant protection products. A new approach in this regard is the development of biocompatible encapsulation technology, also known as "green technologies". The use of completely natural encapsulation technology in combination

with biopesticides as plant protection products will result in a completely environmentally friendly product.

To date, it has been of great interest to develop new biopolymer nanoparticles with specific properties that are aimed at applications such as encapsulation, drug delivery, and agricultural products in various industries. For this purpose, various procedures are being developed, and many biomaterials are used to prepare nanoparticles of biopolymers. The colloidal-chemical properties of zein-rosin composite nanoparticles were studied. The effect of pH on the colloidal-chemical properties of biopolymer nanoparticles of zein with rosin was investigated. Optimal conditions for the production of composite nanoparticles and the optimal composition of components have been selected: composites of 2% zein/rosin nanoparticles with a zein/rosin mass ratio of 0.8/0.2 and 0.5/0.5 are the most stable at pH 3 and pH 8.

Keywords: colloid-chemical properties, composite nanoparticles, zein, resin, shellac

Financing: The work was carried out within the framework of the project of the Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan under the project: AP14869304 under the theme: «Design of new biomaterials based on silk fibroin with film-forming properties».

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest.

© А.А. Шарипова¹, А.Б. Исаева^{1,2*}, Я. Катона³, А.А. Бабаев²,
Г.М. Мадыбекова⁴, Р. Сарсембекова², 2023

¹ Satbayev university, Алматы, Қазақстан;

² Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан.

³ University of Novi Sad, Serbia;

⁴ Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік педагогикалық университеті,

Шымкент, Қазақстан.

E-mail: isa-asev@mail.ru

ЗЕИН/КАНИФОЛЬДІҢ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ НАНОБӨЛШЕКТЕРІНІҢ КОЛЛОИДТЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ PH ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Шарипова Алтынай Азигаровна — PhD, зерттеуші профессор. Satbayev University. 050013 Алматы, Қазақстан

E-mail: a_sharipova85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2217-9975>;

Исаева Асем Болатбекқызы — PhD, Қазақстан-Британ техникалық университетінің ғылыми қызметкері. 050000 Алматы, Қазақстан

E-mail: isa-asev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6727-0257>;

Ярослав Катона – PhD, Нови-Сад университетінің ассоциирленген профессоры, Сербия

E-mail: jaroslav.katona@uns.ac.rs. <https://orcid.org/0000-0003-4593-0554>;

Бабаев Алпамыс Алтайұлы — PhD докторант, Қазақстан-Британ техникалық университеті. 050000 Алматы, Қазақстан

E-mail: a_babayev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9375-2206>;

Мадыбекова Галия Мадыбековна — химия ғылымдарының кандидаты, доцент, Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік педагогикалық университеті. 160012 Шымкент, Қазақстан

E-mail: galiya56@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1970-8143>.

Сарсембекова Разия - PhD докторант, Қазақстан-Британ техникалық университеті. 050000 Алматы, Қазақстан
E-mail: raziyasarsembekova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1597-9325>.

Аннотация. Полимерлерге, липидтерге, кеуекті бейорганикалық наноматериалдарға және сазға негізделген наноматериалдар қазіргі уақытта наноконтейнерлер мен нанокапсулаларға өсімдіктерді қорғау құралдарын қосу үшін зерттелуде. Дегенмен, қоршаған ортаға әсерінің артуын ескере отырып, қоршаған ортаға ең аз әсер ететін өсімдіктерді қорғау құралдарын жеткізу жүйелерін әзірлеу ерекше қызығушылық тудырады. Нәтижесінде өсімдіктерді қорғау құралдарын инкапсуляциялаудың жаңа, экологиялық таза және ұзақ мерзімді әдісін әзірлеу мен қолданудың шұғыл қажеттілігі туындайды. Осыған байланысты жаңа тәсіл – «жасыл технологиялар» деп аталатын биоүйлесімді инкапсуляция технологиясын әзірлеу қажеттілігі туындайды. Өсімдіктерді қорғау құралы ретінде биопестицидтермен біріктірілген табиғи инкапсуляция технологиясын пайдалану толығымен экологиялық таза өнімге / өсімдіктерді қорғау құралына әкеледі. Бүгінгі таңда инкапсуляция, дәрі-дәрмектерді жеткізу және ауылшаруашылық өнімдері сияқты әртүрлі салаларда қолдануға бағытталған ерекше қасиеттері бар биополимерлердің жана нанобөлшектерін жасау үлкен қызығушылық тудырады. Осы мақсатта әртүрлі процедуралар жасалуда және биополимерлердің нанобөлшектерін дайындау үшін көптеген биоматериалдар қолданылады. Жұмыста зеин/канифольдің композициялық нанобөлшектерінің коллоидтық-химиялық қасиеттері зерттелді. Канифольмен бірге биополимерлі зеин нанобөлшектерінің коллоидтық-химиялық қасиеттеріне рН әсері зерттелді. Композициялық нанобөлшектерді алудың оңтайлы шарттары және компоненттердің оңтайлы құрамы таңдалды: 2% зеин/канифоль нанобөлшектерінің композиттері зеин/канифоль массасының қатынасы 0,8/0,2 және 0,5/0,5 рН 3 және рН 8 кезінде ең тұрақты болып табылатыны анықталды.

Түйін сөздер: коллоидты-химиялық қасиеттері, композициялық нанобөлшектері, зеин, канифоль, шеллак

Қаржыландыру: Жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Ғылым комитетінің AP14869304 «Пленка түзетін қасиеттері бар жібек фиброины негізіндегі жана биоматериалдардың дизайны».

Мүдделер қақтығысы: Авторлар осы мақалада мүдделер қақтығысы жоқ деп мәлімдейді.

© А.А. Шарипова¹, А.Б. Исаева^{1,2*}, Я. Катона³, А.А. Бабаев²,
Г.М. Мадыебекова⁴, Р. Сарсембекова², 2023

¹ Satbayev university. Алматы, Казахстан;

² Казахстанско-Британский технический университет. Алматы, Казахстан;

³ University of Novi Sad, Serbia;

⁴ Южно-Казахстанский государственный педагогический университет.

Шымкент, Казахстан.

E-mail: isa-ase@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ pH НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗЕИН/КАНИФОЛЬ

Шарипова Алтынай Азигаровна — PhD, профессор-исследователь. Satbayev University. 050013 Алматы, Казахстан

E-mail: a_sharipova85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2217-9975>;

Исаева Асем Бахытжанқызы — PhD, научный сотрудник, Казахстанско-Британский Технический Университет. 050000 Алматы, Казахстан

E-mail: isa-ase@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6727-0257>;

Ярослав Катона — PhD, ассоциированный профессор Университета Нови-Сад, Сербия

E-mail: jaroslav.katona@uns.ac.rs, <https://orcid.org/0000-0003-4593-0554>;

Бабаев Алпамыс Алтайұлы — PhD докторант, Казахстанско-Британский технический университет. 050000 г. Алматы, Казахстан

E-mail: a_babayev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9375-2206>;

Мадыебекова Галия Мадыебековна — кандидат химических наук, доцент, Южно-Казахстанский государственный педагогический университет. 160012 Шымкент, Казахстан

E-mail: galiya56@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1970-8143>;

Сарсембекова Разия - PhD докторант, Казахстанско-Британский технический университет. 050000 г. Алматы, Казахстан

E-mail: raziyasarsembekova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1597-9325>.

Аннотация. Наноматериалы на основе полимеров, липидов, пористых неорганических наноматериалов и наноматериалов на основе глины в настоящее время изучаются для включения средств защиты растений в наноконтейнеры и нанокапсулы. Однако, учитывая растущее воздействие на окружающую среду, особый интерес представляет разработка систем доставки средств защиты растений с наименьшим воздействием на окружающую среду. В результате существует настоятельная необходимость в разработке и применении нового, экологически безопасного и долговременного метода инкапсулирования средств защиты растений. Новым подходом в этом отношении является разработка технологии биосовместимой инкапсуляции, также известной как "зеленые технологии". Использование полностью натуральной технологии инкапсуляции в сочетании с биопестицидами в качестве средств защиты растений приведет к получению полностью экологически чистого продукта / средства защиты растений. На сегодняшний день представляет большой интерес разработки новых наночастиц биополимеров со специфическими свойствами, которые нацелены на применения, такие как инкапсуляция, доставка лекарств и агропродукция в

различных отраслях промышленности. С этой целью разрабатываются различные процедуры, и для приготовления наночастиц биополимеров используется множество биоматериалов. В работе были изучены коллоидно-химические свойства композитных наночастиц зеин/канифоль. Было исследовано влияние pH на коллоидно-химические свойства биополимерных наночастиц зеина с канифолью. Подобраны оптимальные условия получения композитных наночастиц и оптимальный состав компонентов: композиты наночастиц 2 % зеина /канифоль с отношением массы зеина/канифоль 0,8/0,2 и 0,5/0,5 являются наиболее стабильными при pH 3 и pH 8.

Ключевые слова: коллоидно-химические свойства, композиционные наночастицы, зеин, канифоль, шеллак

Финансирование: Работа выполнена в рамках проекта КН МНиВО РК по проекту: AP14869304 «Дизайн новых биоматериалов на основе фиброина шелка с пленкообразующими свойствами».

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Введение

Зеин является основным белком, присутствующим в кукурузе, на его долю приходится около 50 % общего содержания белка. Он принадлежит к классу проламинов и состоит из липофильных аминокислотных остатков. Форма α -зеина составляет более 70 % общего белка зеина и является коммерчески доступным типом (Filippidi 2014, Tabelian 2018, Raliya 2018, Joye и др., 2014, Paliwal и др., 2014).

Зеин может быть использован для легкого получения наноразмерных частиц, подходящих для использования в качестве систем-носителей.

В литературе описано много методик получения наночастиц зеина, используемых для загрузки различных активных соединений, включая наноосаждение антирастворителем, жидкость-жидкостное диспергирование, разделение фаз и электрораспыление. Метод, основанный на процессе осаждения антирастворителем является актуальным методом для инкапсуляции (Park и др., 2015).

Одним из распространенных подходов к получению наночастиц зеина является метод осаждения антирастворителем путем простого добавления раствора этанола, содержащего растворенный зеин, в воду (Hu K. и др., 2015, Patel A. и др.2010). При приготовлении наночастиц зеина стабилизатор, такой как полимер и поверхностно-активное вещество, часто растворяют в водной фазе, чтобы предотвратить обширную агрегацию, улучшить стабильность и контролировать размер частиц наночастиц зеина. Согласно исследованиям Patel et al. и McClements et al. (Hu K., и др., 2014), физическая стабильность наночастиц зеина обычно рассматривается в результате образования слоя полимера или поверхностно-активного вещества вокруг ядра наночастиц зеина, что приводит к уменьшению гидрофобного притяжения и увеличению электростатической/стерической стабилизации. Однако такой эффект устойчивости основан на предположении, что агрегация молекул зеина в наночастицы происходит до связывания молекул стабилизатора. Это предположение возможно разумно для образования наночастиц

зеина, стабилизированных поверхностно-активным веществом полимера и белкового типа, которые имеют ограниченную растворимость и медленную диффузию в воде (Hu K., и др., 2015). Однако, когда в качестве стабилизатора используется поверхностно-активное вещество с малой молекулярной массой с высокой растворимостью в воде и быстрой диффузией, молекулы поверхностно-активных веществ могут предварительно связываться с молекулами зеина с образованием комплексов зеин / ПАВ, обусловленное силами водородных связей, электростатическими и гидрофобными взаимодействиями. Фактически, во время исследований солюбилизации зеина, Somasundaran et al. (Ruso и др., 2004) и Mehta et al. (Mehta и др., 2009) обнаружили, что поверхностно-активное вещество малой молекулярной массой может связываться с зеином с образованием комплексов зеин/ПАВ в воде. Между тем, образование комплекса между белком и ПАВ может предотвратить агрегацию белка, как сообщается McGuire et al. (Lee H. и др., 2011) Помимо модуляции агрегации белка, связывание ПАВ с белком также может вызывать изменения физико-химических свойств, таких как поверхностная активность и спектрометрические характеристики белка (Singharoy D. и др., 2016). Эти исследования могут быть использованы для глубокого понимания механизма образования наночастиц зеина, стабилизированного ПАВ с высокой растворимостью в воде и быстрой диффузией.

Но несмотря на эффективность методов, используемых для получения наночастиц зеина, остаются значительные проблемы, касающиеся временной химической стабильности этих систем при различных условиях хранения (Li K. и др., 2013). Chen и Zhong (Chen H. и др., 2013) изучили дисперсии наночастиц зеина и пришли к выводу, что они обладают плохой коллоидной стабильностью, легко образуют агрегаты и осадки в составах, следовательно, теряют свою функциональность.

При более высоком pH было обнаружено, что составы наночастиц зеина проявляют агрегацию и осаждение (Cheng C. и др., 2017, Hu K. и др., 2015), поскольку в растворах с pH выше 5 зеин близок к своей изоэлектрической точке (pH 6,2) (Dai L. и др., 2016).

Наночастицы склонны к агрегации при низкой концентрации хлорида натрия (NaCl) и нестабильны при pH выше 5.

Учитывая, что технология капсулирования с использованием частиц зеина имеет высокий потенциал для разработки составов, способных улучшить свойства капсулированных соединений, важно разработать подход для улучшения химической стабильности и продления срока годности этих систем. Аспекты, которые следует учитывать, включают размер частиц, индекс полидисперсности, эффективность инкапсуляции и высвобождение активного агента в течение длительного периода.

Исследования наночастиц зеина показали, что их стабильность варьируется в зависимости от способа хранения препарата. Учеными (Lai L. и др., 2010) выяснено, что состав наночастиц зеина с куркумином оставался стабильным в течение 3 месяцев при хранении в темноте. Стабильность не оценивали в течение длительного периода или в присутствии света, что было бы очень важно из-за

фоточувствительности активного соединения. Lai and Guo получили наночастицы зеина, содержащие активные вещества, такие как 5-фторацил, тимол и карвакрол, и обнаружили, что составы, хранящиеся при 20 °С, дают осаждение и агрегацию через 2 и 6 месяцев хранения (Sun С. и др., 2016). Однако наночастицы, хранящиеся при 6 °С, оставались стабильными в течение тех же периодов времени.

Зеин подвергали термической обработке в термостатической водяной бане перед синтезом наночастиц, используя различные условия времени и температуры, чтобы изменить характеристики материала и повысить его температуру денатурации (Selling G. и др., 2007). Частицы зеина, полученные при обработке при 75 °С в течение 15 минут, имели меньший средний диаметр и более низкий индекс полидисперсности. Однако при использовании более длительных периодов времени и более высоких температур средний диаметр и индекс полидисперсности наночастиц увеличивались. (Cabra V. и др., 2006) исследовали влияние температур в интервале 25–70 °С на вторичную и третичную структуры зеина.

Композиционные наночастицы обычно получают путем добавления водно-этанольного раствора зеина в водный раствор биополимера. В таких композитных частицах ядро зеина обычно окружено слоем биополимера или полимерного поверхностно-активного вещества, где во время осаждения антирастворителем зеин сначала осаждается с образованием наночастиц, а затем биополимер прикрепляется к поверхности частиц посредством электростатических или гидрофобных сил. С другой стороны, во время быстрой диффузии используются небольшие молекулы поверхностно-активного вещества (например, Tween 20), взаимодействие зеин-ПАВ и комплексообразование происходят до осаждения зеина, и комплексы зеин-ПАВ агрегируют с образованием композитных наночастиц (Farag Y. и др., 2011). Эта стратегия получения композитных наночастиц на основе зеина работает только для водорастворимых биополимеров или поверхностно-активных веществ.

Однако существует также интерес к получению композитных наночастиц зеина с нерастворимыми в воде соединениями, такими как природные смолы шеллак и канифоль (то есть колофония). Шеллак является очищенным продуктом из натурального материала лак, который выделяется паразитическим насекомым *Kerria Lacca*. Это сложная смесь сложных эфиров и сложных полиэфиров многоатомных кислот. Он имеет статус GRASS и используется в пищевой промышленности в качестве покрытия для цитрусовых или кондитерских изделий (McKeon L. и др., 2014). Канифоль получают из олеорезины сосны. Он состоит в основном из смоляных кислот (90 %), которые представляют собой дитерпеновые монокарбоновые кислоты. Он широко используется в промышленности в качестве компонента лаков, адгезивов или лекарственных покрытий (Chen H. и др., 2014). И шеллак, и канифоль нерастворимы в воде и хорошо растворимы в концентрированном водном этаноле. Насколько нам известно, получение композитных наночастиц зеин/шеллак и зеин/канифоль до настоящего времени не исследовалось.

Кроме того, добавление второго биополимера и образование композитных наночастиц может улучшить эффективность инкапсуляции и динамику

высвобождения активного соединения из наночастиц. Стабильность и/или растворимость композитных наночастиц можно регулировать путем выбора подходящей комбинации и соотношения биополимеров.

В связи с вышеизложенным, в работе представлял интерес изучение коллоидно-химических свойств композитных наночастиц зеин/канифоль.

Экспериментальная часть.

Дисперсии составных частиц зеина /канифоли при различном массовом соотношении Z/R и при разных значениях рН показаны на рисунке 1.

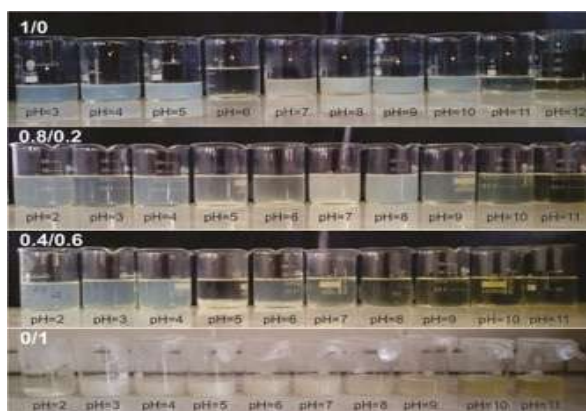
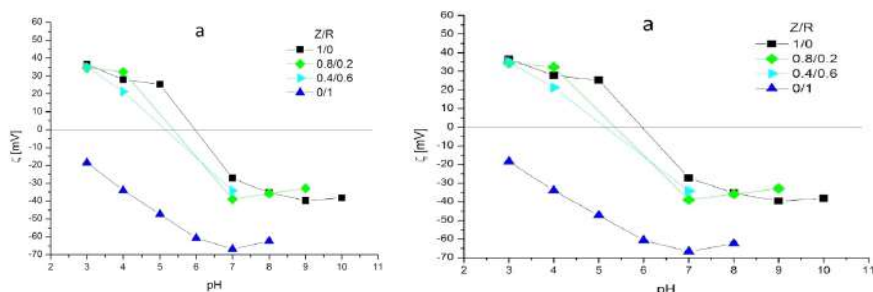


Рисунок 1. Дисперсии наночастиц композитного зеина/канифоли различного отношения масс (1/0, 0,8/0,2, 0,5/0,5, 0/1) при разном рН (2-12)

Подобно дисперсиям зеин/шеллак, дисперсии зеина/канифоли мутные, если частицы не осаждаются или не растворяются. Можно увидеть, что при увеличении доли канифоли частицы зеина/канифоли растворяются при более низком рН, где частицы в соотношении 1/0, 0,8/0,2 и 0,4/0,6 растворяются, визуальное, при рН 11, 10 и 8 соответственно. Аналогичным образом, точка нулевого заряда частиц зеина/канифоли уменьшается при увеличении доанифоли, о чем свидетельствуют измерения дзета-потенциала, подтвержденные визуальными наблюдениями (рисунок 1 и рисунок 2). Подготовленные дисперсии зеина/канифоли содержат наноразмерные частицы, в которых композитные наночастицы зеина/канифоли оказались намного меньше наночастиц чистой канифоли (рисунок 2б).



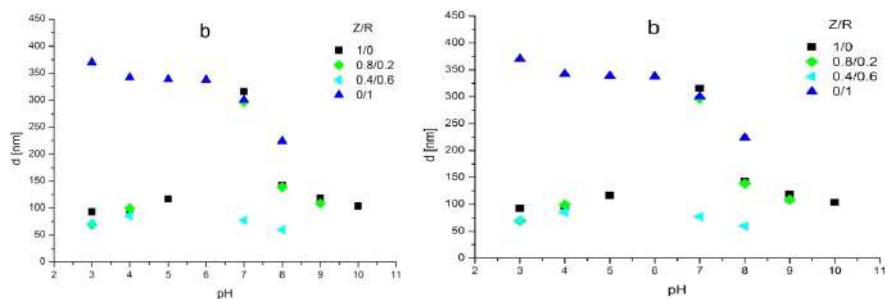


Рисунок 2. Влияние рН на дзета-потенциал (А) и размер частиц (В) композитных наночастиц зеин/канифоль (Z / R) с различным массовым соотношением Z / R (1/0, 0,8 / 0,2, 0,4 / 0,6 и 0 / 1)

Для удаления этанола из суспензии нанокapsул использовали ультрафильтрацию. На рисунке 3 показано влияние рН на дзета-потенциал наночастиц зеина до и после ультрафильтрации. Можно наблюдать, что дзета-потенциал наночастиц до и после ультрафильтрации одинаков при рН 5, 7 и 8. Абсолютный дзета-потенциал отфильтрованных наночастиц при рН 9 немного выше по сравнению с дзета-потенциалом до фильтрации. При высоком кислотном (3 и 4) и высоком щелочном рН (10) абсолютное значение дзета-потенциала отфильтрованных наночастиц на 10-20 мВ выше, чем значений наночастиц перед фильтрацией. Эти результаты показали, что процесс ультрафильтрации не влияет на изоэлектрическую точку наночастиц зеина, в то время как электростатическая стабилизация улучшается при высококислотном или высокоосновном рН.

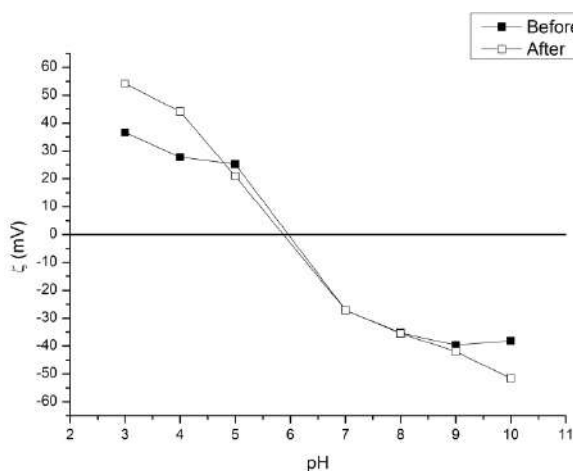


Рисунок 3. Влияние рН на дзета-потенциал наночастиц зеина до и после ультрафильтрации

На рисунке 4 показано распределение интенсивности по размеру наночастиц зеин/канифоль при массовом соотношении 0,8/0,2. Бимодальное распределение по размерам наблюдается при рН 3, 4 и 7 (рисунок 4 слева) и мономодальное при рН 8, 9 и 10 (рисунок 4 справа).

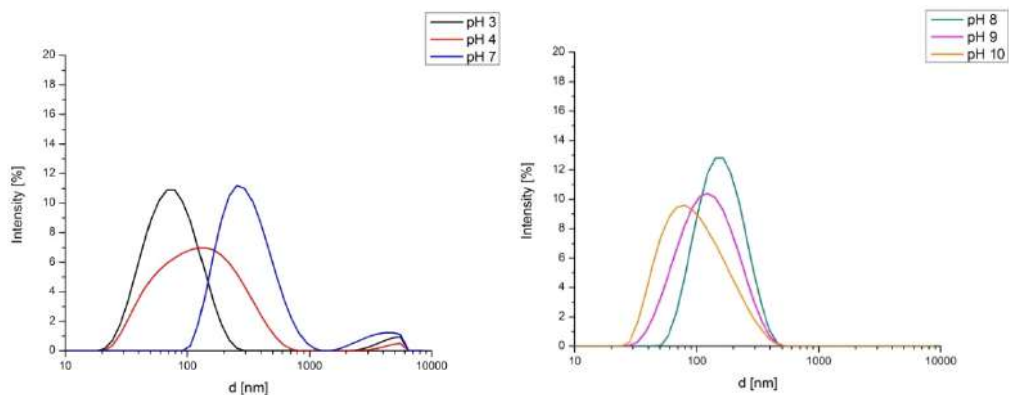


Рисунок 4. Распределение интенсивности по размеру наночастиц зеин/канифоль при массовом соотношении 0,8/0,2 при разных значениях pH

Распределение наночастиц по объему композиции зеин/канифоль при массовом соотношении 0,8/0,2 показано на рисунке 6. Объемное распределение является бимодальным при всех значениях pH, кроме pH 9 и 10. Бимодальное распределение указывает на повышенную флокуляцию наночастиц, когда pH приближается к pI.

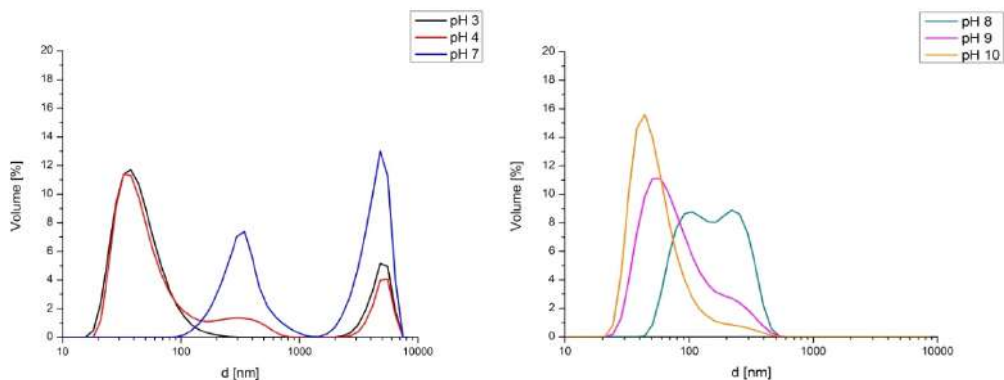


Рисунок 5. Объемное распределение наночастиц зеин/канифоль при массовом соотношении 0,8/0,2 при разных значениях pH

На рисунке 6 показаны интенсивность (слева) и объемное распределение наночастиц зеин/канифоль 0,5/0,5. Распределение по размерам является бимодальным при всех значениях pH.

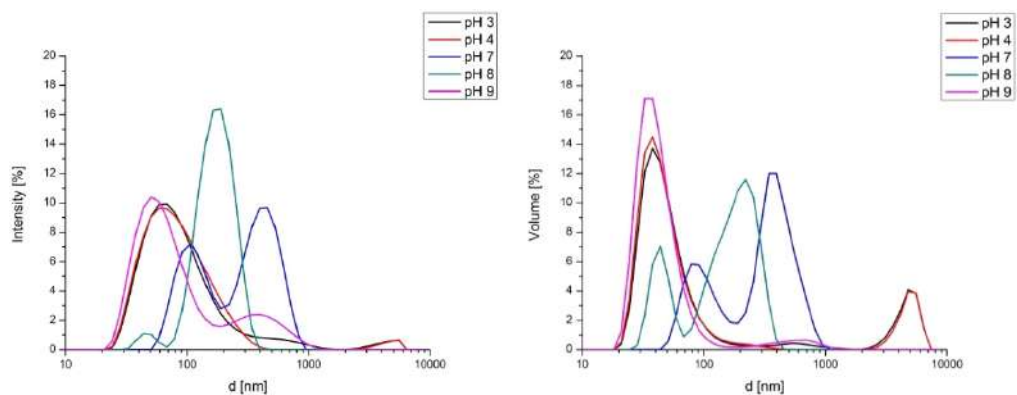


Рисунок 6. Интенсивность (слева) и объем (справа) гранулометрического состава наночастиц зеин/канифоль при соотношении 0,5/0,5

На рисунке 7 показано распределение интенсивности (слева) и объема по размеру наночастиц зеин/канифоль при соотношении 0,4/0,6. Распределение по размерам является бимодальным при всех значениях pH. Пик при меньших размерах частиц доминирует в распределениях при всех значениях pH.

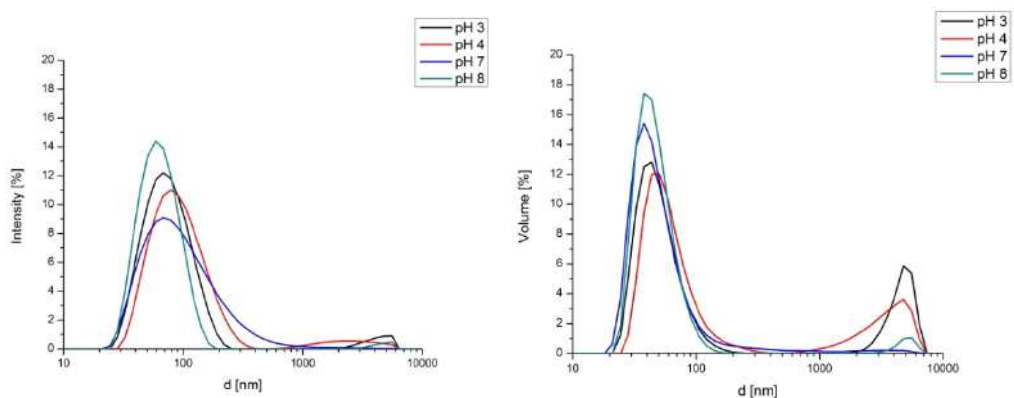


Рисунок 7. Интенсивность (слева) и объем (справа) гранулометрического состава наночастиц 0,4 / 0,6 при различных pH

Влияние pH суспензии на дзета-потенциал наночастиц зеин/шеллак и зеин/канифоль показан на рисунке 8. Все композитные наночастицы заряжены положительно (30-45 мВ) при pH 3 и pH 4. При pH 4 дзета-потенциал наночастиц зеин/шеллак выше, чем дзета-потенциал наночастиц зеин/канифоль при том же массовом соотношении зеин/смола. Чем выше доля смолы в композитных наночастицах, тем ниже дзета-потенциал для обеих смол.

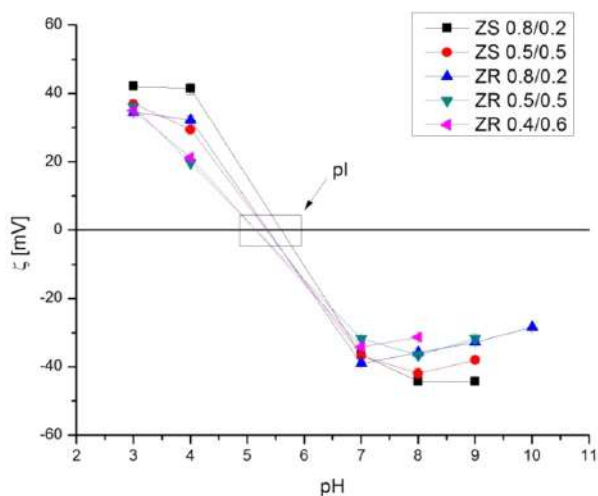


Рисунок 8. Дзета-потенциал композитных наночастиц зеин-шеллак ZS и зеин-канифоль ZR

Дзета-потенциал наночастиц зеин/шеллак и зеин/канифоль уменьшается при увеличении pH суспензии. При pH выше 6 все композитные наночастицы заряжены отрицательно (рисунок 8). В диапазоне pH 7-10 наночастицы зеин/шеллак заряжены больше, чем наночастицы зеин/канифоль.

Изоэлектрическую точку (pI) наночастиц определяли по кривой pH, где их дзета-потенциал равен нулю. pI смещается в сторону понижения pH с увеличением доли каждой смолы в композитных наночастицах. pI наночастиц зеин/канифоль ниже, чем pI наночастиц зеин/шеллак, для того же массового соотношения зеин/смола.

Заключение

На основании проведённых исследований влияния pH на коллоидно-химические свойства композитных наночастиц зеин/канифоль можно сделать следующие выводы:

В статье было исследовано влияние pH на коллоидно-химические свойства биополимерных наночастиц зеина с канифолью. Выявлено, что при pH 4 дзета-потенциал наночастиц зеин/шеллак выше, чем дзета-потенциал наночастиц зеин/канифоль при том же массовом соотношении зеин/смола. Чем выше доля смолы в композитных наночастицах, тем ниже дзета-потенциал для обеих смол.

Выявлено, что процесс ультрафильтрации не влияет на изоэлектрическую точку наночастиц зеина, в то время как электростатическая стабилизация улучшается при высококислотном или высокоосновном pH.

Подобраны оптимальные условия получения композитных наночастиц и оптимальный состав компонентов: композиты наночастиц 2 % зеина /канифоль с отношением массы зеина/канифоль 0,8/0,2 и 0,5/0,5 являются наиболее стабильными при pH 3 и pH 8. Композиционные наночастицы зеина /канифоль с массой <0,4/0,6 не могут быть получены из-за чрезмерного осаждения во время образования наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cabra V., Arreguin R., Vazquez-Duhalt R., Farres A. Effect of temperature and pH on the secondary structure and processes of oligomerization of 19 kDa alpha-zein/ *Biochim. Biophys. Acta.* – 2006. – Vol.1764. – P.1110-1118. – doi:10.1016/j.bbapap.2006.04.002.
- Chen H. Fabrication of Zein Nanoparticle-Biopolymer Complexes to Deliver Essential Oils in Aqueous Dispersions/ USA: University of Tennessee. – 2014.
- Chen H., Zhong Q. Processes improving the dispersibility of spray- dried zein nanoparticles using sodium caseinate/ *Food Hydrocoll.* – 2014. – Vol.35. – P.358-366. – doi:10.1016/j.foodhyd.2013.06.012.
- Cheng C. J., Jones O. G. Stabilizing zein nanoparticle dispersions with ι-carrageenan/ *Food Hydrocoll.* – 2017. – Vol.69. – P.28-35. – doi:10.1016/j.foodhyd.2017.01.022.
- Dai L., Sun C., Wang D., Gao Y. The interaction between zein and lecithin in ethanol-water solution and characterization of zein–lecithin composite colloidal nanoparticles/ *PLoS ONE.* – 2016. – Vol.11:e0167172. – doi:10.1371/journal.pone.0167172.
- Farag Y., Leopold C.S. Development of shellac-coated sustained release pellet formulations/ *European Journal of Pharmaceutical Sciences.* – 2011. – Vol.42. – P.400–405.
- Filippidi et al. All-natural oil-filled microcapsules from water-insoluble proteins/ *Advance Functional Materials.* – 2014. – Vol.24(38). – P.5962-5968.
- Hu K., and McClements D. J. Fabrication of biopolymer nanoparticles by antisolvent precipitation and electrostatic deposition: zein-alginate core/shell nanoparticles/ *Food Hydrocoll.* – 2015. – Vol.44. – P.101–108.
- Hu K., McClements D.J. Fabrication of surfactant-stabilized zein nanoparticles: a pH modulated antisolvent precipitation method/ *Food Res. Int.* – 2014. – Vol.64. – P.329–335.
- Hu K., Huang X., Gao Y., Huang X., Xiao H., McClements D.J. Core-shell biopolymer nanoparticle delivery systems: synthesis and characterization of curcumin fortified zein-pectin nanoparticles/ *Food Chem.* – 2015. – Vol.182. – P.275–281.
- Hu K., McClements D. J. Fabrication of biopolymer nanoparticles by antisolvent precipitation and electrostatic deposition: zein-alginate core/shell nanoparticles/ *Food Hydrocoll.* – 2015. – Vol.44. – P.101-108. – doi:10.1016/j.foodhyd.2014.09.015.
- Joye I.J., McClements D. J. Biopolymer-based nanoparticles and microparticles: Fabrication, characterization, and application/ *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* – 2014. – Vo.19(5). – P.417-427.
- Li K.-K., Yin S.-W., Yin Y.-C., Tang C.-H., Yang X.-Q., Wen S.-H. Preparation of water-soluble antimicrobial zein nanoparticles by a modified antisolvent approach and their characterization/ *J. Food Eng.* – 2013 – Vol.119. – P.343-352.
- Lai L. F., Guo H.X. Preparation of new 5-fluorouracil-loaded zein nanoparticles for liver targeting/ *Int. J. Pharm.* – 2011. – Vol.404. – P.317-323. – doi:10.1016/j.ijpharm.2010.11.025.
- Lee H.J., McAuley A., Schilke K.F., McGuire J. Molecular origins of surfactant- mediated stabilization of protein drugs/ *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2011. – Vol.63. – P. 1160–1171.
- McKeon L. et al. Determination of resin acid composition in rosin samples using cyclodextrin-modified capillary electrophoresis/ *Journal of Separation Science.* – 2014. – Vol.37. – P.2791-2796.
- Mehta S.K., Bhawna K.K., Kumar A. Bhasin. Solubilization and conformational behavior of zein in aqueous solution of dodecyltrimethylammonium bromide (DDAB)/ *Colloids Surf. A.* – 2009. – Vol.346. – P.195–201.
- Paliwal R., Palakurthi S. Zein in controlled drug delivery and tissue engineering/ *J. Controlled Release.* – 2014. – Vol.189. – P.108-122. – doi: 10.1016/j.jconrel.2014.06.036.
- Park C.-E., Park D.-J., Kim B.-K. Effects of a chitosan coating on properties of retinol-encapsulated zein nanoparticles/ *Food Sci. Biotechnol.* – 2015. – Vol.24. – P.1725-1733. – doi: 10.1007/s10068-015-0224-7.
- Patel A.R., Bouwens E.C.M., Velikov K.P. Sodium caseinate stabilized zein colloidal particles/ *J. Agric. Food Chem.* – 2010. – Vol.58. – P.12497–12503.
- Raliya R. et al. Nanofertilizer for Precision and Sustainable Agriculture: Current State and Future Perspectives/ *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* – 2018. – Vo.66(26). – P.6487-6503.

Ruso J.M., Deo N., Somasundaran P. Complexation between dodecyl sulfate surfactant and zein protein in solution/ *Langmuir*. – 2004. - Vol.20. – P.8988–8991.

Singharoy D., Mati S.S., Rakshit S., Chall S., Bhattacharya S.C. Correlation of fret efficiency with conformational changes of proteins in ionic and nonionic surfactant environment/ *J. Mol. Liq.* – 2016. – Vol.213. – P.33–40.

Sun C., Dai L., He X., Liu F., Yuan F., Gao Y. Effect of heat treatment on physical, structural, thermal and morphological characteristics of zein in ethanol-water solution/ *Food Hydrocoll.* – 2016. – Vol.58. – P.11-19. – doi:10.1016/j.foodhyd.2016.02.014.

Selling G.W., Hamaker S.A., Sessai D.J. Effect of solvent and temperature on secondary and tertiary structure of zein by circular dichroism/ *Cereal Chem.* – 2007. – Vol.84. – P.265-270. – doi:10.1094/CCHEM-84-3-0265.

Tabelian S. et al. Biopolymers for Antitumor Implantable Drug Delivery Systems: Recent Advances and Future Outlook/ *Advanced Materials*. – 2018. – Vol.30(1706665). – P.1-31.

МАЗМҰНЫ

А.Б. Абдрахманова, А.Н. Сабитова, Н.М. Омарова ЛИТИЙ-ИОНДЫ АККУМУЛЯТОРЛАРҒА АРНАЛҒАН ЭЛЕКТРОЛИТТИК ЖҮЙЕЛЕРГЕ ШОЛУ.....	7
С. Айт, Ж.Ж. Тілепберген, У. Сұлтанбек, М. Жұрынов, А.Ф. Мифтахова α -САНТОНИННЫҢ Pt ЭЛЕКТРОДЫНДА ЭТАНОЛ ЖӘНЕ АЦЕТОНИТРИЛДІ ОРТАДА ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТОТЫҒУЫН ЗЕРТТЕУ.....	22
Р.С. Алибеков, Г.Э. Орымбетова, М.К. Касымова, Э.М. Орымбетов, Ж.А. Абиш УЫТ ҚОСЫЛҒАН ҚАЙНАТЫЛҒАН ШҰЖЫҚТЫ ӨНДІРУ КЕЗІНДЕ ҚАУІПТІ ФАКТОРЛАРДЫ ТАЛДАУ.....	37
М.Д. Даулетова, А.К. Үмбетова, Г.Ш. Бурашева, М.И. Чаудхари, Н.Г. Гемеджиева <i>ATRAPHAXIS VIRGATA, ATRAPHAXIS PYRIFOLIA</i> ТЕКТЕС ӨСІМДІК ТҮРЛЕРІНІҢ МИНЕРАЛДЫҚ ҚҰРАМЫ МЕН ШЫНАЙЫЛЫҒЫН САЛЫСТЫРМАЛЫ ЗЕРТТЕУ.....	50
С.Д. Дузелбаева, Б.А. Касенова, З.С. Ахатова, С.Р. Конуспаев ЖҮН МАЙЫНЫҢ ҚҰРАМЫНА КІРЕТІН МАЙ ҚЫШҚЫЛДАРЫН ТАЛДАУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ.....	61
М. Жылқыбек, Т.С. Байжуманова, С.А. Тунгатарова, М.К. Еркибаева, Г.Г. Ксандопуло МЕТАННЫҢ ТЕРЕҢ ТОТЫҒУЫНДАҒЫ ОКСИДТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ БЕЛСЕНДІ КОМПОНЕНТІНІҢ ФАЗАСЫН ТҰРАҚТАНДЫРУ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ.....	71
Е. Ихсанов, Ю. Шевелева, Ю. Литвиненко <i>DATURASTRA MONIUM</i> -НЫҢ КЕЙБІР ҚОСЫЛЫСТАРЫН ЖӘНЕ БАКТЕРИЦИДТІК БЕКЕНДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ.....	84
Г.Н. Калматаева, Г.Ф. Сагитова, В.И. Трусов, С.А. Сакибаева, Д.Д. Асылбекова, М.М. Абдибаева РЕГЕНЕРАТТЫҢ РЕЗИНА ҚОСПАЛАРЫ МЕН ОЛАРДЫҢ ВУЛКАНИЗАТТАРЫНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ.....	96
М.К. Касымова, Р.С. Алибеков, А.Ж. Иманбаев, Г.Э. Орымбетова, М. Алтаева ВЕТЧИНА ТЕХНОЛОГИЯСЫНДА ЖИДЕНІ ҚОЛДАНУ.....	105
А.К. Койжанова, А.Н. Бакраева, М.Б. Ерденева, Д.Р. Магомедов ҚАЗАҚСТАННЫҢ БАЛАНСТАН ТЫС МЫС КЕН ОРЫНДАРЫН ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ӨНДЕУДІҢ ТИІМДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ.....	117
О.В. Рожкова, Муздыбаева Ш.А., К.Б. Мұсабеков, Д.М.К. Ибраимова, В.И. Рожков, М.Т. Ермеков ТАБИҒИ НАНОҚҰРЫЛЫМДЫҚ БЕЛСЕНДІ МИНЕРАЛДАР-БЕНТОНИТТИ ЗЕРТТЕУ АҒЫНДЫ СУЛАРДЫ ТАЗARTU ҮШІН.....	138
Э.Т. Талғатов, Ф.У. Бухарбаева, А.М. Кенжеева, Г.Ф. Әбдігапбарова, Т.А. Аубакиров ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНДІ ГИДРЛЕУДЕГІ ТИТАН ДИОКСИДІ МЕН МАГНИТТІК ТЕМІР ОКСИДІНЕ ОТЫРҒЫЗЫЛҒАН ПАЛЛАДИЙ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ: ТАСЫМАЛДАУШЫНЫҢ ФОТОКАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНІҢ ӘСЕРІ.....	157
А.С. Тукибаева, А. Баешов, Р.Абжалов, Д. Асылбекова, А. Есентаева ҚЫШҚЫЛ ОРТАДА ФОСФИННІҢ АНОДТЫ ТОТЫҒУ ПРОЦЕСІНЕ МЫС (II) ИОНДАРЫНЫҢ РӨЛІ.....	175
С. Тұрғанбай, С.Б. Айдарова, К.Б. Мусабеков, А.Б. Исаева, Д.А. Аргимбаев ИОНДЫҚ ЖӘНЕ ИОНСЫЗ БЕТТІК АКТИВТІ ЗАТТАРДЫҢ КҮКІРТ БЕТІНЕ ЖҰҒУ ӘСЕРІ.....	187
А.А. Шарипова, А.Б. Исаева, Я. Катона, А.А. Бабаев, Г.М. Мадыбекова, Р. Сарсембекова ЗЕИН/КАНИФОЛЬДІҢ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ НАНОБӨЛШЕКТЕРІНІҢ КОЛЛОИДТЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ PH ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ.....	199

СОДЕРЖАНИЕ

А.Б. Абдрахманова, А.Н. Сабитова, Н.М. Омарова ОБЗОР НА ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.....	7
С. Айт, Ж.Ж. Тилеберген, У. Султанбек, М. Журинов, А.Ф. Мифтахова ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ α -САНТОНИНА НА Pt-ЭЛЕКТРОДЕ В СРЕДЕ ЭТАНОЛА И АЦЕТОНИТРИЛА.....	22
Р.С. Алибеков, Г.Э. Орымбетова, М.К. Касымова, Э.М. Орымбетов, Ж.А. Абиш АНАЛИЗ ОПАСНЫХ ФАКТОРОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВАРЕНОЙ КОЛБАСЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ СОЛОДА.....	37
М.Д. Даулетова, А.К. Умбетова, Г.Ш. Бурашева, М.И Чаудхари, Н.Г. Гемеджиева СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА И ДОБРОКАЧЕСТВЕННОСТИ РАСТЕНИЙ РОДА <i>ATRAPHAXIS VIRGATA</i> , <i>ATRAPHAXIS PYRIFOLIA</i>	50
С.Д. Дузелбаева, Б.А. Касенова, З.С. Ахатова, С.Р. Конуспаев АНАЛИЗ ЖИРНЫХ КИСЛОТ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ШЕРСТНОГО ЖИРА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	61
М. Жылкыбек, Т.С. Байжуманова, С.А. Тунгатарова, М.К. Еркибаева, Г.Г. Ксандопуло ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ ФАЗЫ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ГЛУБОКОМ ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА.....	71
Е. Ихсанов, Ю. Шевелева, Ю. Литвиненко ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ И БАКТЕРИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ <i>DATURASTRA MONIUM</i>	84
Г.Н. Калматаева, Г.Ф. Сагитова, В.И. Трусов, С.А. Сакибаева, Д.Д. Асылбекова, М.М. Абдибаева ВЛИЯНИЕ РЕГЕНЕРАТА НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И ИХ ВУЛКАНИЗАТОВ.....	96
М.К. Касымова, Р.С. Алибеков, А.Ж. Иманбаев, Г.Э. Орымбетова, М. Алтаева ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЖИДА В ТЕХНОЛОГИИ ВЕТЧИНЫ.....	105
А.К. Койжанова, А.Н. Бакраева, М.Б. Ерденова, Д.Р. Магомедов ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗАБАЛАНСОВЫХ МЕДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА.....	117
О.В. Рожкова, Ш.А. Муздыбаева, К.Б. Мусабеков, Д.М-К. Ибраимова, В.И. Рожков, М.Т. Ермеков ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МИНЕРАЛОВ- БЕНТОНИТА ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД.....	138
Э.Т. Талгатов, Ф.У. Бухарбаева, А.М. Кенжеева, Г.Ф. Әбдігапбарова, Т.А. Аубакиров ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА ДИОКСИД ТИТАНА И МАГНИТНЫЙ ОКСИД ЖЕЛЕЗА, В ГИДРИРОВАНИИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА: ВЛИЯНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОСИТЕЛЯ.....	157
А. Тукибаева, А. Башов, Р. Абжалов, Д. Асылбекова, А. Есентаева РОЛЬ ИОНОВ МЕДИ (II) В ПРОЦЕССЕ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФОСФИНА В КИСЛОЙ СРЕДЕ.....	175
С. Турганбай, С.Б. Айдарова, К.Б. Мусабеков, А.Б. Исаева, Д.А. Аргимбаев ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ И НЕИОННЫХ ПАВ НА СМАЧИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЫ.....	187
А.А. Шарипова, А.Б. Исаева, Я. Катона, А.А. Бабаев, Г.М. Мадыбекова, Р. Сарсембекова ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ PH НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗЕИН/КАНИФОЛЬ.....	199

CONTENTS

A.B. Abdrakhmanova, A.N. Sabitova, N.M. Omarova A REVIEW ON ELECTROLYTIC SYSTEMS FOR LITHIUM-ION BATTERIES.....	7
S. Ait, Zh.Zh. Tilebergen, U. Sultanbek, M. Zhurinov, A.F. Miftakhova STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF α -SANTONINE ON A Pt-ELECTRODE IN ETHANOL AND ACETONITRILE MEDIUM.....	22
R.S. Alibekov, G.E. Orymbetova, M.K. Kassymova, E.M. Orymbetov, Zh.A. Abish ANALYSIS OF HAZARDOUS FACTORS IN THE PRODUCTION OF BOILED SAUSAGE WITH ADDED MALT.....	37
M.D. Dauletova, A.K. Umbetova, G.Sh. Burasheva, M.I. Chaudhari, N.Zh. Gemedieva COMPARATIVE STUDY OF MINERAL COMPOSITION AND GOOD QUALITY OF PLANTS OF THE GENUS <i>ATRAPHAXIS VIRGATA</i> , <i>ATRAPHAXIS PYRIFOLIA</i>	50
S. Duzelbayeva, B. Kassenova, Z. Akhatova, S. Konuspayev ANALYSIS OF FATTY ACIDS INCLUDED IN WOOL FAT AND THEIR DISCUSSION.....	61
M. Zhylykybek, T.S. Baizhumanova, S.A. Tungatarova, M.K. Erkibaeva, G.G.Xanthopoulou REGULARITIES OF STABILIZATION OF THE ACTIVE COMPONENT OF OXIDE CATALYSTS IN DEEP OXIDATION OF METHANE.....	71
Y. Ikhsanov, A.S. Shevchenko, Yu. Litvinenko STUDY OF SOME COMPOUNDS AND BACTERICIDAL ACTIVITY OF <i>DATURA STRA</i> <i>MONIUM</i>	84
G.N. Kalmatayeva, G.F. Sagitova, V.I. Trusov, S.A. Sakibayeva, D.D. Asylbekova, M.M. Abdibayeva THE EFFECT OF REGENERATE ON THE PROPERTIES OF RUBBER COMPOUNDS AND THEIR VULCANIZATES.....	96
M.K. Kassymova, R.S. Alibekov, A.Zh. Imanbayev, G. Orymbetova, M. Altayeva USE OF JIDA IN HAM TECHNOLOGY.....	105
A. Koizhanova, A. Bakrayeva, M. Yerdenova, D. Magomedov INVESTIGATION OF THE EFFICIENCY OF HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF OFF-BALANCE COPPER DEPOSITS IN KAZAKHSTAN.....	117
O.V. Rozhkova, Sh.A. Muzdybayeva, K.B. Musabekov, D.M-K. Ibraimova, V.I. Rozhkov, M.T. Yermekov RESEARCH OF ACTIVATE NATURAL NANOSTRUCTURAL MINERALS-BENTONITE USED FOR WASTEWATER TREATMENT.....	138
E.T. Talgatov, F.U. Bukharbayeva, A.M. Kenzheyeva, G.G. Abdigapbarova, T.A. Aubakirov PALLADIUM CATALYSTS DEPOSITED ON TITANIUM DIOXIDE AND MAGNETIC IRON OXIDE IN THE HYDROGENATION OF PHENYLACETYLENE: INFLUENCE OF PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF THE SUPPORT.....	157
A. Tukibayeva, A. Bayeshov, R. Abzhalov, D.D. Asylbekova, A. Yessentayeva THE ROLE OF COPPER (II) IONS IN THE PROCESS OF ANODIC OXIDATION OF PHOSPHINE IN AN ACIDIC MEDIUM.....	175
S. Turganbay, S.B. Aidarova, K.B. Musabekov, A.B. Issayeva, D. Argimbayev EFFECT OF IONIC AND NONIONIC SURFACTANTS ON WETTING OF SULFUR SURFACE.....	187
A.A. Sharipova, A.B. Issayeva, J. Katona, A.A. Babayev, G.M. Madybekova, R. Sarsembekova INVESTIGATION OF THE PH EFFECT ON THE COLLOIDAL-CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITE ZEIN/ROSIN NANOPARTICLES.....	199

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайтах:

www.nauka-nanrk.kz

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

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

Подписано в печать 30.09.2023.

Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

11,0 п.л. Тираж 300. Заказ 3.