

ISSN 2710-1185 (Online)
ISSN 1813-1107 (Print)

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

2(86)

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2024 г.

ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА

ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2024

Журналдың бас редакторы

Директор

Тасибеков Х.С. - х.ғ.к., асоц. проф.

Редакция кеңесінің мүшелері:

Абсадықов Б.Н., ҚР ҰҒА корр.-мүшесі, т.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Айдемир М.**, Ph.D., проф., (Туркия); **Бүркітбаев М.М.**, ҚР ҰҒА академигі, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Дембицкий В.М.**, РЖҒА академигі, х.ғ.д., проф. (Канада); **Дергунов С.А.**, Ph.D., проф. (АҚШ); **Джумадилов Т.Қ.**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Журинов М.Ж.**, ҚР ҰҒА академигі, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Жүсіпбеков Ө.Ж.**, ҚР ҰҒА корр.-мүшесі, т.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Закиров Б.С.**, х.ғ.д., проф. (Өзбекстан); **Зейналов Э.Б.**, Әзірбайжан ҰҒА корр.-мүшесі, х.ғ.д., проф. (Әзірбайжан); **Ибрагимов А.Б.**, х.ғ.д., проф. (Узбекистан); **Қадырбеков Қ.А.**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Каюкова Л.А.**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Малмакова А.Е.**, PhD (Қазақстан); **Мун Г.А.**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Пралиев К.Д.**, ҚР ҰҒА академигі, х.ғ.д. проф. (Қазақстан); **Салахутдинов Н.Ф.**, РҒА корр.-мүшесі, х.ғ.д., проф. (Ресей); **Темель Хамди**, Ph.D., проф. (Түркия); **Фазылов С.Д.**, х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі (Қазақстан); **Ю В.К.**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Жанпейісов Н.Ұ.**, проф., х.ғ.к. (Жапония); **Узакова Ж.Б.** (Техникалық хатшы).

«Қазақстанның химия журналы»

ISSN 2710-1185 (Online); ISSN 1813-1107 (Print)

Құрылтайшы: Еңбек Қызыл Ту орденді Ө.Б. Бектұров атындағы
Химия ғылымдары институты

Тіркеу: Қазақстан Республикасының Мәдениет, ақпарат және қоғамдық
келісім министрлігінде № 3995-Ж 2003 жылғы 25-маусымдағы

2003 жылы құрылған. Жылына 4 рет шығады.

Редакцияның мекен-жайы: 050010 (А26F3Y1), Қазақстан Республикасы, Алматы қ.,
Ш.Уалиханов көшесі, 106. тел. 8 (727) 291-24-64, 8 (727) 291-59-31;
ics_rk@mail.ru

Басылған баспахана: «Нұрай Принт Сервис» ЖШС, Алматы қ., Алмалы ауданы,
Мұратбаева 73 3 кабинет, email: iparuna@yandex.ru

© АҚ «Ө.Б. Бектұров атындағы
Химия ғылымдары институты», 2024

«Қазпошта» АҚ-ның газет-журналдар каталогында немесе оның қосымшаларында
жазылу индексі **75241**.

Главный редактор

Директор

Тасибеков Х.С. - к.х.н., ассоц. проф.

Редакционная коллегия:

Абсадыков Б.Н., член-корр. НАН РК, д.т.н., проф. (Казахстан); **Айдемир М.**, Ph.D., проф., (Турция); **Буркитбаев М.М.**, академик НАН РК, д.х.н., проф. (Казахстан); **Дембицкий В.М.**, академик РАЕН, д.х.н. проф. (Канада); **Дергунов С.А.**, Ph.D., проф. (США); **Джумадилов Т.К.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Джусипбеков У.Ж.**, член-корр. НАН РК, д.т.н., проф. (Казахстан); **Журинов М.Ж.**, академик НАН РК, д.х.н., проф. (Казахстан); **Закиров Б.С.**, д.х.н., проф. (Узбекистан); **Зейналов Э.Б.**, член-корр. НАНА, д.х.н., проф. (Азербайджан); **Ибрагимов А.Б.**, д.х.н., проф. (Узбекистан); **Кадирбеков К.А.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Каюкова Л.А.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Малмакова А.Е.**, PhD (Казахстан); **Мун Г.А.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Пралиев К.Д.**, академик НАН РК, д.х.н., проф. (Казахстан); **Салахутдинов Н.Ф.**, член-корр. РАН, д.х.н., проф. (Россия); **Темель Хамди**, Ph.D., проф. (Турция); **Фазылов С.Д.**, д.х.н., проф., академик НАН РК (Казахстан); **Ю В.К.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Жанпеисов Н.У.**, проф., к.х.н. (Япония); **Узакова Ж.Б.** (Технический секретарь).

«Химический журнал Казахстана».

ISSN 2710-1185 (Online); ISSN 1813-1107 (Print)

Учредитель: Ордена Трудового Красного Знамени Институт химических наук им. А.Б. Бектурова.

Регистрация: Министерство культуры, информации и общественного согласия Республики Казахстан № 3995-Ж от 25 июня 2003 г.

Основан в 2003 г. Выходит 4 раза в год.

Адрес редакции 050010 (A26F3Y1), Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, тел. 8 (727) 291-24-64, 8 (727) 291-59-31; ics_rk@mail.ru

Отпечатано в типографии: ТОО Нурай Принт Сервис, г. Алматы, Алмалинский район, Муратбаева 73 офис 3, email: iparuna@yandex.ru

© АО «Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова», 2024

Подписной индекс **75241** в Каталоге газет и журналов АО «Казпочта» или в дополнении к нему.

Editor-in-Chief

Director

Tassibekov Kh.S. - Candidate of Chemical Sciences, assoc. prof.

Editorial Board:

Absadykov B.N., Corr. Member of NAS RK, Doctor of Technical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Aydemir M.**, Ph.D., Prof. (Turkey); **Burkitbaev M.M.**, Academician of NAS RK, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Dembitskiy V.M.**, Academician of RANS, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Canada); **Dergunov S.A.**, Ph.D., Prof. (USA); **Dzhussipbekov U.Zh.**, Corr. Member of NAS RK, Doctor of Technical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Fazylov S.D.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof., academician of NAS RK (Kazakhstan); **Hamdi Temel**, Ph.D., Prof. (Turkey); **Ibragimov A.B.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Uzbekistan); **Jumadilov T.K.**, Doctor of Chemical Sciences (Kazakhstan); **Kadirbekov K.A.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Kayukova L.A.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Malmakova A.E.**, PhD (Kazakhstan); **Mun G.A.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Praliyev K.D.**, Academician of NAS RK, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Salakhutdinov N.F.**, Corr. Member of RAS, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Russia); **Yu V.K.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Zakirov B.S.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Uzbekistan); **Zhurinov M.Zh.**, Academician of NAS RK, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Zeynalov E.B.**, Corr. Member of NAS of Azerbaijan, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Azerbaijan); **Zhanpeisov N.U.**, Candidate of Chemical Sciences, Professor (Japan); **Uzakova Zh.B.** (Executive Secretary).

«Chemical Journal of Kazakhstan»

ISSN 2710-1185 (Online); ISSN 1813-1107 (Print)

Founder: A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor.

Registration: Ministry of Culture, Information and Public Accord of the Republic of Kazakhstan No. 3995-Ж dated June 25, 2003 year.

«Chemical Journal of Kazakhstan» was founded in 2003 year, publishes four issues in a year.

Address of the Editorial board: 050010 (A26F3Y1), Republic of Kazakhstan, Almaty, Sh. Ualikhanov str., 106, A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor, Fax: 8(727)291-24-64, ics_rk@mail.ru

Printed in the printing house: Nurai Print Service LLP, Almaty, Almaly district, Muratbaeva 73 office 3, email: iparuna@yandex.ru

EXTRACTION OF CHROME FROM FERROCHROME PRODUCTION SLAG USING THE SULFURIC ACID METHOD

R.M. Chernyakova, R.A. Kaiynbayeva, *G.Sh. Sultanbayeva,
U.Zh. Jussipbekov, N.N. Kozhabekova

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

*E-mail: sultanbaeva@mail.ru

Abstract. *Introduction.* Currently, the development of industrial waste recycling processes that reduce the anthropogenic load on the biosphere and ensure the rational use of natural resources is an urgent task. Technogenic waste from ferrochrome production contains chromium, which is one of the most toxic components of industrial waste. To extract chromium from them, the most acceptable method is acid leaching. *The purpose of the work* is to study the influence of temperature, process duration and H₂SO₄ concentration on the extraction of chromium from high-carbon ferrochrome slag into a sulfuric acid solution. Using mathematical planning of a 3-factor experiment, experiments were carried out to extract chromium from the slags of high-carbon ferrochrome production. The H₂SO₄ concentration was varied from 5 to 95% by diluting the concentrated acid. The duration of the process ranged from 10 to 180 minutes at S:L = 1:30, the temperature varied from 22 to 90 °C. *Results and discussion.* The maximum transition of chromium into acid occurs at a temperature of 76-90 °C and a process duration of 145-180 minutes. The degree of extraction reaches 97.9%. The smallest amount of chromium, about 20 mg/L, passes into the weakly concentrated H₂SO₄ solution, the degree of leaching is low and equal to 20.6%. When using 50% H₂SO₄, the highest degree of transition of Cr (94.8%) from ferrochrome slag to sulfuric acid occurs at a high temperature of 90 °C in 150-180 minutes. Deeper extraction of chromium cations into acid occurs at 80-90 °C. The maximum content of Cr³⁺ in the acid is achieved in 46-107 minutes and amounts to (0.33-0.68)%. *Conclusions.* It was revealed that with increasing process duration and increasing temperature, the degree of extraction increases. The maximum transition of chromium into acid from high-carbon ferrochrome slag occurs at a temperature of 76-90 °C and a process duration of 145-180 minutes. The degree of extraction reaches 97.9%. An increase in the temperature of the process of leaching chromium from VUVC with concentrated sulfuric acid initiates the extraction of chromium from the raw material.

Key words: high-carbon ferrochrome slag, sulfuric acid, sulfuric acid leaching, trivalent chromium, recovery rate

<i>Raissa Michailovna Chernyakova</i>	<i>Doctor of Technical Sciences, Professor, Chief Researcher; e-mail: chernyakova1947@mail.ru</i>
<i>Raushan Alibekovna Kaiynbaeva</i>	<i>Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, e-mail: raushan_1972@mail.ru</i>
<i>Gita Shamilyevna Sultanbayeva</i>	<i>Candidate of technical sciences; Senior Researcher, e-mail: sultanbaeva@mail.ru</i>

Citation: Chernyakova R.M., Kaiynbaeva R.A., Sultanbayeva production slag using the sulfuric acid method. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 2(86), 5-14. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-2.2710-1185.16>

*Umirzak Zhumasilovich
Jussipbekov*

*Corresponding Member of the National Academy of Sciences
of the Republic of Kazakhstan, Professor, Doctor of Technical
Sciences, Head of the Laboratory of Chemistry of Fertilizers
and Salts, e-mail: jussipbekov@mail.ru*

*Nazym Nurgudiyrovna
Kozhabekova*

*Candidate of Chemical Sciences, Researcher, e-mail:
kojabekova@mail.ru*

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ХРОМА ИЗ ШЛАКОВ ФЕРРОХРОМНОГО ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОКИСЛОТНЫМ МЕТОДОМ

*Р.М.Чернякова, Р.А.Кайынбаева, Г.Ш.Султанбаева,
У.Ж.Джусупбеков, Н.Н.Кожабекова*

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

**E-mail: sultanbaeva@mail.ru*

Резюме. *Введение.* В настоящее время разработка процессов утилизации промышленных отходов, снижающих антропогенную нагрузку на биосферу и обеспечивающих рациональное использование природных ресурсов, является актуальной задачей. Техногенные отходы производства феррохрома содержат хром, который является одним из наиболее токсичных компонентов промышленных отходов. Для извлечения из них хрома наиболее приемлемым является метод кислотного выщелачивания. *Цель работы* - исследование влияния температуры, продолжительности процесса и концентрации H_2SO_4 на извлечение хрома из высокоуглеродистого феррохромшлака в сернокислотный раствор. С использованием математического планирования 3-х факторного эксперимента проведены опыты по извлечению хрома из шлаков производства высокоуглеродистого феррохрома. Концентрация H_2SO_4 изменялась от 5 до 95% путем разбавления концентрированной кислоты. Продолжительность процесса составляла от 10 до 180 мин при Т:Ж=1:30, температура варьировалась от 22 до 90 °С. *Результаты и обсуждение.* Максимальный переход хрома в кислоту происходит при температуре 76-90 °С и длительности процесса 145-180 мин. Степень извлечения при этом достигает 97,9%. В слабоконцентрированный раствор H_2SO_4 переходит наименьшее количество хрома около 20 мг/л, степень выщелачивания при этом низкая и равна 20,6 %. При использовании 50% H_2SO_4 наибольшая степень перехода Cr (94,8%) из феррохромшлака в серную кислоту происходит при высокой температуре 90 °С за 150-180 минут. Более глубокое извлечение катионов хрома в кислоту происходит при 80-90 °С. Максимальное содержание Cr^{3+} в кислоте достигается за 46-107 минут и составляет (0,33-0,68) %. *Выводы.* Выявлено, что с увеличением продолжительности процесса и повышением температуры степень извлечения возрастает. Максимальный переход хрома в кислоту из высокоуглеродистого феррохромшлака происходит при температуре 76-90 °С и длительности процесса 145-180 мин. Степень извлечения при этом достигает 97,9%. Повышение температуры процесса выщелачивания хрома из ВУФХ концентрированной серной кислотой инициирует извлечение хрома из сырья.

Ключевые слова: высокоуглеродистый феррохромшлак, серная кислота, сернокислотное выщелачивание, трехвалентный хром, степень извлечения

Чернякова Раиса Михайловна

Доктор технических наук, профессор

Кайынбаева Раушан Алибековна

Кандидат технических наук

Султанбаева Гита Шамильевна

Кандидат технических наук

Джусупбеков Омирзак Жумасилович

*Доктор технических наук, Член-корр. НАН РК,
профессор*

Кожабекова Назым Нургудийровна

Кандидат химических наук

1. Введение

В настоящее время проблемы техногенного загрязнения природной среды с каждым годом все более обостряются и начинают приобретать глобальный масштаб. Главным путем поступления хрома в окружающую природную среду являются предприятия по получению хрома и его соединений из хромовой руды и ее дальнейшей переработки. Немаловажную роль в этом играют промотходы этих предприятий [1, 2]. В последние десятилетия одной из актуальных проблем является увеличение использования хрома среди тяжелых металлов в ряде видов антропогенного воздействия и производство хрома, загрязнение хромом почв и растений [3, 4]. Техногенные отходы производства феррохрома содержат хром, являющийся одним из наиболее токсичных компонентов промышленных отходов.

Переработка отвальных шлаков и извлечения из них металлических компонентов с последующим использованием их в качестве вторичного сырья является одной из актуальных проблем в металлургии. В отвалах Актюбинского завода ферросплавов складированы более 12 млн. тонн шлака феррохрома [5]. Анализ современной научной и патентной литературы по переработке и утилизации хромсодержащих шлаков от производства высокоуглеродистого феррохрома позволил выбрать метод серно-кислотной переработки шлаков Актюбинского завода ферросплавов. В работе [6] исследована возможность восстановления шестивалентного хрома с помощью традиционных и альтернативных реагентов. При этом большая часть предлагаемых решений связана с высокотемпературными процессами [7], с применением достаточно агрессивных реагентов. Для извлечения хрома из руд в способе [8] используется метод кислотного выщелачивания. Процесс осуществляется путем смешения хромитовой руды с марганцевым сырьем, содержащим двуокись марганца, размола смеси с введением концентрированной серной кислоты. Соотношение хромитовой руды к марганцевому сырью и серной кислоте варьируется от 1:1:1 до 1:2:10.

В настоящее время в Казахстане наблюдается избыток производства серной кислоты [9]. Поэтому более экономично использовать серную кислоту в качестве реагента выщелачивания хрома шлаков от производства феррохрома. *Цель работы* - исследование влияние ряда технологических параметров, таких как температура, продолжительность процесса и концентрация серной кислоты на извлечение хрома из высокоуглеродистого феррохромшлака в сернокислотный раствор.

2. Методы исследования

Для эксперимента в данной работе использовали шлак от производства высокоуглеродистого феррохрома. Перед проведением исследований

сделан отбор проб шлаков на АО «Актюбинский завод ферросплавов» по ГОСТУ 24991-81. С целью установления сложной зависимости и количественной оценки эксперимента, а также получения достоверных данных с применением метода математического планирования ортогонального рототабельного 3-х факторного эксперимента 2-го порядка был проведен ряд опытов [10]. С использованием компьютерной обработки экспериментальных данных проведён регрессионный анализ полученных результатов. Концентрация серной кислоты изменялась от 5 до 95% путем разбавления концентрированной кислоты. Продолжительность процесса составляла от 10 до 180 мин при Т: Ж=1:30, температура варьировалась от 22 до 90 °С. Число опытов в центре плана для трёхфакторного эксперимента равно 6. Для рототабельности плана также добавляются точки, расположенные на всех осях координат на одинаковых расстояниях $\pm\alpha$ от центра («звёздные точки»). Величина α является «звёздным плечом» и в кодированном виде составляет $\alpha=\pm 1.682$.

Таким образом, эксперимент проводили в количестве 20 опытов:

$$N=2^3+2\cdot 3+6=20 \quad (1)$$

В качестве входных параметров выбраны независимые факторы, влияющие на процесс извлечение: температура Т °С (z_1), время перемешивания $\tau_{\text{пер}}$ (z_2), концентрация серной кислоты $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (z_3). Выходным параметром является содержание хрома после выщелачивания (мг/л) Y (отклик).

3. Результаты и обсуждение

Координаты центра плана, интервалы варьирования и уровни исследования представлены в таблице 1.

Корреляционным анализом после исключения незначимых коэффициентов получено уравнение регрессии, описывающее степень извлечения хрома в зависимости от исследуемых параметров процесса:

$$Y_1=33.119+9.795X_1+6.544X_2+11.925X_1X_2-12.786X_2X_3 \quad (2)$$

а именно $4.6709 < 4.6999$, следовательно, уравнение адекватно описывает эксперимент.

Таблица 1 - Координаты центра плана, интервал варьирования и уровни исследования

Значение переменных			
Кодированное	Натуральное		
	Z ₁ , T, °C	Z ₂ , τ _{пер}	Z ₃ , C H ₂ SO ₄ , мг/л
Верхний уровень (+1)	76.2	145.6	76.8
Центр плана – нулевой уровень (z ₁ ⁰)	56	95	50
Нижний уровень (-1)	35.8	44.4	23.2
Звёздное плечо (+1.682)	90	180	95
Звёздное плечо (-1.682)	22	10	5

Условия опытов в виде матрицы планирования с кодированными значениями (X₁, X₂, X₃) и выходные параметры эксперимента по выщелачиванию хрома из высокоуглеродистого феррохромшлага приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Выходные параметры эксперимента по выщелачиванию хрома в растворах серной кислоты. Исходное содержание хрома 0.97%

№	Z ₁ T °C	Z ₂ Время, мин	Z ₃ C, %	X ₁	X ₂	X ₃	Y _{1cp} , содержание Cr, мг/л	Степень выщелачивания Cr, %
1	-1	-1	-1	35.8	44.4	23.2	36.67	37.80
2	+1	-1	-1	76.2	44.4	23.2	58.52	60.33
3	-1	+1	-1	35.8	145.6	23.2	28.89	29.78
4	+1	+1	-1	76.2	145.6	23.2	71.44	73.65
5	-1	-1	+1	35.8	44.4	76.8	42.78	44.10
6	+1	-1	+1	76.2	44.4	76.8	27.59	28.44
7	-1	+1	+1	35.8	145.6	76.8	15.74	16.23
8	+1	+1	+1	76.2	145.6	76.8	34.07	35.12
9	-1.682	0	0	22	95	50	15.65	16.13
10	+1.682	0	0	90	95	50	69.48	71.63
11	0	-1.682	0	56	10	50	20.00	20.62
12	0	+1.682	0	56	180	50	46.67	48.11
13	0	0	-1.682	56	95	5	39.82	41.05
14	0	0	+1.682	56	95	95	30.56	31.51
15	0	0	0	56	95	50	22.04	22.72
16	0	0	0	56	95	50	24.26	25.01
17	0	0	0	56	95	50	36.85	37.99
18	0	0	0	56	95	50	28.70	29.59
19	0	0	0	56	95	50	31.5	32.83
20	0	0	0	56	95	50	28.33	29.20

Анализ полученного уравнения регрессии показал, что содержание хрома является функцией всех переменных: температуры процесса (°C), времени перемешивания (мин), и концентрации серной кислоты (%). Однако

влияние этих факторов неравнозначно и выглядит следующим образом. Сравнение значений коэффициентов уравнения регрессии 2 показало, что наибольшее влияние на выходной параметр оказывает температура и время процесса.

Температура наряду с концентрацией H_2SO_4 оказывает значительное влияние на процесс извлечения хрома. Ниже приведена графическая зависимость извлечения хрома из феррохромшлака от температуры процесса (рисунок 1).

Кривые перехода Cr в H_2SO_4 в зависимости от температуры в исследуемых условиях носят прямолинейный и однотипный характер (рисунок 1). При использовании 23%-ной H_2SO_4 с увеличением температуры процесса кривые выщелачивания хрома характеризуются максимумом в области 60-80 °C (рисунок 1). При этом степень выщелачивания хрома составляет 98%. Как видно, с увеличением концентрации H_2SO_4 (50%) и с повышением температуры за 10 минут процесса содержание хрома в кислом растворе снижается.

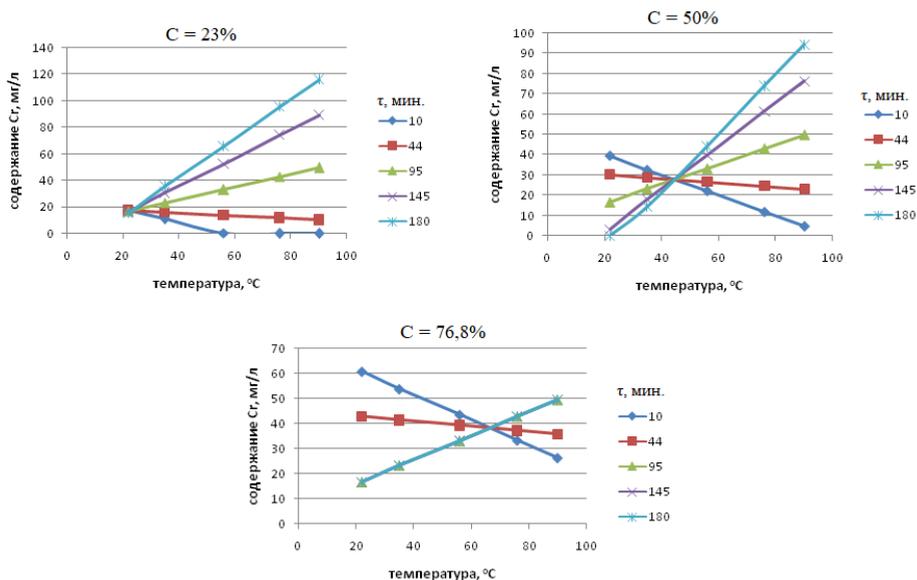


Рисунок 1 – Влияние температуры на выщелачивание Cr из феррохромшлаков (ВУФХ)

А за 145 -180 минут процесса содержание хрома с увеличением температуры до 90 °C повышается.

При высоких концентрациях H_2SO_4 (76.8-95.0%) характер кривых извлечения хрома имеет тенденцию уменьшения содержания хрома за промежуток времени 10-45 мин и постоянного его увеличения с продолжительностью процесса 95 и более минут. Максимальная степень выщелачивания хрома из феррохромшлака – 61.86% при минимальном его

содержании в растворе 60 мг/л отмечается при температуре 20 °С и 10 минут процесса.

Кинетические кривые перехода хрома из феррохромшлака в серную кислоту в зависимости от ее концентрации носят однопиковный характер во всем исследуемом интервале времени и температуре (рисунок 2).

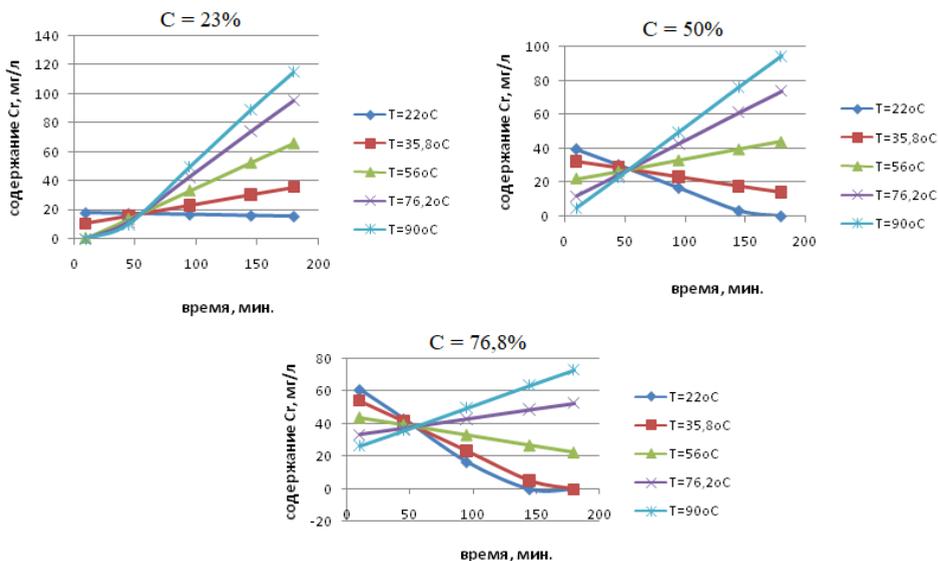


Рисунок 2 – Влияние времени на выщелачивание хрома из феррохромшлака (ВУФХ)

С увеличением продолжительности процесса и повышением температуры степень извлечения возрастает. Максимальный переход хрома в кислоту происходит при температуре 76-90 °С и длительности процесса 145-180 мин. Степень извлечения при этом достигает 97.9%. При низкой концентрации серной кислоты (23%) и низкой температуре выщелачивания содержание хрома практически остается постоянным, степень выщелачивания при этом низкая и равна 20.6 %. При использовании 50% H_2SO_4 наибольшая степень перехода Cr (94.8%) из феррохромшлака в серную кислоту происходит при высокой температуре 90°C за 150-180 минут.

Использование высоких концентраций серной кислоты (76.8-95.0%) в процессах выщелачивания с увеличением температуры (76.2-90 °С) наблюдается повышение перехода Cr в раствор до 50-72%, а при низких температурах 22-35 °С снижение содержания хрома в растворе.

Следует отметить, что заметное в количественном отношении их извлечение в кислоту происходит при 80-90 °С. Причем, в первую очередь в раствор переходит трехвалентный хром. Максимальное содержание Cr^{3+} в кислоте достигается за 46-107 минут и составляет (0.33-0.68) %.

Проведенные исследование влияния нормы серной кислоты на процесс перехода хрома в серную кислоту показано в таблице 3. Условия разложения выбраны из выше проведенного исследования.

Таблица 3 – Влияние нормы H_2SO_4 на переход Cr^{3+} из феррохромшлака в серную кислоту

Соотношение Т:Ж	Содержание Cr в растворе	
	мг/л	Степень перехода, отн.%
1: 30	71.44	73.64
1: 20	48.88	50.39
1: 10	87	88.69
1: 1	50	51.54

Процесс выщелачивания хрома проводили в следующих условиях: $C_{H_2SO_4}=23\%$, температура - $75\text{ }^\circ\text{C}$, время выщелачивания - 145 минут. Опыты проводили при соотношении «феррохромшлак- H_2SO_4 » (Т:Ж) равном 1:1, 1:10, 1:20 и 1:30 в условиях перемешивания.

Полученные результаты влияния соотношения компонентов на переход хрома из феррохромшлака показал, что степень перехода хрома для соотношения Т:Ж=1:1 составляет 51.54%, а повышение нормы кислоты до Т:Ж=1:10 приводит к увеличению и перехода хрома в раствор (88.69%). Дальнейшее повышение нормы кислоты Т:Ж=1:20 приводит к незначительную уменьшению перехода хрома в раствор кислоты и составляет 50.39%.

Таким образом, при разложении феррохромшлака 23%-ной серной кислотой достигается высокая степень извлечения хрома. Оптимальными условиями контакта хрома с серной кислотой, при которых происходит максимальный выход трехвалентного хрома в раствор являются: для ВУФХ $C_{H_2SO_4}=23\%$, температура – $75\text{ }^\circ\text{C}$, время выщелачивания - 145 минут при Т:Ж 1:10.

4. Выводы

Изучено влияние ряда технологических параметров (температура, время, концентрация H_2SO_4) на процесс извлечения хрома из высокоуглеродистого феррохромшлака в сернокислый раствор. Выявлено, что с увеличением продолжительности процесса и повышением температуры степень извлечения возрастает. Максимальный переход хрома в кислоту из высокоуглеродистого феррохромшлака происходит при температуре $76-90\text{ }^\circ\text{C}$ и длительности процесса 145-180 мин. Степень извлечения при этом достигает 97.9%. Повышение температуры процесса выщелачивания хрома из ВУФХ концентрированной серной кислотой инициирует извлечение хрома из сырья. Полученные результаты влияния соотношения компонентов на переход хрома из ВУФХ показал, что степень перехода хрома для соотношения Т:Ж=1:1 составляет 51.54%, а повышение

нормы кислоты до Т:Ж=1:10 приводит к увеличению и перехода хрома в раствор (88.69%).

Финансирование: работа выполнена в АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» в рамках программы целевого финансирования научных исследований на 2023-2025 годы, реализуемой Комитетом науки МНВО РК, по программе BR 21882220. (ПЦФ 23-25)

Конфликт интересов: конфликт интересов между авторами отсутствует.

ФЕРРОХРОМ ӨНДІРІС ШЛАГЫНАН КҮКІРТҚЫШҚЫЛДЫ ӘДІСПЕН ХРОМДЫ БӨЛІП АЛУ

*Р.М.Чернякова, Р.А.Кайыңбаева, Г.Ш.Султанбаева,
У.Ж.Джусипбеков, Н.Н.Кожабекова*

Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты, Алматы, Қазақстан

**E-mail: sultanbaeva@mail.ru*

Түйіндеме. *Kіріспе.* Қазіргі уақытта биосфераға антропогендік жүктемені азайтатын және табиғи ресурстарды ұтымды пайдалануды қамтамасыз ететін өндірістік қалдықтарды қайта өңдеу процестерін дамыту кезек күттірмейтін міндет болып табылады. Феррохром өндірісінің техногендік қалдықтарының құрамында өнеркәсіптік қалдықтардың ең ұлы компоненттерінің бірі болып табылатын хром бар. Олардан хром алу үшін ең қолайлы әдіс қышқылмен шаймалау болып табылады. *Жұмыстың мақсаты* – жоғары көміртекті феррохром қожынан күкірт қышқылы ерітіндісіне хром алу кезінде температураның, процесс ұзақтығының және H_2SO_4 концентрациясының әсерін зерттеу. экспериментті математикалық жоспарлауды 3 факторлы әдістемесін қолдана отырып, жоғары көміртекті феррохром өндірісінің шлактарынан хром алу бойынша тәжірибелер жүргізілді. H_2SO_4 концентрациясы концентрлі қышқылды сұйылту арқылы 5-тен 95%-ға дейін өзгерді. Процестің ұзақтығы Қ:С = 1:30 кезінде 10-нан 180 минутқа дейін, температура 22-ден 90 °С-қа дейін өзгерді. *Нәтижелер мен пікірталас.* Хромның қышқылға максималды ауысуы 76-90 °С температурада және 145-180 минуттық процесс ұзақтығында болады. Шығару дәрежесі 97.9% жетеді. Әлсіз концентрлі H_2SO_4 ерітіндісіне хромның ең аз мөлшері шамамен 20 мг/л өтеді, шаймалау дәрежесі төмен және 20.6% тең. Ал 50% H_2SO_4 қолданғанда Сг (94.8%) феррохром шлактан күкірт қышқылына өтудің ең жоғары дәрежесі 90°С жоғары температурада 150-180 минутта болады. Хром катиондарының қышқылға тереңірек бөлінуі 80-90 °С-та жүреді. Қышқылдағы Cr^{3+} максималды мөлшері 46-107 минутта жетеді және (0.33-0.68)% құрайды. *Қорытындылар.* Процесс ұзақтығының ұлғаюымен және температураның жоғарылауымен ерітіндіге өту дәрежесі жоғарылайтыны анықталды. Хромның жоғары көміртекті феррохром шлактан қышқылға максималды өтуі 76-90°С температурада және процесс ұзақтығы 145-180 минутта жүреді. Шығару дәрежесі 97.9% жетеді. ЖКФХ-дан хромды концентрлі күкірт қышқылымен шаймалау процесінің температурасының жоғарылауы шикізаттан хромды бөледі бастайды.

Түйін сөздер: жоғары көміртекті феррохром шлактары, күкірт қышқылы, күкірт қышқылымен шаймалау, үш валентті хром, қалпына келтіру жылдамдығы

<i>Чернякова Раиса Михайловна</i>	<i>Техника ғылымдары докторы</i>
<i>Кайыңбаева Раушан Әлібекқызы</i>	<i>Техника ғылымдары кандидаты</i>
<i>Сұлтанбаева Гита Шамилқызы</i>	<i>Техника ғылымдары кандидаты</i>
<i>Жүсіпбеков Өмірзақ Жұмасылұлы</i>	<i>Техника ғылымдары докторы</i>
<i>Кожабекова Назым Нұргұдырқызы</i>	<i>Химия ғылымдары кандидаты</i>

Список литературы:

1. Мамырбаев А.А. Токсикология хрома и его соединений. Актөбе: ТОО «Информационно-полиграфический центр Көкжиек» **2012**, 284 с.
2. Мамырбаев А.А. Актуальные проблемы химической безопасности урбанизированных территорий в современных условиях. *Мед. журн. Западного Казахстана. (West Kazakhstan Medical)*. **2015**. С. 36-41. cyberleninka.ru/Грнтиn/aktualnye-problemy...
3. Даулетбаева М.М., Таныбаева А.К., Исмагулова Л.Н., Мұқанова Г.А., Рысмагамбетова А.А. Экологическая оценка влияния хрома на почву и растения города Актөбе. *Вестн. КазНУ. Серия геогр.* **2022**, 65 (2). 86-94. <https://doi.org/10.26577/JGEM.2022.v65.i2.08>
4. Бессонова В.П., Иванченко О.Е. Накопление хрома в растениях и его токсичность: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23861302>
5. Бондаренко И. В., Тастанов Е. А., Садыков Н. М-К., Исмагулова М.Ш. Переработка минеральной части шлаков рафинированного феррохрома с получением гранулированного пористого теплоизоляционного материала. *Компл. использование мин. сырья. № 4.* **2018**, <https://doi.org/10.31643/2018/6445.42>
6. Моделирование процесса восстановления шестивалентного хрома в сточных водах. М.Г. Ахмадиев, Ф.Ф. Шакиров, Л.М. Назипова [и др.]. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* **2014**. Т. 17, № 8. С. 47-49. <https://elibrary.ru/>
7. А.с. 975580 СССР. Способ переработки хроматных шламов. Середя Б.П., Пономарева И.М., Портнягина Э.В. и др. Опул. **1982**.
8. Дюсенова С.Б. Разработка технологии комплексной переработки техногенных отходов хвостов обогащения Донского ТОКа: [дисс.на соиск. ст.докт.фил. PhD] Алматы. **2019**, С. 110. <https://official.satbayev.university/download/documentPhd/13864/Диссертация.pdf>
9. Электронный ресурс: <https://inbusiness.kz/ru/news/v-kazhastane-nablyudaetsya-izbytok-proizvodstva-sernoj-kisloty>
10. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М., *Высшая школа.* **1985**, 327. <https://djvu.online/file/NWx2LKHIffhPC>

References

1. Mamyrbayev A.A. Toxicology of chromium and its compounds. Aqtobe: *LLP Information and Printing Center Kokzhiek*, **2012**, 284.
2. Mamyrbayev A.A. Current problems of chemical safety of urbanized territories in modern conditions. *Med.Journ. of Western Kazakhstan (West Kazakhstan Medical)*. **2015**. pp. 36-41. cyberleninka.ru/Грнтиn/aktualnye-problemy...
3. Dauletbaeva M.M., Tanybaeva A.K., Ismagulova L.N., Mukanova G.A., Rysmagambetova A.A. Environmental assessment of the effect of chromium on soil and plants in the city of Aqtobe. *Bull. of KazNU. Geogr series* **2022**, 65 (2). 86-94. <https://doi.org/10.26577/JGEM.2022.v65.i2.08>
4. Bessonova V.P., Ivanchenko O.E. Accumulation of chromium in plants and its toxicity: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23861302>
5. Bondarenko I.V., Tastanov E.A., Sadykov N.M-K., Ismagulova M.Sh. Processing of the mineral part of refined ferrochrome slag to produce granular porous heat-insulating material. *Integrated use of min. raw materials.* **2018**, (4). 158-165. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.42>
6. Modeling the process of recovery of hexavalent chromium in wastewater / M.G. Akhmadiev, F.F. Shakirov, L.M. Nazipova [and others]. *Bull of Kazan. technol. un-ty.* **2014**. V. 17, No. 8. P. 47-49. <https://elibrary.ru/>
7. A.s. 975580 USSR. Method for processing chromate sludge. Sereda B.P., Ponomareva I.M., Portnyagina E.V. and others. Publ. **1982**.
8. Dyusenova S.B. Development of a technology for complex processing of technogenic waste from enrichment tailings of the Donskoy TOK: [disser. for the degree of PhD]. Almaty. **2019**, 110. <https://official.satbayev.university/download/documentPhd/13864/Диссертация.pdf>
9. Electronic resource: <https://inbusiness.kz/ru/news/v-kazhastane-nablyudaetsya-izbytok-proizvodstva-sernoj-kisloty>
11. Akhnazarova S.L., Kafarov V.V. Optimization of experiments in chemistry and chemical technology. M., *Higher School.* **1985**, 327. <https://djvu.online/file/NWx2LKHIffhPC>

CREATION OF A CHEMICAL CURRENT SOURCE USING REDOX REACTIONS IN THE "IODINE-IODIDE" SYSTEM

A. Bayeshova¹, U. Oraz^{1*}, A. Bayeshov²

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²«National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan», Almaty, Kazakhstan

*E-mail: alhanovna.u@gmail.com

Abstract. *Introduction.* Chemical current sources play an important role in energy supply systems that are closely related to everyday life. The ever-increasing dependence on electricity creates a huge demand for appropriate energy storage devices. *The purpose:* The aim of the work is to create a chemical current source based on the use of the "red – ox" iodine-iodide system and to determine the patterns of formation of electromotive force (EMF) and short-circuit current (short-circuit current) in water solutions depending on the concentration of ions. *Objects.* The experiments are carried out by measuring the EMF formed between graphite electrodes and SCC. A special installation has been assembled, consisting of an electrolyzer with separated electrode spaces, an ammeter, a voltmeter and graphite electrodes. Solutions of iodine and potassium iodide served as the electrolyte. *Results.* In an electrolyzer, the electrode spaces of which are separated by an anionite membrane, when one of the spaces is filled with a solution of iodine and the other with potassium iodide, an EMF is formed between the graphite electrodes. Under optimal conditions, the EMF and SCC values will be higher than 135 mV and 10 mA, respectively. *Conclusion.* The possibility of forming a chemical current source using the "red – ox" iodine-iodide system is shown. The patterns of EMF and SCC formation and their changes depending on ion concentrations are revealed. The results of the study show that "red – ox" systems of alternating valent elements can be used to create flowing chemical current sources with increased electrical capacity.

Keywords: iodine, iodide ions, electromotive force, short-circuit current, electrolyte, graphite, electrode.

Bayeshova Azhar

Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: azhar_b@bk.ru

Oraz Ulzhan

Master, doctoral student, e-mail: alhanovna.u@gmail.com

Bayeshov Abduali

Doctor of Chemical Science, Professor, Academician of the National Academy of Sciences of the Republic Kazakhstan, e-mail: bayeshov@mail.ru

Citation: Bayeshova A., Oraz U., Bayeshov A. Creation of a chemical current source using redox reactions in the "iodine-iodide" system. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 2(86), 15-24. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-2.2710-1185.17>

«ЙОД-ЙОДИД» ЖҮЙЕСİNДЕГІ ТОТЫҒУ-ТОТЫҚСЫЗДАНУ РЕАКЦИЯЛАРЫН ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ ХИМИЯЛЫҚ ТОК КӨЗІН ЖАСАУ

А.К. Баешова¹, Ұ.Ә. Ораз^{1*}, А. Баешов²

¹Әл – Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

²«Қазақстан Республикасының минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі ұлттық орталығы», Алматы, Қазақстан

*E-mail: alhanovna.u@gmail.com

Түйіндеме. *Кіріспе.* Химиялық ток көздері (ХТК) күнделікті өмірмен тығыз байланысты энергиямен жабдықтау жүйелерінде маңызды рөл атқарады. Электр энергиясына үнемі өсіп келе жатқан тәуелділік тиісті энергия сақтау құрылғыларына үлкен сұраныс тудыруда. *Жұмыс мақсаты:* Сулы ерітінділерде йод-йодид «red – ox» жүйесін қолдану арқылы ХТК жасау және осы кезде электр қозғаушы күш (ЭҚК) пен қысқа тұйықталған токтың (ҚТТ) түзілу заңдылықтарын анықтау. *Әдістер.* Эксперименттер графит электродтарының арасында түзілген ЭҚК және ҚТТ мәндерін өлшеу әдісімен жүргізілді. Қондырғы электродтық кеңістіктері бөлінген электролизерден, амперметр, вольтметр және графит электродтарынан құралған. Электролит ретінде йод және калий йодиді ерітінділері қолданылған. *Нәтижелер және талқылау.* Электродтық кеңістіктері анионитті мембранамен бөлінген электролизерде кеңістіктің бірін йод, ал екіншісін – калий йодиді ерітіндісімен толтырған кезде, графит электродтарының арасында ЭҚК пайда болады. Оптималды жағдайда ЭҚК және ҚТТ мәндері, сәйкесінше 135 мВ және 10 мА-ден жоғары болады. *Тұжырым.* Йод-йодид «red – ox» жүйесін қолданып, химиялық ток көзін жасау мүмкіндігі көрсетілді. ЭҚК және ҚТТ-тың түзілу және олардың иондардың концентрацияларына байланысты өзгеру заңдылықтары анықталды. Зерттеу нәтижелері ауыспалы валентті элементтердің «red-ox» жүйелерін ағынды химиялық ток көздерін жасауда қолдануға болатыны көрсетеді.

Кілт сөздер: йод, йодид иондары, электр қозғаушы күш, қысқа тұйықталған ток, электролит, графит, электрод.

<i>Баешова Ажар Коспановна</i>	<i>Техника ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Ораз Ұлжан Әлханқызы</i>	<i>Магистр, докторант</i>
<i>Баешов Абдуали</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі</i>

1. Кіріспе

Химиялық ток көздерінде (ХТК), бір электродта тотығу реакциясы, ал екінші электродта тотықсыздану реакциялары жүреді, осылардың нәтижесінде сыртқы электр тізбегінде электр тогы пайда болады. Химиялық ток көздерінің артықшылығы сонда, олар автономды жағдайда электр тогын пайдалануға мүмкіншілік береді. Химиялық ток көзін жасау үшін потенциалдарының мәні әртүрлі болып келетін электродтар қолданылады. Осы екі электродтың потенциал мәндерінің айырмашылығы жоғары болған сайын, электр қозғаушы күштің (ЭҚК) мәні де жоғарылай түседі [1].

Бүгінгі күні химиялық ток көздерінің ең кең таралған түрі литий-ионды аккумулятор болып табылады, бірақ олардың да кемшіліктері жоқ емес. Олар: температуралық диапазонының кішілігі (төмен және жоғары температурада жұмыс істемейді), циклдік қызмет ету мерзімінің қысқалығы, бағасының жоғарылығы, уыттылығы және тек күрделі электролиттерде жұмыс істеуі болып табылады [2]. Ондаған жылдар бойы электролиттер мен

электродтардың жетілдірілуі арқылы электрохимиялық энергияны сақтау жолдары дамуда. Энергияны сақтау қабілеті және энергияны сақтау құрылғыларының қауіпсіздігі іс жүзінде электрод пен электролит арасындағы иондар мен электрондардың орналасуымен анықталады. Келесі авторлар [3] электролит ретінде иондық сұйықтықтарды пайдаланатын литий-ионды аккумуляторлар мен суперконденсаторлардың физика-химиялық және электрохимиялық қасиеттерін қарастырған. Қуатты және ұзақ қызмет ететін электрохимиялық ток көздеріне деген сұранысты қанағаттандыру үшін жан-жақты ғылыми жұмыстар жүргізілуде [4]. Кейінгі кездері электрсыйымдылығы жоғары ағынды химиялық ток көздерін жасау бағытында ғылыми жұмыстар жүргізіліп келеді [5]. Қазіргі таңда әртүрлі валентті күйде бола алатын - темір, ванадий, хром, мыс, бром иондарын және тағы басқа көп валентті иондар негізіндегі тотығу-тотықсыздану жұптарының және олардың қосылыстарының «red-ox» потенциалдары зерттелген [6]. Сонымен қатар ағынды red-ox батареяларында, тотығу-тотықсыздану компоненті ретінде ерігіштігі жоғары, құны төмен, жоғары электрохимиялық қайтымдылығы сияқты қасиеттерінің арқасында иод-иодид иондарын қолдану тиімді болатындығы көрсетілген [7,8] және белгілі химиялық ток көздерінің түрлері қарастырылып, соңғы онжылдықта жасалған энергияны сақтау құрылғылары ұсынылған [9]. Бірқатар ғылыми-зерттеу жұмыстарда йодтың және оның қосылыстарын электрохимиялық тұрғыдан қайтымды жүйелер ретінде қолдану мүмкіндіктері көрсетілген, мысалы, металл-йодид жүйелерін [10,11], сонымен қатар йод-йодат жүйесін де қолдану мүмкіндігі айқындалған [12]. Осыған байланысты йод-йодид жүйелерін химиялық ток көздері ретінде пайдалануға болатынын көрсететін зерттеулер жүргізу өзекті мәселе болып есептелінеді.

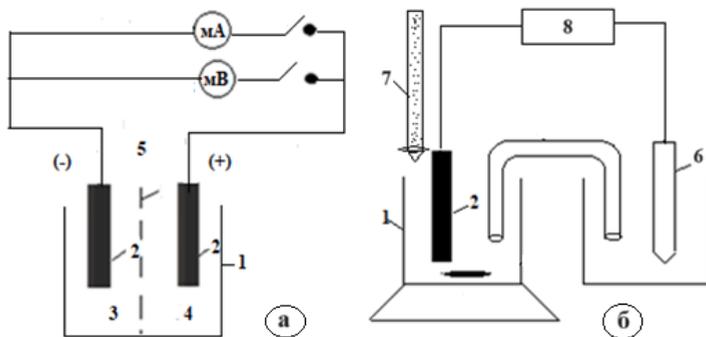
Біздің жұмысымыздың негізгі мақсаты: сулы ерітінділерде йод-йодид «red – ox» жүйесін қолдану арқылы химиялық ток көзін жасау және осы кезде электр қозғаушы күш пен қысқа тұйықталған токтың түзілу заңдылықтарын анықтау.

2. Зерттеу әдістері

Зерттеулер екі кеңістігі катионитті мембранамен (5) бөлінген электролизерде (1) жүргізілді. Электролизердің бір кеңістігі - калий йодиді (3), ал екінші кеңістігі (4) - йод бар электролитпен толтырылды. Инертті электродтар ретінде графит (2) электродтары қолданылды. Электролизердің принципіалды схемасы 1 – суретте көрсетілген.

Алғашқы зерттеулерімізде тотыққан және тотықсызданған иондардың концентрацияларының мөлшерінің инертті электродтардың потенциалдарына қалай әсер ететінін білу үшін, құрамында йод бар ерітіндіге йодид иондары бар ерітінді қосып және керісінше, йодид ерітінділеріне йод қосып, электрод потенциалдарының мәндері өлшенді. Алғашқы зерттеулерді көлемі 250 мл-ге тең химиялық стаканға концентрациясы 10 г/л, көлемі 20 мл калий йодидінің сулы ерітіндісін

құйып, оған бюретка (7) арқылы йод ерітіндісін біртіндеп қоса отырып, осы электролиттің тотығу-тотықсыздану потенциалы өлшенді.



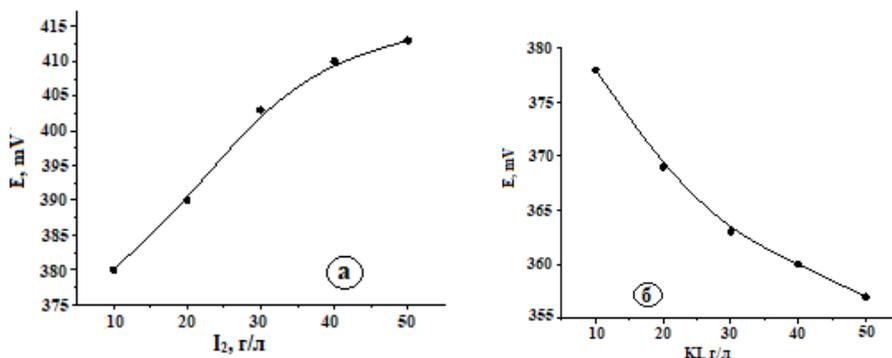
Сурет 1- Йод-йодид «red-ox» жұбын қолдану арқылы химиялық ток көзін жасауға (а) және графит электродының «red-ox» потенциалын өлшеуге арналған (б) қондырғылардың принципиалды схемасы.

Салыстырмалы электрод ретінде хлор-күміс электроды (6) қолданылды, потенциал мәні сол электродқа сәйкес, салыстырыла отырып, 1б - суретінде көрсетілген қондырғыда өлшенді. Калий йодидіне әрбір 5 мл йод ерітіндісі құйылған сайын графит электродының «red-ox» потенциалы өлшенді. Электролит магнитті араластырғыш және ротордың көмегімен араластырылды.

3. Зерттеу нәтижелері мен талқылануы

Химиялық ток көзі (ХТК) болып табылатын аккумуляторды жасауда, электродтарда жүретін реакциялар міндетті түрде қайтымды болуы керек. Әдетте, тотығу-тотықсыздану электродтарында жүретін реакциялар қайтымды болатындығы белгілі. ХТК жасау үшін тұйық жүйеде электролиттерге салынған потенциал мәндерінің айырмашылығы бар екі электрод болуы тиіс. Олай болса, мәндері әртүрлі «red-ox» электродтарын қолдану арқылы да ХТК жасауға болады деп жорамалдауға болады. Ал белгілі көлемде жиналған бұл электролиттерді электролизердің бір-бірінен мембранамен бөлінген екі кеңістігі арқылы өткізе отырып, электрсійымдылығы өте жоғары аккумуляторлар жасауға болатындығын алдын-ала жүргізілген зерттеулер көрсетті.

Алғашқы зерттеулерде калий йодиді ерітіндісінің концентрациясы 10 г/л-ге тең болды. Оған йод ерітіндісін қосып отырған кездегі инертті графит электродының потенциалының өзгеруі 2а - суретте көрсетілген. Назар аударатын болсақ, ерітіндідегі йодтың концентрациясы 10 г/л болғанда, ерітіндінің red-ox потенциалының мәні 380.1 мВ, ал 50 г/л болғанда, 412.5 мВ болды.



Сурет 2 – Йод-йодид жүйесіндегі «red-ox» потенциалдың өзгеруіне KI (а) және I₂ (б) концентрацияларының әсері.

Зерттеу нәтижелері Нернст тендеуіне сәйкес, инертті графит электродының «red-ox» потенциалы мәнінің өсетінін көрсетті.

Келесі зерттеуімізде 10 г/л йод ерітіндісіне калий йодиді ерітіндісін біртіндеп қосқан кездегі потенциал мәнінің өзгеруі қарастырылды. Бұл кезде керісінше, ерітіндідегі калий йодиді концентрациясының өсуі, электродтың «red-ox» потенциалының мәнін теріс жаққа қарай ығыстырады. Бұл зерттеулеріміздің нәтижелері де Нернст тендеуіне сәйкес келіп отыр. Ерітінді құрамында 10 г/л йодид иондары болғанда, электрод потенциалының мәні 379.3 мВ болса, 50 г/л болғанда 357.5 мВ-қа тең болды (2б - сурет).

Ары қарай 1а - суретте көрсетілген электролизердің бір кеңістігіне (3) калий йодиді, ал екінші кеңістігіне (4) йод бар электролитті құйып, олардың концентрацияларын біртіндеп өзгерте отырып, олардағы екі электрод арасында түзілген электр қозғаушы күштің (ЭҚК) және қысқа тұйықталған ток (ҚТТ) мөлшерінің мәндеріне әсері зерттелді.

Калий йодиді бар кеңістіктегі графит электродында йодид иондарының тотығу реакциялары орын алады:



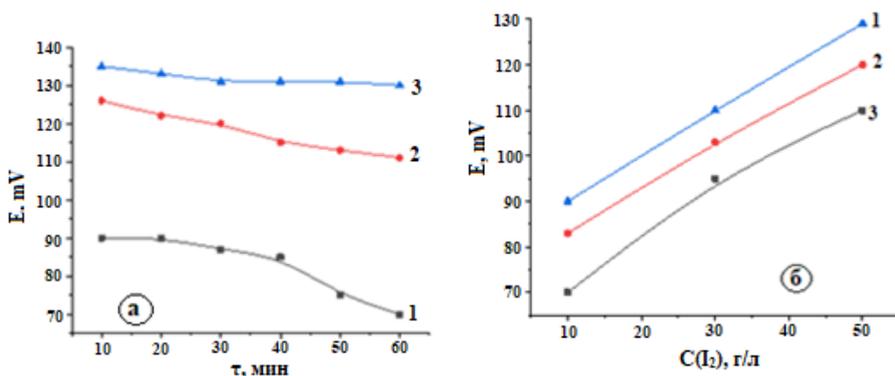
ал екінші кеңістіктегі электродта, йодтың тотықсыздану реакциясы орын алады:



Зерттеу кезінде гальваникалық элементтің екі электрод арасындағы пайда болған ЭҚК және ҚТТ мәнін анықтау 1-суретте көрсетілген қондырғыда іске асырылды. Екі электрод арасындағы электр қозғаушы күшті өлшеу үшін (8) кілтті ажыратып, (9) кілтті қосады. Осы жағдайда тізбекке параллель қосылған милливольтметр арқылы ЭҚК шамасын өлшеуге болады. Ал (9) кілтті ажыратып, (8) кілтті қосу арқылы, ҚТТ шамасы тізбекке жалғанған миллиамперметр арқылы өлшенеді. Бұл құбылысты Нернст тендеуі бойынша иондардың концентрацияларынан өзгеруіне байланысты деп түсіндіруге болады. Йод концентрациясынан өсуі

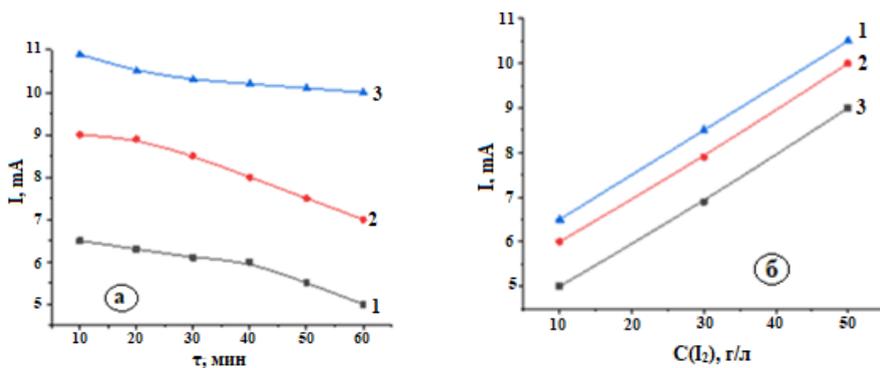
ЭҚК пен ҚТТ мәнін өсіреді, ал уақыт өткен сайын иондардың концентрациясы төмендейді.

Алғашқы зерттеу жұмыстары күкірт қышқылы қосылмаған йод-йодид сулы ерітінділерімен жасалынды және тәжірибе барысында ЭҚК пен ҚТТ мәндерінің өзгеруі тіркелді. Ал «йод-йодид» гальваникалық жүйесіне күкірт қышқылын қосқан кезде ЭҚК-тің және ҚТТ-тың мәні қарқынды өсетіні байқалды. Электролитке 50 г/л күкірт қышқылын қосқан кезде ЭҚК мәндерінің 45 мВ-тен жоғары болатынды, ал ҚТТ 10 еседей өсетіндігі байқалды (3,4- суреттер). Бұл құбылыс ерітінді электр өткізгіштігінің өсуімен тікелей байланысты.



[KI] = 10 г/л, H₂SO₄ = 50 г/л, t = 25 °C

Сурет 3 - «Йод-йодид» жүйесіндегі ЭҚК-нің мәніне уақыттың (а) және йод концентрациясының (б) әсері: а - йод, г/л: 1 - 10; 2 - 20; 3 - 30; 4 - 40; 5 - 50, б - τ, мин: 1 - 10; 2 - 30; 3 - 60.

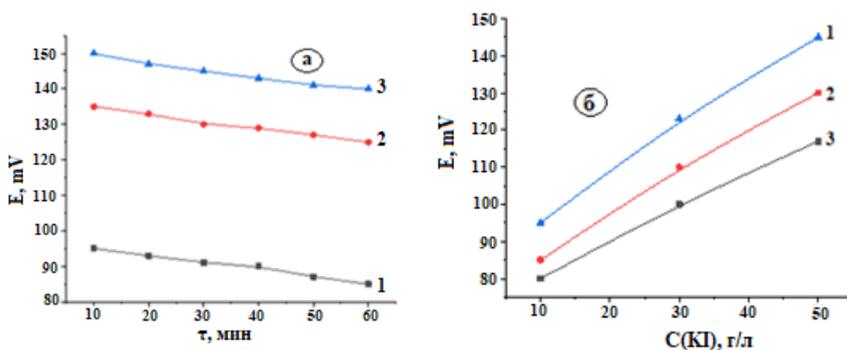


[KI] = 10 г/л, H₂SO₄ = 50 г/л, t = 25 °C

Сурет 4 - «Йод-йодид» жүйесіндегі ҚТТ-тың мөлшеріне уақыттың (а) және йод иондарының (б) концентрациясының әсері: а - йод, г/л: 1 - 10; 2 - 30; 3 - 50, б - τ, мин: 1 - 10; 2 - 30; 3 - 60.

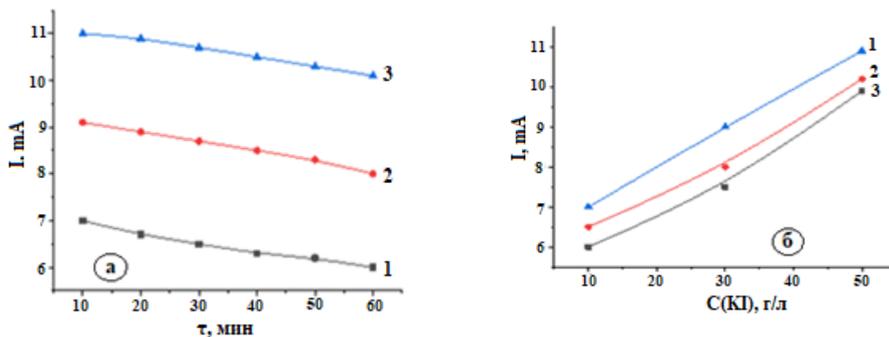
Бұл зерттеулерде «йод-йодид» гальваникалық жұбында, электролизердің бір кеңістігінде йод концентрациясын тұрақты етіп ұстап, екінші кеңістігіндегі йодид иондарының концентрациясы өзгерген кездегі ЭҚК және ҚТТ мәндерінің өзгеру заңдылықтары зерттелді. Электролизердің бір жартылай кеңістігінде йодид иондарының концентрациясының өсуі, бұл жағдайда да ЭҚК-тің және ҚТТ-тың мәндерінің Нернст теңдеуіне сәйкес өсетіні байқалады. Уақыт артқан сайын гальваникалық элементтің негізгі көрсеткіштерінің төмендеуін осы иондардың концентрацияларының төмендеуімен түсіндіруге болады.

Зерттеу нәтижелерін талқылай келе, «йод-йодид» red-ox қайтымды реакциялар жүйесін қолдану арқылы гальваникалық элемент жасауға болатындығы көрсетілді. Электродтық кеңістіктері мембрана арқылы бөлінген электролизерді қолданып, олардың әрбір кеңістігін йод немес йодид иондары бар ерітіндімен толтырып, инертті графит электродтарын салып, химиялық ток көзін жасауға болатындығын зерттеу нәтижелері көрсетті. Әрбір гальваникалық элементтің ЭҚК-нің және ҚТТ-тың мәндері сәйкесінше 135 мВ және 10 мА-ге тең болатындығы көрсетілді. Бұл жағдайда да, электролитке күкірт қышқылын қосқан кезде ЭҚК-тің және ҚТТ-тың мәндері күрт өседі (5,6- суреттер).



$[I_2] = 10 \text{ г/л}$, $H_2SO_4 = 50 \text{ г/л}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Сурет 5 - «Йод-йодид» жүйесіндегі ЭҚК-нің мәніне уақыттың (а) және йодид иондарының концентрациясының (б) әсері: а - $[KI]$, г/л: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50, б – τ , мин: 1 – 10; 2 – 30, 3 – 60.



$$[I_2] = 10 \text{ г/л}, H_2SO_4 = 50 \text{ г/л}, t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Сурет 6 - «Йод-йодид» жүйесіндегі ҚТТ-тың мөлшеріне уақыттың (а) және йодид иондарының (б) концентрациясының әсері: а - $[KI]$, г/л: 1 - 10; 2 - 30; 3 - 50, б - τ , мин: 1 – 10; 2 – 30, 3 – 60.

Йод және йодид иондары бар тотығу-тотықсыздану жүйесін қолдану арқылы гальваникалық элементтер жиынтығын қолданып, қуатты химиялық ток көзін жасауға болатындығы анықталды. Йод және йодид иондары бар ерітінділерді қолдану арқылы сыйымдылығы өте жоғары ағынды аккумулятор жасауға болатындығын зерттеу нәтижелері нақты көрсетті.

Табиғаты бірдей, бірақ әртүрлі валентті иондарды ағынды ток көздерін жасауда қолдану, электролиттердің бір-бірімен кездейсоқ араласып кетуі айтарлықтай проблемаларды туғызбайды. Бұл ағынды химиялық ток көздерін қолдану арқылы қарапайым ХТК іске асыруды оңайлатады. Нәтижесінде “ $I_2 - I^-$ » «red-ox» жұбын қолдану арқылы ағынды химиялық ток көзін жасауға болатындығы анық көрсетілді.

4. Қорытынды

Қорыта айтқанда, «йод – йодид» «red-ox» жүйесін және графит электродтарын қолдану арқылы, электродтық кеңістіктері анионитті мембранамен бөлінген электролизерді пайдаланып, химиялық ток көзін жасауға болатындағы айқын көрсетілді. Екі электрод кеңістігіндегі тотыққан және тотықсызданған иондардың концентрацияларының және олардың ара-қатынасына байланысы, сәйкесінше, белгілі бір мөлшердегі электр қозғаушы күш пайда болатыны анықталды. Электролизердің әрбір кеңістіктеріндегі йод және йодид иондарының концентрацияларының өзгеруінің ЭҚК және ҚТТ мәндеріне әсері зерттелді. Нәтижесінде, осындай қондырғыны химиялық ток көзі ретінде қолдануға болатындығы көрсетілді. Оптималды жағдайда гальваникалық элементтің ЭҚК және ҚТТ-тың мәндері, сәйкесінше, 135 мВ және 10 мА – ден жоғары болатындығы көрсетілді.

Мүдделер қақтығысы: Авторлар бұл мақалада өзара мүдделер қақтығысының жоқтығын мәлімдейді.

СОЗДАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ "ЙОД-ЙОДИД"А.К. Баешова¹, У.А. Ораз^{1*}, А. Баешов²¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан² «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан», Алматы, Казахстан*E-mail: alhanovna.u@gmail.com

Резюме. *Введение.* Химические источники тока играют важную роль в системах энергоснабжения, тесно связанных с повседневной жизнью. Постоянно растущая зависимость от электроэнергии создает огромный спрос на соответствующие устройства хранения энергии. *Цель работы:* Целью работы является создание химического источника тока на основе применения «red – ox» системы йод-йодид и определение закономерностей формирования величин электродвижущей силы (ЭДС) и тока короткого замыкания (ТКЗ) в водном растворе в зависимости от концентрации ионов. *Методология.* Эксперименты проводятся методом измерения ЭДС, формирующейся между графитовыми электродами и ТКЗ. Собрана специальная установка, состоящая из электролизера с разделенными электродными пространствами, амперметра, вольтметра и графитовых электродов. Электролитом служили растворы йода и йодида калия. *Результаты и обсуждение:* В электролизере, электродные пространства которого разделены анионитовой мембраной, при заполнении одного пространства йодом, а другого – йодидом калия, между графитовыми электродами возникает ЭДС. В оптимальных условиях значения ЭДС и ТКЗ будут выше 135 мВ и 10 мА соответственно. *Заключение.* Показана возможность формирования химического источника тока с использованием «red – ox» системы йод-йодид. Выявлены закономерности образования ЭДС и ТКЗ и изменения их в зависимости от концентраций ионов. Результаты исследования показывают, что «red – ox» системы переменновалентных элементов могут быть использованы для создания проточных химических источников тока с повышенной электроемкостью.

Ключевые слова: йод, йодид-ионы, электродвижущая сила, ток короткого замыкания, электролит, графит, электрод.

<i>Баешова Ажар Коспановна</i>	<i>Доктор технических наук, профессор</i>
<i>Ораз Улжан Альхановна</i>	<i>Магистр, докторант</i>
<i>Баешов Абдуали</i>	<i>Доктор химических наук, профессор, академик НАН РК</i>

Әдебиеттер тізімі

1. Баешов А., Баешова А.К., Баешова С.А. Электрохимия (теориясы мен қолданылуы): оқу құралы, Қаз. Универ. **2020**, 312. <https://ebin.pub/9786010400740.html>
2. Нижниковский Е.А., Шимченко В.А., Кузовов В.В. Обеспечение резервного электропитания автономной радиоэлектронной аппаратуры длительного действия. *Электрохим. Энер.*, 2000, **1**, 68–73. <https://303421.selcdn.ru/soel-upload/clouds/1/iblock/522/52251ebb9d235ea922132b35e71d7de8/201002012.pdf>
3. Kim E. et al. Ionic liquid electrolytes for electrochemical energy storage devices. *Materials*. **2021**, **14**. <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/14/4000>
4. Zhang K., Jin Z. Halogen-enabled rechargeable batteries: Current advances and future perspectives. *Energy Stor. Mat.* **2022**, **45**, 332-369. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2405829721005651>
5. Li J., Xu Z., Wu M. Halogen enabled aqueous flow cells for large-scale energy storage: current status and perspectives. *Jour. of Power Sour.* **2023**, **581**, 233477. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775323008534>
6. Petrov M. M. et al. Redox flow batteries: Role in modern electric power industry and comparative characteristics of the main types. *Russ. Chem. Rev.* **2021**, **90**(6), 677. <https://iopscience.iop.org/article/10.1070/RRCR4987/meta>

7. Jang W. J. et al. Effect of an iodine film on charge-transfer resistance during the electro-oxidation of iodide in redox flow batteries. *ACS App. Mat. & Inter.* **2021**, 13(5), 6385-6393. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.0c22895>
8. Агафонов Д.В., Эрк А.Ф. Выбор химического источника тока для буферной батареи возобновляемых источников энергии. *АгроЭкоИнженерия* **2018**, 26–33. <https://cyberleninka.ru/article/n/tselesoobraznost-ispolzovaniya-solnechnyh-elektrostantsiy-na-selskih-territoriyah>
9. Zhang L. et al. Metal–iodine batteries: achievements, challenges, and future. *Ener. Environ. Sci.* **2023**, 16(11), 4872-4925. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2023/ee/d3ee01677c>
10. Ishita I. et al. Unlocking the potential of KI as redox additive in supercapacitor through synergistic enhancement with H₂SO₄ as a co-electrolyte. *Electr. Acta.* **2023**, 451, 142286. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468623004668>
11. Abhijith P. P. et al. I Electrochemical Energy. *Pol. and Cer. Elect. for Ener. Stor. Dev.* **2021**, 1. https://scholar.google.com/scholar?cluster=12905040904522512415&hl=ru&as_sdt=0,5&as_ylo=2020
12. Modestov A., Andreev V., Antipov A. Aluminum. Bromate and Aluminum. Iodate Mechanically Rechargeable Batteries. *Batteries* 2022. **2022**, 8, 270. <https://www.academia.edu/download/97282322/pdf.pdf>.

References

1. Baeshov A., Baeshova A.K., Baeshova S.A. Elektrohimiya (teoriyasy men koldanylyu): oku kuraly, *Kaz. Univer.*, **2020**, 312. <https://ebin.pub/9786010400740.html>
2. Nizhnikovskij E.A., Shimchenko V.A., Kuzovov V.V. Obespechenie rezervnogo elektropitaniya avtonomnoj radioelektronnoj apparatury dlitel'nogo dejstviya. *Elektrohim. Ener.*, **2000**, 1, 68–73. <https://303421.selcdn.ru/soel-upload/clouds/1/iblock/522/52251ebb9d235ea922132b35e71d7de8/201002012.pdf>
3. Kim E. et al. Ionic liquid electrolytes for electrochemical energy storage devices. *Materials.* **2021**, 14. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2405829721005651>
4. Zhang K., Jin Z. Halogen-enabled rechargeable batteries: Current advances and future perspectives. *Energy Stor. Mat.* **2022**, 45, 332-369. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2405829721005651>
5. Li J., Xu Z., Wu M. Halogen enabled aqueous flow cells for large-scale energy storage: current status and perspectives. *Jour. of Power Sour.* **2023**, 581, 233477. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775323008534>
6. Petrov M. M. et al. Redox flow batteries: Role in modern electric power industry and comparative characteristics of the main types. *Russ. Chem. Rev.* **2021**, 90(6), 677. <https://iopscience.iop.org/article/10.1070/RCR4987/meta>
7. Jang W. J. et al. Effect of an iodine film on charge-transfer resistance during the electro-oxidation of iodide in redox flow batteries. *ACS App. Mat. & Inter.* **2021**, 13(5), 6385-6393. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.0c22895>
8. Агафонов Д.В., Эрк А.Ф. Выбор химического источника тока для буферной батареи возобновляемых источников энергии. *АгроЭкоИнженерия*. **2018**, 26–33. <https://cyberleninka.ru/article/n/tselesoobraznost-ispolzovaniya-solnechnyh-elektrostantsiy-na-selskih-territoriyah>
9. Zhang L. et al. Metal–iodine batteries: achievements, challenges, and future. *Ener. Environ. Sci.* **2023**, 16(11), 4872-4925. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2023/ee/d3ee01677c>
10. Ishita I. et al. Unlocking the potential of KI as redox additive in supercapacitor through synergistic enhancement with H₂SO₄ as a co-electrolyte. *Electr. Acta.* **2023**, 451, 142286. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468623004668>
11. Abhijith P. P. et al. I Electrochemical Energy. *Pol. and Cer. Elect. for Ener. Stor. Dev.* **2021**, 1. https://scholar.google.com/scholar?cluster=12905040904522512415&hl=ru&as_sdt=0,5&as_ylo=2020
12. Modestov A., Andreev V., Antipov A. Aluminum. Bromate and Aluminum. Iodate Mechanically Rechargeable Batteries. *Batteries* 2022. **2022**, 8, 270. <https://www.academia.edu/download/97282322/pdf.pdf>.

SCIENTIFIC SUBSTANTIATION OF THE MAXIMUM PERMISSIBLE CONCENTRATION OF OIL IN THE SOIL FOR THE TERRITORY OF THE INDUSTRIAL ZONE OF THE UZEN DEPOSIT IN THE MANGYSTAU REGION

E.A.Tusupkaliev ^{1*}, U.Zh.Jussipbekov ¹, M.N.Baiymbetov ¹, Zh.N. Kainarbayeva ¹,
A.Zh.Baizak ¹, Z.K.Maimekov ²

¹JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Almaty, Kazakhstan

²Kyrgyz-Turkish Manas University, Bishkek, Kyrgyzstan

*E-mail: t_ersin@mail.ru

Abstract. *Introduction.* The development and operation of an oil field is accompanied by an oil spill and the formation of oil-contaminated soils. The process of natural restoration of oil-contaminated soils is extremely slow. Therefore, among environmental protection measures, the rationing of oil content in soils is extremely important. *The purpose of the work* is to develop a standard for the maximum permissible concentration of oil in the soil for the industrial zone of the Uzen field. *Methods.* The basis for the development of the maximum permissible concentration of oil in the soils of the studied field is the "Methodological recommendations for the hygienic justification of the maximum permissible concentration of chemicals in the soil". The determination of the mass fraction of oil in the studied media was performed by gas-liquid chromatography. The chemical composition of the soil was determined by atomic absorption spectrometry. The determination of the specific activity of radionuclides was carried out by gamma-spectrometric method on the «MKS 01A Multirad» spectrometer. *Results and discussion.* During the work for the field, in accordance with the requirements for substantiating the maximum permissible concentration, an assessment was made on the physico-chemical and biological properties of soils and oils. Based on the experimental data obtained, the maximum permissible concentration of oil in the soil of the industrial zone of the Uzen field at the level of 3 g/kg is justified and reflects the real conditions in which oil intake in the soil will not cause harmful effects on human health and the environment.

Keywords: Monitoring, oil, soil, maximum permissible concentration, biological activity, contaminated soil.

<i>Tusupkaliyev Ersin Adietovich</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, e-mail: t_ersin@mail.ru</i>
<i>Umirzak Zhumasilovich</i>	<i>Corresponding Member of the NAS RK, Professor, Doctor of Technical Sciences, e-mail: jussipbekov@mai.ru</i>
<i>Dzhussipbekov</i>	<i>of Technical Sciences, e-mail: jussipbekov@mai.ru</i>
<i>Baiymbetov Mizambek Nurbayevich</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences; e-mail: bmizam@mail.ru</i>
<i>Kainarbayeva Zhaniya Nuebekovna</i>	<i>Master, e-mail: zhaniya.kn@gmail.com</i>
<i>Baizak Asel Zheniskyzy</i>	<i>Master, e-mail: asel6.03.78@mail.ru</i>
<i>Maymekov Zarlyk Kaparovich</i>	<i>Doctor of technical sciences, professor, e-mail: zarlyk.maymekov@manas.edu.kg</i>

Citation: Tusupkaliev E.A., Jussipbekov U.Zh., Baiymbetov M.N., Kainarbayeva Zh.N., Baizak A.Zh., Maimekov Z.K. Scientific substantiation of the maximum permissible concentration of oil in the soil for the territory of the industrial zone of the Uzen deposit in the mangystau region. (Review). *Chem. J. Kaz.*, 2024, 2(86), 25-35. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-2.2710-1185.18>

НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕФТИ В ПОЧВЕ ДЛЯ ТЕРРИТОРИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЗОНЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УЗЕНЬ МАНГИСТАУСКОЙ ОБЛАСТИ

Е.А.Тусупкалиев^{1*}, У.Ж.Жусипбеков¹, М.Н.Баимбетов¹, Ж.Н.Кайнарбаева¹,
А.Ж.Байзак¹, З.К.Маймеков²

¹АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

²Кыргызско-Турецкий Университет Манас, Бишкек, Кыргызстан

*E-mail: t_ersin@mail.ru

Резюме. *Введение.* Разработка и эксплуатация нефтяного месторождения сопровождается проливом нефти, образованием замазученных грунтов. Процесс естественного восстановления загрязненных нефтью почв осуществляется чрезвычайно медленно. Поэтому в числе природоохранных мероприятий нормирование содержания нефти в почвах является чрезвычайно важным. *Цель работы* – разработка норматива предельно допустимой концентрации (ПДК) нефти в почве для промышленной зоны месторождения Узень. *Методы.* В основу разработки ПДК нефти в почвах исследуемого месторождения взяты «Методические рекомендации по гигиеническому обоснованию ПДК химических веществ в почве». Определение массовой доли нефти в исследуемых средах выполнялись методом газожидкостной хроматографии. Химический состав почвы определялось методом атомно-адсорбционной спектроскопии. Определение удельной активности радионуклидов проводилось гамма-спектрометрическим методом на спектрометре «МКС 01А «Мультирад». *Результаты и обсуждение.* В ходе работ для месторождения в соответствие с требованиями по обоснованию ПДК дана оценка по физико-химическим и биологическим свойствам почв и нефтей. Исходя из полученных экспериментальных данных, предельно-допустимая концентрация нефти в почве промышленной зоны месторождения Узень на уровне 3 г/кг обоснована и отражает реальные условия, в которых поступление нефти в почву не будет вызывать вредного воздействия на здоровье человека и окружающую среду.

Ключевые слова: Мониторинг, нефть, почва, предельно допустимая концентрация, биологическая активность, замазученный грунт.

<i>Тусупкалиев Ерсин Адиетович</i>	<i>Кандидат технических наук</i>
<i>Жусипбеков Умирзак Жумасилович</i>	<i>Член-корр. НАН РК, профессор, доктор технических наук</i>
<i>Баимбетов Мизамбек Нурбаевич</i>	<i>Кандидат технических наук</i>
<i>Кайнарбаева Жания Нурбековна</i>	<i>Магистр</i>
<i>Байзак Асел Женискызы</i>	<i>Магистр</i>
<i>Маймеков Зарлык Капарович</i>	<i>Доктор технических наук, профессор</i>

1. Введение

Добыча нефти связана с загрязнением окружающей среды рядом органических и неорганических соединений. Недра прикаспийских территории в Атырауской и Мангистауской областях располагают богатейшими запасами залежей нефти, которые расположены на пустынных территориях. Разработка и эксплуатация нефтяных месторождений сопровождается проливом нефти, что приводит к образованию замазученных грунтов. Процесс естественного восстановления загрязненных нефтью почв осуществляется чрезвычайно медленно. Поэтому в числе природоохранных работ нормирование содержания нефти в почвах

является чрезвычайно важным мероприятием. Нормированием нефтепродуктов в почвах и грунтах устанавливается уровень, выше которого почва не может сама справиться с загрязнением, когда ее потенциал самоочищения не работает [1, 2]. Установление допустимых уровней зависит от сочетания многих факторов, таких как климатические условия; тип, состав и свойства почв и грунтов; тип растительности, состав нефти и др.

В связи с этим для разных месторождений и территорий разрабатываются свои нормативы предельно допустимого содержания нефти и нефтепродуктов в почве.

Известны работы по обоснованию предельно допустимых концентраций нефтепродуктов в почве для селитебных, промышленных и сельскохозяйственных территорий [3].

Разработка нормативов допустимого содержания нефти в почве связана с определенными трудностями, которые зависят от индивидуального состава нефти, разноплановой токсичностью её компонентов их одновременного воздействия на почвенные процессы, а также от типа почв. Почвы считаются загрязненными если концентрация в них данных веществ достигает величин, вызывающих негативные сдвиги, с которыми системы почвы справиться не могут самостоятельно [4].

Цель исследований состояла в научном обосновании предельно-допустимой концентрации нефти для почв промышленной зоны месторождения Узень.

2. Экспериментальная часть

В основу разработки ПДК нефти в почвах исследуемого месторождения взяты «Методические рекомендации по гигиеническому обоснованию ПДК химических веществ в почве».

Для экспериментальных исследований по обоснованию нормативов допустимого содержания нефти в почвах месторождений Жанаозен использованы образцы проб почв и нефти, отобранных как из загрязненной, так и из незагрязненной нефтью территорий.

Согласно методическим рекомендациям подготовка почвенных образцов для экспериментального обоснования ПДК химических веществ в почве, отобранных в промзоне месторождения Узень, проводилась в лабораторных условиях при комнатной температуре +18 - +20 °С на естественном типе почвы, преобладающем в данной местности.

Для постановки лабораторных опытов свежесобранная почва доводилась до воздушно-сухого состояния путем просушивания в помещении в течение 3 - 4 дней при комнатной температуре на рассеянном свете просеивалась через сито с диаметром отверстий 2 - 3 мм.

Методы исследования:

- Определение массовой доли нефти в исследуемых средах выполнялись по методике РД 52.18.647-2003, предназначенной для

использования в лабораториях, выполняющих измерения в области мониторинга загрязнения окружающей среды и количественного химического анализа, используемой для определения уровней загрязнения почв нефтью. Методика позволяет определять массовую долю нефти в почве в диапазоне от 20 до 500 000 мг/кг [5].

- Изучение углеводородного состава нефти в почвенных образцах определяли с помощью газового хроматографа 6890 с масс-селективным детектором фирмы Agilent (США).

- Определение металлов проводилось в соответствии с методикой выполнения измерений содержания элементов в твердых объектах методами спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на атомно-адсорбционном спектрометре (ААС) АА-240 «VarianInc. ScientificInstruments» (Австралия).

- Определение удельной активности и установление основных радионуклидов-излучателей в пробах (тория-232, радия-226 и калия-40) с расчетом удельной эффективной активности ($A_{эфф}$) проводилось гамма-спектрометрическим методом на спектрометре «МКС 01А «Мультирад».

- Определение класса опасности нефти и замазученных грунтов устанавливалось по действующим нормативным документам.

3. Результаты и их обсуждение

Характеристика нефти и почвы изучаемого месторождения. Основными составляющими элементами нефтей являются: углерод 83-87 %, водород 12-14 %, азот, сера, кислород 1-2 % и микроэлементы. При этом, легкую фракцию составляют метановые углеводороды (алканы) с числом углеродных атомов C_5-C_{11} (нормальных алканов 50-70 %). Более высокомолекулярные углеводороды (парафины) $C_{12}-C_{17}$ составляют 15-20 % от нефти. Общее содержание нафтеновых углеводородов в нефти изменяется от 35 до 65 %. Смолы и асфальтены - высокомолекулярные гетероциклические соединения содержат серу, кислород, азот и др. В составе смол, асфальтенов присутствуют твердые вещества, включая токсичные металлы и нетоксичные микроэлементы [6-11].

Сырая нефть отбиралась непосредственно в местах добычи. Нефть месторождения Узень по составу включает в себя около 1000 различных веществ, большая часть которых – углеводороды (90 %) и органические соединения, содержащие кислород, серу, азот и другие элементы. Остальные компоненты нефти включают воду, соли и механические примеси (глину, песок и т.д.) Обычно нефть содержит три вида углеводородов – парафины, циклопарафины (нафтены) и ароматические. Физико-химические свойства нефти месторождения Узень представлена в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-химические характеристики нефти

Показатели	Плотность, кг/м ³	Содержание, в %				
		Асфальте- нов	Смол сернистых	Смол селико- гелевых	Парафина	Серы
Параметры	851.0-864.0	1.7-3.77	18.5	16.6	19.9-21.0	0.18-0.21

Таблица 2 - Алифатические предельные углеводороды ряда метана

Формула	Название	Название радикала	Т плавл. °С	Т кип. °С
СН ₄	метан	метил	-184	-162
С ₂ Н ₆	этан	этил	-172	-88
С ₃ Н ₈	пропан	пропил	-190	-42
С ₄ Н ₁₀	бутан	бутил	-135	-0,5
С ₄ Н ₁₀	изобутан	изобутил	-140	-10
С ₅ Н ₁₂	пентан	пентил	-132	36
С ₅ Н ₁₂	изопентан	изопентил	-161	28
С ₅ Н ₁₂	неопентан	неопентил	-20	10
С ₆ Н ₁₄	гексан	гексил	-94	69
С ₇ Н ₁₆	гептан	гептил	-90	98
С ₁₀ Н ₂₂	декан	децил	-30	174
С ₁₅ Н ₃₂	пентадекан		10	271
С ₂₀ Н ₄₂	эйкозан		37	348

Выход бензиновых фракций Жанаозенской нефти составляет 8-23% и выкипают при температуре от 60 до 140 °С. Содержание ароматических углеводородов (бензола и толуола) невысокое. Наличие летучих токсичных предельных алифатических углеводородов (алканов) может представлять наибольший интерес для гигиенического нормирования нефти в почве (таблица 2).

Как видно из таблицы 2, летучие фракции нефти представлены углеводородами С₁-С₆, которые легко испаряются из нефти в процессе доставки и хранения образцов, а также из загрязненной ею почвы. Фракции углеводородов С₆-С₁₀ относятся к более устойчивым в нефти, а гексан перспективнее других в нормировании нефти в почве [12].

Исследование состава почвы. Пробы почв, поступившие для экспериментальных исследований с месторождения Узень серо-бурые, песчаные. Почвы характеризовались малым содержанием органических веществ (до 0,5 % гумуса).

Влажность проб почвы составляла 15%. Реакция серо-бурой почвы щелочная.

Исследования по оценке качественного и количественного содержания минеральной части изучаемых проб почвы находится в пределах 2%, остальное количество составляет твердый остаток.

Результаты спектрального анализа образцов почвы представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Результаты спектрального анализа твердого остатка почв

	Исследуемые компоненты	Содержание в мг/кг	ПДК в почве, мг/кг
1.	SiO₂*	33.0	
2.	Al ₂ O ₃	8.80	
3.	Fe₂O₃	4.65	
4.	CaO	2.96	
5.	MgO	1.96	
6.	Na ₂ O	2.63	
7.	K₂O	2.41	
8.	CrO	0.0083	6.0
9.	P₂O₅	0.10	
10.	Mn	0.08	1500
11.	Cu	0.0013	3.0
12.	Ti	0.45	
13.	Mo	0.0006	
14.	Ni	0.0035	5.0
15.	V	0.00007	150

Примечание: *Жирным шрифтом выделены превышения ПДК в почве. Элементы Pb, Sc, Zr, Sn, Ag, не обнаружены

Как видно из таблицы, треть удельного веса твердого остатка пробы песка представлена оксидом кремния, отмечается присутствие металлов различных групп, среди которых можно выделить оксиды железа, металлы щелочной и щелочноземельной группы.

Результаты определения радиоактивности образцов почвы месторождения Узень. Учитывая что промзона месторождения Узень соседствует с разработками урановых месторождений, произведено определение удельной активности и основных радионуклидов-излучателей в пробах (тория - 232, радия - 226 и калия - 40) с расчетом удельной эффективной активности ($A_{эфф}$) гамма-спектрометрическим методом на спектрометре «МКС 01А «Мультирад». По данной методике определяется значение удельной или объемной активности гамма-излучающих радионуклидов, и оценка неопределенности каждого измерения. По содержанию удельной активности каждого элемента определялась суммарная эффективная активность замазученного грунта в сравнении и с естественным активностью естественных радионуклидов (тория-232, радия-226 и калия-40) составляя 96 ± 18 Беккерель/кг (далее – Бк/кг). Показатели (таблица 4) не превышали допустимых уровней (не более 370 Бк/кг), установленных санитарными правилами [2]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что исследованные продукты не представляют осложнений для нормирования нефти в почве [13].

Таблица 4 – Результаты радиологических исследований

Наименование пробы	Удельная активность, Бк/кг/л			Эффективная активность, Бк/кг/л
	Th-232	Ra-226	K-40	
Пробы почвы	26.4±7.6	48.6 ± 19	45.8±69.6	96±18.0

Изучение биологической активности почвы месторождения Узень после ее загрязнения нефтью. Биотестирование проведено на пшенице и редисе. Для проращивания семян пшеницы использовалась незагрязненная почва, отобранная на исследуемых месторождениях нефти. Опыты закладываются в чашках Петри, заполненных 50 г почвы, доведенной до полной влагоемкости.

Перед посевом в каждую чашку, заполненную почвой, вносили нефть в дозах 0.05 г/50 г (1.0 г/кг), 0.12 г/50 г (3 г/кг) и 0.5 г/50 г (10 г/кг). При концентрации нефти в почве, равной 1,0 г процент всхожести на седьмой день опыта составил 80% (из двадцати семян пшеницы проросло 18), при концентрации 3.0 г/кг - 95% (проросло 19 семян), при концентрации 10.0 г/кг – 80.0% (проросло 18 семян), в незагрязненной почве - 19 (95 %). Таким образом, загрязнение почвы нефтью в дозах от 1 до 10 г/кг не вызвало изменений в прорастании семян.

Длина проростков семян редиса при посеве в почву, загрязненную нефтью в дозах 1.5 и 10 г/кг, через два месяца во всех вариантах отличается незначительно. Масса растений по вариантам составила 0.46, 0.42 и 0.21 г, соответственно (таблица 5 и рисунок 1).

Из рисунка 1 видно, что первые две дозы не вызвали изменений в развитии культуры, тогда как при дозе равной 10.0 г/кг, оно затормозилось вдвое. Таким образом, токсичность почвы, загрязненной нефтью, не проявилась при посеве семян пшеницы и действующей оказалась в опыте с редисом при нагрузке 10.0 г/кг.

Таблица 5 – Прорастание семян редиса в испытуемых образцах почвы месторождения Узень

Варианты	Всхожесть, %	Средняя длина стебля, см	Средняя длина корня, см	Средняя масса растений, г
Узень (1,0 г/кг)	80.0	3.5±0.5	9.8±1.7	0.46±0.02
Узень (3,0 г/кг)	95.0	3.1±1.0	9.3±1.1	0.42±0.03
Узень (10,0 г/кг)	80.0	3.0±0.4	8.4±1.2	0.21±0.08



Рисунок 1 - Ростки семян редиса на почве м/р Узень через 2-х месяца после внесения нефти в различных концентрациях.

4. Заключение

При определении допустимой концентрации нефти в почве по общесанитарному (биологическая активность почвы) показателю принимается такое значение содержания вещества в почве, при котором биологические изменения под влиянием нефти не превышает допустимых значений.

На основании интегральной оценки полученных экспериментальных данных, с учетом свойств нефти и почвы месторождения, гигиенической значимости обнаруженных изменений в качестве ПДК нефти в почве по минимальному общесанитарному (биологическому) показателю вредности рекомендуется величина 3 г/кг.

Финансирование работы: Работа выполнена в Институте химических наук им. А.Б. Бекутрова по программе целевого финансирования научных исследований на 2022–2024 годы, осуществляемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, по проекту № BR18574042 «Инновационные методы синтеза и технологии получения функциональных неорганических и органических веществ и материалов из природного и техногенного сырья» по программе целевого финансирования.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

МАҢҒЫСТАУ ОБЛЫСЫНДАҒЫ ӨЗЕН КЕН ОРНЫНЫҢ ИНДУСТРИАЛДЫ АЙМАҒЫНЫҢ АУМАҒЫ ҮШІН ТОПЫРАҚТАҒЫ МҰНАЙДЫҢ ШЕКТІ РҰҚСАТ ЕТІЛГЕН КОНЦЕНТРАЦИЯСЫНЫҢ ҒЫЛЫМИ НЕГІЗДЕМЕСІ

Е.А.Тусупкалиев^{1*}, У.Ж.Жусипбеков¹, М.Н.Баимбетов¹, Ж.Н.Кайнарбаева¹,
А.Ж.Байзақ¹, З.К.Маймекөв²

¹Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты, Алматы, Қазақстан

²Қырғыз-Түрік университеті Манас, Бішкек, Қырғызстан

*E-mail: t_ersin@mail.ru

Түйіндемe. *Кіріспе.* Мұнай кен орнын игеру және пайдалану мұнайдың төгілуімен және мұнаймен ластанған топырақтардың пайда болуымен бірге жүреді. Мұнаймен ластанған топырақтың табиғи қалпына келу процесі өте баяу жүреді. Сондықтан табиғатты қорғау шараларының ішінде топырақтағы мұнай құрамын реттеу аса маңызды болып табылады. *Жұмыстың мақсаты* – Өзен кен орнының өнеркәсіптік аймағы үшін топырақтағы мұнайдың шекті рұқсат етілген

концентрациясының нормативін әзірлеу. *Әдістері*. Зерттелетін кен орнының топырақтарында мұнайдың шекті рұқсат етілген концентрациясын әзірлеу «Топырақтағы химиялық заттардың шекті рұқсат етілген концентрациясын гигиеналық негіздеу бойынша әдістемелік ұсыныстар» негізінде жүзеге асырылады. Зерттелетін ортадағы мұнайдың массалық үлесін анықтау газ-сұйықтық хроматографиясы арқылы жүргізілді. Топырақтың химиялық құрамы атомдық адсорбциялық спектрометрия арқылы анықталды. Радионуклидтердің меншікті белсенділігі «МКС 01А «Мультирад» спектрометрінде гамма-спектрометрлік әдіспен анықталды. *Нәтижелер мен пікірталас*. Кен орны үшін жұмыстарды жүргізу кезінде шекті рұқсат етілген концентрацияны негіздеу талаптарына сәйкес топырақ пен мұнайдың физика-химиялық және биологиялық қасиеттеріне баға берілді. Алынған эксперименттік деректерге сүйене отырып, Өзен кен орнының өнеркәсіптік аймағының топырағындағы мұнайдың шекті рұқсат етілген концентрациясы 3 г/кг деңгейінде негізделген және топыраққа мұнайдың түсуі адам денсаулығы мен қоршаған ортаға зияны әсер етпейтін нақты жағдайларды көрсетеді.

Негізгі сөздер: Мониторинг, мұнай, топырақ, шекті рұқсат етілген концентрация, биологиялық белсенділік, мұнаймен ластанған топырақ.

<i>Тусупкалиев Ерсин Адиетович</i>	<i>Техника ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Жусипбеков Умирзак Жумасилович</i>	<i>ҚР ҰҒА корреспондент мүшесі, профессор, техника ғылымдарының докторы</i>
<i>Баимбетов Мизамбек Нурбаевич</i>	<i>Техника ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Кайнарбаева Жания Нурбековна</i>	<i>Магистр</i>
<i>Байзақ Әсел Жәнісқызы</i>	<i>Магистр</i>
<i>Маймекөв Зарлық Капарович</i>	<i>Техника ғылымдарының докторы, профессор</i>

Список литературы:

- Околелова А.А., Желтобрюхов В.Ф. и др. *Особенности накопления и трансформации нефтепродуктов в почвах*. Волгоград, Волгоградский ГАУ, **2015**, 104 с. https://www.studmed.ru/okolelova-a-a-zheltoobryuhov-v-f-i-dr-osobennosti-nakopleniya-i-transformacii-nefteproduktov-v-pochvah_06e578e58b4.html (Дата обращения 22.04.2024).
- Вансович О. С. Оценка уровня нефтяного загрязнения почв при экологическом нормировании. *Автореферат дис. канд. биол. наук*. Москва, **2009**, 28 с. <https://www.disserscat.com/content/otsenka-urovnya-neftyanogo-zagryazneniya-pochv-pri-ekologicheskom-normirovanii/read> (Дата обращения 22.04.2024).
- Рубин В.М., Ильюкова И.И., Кремко Л.М. и др. Гигиеническое обоснование нормативов ПДК нефтепродуктов в почвах Республики Беларусь. *Гигиена и санитария*, **2013**, No. 2, 99-101. <https://cyberleninka.ru/article/n/gigienicheskoe-obosnovanie-normativov-pdk-nefteproduktov-v-pochvah-respubliki-belarus/viewer> (Дата обращения 22.04.2024).
- Шагидуллин Р.Р., Латыпова В.З., Иванов Л.В., Петров А.М., Шагидуллина Р.А., Тарасов О.Ю. Нормирование допустимого остаточного содержания нефти и продуктов её трансформации в почвах. *Научно технический журнал ГЕОРЕСУРСЫ*, **2011**, 41, No. 5, 2-5. <https://cyberleninka.ru/article/n/normirovanie-dopustimogo-ostatocznogo-soderzhaniya-nefti-i-produktov-ee-transformatsii-v-pochvah/viewer> (Дата обращения 22.04.2024).
- Методические указания РД 52.18.647-2003. Определение массовой доли нефтепродуктов в почвах. <https://meganorm.ru/Data2/1/4293735/4293735154.pdf> (Дата обращения 22.04.2024).
- Батырбаев М.Д., Кадет В.В. *Современный этап разработки нефтяных месторождений Западного Казахстана. Проблемы и решения*. Москва, ОАО «ВНИИОЭНГ», **2006**, 377 с. https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_002963121/ (Дата обращения 22.04.2024).
- Марабаев Н.А., Атчибаев А., Адаев Ж. и др. *Нефтяная энциклопедия Казахстана*. Издательство: Жолдас и К, **1999**, 1227с.
- Калешева Г. Е. Развитие технологии добычи высоковязкой нефти на месторождении Каражанбас. *Молодой ученый*, **2015**, No. 9, 446-451.

<https://moluch.ru/archive/89/17561/> (Дата обращения 22.04.2024).

9. Айтқұлов А. У. *Повышение эффективности процесса регулирования разработки нефтяных месторождений*. Москва: ВНИИОЭНГ, **2000**, 273 с. <https://e.twirpx.link/file/2063948/> (Дата обращения 22.04.2024).

10. Батманов К. Б. Исследование асфальтосмолопарафиновых отложений месторождения Каражанбас. *Электр. науч. жур. «Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем»*, **2008**, No. 6, 1–8. (Дата обращения 22.04.2024).

11. Акжигитов А.Ш., Бисенова Т.М., Калиманов А.К. Нефти Западного Казахстана как сырье для производства масел. *Труды БГТУ, Химия, технология органических веществ, материалов и изделий*, **2014**, No. 4, 9-12. <https://cyberleninka.ru/article/n/nefti-zapadnogo-kazahstana-kak-syrye-dlya-proizvodstva-masel/viewer> (Дата обращения 22.04.2024).

12. Кадирбеков К.А. Создание конструкции аппарата для снижения вязкости высокопарафинистых и высокосмолистых нефтей, транспортируемых по магистральному трубопроводу Узень-Атырау-Самара. Отчет по теме НИР, **2013**, 30 с.

13. Приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан от 26 июня 2019 года № ҚР ДСМ-97. Санитарные правила «Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности».

References

1. Okolelova A.A., Zheltobryukhov V.F., etc. *Osobennosti nakopleniya i transformatsii nefteproduktov v pochvah* [Features of accumulation and transformation of petroleum products in soils]. Volgograd, Volgograd State Agrarian University, **2015**, 104 p. (In Russ.). Available at: https://www.studmed.ru/okolelova-a-a-zheltobryukhov-v-f-i-dr-osobennosti-nakopleniya-i-transformatsii-nefteproduktov-v-pochvah_06e578e58b4.html (Accessed 22 April 2024).

2. Vansovich O. S. *Otsenka urovnya neftyanogo zagryazneniya pochv pri ekologicheskom normirovanii*. Avtoreferat dis. kand. biol. nauk. [Assessment of the level of oil pollution of soils during environmental rationing. Abstract of the dissertation of the candidate. biol. Sciences]. Moscow, **2009**, 28 p. (In Russ.). Available at: <https://www.dissercat.com/content/otsenka-urovnya-nefyanogo-zagryazneniya-pochv-pri-ekologicheskom-normirovanii/read> (Accessed 22 April 2024).

3. Rubin V.M., Ilyukova I.I., Kremko L.M., etc. *Gigienicheskoe obosnovanie normativov PDK nefteproduktov v pochvah Respubliki Belarus*. *Gigiena i sanitariya* [Hygienic justification of the MPC standards for petroleum products in the soils of the Republic of Belarus. Hygiene and Sanitation], **2013**, No. 2, 99-101. (In Russ.). Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/gigienicheskoe-obosnovanie-normativov-pdk-nefteproduktov-v-pochvah-respubliki-belarus/viewer> (Accessed 22 April 2024).

4. Shagidullin R.R., Latypova V.Z., Ivanov L.V., Petrov A.M., Shagidullina R.A., Tarasov O.Yu. Normirovanie dopustimogo ostatochnogo sodержaniya nefi i produktov ee transformatsii v pochvah. *Nauchno tehnikeskii jurnal GEORESURSY* [Standardization of permissible residual content of oil and its transformation products in soils. *Scientific and technical journal GEORESURSY*], **2011**, 41, No. 5, 2-5. (In Russ.). Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/normirovanie-dopustimogo-ostatochnogo-soderzhaniya-nefti-i-produktov-ee-transformatsii-v-pochvah/viewer> (Accessed 22 April 2024).

5. Metodicheskie ukazaniya RD 52.18.647-2003. *Opreделение massovoi doli nefteproduktov v pochvah* [Guidelines RD 52.18.647-2003. Determination of the mass fraction of petroleum products in soils]. (In Russ.). Available at: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293735/4293735154.pdf> (Accessed 22 April 2024).

6. Bатырбайев М.Д., Кадет В.В. *Sovremenniy etap razrabotki neftyanyh mestorojdenii Zapadnogo Kazahstana. Problemy i resheniya* [The modern stage of development of oil fields in Western Kazakhstan. Problems and solutions]. Moscow, JSC "VNIIOENG", **2006**, 377 p. (In Russ.). Available at: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_002963121/ (Accessed 22 April 2024).

7. Marabaev N.A., Atchibaev A., Adaev J. and others. *Petroleum Encyclopedia of Kazakhstan*. Publisher: Zholdas and K, **1999**, 1227 p.

8. Kalisheva G. E. *Razvitiye tehnologii dobychi vysokovязkoi nefi na mestorojdenii Karajanbas. Molodoi uchenyi* [Development of high-viscosity oil production technology at the Karazhanbas field. Young Scientist], **2015**, No. 9, 446-451. (In Russ.). Available at: <https://moluch.ru/archive/89/17561/> (Accessed 22 April 2024).

9. Айтқұлов А. У. *Povyshenie effektivnosti protsesssa regulirovaniya razrabotki neftyanyh mestorojdenii* [Improving the efficiency of the process of regulating the development of oil fields].

Moscow: VNIIOENG, **2000**, 273 p. (In Russ.). Available at: <https://e.twirpx.link/file/2063948/> (Accessed 22 April 2024).

10. Batmanov K. B. Issledovanie asfaltosmoloparafinovyh otlojenii mestorojdeniya Karajanbas. *Elektr. nauch. jur. «Fiziko-himicheskii analiz svoystv mnogokomponentnyh sistem»* [Investigation of asphalt-resin-paraffin deposits of the Karazhanbas deposit. Electronic scientific journal. "Physico-chemical analysis of the properties of multicomponent systems"], **2008**, No. 6, 1-8. (In Russ.).

11. Akzhigitov A.Sh., Bisenova T.M., Kalimanov A.K. Nefti Zapadnogo Kazahstana kak syre dlya proizvodstva masel. *Trudy BGTU, Himiya, tehnologiya organicheskikh veshchestv, materialov i izdelii* [The oil of Western Kazakhstan as a raw material for the production of oils. Proceedings of BSTU, Chemistry, Technology of organic substances, materials and products], **2014**, No. 4, 9-12. (In Russ.). Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/nefti-zapadnogo-kazahstana-kak-syrie-dlya-proizvodstva-masel/viewer> (Accessed 22 April 2024).

12. Kadirbekov K.A. Sozdanie konstruksii apparata dlya snijeniya vyazkosti vysokoparafinistyh i vysokosmolistyh neftei, transportiruemyh po magistralnomu truboprovodu Uzen-Atyrau-Samara. Otchet po teme NIR [Creation of a device design for reducing the viscosity of high-paraffin and high-tar oils transported via the Uzen-Atyrau-Samara main pipeline. Research report], **2013**, 30 p. (In Russ.).

13. Prikaz Ministra zdavoohraneniya Respubliki Kazahstan ot 26 iyunya 2019 goda № QR DSM-97. Sanitarnye pravila «Sanitarno-epidemiologicheskie trebovaniya k obespecheniyu radiatsionnoi bezopasnosti» [Order of the Minister of Health of the Republic of Kazakhstan dated June 26, 2019 No. KR TSM-97. Sanitary rules "Sanitary and epidemiological requirements for radiation safety"]. (In Russ.)

THE BASE PRESENCE AT THE ALKYL SULFOCHLORINATION OF β -AMINOPROPIOAMIDOXIMES IN CHLOROFORM AND WATER

Kayukova L.A.^{1*}, Vologzhanina A.V.², Yerlanuly A.¹, Duisenali A.M.¹

¹JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Kazakhstan

²A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Moscow, Russia

*E-mail: lkayukova@mail.ru

Abstract. We have studied the regioselectivity of alkylsulfochlorination of β -(4-phenylpiperazin-1-yl)- and β -(benzimidazol-1-yl)-propioamidoximes using AlkSO_2Cl under two conditions: (i) in chloroform in the presence of tributylamine (Bu_3N) as a base at room temperature (r.t.); (ii) in water and acetone (4:1) without Bu_3N at r.t. The reaction under the conditions (i) leads to the return of the original amidoximes, the formation of 2-amino-8-phenyl-1,5,8-triazaspiro[4.5]dec-1-ene-5-ammonium chloride and β -(benzimidazole-1-yl)propioamidoxime hydrochloride. When alkylsulfochlorination occurs under conditions (ii): β -(4-phenylpiperazin-1-yl)propioamidoxime reacts with *iso*-propylsulfonyl chloride and β -(benzimidazol-1-yl)propioamidoxime – with methylsulfonyl chloride, 2-amino-8-phenyl-1,5,8-triazaspiro[4.5]dec-1-ene-5-ammonium hydrochloride, *iso*-propylsulfonate and *O*-methylsulfonyl- β -(benzimidazol-1-yl)propioamidoxime hydrochloride were obtained in quantitative yields. Thus, under conditions (i) Bu_3N binds alkylsulfochlorides into alkylsulfonyltributylammonium chlorides and the alkylsulfochlorination products of β -aminopropioamidoximes were not formed; under conditions (ii) alkylsulfochlorination products were isolated: 2-amino-8-phenyl-1,5,8-triazaspiro[4.5]dec-1-ene-5-ammonium *iso*-hydrochloride, propylsulfonate and *O*-methylsulfonyl- β -(benzimidazole-1-yl)propioamidoxime hydrochloride.

Key words: β -aminopropioamidoximes, alkylsulfochlorination, tributylamine, IR spectroscopy, NMR spectroscopy, X-ray diffraction analysis

Kayukova Lyudmila Alexandrovna Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chief Researcher, e-mail: lkayukova@mail.ru

Vologzhanina Anna Vladimirovna Candidate of Chemical Sciences, Chief Researcher, e-mail: vologzhanina@mail.ru

Yerlanuly Azamat Abai Kazakh National Pedagogical University master's student, e-mail: azaraze8575@mail.ru

Duisenali Aidana Maksutovna Al-Farabi Kazakh National University PhD student, Junior researcher, e-mail: duisenali-a@mail.ru

Citation: Kayukova L.A., Yerlanuly A., Duisenali A.M., Vologzhanina A.V., Belyankova Y.O. The base use in the alkylsulfochlorination of β -(4-phenylpiperazin-1-yl)- and β -(benzimidazol-1-yl)-propioamidoximes in the chloroform and in the water. *Chem. J. Kaz.*, **2024**, 2(86), 36-41. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-2.2710-1185.19>

НАЛИЧИЕ ОСНОВАНИЯ ПРИ АЛКИЛСУЛЬФОХЛОРИРОВАНИИ β-АМИНОПРОПИОАМИДОКСИМОВ В ХЛОРОФОРМЕ И ВОДЕ

Л.А. Каюкова^{1*}, А.В. Вологжанина², А. Ерланулы¹, А.М. Дуйсенали¹

¹АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

²Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

*E-mail: lkayukova@mail.ru

Резюме: Нами проведено исследование региоселективности алкилсульфохлорирования β-(4-фенилпиперазин-1-ил)- и β-(бензимидазол-1-ил)-пропиоамидоксимов с помощью AlkSO_2Cl в условиях: (i) в хлороформе в присутствии основания трибутиламина (Bu_3N) при комнатной температуре (к.т.); (ii) в воде и ацетоне (4:1) без Bu_3N при к.т. Реакция в условиях (i) приводит к возврату исходных амидоксимов, образованию хлорида 2-амино-8-фенил-1,5,8-триазаспиро[4.5]дек-1-ен-5-аммония и гидрохлорида β-(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксима. Когда алкилсульфохлорирование происходит в условиях (ii), β-(4-фенилпиперазин-1-ил)пропиоамидоксим взаимодействует с *изо*-пропилсульфохлоридом и β-(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксим с метилсульфохлоридом, с количественными выходами получены гидрохлорид, *изо*-пропилсульфонат 2-амино-8-фенил-1,5,8-триазаспиро[4.5]дек-1-ен-5-аммония и гидрохлорид *O*-метилсульфонил-β-(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксима. Таким образом, в условиях (i) Bu_3N связывает алкилсульфохлориды в хлориды алкилсульфонилтрибутиламмония и продукты алкилсульфохлорирования β-аминопропиоамидоксимов не образуются; в условиях (ii) выделены продукты алкилсульфохлорирования: гидрохлорид, *изо*-пропилсульфонат 2-амино-8-фенил-1,5,8-триазаспиро[4.5]дек-1-ен-5-аммония и гидрохлорид *O*-метилсульфонил-β-(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксима.

Ключевые слова: β-аминопропиоамидоксимы, алкилсульфохлорирование, трибутиламин, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ

<i>Каюкова Людмила Александровна</i>	<i>Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник</i>
<i>Вологжанина Анна Владимировна</i>	<i>Кандидат химических наук, главный научный сотрудник</i>
<i>Ерланулы Азамат</i>	<i>магистрант</i>
<i>Дуйсенали Айдана Максutowна</i>	<i>докторант, младший научный сотрудник</i>

1. Введение

Известно, что сульфохлорирование *N*-алкил(арил)амидоксимов, содержащих ароматический заместитель при атоме углерода амидоксима, в соответствии с перегруппировкой Тимана приводит к мочевинам и *N*-замещенным цианамидам [1]. Кроме того, возможно образование *O*-арилсульфониламидоксимов [2].

Мы провели алкилсульфохлорирование β-аминопропиоамидоксимов [β-аминогруппа: 4-фенилпиперазин-1-ил (1) и бензимидазол-1-ил (2)]. Алкильными заместителями в ряду алкилсульфонилхлоридов были: метил, *n*-пропил, *изо*-пропил, *n*-бутил. Алкилсульфохлорирование проводили в хлороформе при комнатной температуре (к.т.); для связывания HCl , выделяющегося в реакции, в качестве основания использовали трибутиламин (Bu_3N) [условия (i)]. По данным ЯМР ^1H и ^{13}C , данным РСА при взаимодействии β-аминопропиоамидоксимов 1,2 с рядом

алкилсульфонилхлоридов выделены исходные амидоксимы **1,2**, хлорид 2-амино-8-фенил-1,5,8-триазаспиро[4.5]дек-1-ен-5-аммония (**3**), полученный ранее [3], и гидрохлорид β -(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксима (**4**) (Схема 1, Рисунок 1).

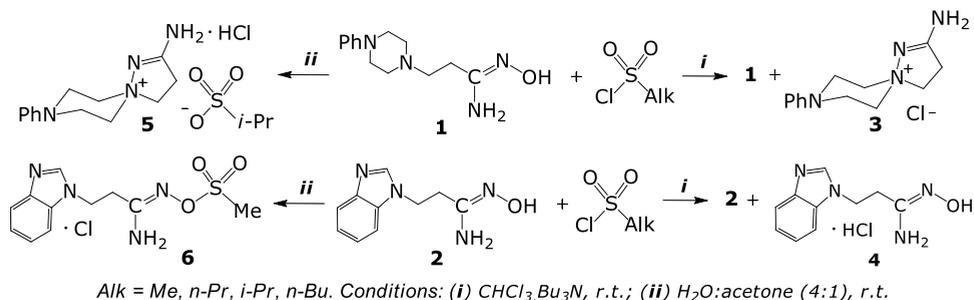


Схема 1 – Алкилсульфохлорирование β -аминопропиоамидоксимов.

Очевидно, Bu_3N из-за конкурентных отношений с нуклеофильными центрами субстратов образует хлориды алкилсульфонилтрибутил-аммония и, в таком случае, продукты алкилсульфохлорирования β -аминопропиоамидоксимов не могут быть получены.

Реакцию β -аминопропиоамидоксимов **1** и **2** с *изо*-пропилсульфохлоридом и метилсульфохлоридом, соответственно, выполнили без Bu_3N в смеси вода:ацетон (4:1) (условия *ii*). В результате с выходом 65% получен гидрохлорид, *изо*-пропилсульфонат 2-амино-8-фенил-1,5,8-триазаспиро[4.5]дек-1-ен-5-аммония (**5**) и с выходом 80% – гидрохлорид *O*-метилсульфонил- β -(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксима (**6**).

Таким образом, присутствие Bu_3N в качестве основания при алкилсульфохлорировании β -аминопропиоамидоксимов не приводит к взаимодействию реагентов с субстратами, поскольку в продуктах содержатся либо исходные амидоксимы, гидрохлорид β -(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксима, либо хлорид 2-аминоспиропиразолиламмония. Проведение алкилсульфохлорирования без основания в воде позволило получить гидрохлорид, *изо*-пропилсульфонат 2-амино-8-фенил-1,5,8-триазаспиро[4.5]дек-1-ен-5-аммония и гидрохлорид *O*-метилсульфонил- β -(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксима. Наличие внутреннего основного центра, атома азота в β -положении β -аминопропиоамидоксимов, позволяет проводить алкилсульфохлорирование без добавления внешнего основания.

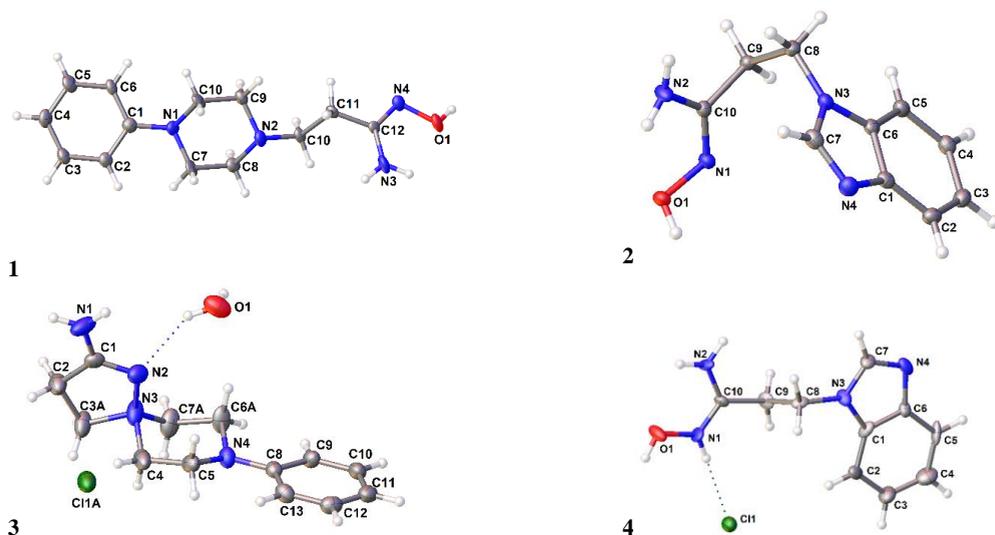


Рисунок 1 – Рентгеноструктурные данные продуктов, выделенных в условиях (i): β -(4-фенилпиперазин-1-ил)пропиоамидоксим (1); β -(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксим (2); хлорид 2-амино-8-фенил-1,5,8-триаза Spiro[4.5]дек-1-ен-5-аммония (3); гидроклорид β -(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксима (4).

ИК-спектры получены на спектрометре ФСМ2201 (ООО «Инфраспек», Санкт-Петербург, Россия) в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **1–6** записаны на ЯМР-спектрометре Bruker Avance III 500 МГц (Bruker, BioSpin GmbH, Rheinstetten, Германия). Сигналы остаточных недейтерированных растворителей использовали в качестве эталона для спектров ^1H -ЯМР (2.50 м.д.) и ^{13}C -ЯМР (39.5 м.д.). Все рентгеноструктурные исследования монокристаллов проводились на дифрактометре Bruker Quest с использованием координатного детектора Photon-III. Структуры решены с использованием метода двойного пространства и функции минимальной суперпозиции Паттерсона (программа SHELXT [4]). Элементный анализ проводили на элементном анализаторе SE440 (Exeter Analytical, Inc., Шанхай, Китай). Ход реакции и чистоту полученных продуктов контролировали с помощью ТСХ пластинок Sorbfil («Сорбполимер», Краснодар, Россия), покрытых силикагелем СТХ-1А, размер зерен 5–17 мкм, содержащих индикатор УФ-254. Элюент для ТСХ анализа – бензол:EtOH, 1:3.

Общая методика получения соединений 5,6. К раствору 0.72 г (0.0029 моль) и 0.59 г (0.0029 моль) β -аминопропиоамидоксимов (**1,2**), соответственно, в 20 мл H_2O при перемешивании, по каплям прибавляли 0.0029 моль алкилсульфохлоридов в 5 мл ацетона: *изо*-пропилсульфохлорида – 0.41 г; метилсульфохлорида – 0.33 г.

Реакционную смесь перемешивали до завершения реакции при к. т. в течение 5 дней при получении гидрохлорида *изо*-пропилсульфоната **5** и 1 день при получении гидрохлорида **6**.

Гидрохлорид, изо-пропилсульфонат 2-амино-8-фенил-1,5,8-триазаспиро[4.5]дек-1-ен-5-аммония (5). После упаривания реакционной смеси досуха на вакуумном испарителе и перекристаллизации остатка из *изо*-PrOH получили 0.74 г (65%) белого кристаллического осадка гидрохлорида **5**, R_f 0.63, т. пл. 194–5 °С. ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 1693 (C=N); 1639 (C=C); 1233 (SO₂ ac); 1131 (SO₂ сим); 2362 [N(+)-H]; 2570, 2787 (Csp³-H); 3007, 3092 (Csp²-H); 3200, 3350 (H-N-H). ¹H ЯМР (500 МГц, DMSO-d₆): 1.00 (д, $J=7.0$ Гц, 6H, CH(CH₃)₂); 2.63 [м, 1H, CH(CH₃)₂]; 3.00 (т, $J=7.0$ Гц, 2H, α -CH₂); 3.40 (т, $J=7.0$ Гц, 2H, β -CH₂); 9.00 [уш. с, 3H, N(+)-H₃]; 6.98 (м, 5H, Csp²H). ¹³C ЯМР (126 МГц, DMSO-d₆): 16.20, 23.25, 45.33, 49.49, 50.80, 51.65, 115.98, 120.08, 129.10, 149.38, 158.82. Вычислено для C₁₆H₂₇ClN₄O₃S (390.93), %: C, 49.16; H, 6.96. Найдено, %: C, 49.63; H, 7.05.

Гидрохлорид O-метилсульфонил- β -(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксима (6). После упаривания реакционной смеси досуха на вакуумном испарителе и перекристаллизации вязкой реакционной смеси из *изо*-PrOH выход гидрохлорида **6** составил 0.74 г (80%), коричневая карамелеобразная масса, R_f 0.71. ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 1680 (C=N); 1656 (C=C); 1361 (SO₂ ac); 1194 (SO₂ сим); 2600 [N(+)-H]; 2990, 2934 (Csp³-H); 3131, 3162 (Csp²-H); 3390, 3404 (H-N-H). ¹H ЯМР (500 МГц, DMSO-d₆): 2.22 (т, $J=7.0$ Hz, 2H, α -CH₂); 4.78 (т, $J=7.0$ Hz, 2H, β -CH₂); 3.50 (с, 3H, CH₃); 8.75 (с, 2H, NH₂); 9.35 [с, 1H, N(+)-H]; 7.50–7.80 (м, 4H, Csp²-H); 9.66 (с, 1H, Csp²-H). ¹³C ЯМР (126 МГц, DMSO-d₆): 39.74, 32.27, 43.26, 113.00, 115.44, 126.05, 131.23, 131.84, 142.06, 167.32. Вычислено для C₁₁H₁₅ClN₄O₃S (318.78), %: C, 41.44; H, 4.74. Найдено, %: C, 41.96; H, 4.43.

Кембриджская база структурных данных содержит кристаллографическую информацию для: β -(4-фенилпиперазин-1-ил)пропиоамидоксима (**1**) – Deposition Number 2346469; β -(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксима (**2**) – Deposition Number 2346467; хлорида 2-амино-8-фенил-1,5,8-триазаспиро[4.5]дек-1-ен-5-аммония (**3**) – Deposition Number 2346466; гидрохлорида β -(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксима (**4**) – Deposition Number 2346468. Файлы с параметрами уточнения и координатами атомов доступны при обращении по ссылке <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>.

Благодарность: Это исследование профинансировано Комитетом науки Министерства Науки и Высшего образования Республики Казахстан (Грант с ИРН P14870011).

Конфликты интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

β-АМИНОПРОПИОАМИДОКСИМДЕРДІ ХЛОРОФОРМ ЖӘНЕ СУДА АЛКИЛСУЛЬФОХЛОРЛАУ КЕЗІНДЕ НЕГІЗДІҢ БОЛУЫ

Л.А. Каюкова^{1*}, А.В. Вологжанина², А. Ерланулы¹, А.М. Дүйсенали¹

¹ АҚ «А.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты», Алматы, Қазақстан

² А.Н. Несмеянова атындағы Органикалық элементтер қосылыстары институты, Мәскеу, Ресей

*E-mail: lkayukova@mail.ru

Түйіндемe. AlkSO₂Cl көмегімен β-(4-фенилпиперазин-1-ил)- және β-(бензимидазол-1-ил)-пропиоамидоксимдердің алкилсульфохлорлануының региоселективтілігін зерттеуді жүргіздік: бірінші (i) хлороформда бөлме температурасында (б.т.) трибутиламин негізінің (Bu₃N) қатысуымен; екінші (ii) ацетон және суда бөлме температурасында Bu₃N негізінің қатысуынсыз (4:1). (i) Реакция жағдайындағы бастапқы амидоксимдердің қайтарылуына, 2-амин-8-фенил-1,5,8-триазаспиро хлоридінің[4.5]дек-1-ен-5-аммоний хлоридінің және β-(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксим гидрохлоридінің түзілуіне әкеледі. Алкилсульфохлорлау (ii) жағдайы кезінде β-(4-фенилпиперазин-1-ил)пропиоамидоксим *изо*-пропил сульфонилхлоридпен және β-(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксим метилсульфонилхлоридпен әрекеттеседі, сандық шығым нәтижелерімен 2-амино-8-фенил-1,5,8-триазаспи[4.5]дек-1-ен-5-аммоний гидрохлориді, *изо*-пропилсульфонат және О-метилсульфонил-β-(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксим гидрохлориді алынады. Осылайша, (i) Bu₃N жағдайында алкилсульфонилхлоридтерді алкилсульфонилтрибутиламмоний хлоридтеріне байланыстырады және β-аминопропиоамидоксимдердің алкилсульфохлорлау өнімдері түзілмейді; (ii) осы орайда: 2-амино-8-фенил-1,5,8-триазаспиро[4.5]дек-1-ен-5-аммоний гидрохлориді, *изо*-пропилсульфонат және О-метилсульфонил-β-(бензимидазол) -1-ил)пропиоамидоксим гидрохлориді алкилсульфохлорлау өнімдері бөлініп алынды.

Түйін сөздер: β-аминопропиоамидоксимдер, алкилсульфохлорлау, трибутиламин, ИҚ-спектроскопия, ЯМР спектроскопиясы, рентгендік дифракциялық алдау

Каюкова Людмила Александровна	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор, бас ғылыми қызметкер</i>
Вологжанина Анна Владимировна	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, бас ғылыми қызметкер</i>
Ерланулы Азамат	<i>магистрант</i>
Дүйсенали Айдана Максұтовна	<i>докторант, кіші ғылыми қызметкер</i>

References

1. Bakunov S.A., Rukavishnikov A.V., Tkachev A.V. Modification of the Tiemann Rearrangement: One-Pot Synthesis of *N,N*-Disubstituted Cyanamides from Amidoximes. *Synthesis* **2000**, 8, 1148–1159. DOI: [10.1055/s-2000-6317](https://doi.org/10.1055/s-2000-6317)
2. Doulou I., Kontogiorgis C., Koumbis A.E., Evgenidou E., Hadjipavlou-Litina D., Fylaktakidou C. Synthesis of stable aromatic and heteroaromatic sulfonylamidoximes and evaluation of their antioxidant and lipid peroxidation activity. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, 80, 145–153. DOI: [10.1016/j.ejmech.2014.04.040](https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.04.040)
3. Kayukova L., Vologzhanina A., Dorovatovskii P., Yergaliyeva E., Uzakova A., Duisenali A., Shulgau Z., Sergazy S. N-N(+) Bond-forming intramolecular cyclization of O-tosyloxy-β-aminopropioamidoximes and ion exchange reaction for the synthesis of 2-aminopropylpyrazolilammonium chlorides and hexafluorophosphates. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, 24, 11315. DOI: [10.3390/ijms241411315](https://doi.org/10.3390/ijms241411315)
4. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal structure determination. *Acta Crystallogr. A71*, **2015**, (1), 3–8. DOI: [10.1107/S2053273314026370](https://doi.org/10.1107/S2053273314026370)

OBTAINING HUMATE-, NITROGEN AND MOLYBDENUM-CONTAINING LIQUID ORGANOMINERAL FERTILIZERS

U.Zh. Dzhusipbekov, G.O. Nurgalieva*, Z.K. Bayakhmetova, D. Duisenbai, U.B. Aksakalova

JSC A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: N_gulzipa@mail.ru

Abstract. *Introduction.* The presence of humic substances (HS) and microelements in liquid organomineral fertilizers (LOMF) makes it possible to balance the mineral nutrition of plants and thereby increase the agricultural crops yield. The use of such fertilizers significantly increases the efficiency and reduces the costs of using mineral fertilizers. *The aim of this work* is to study the patterns of new types LOMF obtaining process, including macro- and microelements and physiologically active humic substances, and its composition and properties. *Methods.* Chemical analysis, inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, infrared spectroscopy. *Results and discussion.* The processes of synthesis of LOMF through the interaction of sodium humate and ammonium heptamolybdate tetrahydrate were studied. Analysis of obtained results showed the same nature of the composition dependence and properties of the obtained LOMF on time. It was found that increasing the time from 10 to 120 min leads to an increase in the yield of humic acids (HA^{daf}) to 40.08%, the N content to 4.62% and Mo to 0.17%, the amount of COOH to 1.80 mg-eq/g and OH_{phen} groups – up to 0.71 mg-eq/g. It has been shown that with an increase in S:L ratio from 0.3:100 to 0.7:100, the HA^{daf} decreases to 36.97%, and the N and Mo contents increase, respectively, to 6.0 and 0.37%. *Conclusion.* The regularities of the time influence and S:L ratios on the composition and properties of LOMF samples have been established. It has been shown that an increase in time and S:L ratio contributes to an increase in the content of N and Mo, the carboxyl and phenolic hydroxyl groups. The changes in these parameters have different effects on the HA^{daf} . The presence of HS, N, Mo, COOH and OH_{phen} groups in the resulting products allows them to be used in agriculture and for restoring soil fertility.

Key words: liquid organomineral fertilizers, sodium humate, ammonium heptamolybdate tetrahydrate, humic substances, nitrogen, molybdenum, carboxyl and phenolic group

*Dzhussipbekov Umirzak
Zhumasilovich*

*Doctor of Technical Sciences, Professor,
e-mail: jussipbekov@mail.ru*

Nurgalieva Gulzipa Oryntaevna

Doctor of Chemical Sciences, e-mail: N_gulzipa@mail.ru

*Bayakhmetova Zamira
Kenesbekovna*

Candidate of Chemical Sciences, e-mail: zamirabkz@mail.ru

Duisenbai Dulat

Junior researcher, e-mail: dulat_211@mail.ru

Aksakalova Ulzhan Bagzhanovna

Engineer, e-mail: ulzhan.9494@mail.ru

Citation: Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Bayakhmetova Z.K., Duisenbai D., Aksakalova U.B. Obtaining humate-, nitrogen and molybdenum-containing liquid organomineral fertilizers. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 2(86), 42-51. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-2.2710-1185.20>

ПОЛУЧЕНИЕ ГУМАТ-, АЗОТ И МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

У.Ж. Джусипбеков, Г.О. Нурғалиева, З.К. Баяхметова, Д.Дүйсенбай, У.Б.Аксакалова*

АО Институт химических наук имени А.Б.Бектурова, Алматы, Казахстан

**E-mail: N_gulzipa@mail.ru*

Резюме. Наличие в составе жидких органоминеральных удобрений (ЖОМУ) гуминовых веществ (ГВ) и микроэлементов позволяет более полно сбалансировать минеральное питание растений и увеличить за счет этого урожайность сельскохозяйственных культур. Использование таких удобрений способствует значительному повышению эффективности и снижению затрат на применение минеральных удобрений. *Цель работы* - исследование закономерностей процесса получения новых видов ЖОМУ, включающих в себя макро- и микроэлементы и физиологически активные ГВ, изучение их состава и свойств. *Методы.* Применяли методы химического анализа, атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой, инфракрасную спектроскопию. *Результаты и обсуждение.* В данной работе изучены процессы синтеза ЖОМУ путем взаимодействия гумата натрия и тетрагидрата гептамолибдата аммония. Анализ полученных результатов показал одинаковый характер зависимости состава и свойств полученных ЖОМУ от времени. Установлено, что повышение времени от 10 до 120 мин приводит к росту выхода гуминовых кислот (HA^{daf}) до 40.08%, содержания N – до 4.62% и Mo – до 0.17%, количество COOH – до 1.80 мг-экв/г и $\text{OH}_{\text{фен.}}$ -групп – до 0.71 мг-экв/г. Показано, что при увеличении соотношений Т:Ж от 0.3:100 до 0.7:100 выход HA^{daf} уменьшается до 36.97%, а содержания N и Mo возрастает соответственно до 6.0 и 0.37%. *Заключение.* Установлены закономерности влияние времени и соотношений Т:Ж на состав и свойства синтезированных образцов ЖОМУ. Показано, что повышение времени и соотношении Т:Ж способствует увеличению содержания N и Mo, количества карбоксильных и фенольных гидроксильных групп. Выявлено, что изменение указанных параметров по разному влияют на выход HA^{daf} . Наличие в составе полученных продуктов ГВ, N, Mo, COOH и $\text{OH}_{\text{фен.}}$ -групп позволяет использовать их в сельском хозяйстве, а также для восстановления плодородия почв.

Ключевые слова: жидкие органоминеральные удобрения, гумат натрия, тетрагидрат гептамолибдата аммония, гуминовые вещества, азот, молибден, карбоксильная и фенольная группа

<i>Джусипбеков Умирзак Жумаслилович</i>	<i>доктор технических наук, профессор</i>
<i>Нурғалиева Гулзипа Орынтаевна</i>	<i>доктор химических наук</i>
<i>Баяхметова Замира Кенесбековна</i>	<i>кандидат химических наук</i>
<i>Дүйсенбай Дулат</i>	<i>младший научный сотрудник</i>
<i>Аксакалова Улжан Бағжановна</i>	<i>Инженер</i>

1. Введение

В настоящее время в Казахстане проблема деградации земель и опустынивания является актуальной проблемой. От темпов опустынивания напрямую зависит продовольственная безопасность страны. Научно-обоснованное применение ЖОМУ, сбалансированных по содержанию гуминовых веществ, макро- и микроэлементов является одним из основных факторов увеличения урожайности сельскохозяйственных культур и воспроизводства плодородия почвы. Так, в работе [1] показано, что жидкие гуматсодержащие удобрения повышают урожайность и качество зерновых и технических культур, авторы [2, 3] указывают на повышения продуктивности пшеницы и ячменя в условиях водного дефицита.

Установлено, что ГВ [4, 5] активизируют метаболизм и размножение полезной почвенной микрофлоры, повышают защитный механизм растений к заболеваниям и неблагоприятным условиям среды, увеличивают устойчивость к водному стрессу. Молибден являясь эссенциальным микроэлементом для растений участвует в углеводном, азотном и фосфорном обменах [6], витаминно- и хлорофиллосинтезе, стимулирует фиксацию молекулярного азота клубеньковыми бактериями [7]. Мо также входит в состав нитрогеназы и нитратредуктазы [8, 9], отвечающие за восстановление нитратов до аммиака в растениях. Авторами [10] выявлена биологическая значимость Мо для бобовых культур. Исследования [11] показали, что Мо в условиях краткосрочной почвенной засухи способствует активизации процессов поступления азота в растения и его эффективному перераспределению между органами, а также повышает зимостойкость и засухоустойчивость пшеницы [12].

Проведенный по изучаемой теме обзор литературы показал, что большинство научных работ посвящено получению жидких минеральных и органических удобрений, при этом отсутствуют систематические физико-химические исследования процессов синтеза ЖОМУ.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является исследование закономерностей процесса получения новых видов ЖОМУ, включающих в себя макро- и микроэлементы и физиологически активные ГВ, изучение их состава и свойств.

2. Экспериментальная часть

При выполнении экспериментов использовали гумат натрия, полученный из бурого угля Ой-Карагайского месторождения (Алматинской обл.) с содержанием в мас. %: выход свободных гуминовых кислот (HA^{daf}) – 46.15; зольность (A^{a}) – 32.11; влажность (W^{a}) – 8.12 и тетрагидрат гептамолибдата аммония с содержанием в мас. %: Мо – 54.30 и N – 6.70, марки «ч.д.а.».

Опыты проводили при температуре 40 °С в течение 10-120 мин при соотношении Т:Ж=0.3÷0.7:100 и концентрации гумата натрия 1.0%. В синтезированных образцах ЖОМУ химическим анализом определяли содержания N, выход свободных HA^{daf} и количество кислых функциональных групп [13-15]. Содержание молибдена определяли с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой марки «ICAP PRO XP Duo» («Thermo Fisher Scientific», США).

Для получения ИК-спектров вещество (0.5-1.0 мг) вводили в навеску бромистого калия (0.25 мг), тщательно перемешивали и прессовали в таблетку. ИК-спектры образцов регистрировали в таблетках с KBr на ИК-Фурье-спектрометре «Thermo Electron» (фирма Nicolet 5700, США) в диапазоне 4000-400 cm^{-1} . Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах проводили в соответствии с литературными данными [16-18].

3. Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что увеличение времени взаимодействия гумата натрия с гептамолибдатом аммония от 10 до 120 мин (рисунок 1) в интервале исследуемых соотношений Т:Ж приводит к повышению выхода HA^{daf} , содержания N и Mo. Например, при соотношении Т:Ж=0.3:100 выход HA^{daf} возрастает от 36.28 до 40.08%, содержания N – от 3.12 до 4.62% и Mo – от 0.09 до 0.17%. Это связано с улучшением условий диффузии и возрастанием скорости взаимодействия исходных компонентов.

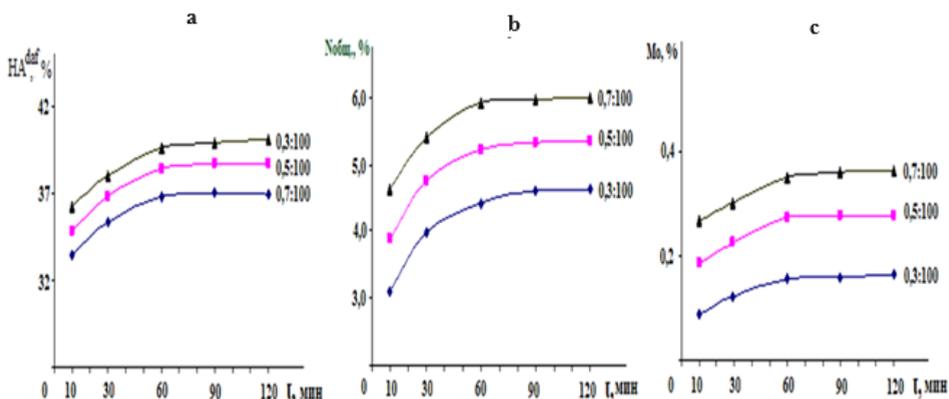


Рисунок 1 – Зависимость выхода гуминовых кислот (а), содержание азота (б) и молибдена (с) от времени при различных соотношениях Т:Ж.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что изменение соотношения Т:Ж по-разному влияет на состав синтезированных ЖОМУ (рисунок 1). Установлено, что при увеличении соотношения Т:Ж выход HA^{daf} уменьшается, а содержания N и Mo возрастает. Так, через 120 мин взаимодействия исходных компонентов при соотношениях Т:Ж=0.3:100 выход HA^{daf} составляет 40.08%, а при соотношениях Т:Ж=0.7:100 снижается до 36.97%. В этих же условиях содержания N и Mo соответственно достигает 6.0 и 0.37%. ГВ обладают сильной комплексообразующей способностью по отношению к р- и d-элементам [19, 20]. При смешивании растворов гумата натрия и многовалентного металла происходит обмен иона натрия на металл с выпадением осадка хелатного комплекса. При этом гуминовая кислота ведет себя как амфотерный ионообменник, у которого величина обменной емкости по катионам составляет около 4100 мг-экв/кг и по анионам 1500 мг-экв/кг. В этом случае все карбоксильные группы ГВ связаны с металлом, и комплекс в целом нерастворим. Однако, как нами установлено, при исследуемых соотношениях компонентов, хелатный комплекс не теряет растворимости. Так как, при указанных соотношениях используется не более 25-30% обменной емкости ГВ. Следует также отметить, что потребность растений в молибдене непосредственно связана с

обеспечением их азотом [7, 11]. Благодаря этому удастся повысить качество готовой продукции, количество белков, сахаров и витаминов.

Полифункциональность, высокая химическая активность и реакционность ГВ обуславливают возможность их использования в различных отраслях промышленности. Содержание карбоксильных и фенольных гидроксильных групп играет важную роль в определении их активности [21, 22]. В ходе проведенных работ установлено, что повышение времени процесса способствует увеличению количества COOH и $\text{OH}_{\text{фен.}}$ -групп до 1.80 и 0.71 мг-экв/г соответственно (рисунок 2). Известно, что некоторые микроэлементы (Mn, Cr, Ni, Co, V, Mo, W, Cu, Sn, Bi) имеют сродство к ГВ и тесно с ним связаны [23], при этом гуминовые соединения вступают в ионные, донорно-акцепторные, гидрофобные взаимодействия.

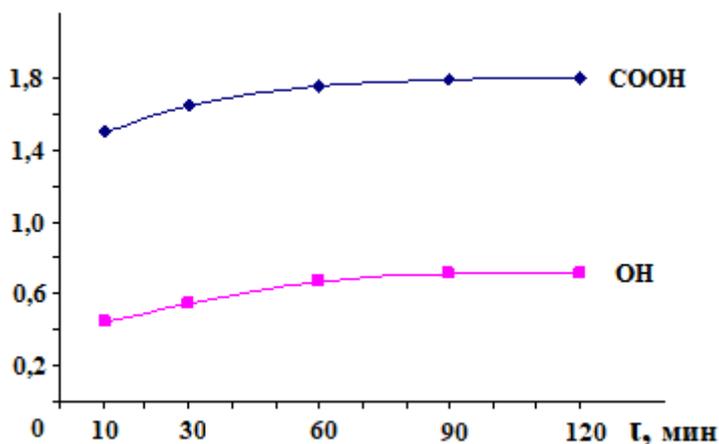
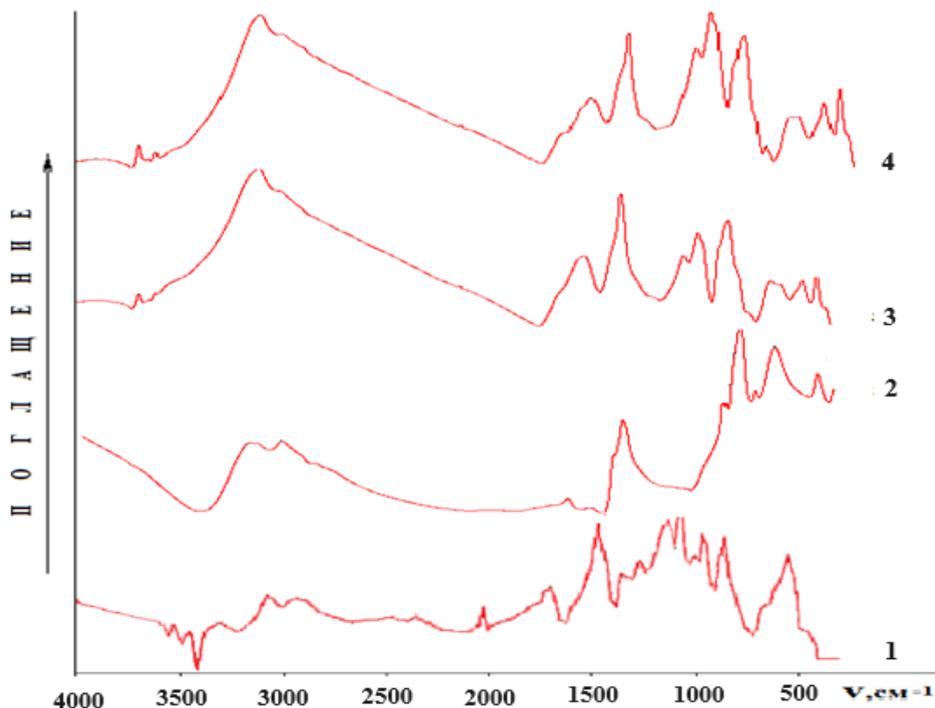


Рисунок 2 – Влияние времени на содержания функциональных групп

ИК-спектры исследуемых образцов (рисунок 3) имеют характерный облик и предоставляют определенные сведения о природе структурных фрагментов синтезированных ЖОМУ. В спектрах кроме сигналов, связанных с колебаниями групп атомов, содержащихся в изучаемых молекулах (гуминовых органических лигандов, аммония, воды) имеются так называемые область «отпечатков пальцев», положение полос поглощения в которых зависит от структуры молекулы [16-18]. Как видно из рисунка 3, спектры полученных соединений отличаются от спектров исходных компонентов, что свидетельствует о взаимодействии в исследуемой системе и образование новых соединений. В ИК-спектрах синтезированных образцов наблюдается полоса поглощения $\nu_{\text{ас}}$ колебаний COO^- - групп при $1580\text{-}1565\text{ см}^{-1}$, сильная полоса с максимумом при $1402\text{-}1400\text{ см}^{-1}$ обусловлена $\nu_{\text{с}}$ колебаниями карбоксилат-ионов и δ колебаниями NH_4^+ -группы, поглощения при $1100\text{-}1030\text{ см}^{-1}$ соответствует δ колебаниям OH -групп первичных и вторичных спиртов. Полосы поглощения в области 890-

470 cm^{-1} характерны координационным связям карбоксильных, хиноидных и др. групп в комплексных соединениях. Усиление их интенсивности с повышением соотношений Т:Ж, а также уменьшение при этом рН подтверждает образования комплексов гуматов. На длинноволновом крыле обнаружены полосы ν колебаний ОН-групп в хелатных соединениях в области 3125-3120 cm^{-1} , при 3695-3600 cm^{-1} - несвязанных свободных групп ОН.



1 – гумат натрия, 2 – тетрагидрат гептамолибдата аммония, продукты, полученные при разных значениях времени, мин: 3 – 10, 4 – 120

Рисунок 3 – ИК-спектры исходных компонентов и синтезированных образцов ЖОМУ.

4. Заключение

Химическими и физико-химическими методами исследованы закономерности процесса получения ЖОМУ на основе гумата натрия и тетрагидрата гептамолибдата аммония. Изучены влияние времени и соотношений Т:Ж на состав и свойства синтезированных образцов ЖОМУ. Экспериментальные данные показали разную зависимость выхода HA^{daf} от времени и соотношений Т:Ж. При увеличении времени выход HA^{daf} повышается до 40.08%, а при повышении соотношений Т:Ж уменьшается до 36.97%. Установлено, что рост указанных параметров приводит к увеличению содержания N и Mo, количества карбоксильных и

фенольных гидроксильных групп. Увеличение содержания СООН и ОН_{фен.}-групп способных участвовать в окислительно-восстановительных реакциях в растительной клетке, а также наличие ГВ, N и Мо указывает на возможность использования синтезированных ЖОМУ в сельском хозяйстве в качестве удобрений и для восстановления деградированных и опустыненных почв.

Финансирование: Работа выполнена по программе целевого финансирования научных исследований на 2023–2025 гг., осуществляемого Комитетом науки МНВО РК, по программе BR21882220.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между авторами, требующего раскрытия в данной статье.

ҚҰРАМЫНДА ГУМАТ-, АЗОТ ЖӘНЕ МОЛИБДЕН БАР СҰЙЫҚ ОРГАНОМИНЕРАЛДЫ ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ АЛУ

Ө.Ж. Жүсіпбеков, Г.О. Нұрғалиева*, З.К. Баяхметова, Д. Дүйсенбай, Ұ.Б. Ақсақалова

Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты АҚ, Алматы, Қазақстан

*E-mail: N_gulzira@mail.ru

Түйіндеме. Сұйық органоминералды тыңайтқыштарда (СОМТ) гуминді заттар (ГЗ) және микроэлементтердің болуы өсімдіктердің минералды қоректенуін неғұрлым толық теңестіруге және сол арқылы ауыл шаруашылығы дақылдарының өнімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Мұндай тыңайтқыштарды қолдану минералды тыңайтқыштардың тиімділігін айтарлықтай арттырады және осындай тыңайтқыштарды пайдалану шығындарын азайтады. *Жұмыстың мақсаты* құрамында макро- және микроэлементтер мен физиологиялық белсенді гуминді заттары бар СОМТ жаңа түрлерін алу үдерісінің заңдылықтарын, олардың құрамы мен қасиеттерін зерттеу. *Әдістер.* Химиялық талдау, индуктивті байланысқан плазмалық атомдық эмиссиялық спектрометр, инфрақызыл спектроскопия әдістері қолданылды. *Нәтижелер мен талқылау.* Бұл жұмыста натрий гуматы мен аммоний гептамолибдатының тетрагидратының әрекеттесуі арқылы СОМТ синтездеу үдерістері зерттелді. Алынған нәтижелерді талдау, алынған СОМТ құрамы мен қасиеттерінің уақытқа тәуелділігінің бірдей сипатын көрсетті. Уақытты 10-нан 120 минутқа дейін жоғарлату гумин қышқылдарының (НА^{daf}) шығымын 40.08%-ға, N мөлшерін 4.62%-ға және Мо – 0.17%-ға, СООН – 1.80 мг-экв/г және ОН_{фен.}-топтарының – 0.71 мг-экв/г дейін арттыратындығы анықталды. Қ:С қатынасын 0.3:100-ден 0.7:100-ге дейін арттырғанда НА^{daf} шығымы 36.97%-ға дейін төмендейтіндігі, ал N және Мо мөлшері сәйкесінше 6.0 және 0.37%-ға өсетіні айқындалды. *Қорытынды.* Синтезделген СОМТ үлгілерінің құрамы мен қасиеттеріне уақыт пен Қ:С қатынасының әсер ету заңдылықтары анықталды. Уақыт пен Қ:С қатынасының өсуі N және Мо, карбоксил және фенолды гидроксил топтарының мөлшерінің артуына ықпал ететіні анықталды. Бұл параметрлердің өзгеруі НА^{daf} шығымына әртүрлі әсер ететіні анықталды. Алынған өнімдерде ГЗ, N, Мо, СООН және ОН_{фен.} - топтарының болуы оларды ауыл шаруашылығында, сондай-ақ топырақ құнарлығын қалпына келтіру үшін пайдалануға мүмкіндік береді.

Түйінді сөздер: сұйық органоминералды тыңайтқыштар, натрий гуматы, аммоний гептамолибдатының тетрагидраты, гуминді заттар, азот, молибден, карбоксил және фенол топтары

Жүсіпбеков Өмірзақ Жұмасілулы

Техника ғылымдарының докторы, профессор

Нұрғалиева Гулзипа Орынтайқызы

Химия ғылымдарының докторы

Баяхметова Замира Кеңесбекқызы

Химия ғылымдарының кандидаты

Дүйсенбай Дулат

Кіші ғылыми қызметкер

Ақсақалова Ұлжан Бағжанқызы

Инженер

Список литературы:

1. Marenych M.M., Hanhur V.V., Len O.I., Hangur Y.M., Zhornyk I.I., Kalinichenko A.V. The Efficiency of Humic Growth Stimulators in Pre-Sowing Seed Treatment and Foliar Additional Fertilizing of Sown Areas of Grain and Industrial Crops. *Agron. Res.* **2019**, 17, No.1, 194–205. DOI: <https://doi.org/10.15159/ar.19.023>
2. Feoktistova A., Timergalin M., Chetverikov S., Nazarov A., Kudoyarova G. Effects on *Pseudomonas plecoglossicida* 2,4-D and Humic Substances on the Growth, Pigment Indices and Concentration of Hormones in Wheat Seedlings Grown under Water Deficit. *Microorganisms.* **2023**, 11, 549–564. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11030549>
3. Артемьева Е.С., Скряльчик Е.В. Эффективность применения жидких органоминеральных удобрений под яровой ячмень в условиях изменения климата. *Почвоведение и агрохимия.* **2018**, № 1(60), 148–154. <https://soil.belal.by/jour/article/view/662>
4. Canellas L.P., Olivares F.L., Aguiar N.O., Jones D.L., Nebbioso A., Mazzei P., Piccolo A. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. *Sci. Hortic.* **2015**, 196, 15–27. DOI:10.1016/j.scienta.2015.09.013. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.013>
5. Лазарев В.И., Минченко Ж.Н., Башкатов А.Я. Эффективность агрохимиката на основе гумусовых веществ ЭКО-СП на посевах сои в почвенно-климатических условиях Курской области. *Международ. сельскохоз. ж.* **2022**, Т.65, №2(386), 177–182. DOI: https://doi.org/10.55186/25876740_2022_65_2_177
6. Bittner F. Molybdenum metabolism in plants and crosstalk to iron. *Frontiers in Plant Science.* **2014**, 5, 1–6. DOI: <https://doi.org/10.3389/fpls.2014.00028>
7. Станчева И., Генева М., Христовкова М., Цветкова Г., Зехиров Г., Георгиев Г. Физиологическая роль некоторых минеральных элементов в образовании клубеньков и фиксации атмосферного азота у бобовых растений. *Изв. ТСХА*, **2007**, вып.2, 99–103. <http://elib.timacad.ru/dl/full/13-2007-2.pdf/download/13-2007-2.pdf>
8. Kaiser B.N., Gridley K.L., Brady J.N., Phillips T., Tyerman S.D. The role of molybdenum in agricultural plant production. *Ann. of Bot.* **2005**, 96, 745–754. DOI: <https://doi.org/10.1093/aob/mci226>
9. Weber J.N., Minner-Meinen R., Kaufholdt D. The Mechanisms of Molybdate Distribution and Homeostasis with Special Focus on the Model Plant *Arabidopsis thaliana*. *Molecules.* **2024**, 29, 40–53. <https://doi.org/10.3390/molecules29010040>
10. Спицына С.Ф., Томаровский А.А., Оствальд Г.В. Поведение молибдена в системе почва-растения на территории Алтайского края. *Вест. АГАУ*, **2014**, №2(112), 53–57. <https://www.asau.ru/files/vestnik/2014/2/053-057.pdf>
11. Серегина И.И., Ниловская Н.Т. Регулирование урожайности яровой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) при выращивании в условиях дефицита влаги в почве путем применения молибдена в зависимости от уровня азотного питания. *Агрохимия.* **2021**, №4, с. 70–78. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0002188121040141>
12. Долгополова Н.В. Эффективность действия микроэлемента молибдена на продуктивность озимой пшеницы в структуре севооборота. *Вест. Курский ГАУ*, **2019**, №1, 1–6. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_37107174_72660195.pdf
13. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Москва, Наука, **1963**, 360 с. https://www.studmed.ru/kelman-f-n-bruckus-e-b-osherovich-r-h-metody-analiza-pri-kontrole-proizvodstva-sernoy-kisloty-i-fosfornyh-udobreniy_6d1ed0c3e71.html
14. ГОСТ 9517-1994. *Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот.* Минск, Изд-во стандартов, **1996**, 8 с. <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/ad0/4294820847.pdf>
15. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. Москва, МГУ, **1981**, 271 с. https://www.studmed.ru/orlov-d-s-grishina-l-a-praktikum-po-himii-gumusa_8caa68f7d7c.html
16. Тарасевич Б.Н. *ИК-спектры основных классов органических соединений.* Москва, МГУ, **2012**, 55 с. http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf
17. Subodh K. *Spectroscopy of Organic Compounds.* Amritsar, Guru Nanak Dev University, **2006**, 36 р. <https://nsdl.niscair.res.in/bitstream/123456789/793/1/spectroscopy%20of%20organic%20compounds.pdf>
18. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений:* Пер. с англ. Москва, Мир, **1991**, 536 с. <http://www.ncm.unn.ru/files/2021/01/Nakamoto-ИК-спектры-i-спектры-KR-nerganicheskii-i-koordinatsionnyh-soedinenij.pdf>

19. Basuki R., Rusdianto B., Santosa S.J., Siswanta D. Magnetite-Functionalized Horse Dung Humic Acid (HDHA) for the Uptake of Toxic Lead(II) from Artificial Wastewater. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2021**, 2021, 1–15. <https://doi.org/10.1155/2021/5523513>
20. Radaelli M., Scalabrin E., Toscano G., Capodaglio G. High Performance Size Exclusion Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry to Study the Copper and Cadmium Complexation with Humic Acids. *Molecules.* **2019**, No.24(17), 3201–3213. <https://doi.org/10.3390/molecules24173201>
21. Aylaj M., Sisouane M., Tahiri S., Mouchrif., Krati M.El. Effects of Humic Acid Extracted from Organic Waste Composts on Turnip Culture (*Brassica rapa* subsp. *rapa*) in a Sandy Soil. *JEE*, **2023**, Vol. 24, No.7, 345–359. 24(7), 345–359 <https://doi.org/10.12911/22998993/163510>
22. Klavins M., Grandovska S., Obuka V., Ievinsh G. Comparative Study of Biostimulant Properties of Industrially and Experimentally Produced Humic Substances. *Agronomy.* **2021**, No.11(6), 1250–1263. <https://doi.org/10.3390/agronomy11061250>
23. Будаева А.Д., Антропова И.Г., Алексеева Е.Н., Хомоксонова Д.П. Получение органоминеральных удобрений из отходов угледобычи и минерального сырья. *Международ. научно-исслед. ж.* **2017**, № 12(66), Ч.3, 85–88. DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2017.66.113>

References

1. Marenych M.M., Hanhur V.V., Len O.I., Hangur Y.M., Zhornyk I.I., Kalinichenko A.V. The Efficiency of Humic Growth Stimulators in Pre-Sowing Seed Treatment and Foliar Additional Fertilizing of Sown Areas of Grain and Industrial Crops. *Agron. Res.* **2019**, 17, No.1, 194–205. DOI: <https://doi.org/10.15159/ar.19.023>
2. Feoktistova A., Timergalin M., Chetverikov S., Nazarov A., Kudoyarova G. Effects on *Pseudomonas plecoglossicida* 2,4-D and Humic Substances on the Growth, Pigment Indices and Concentration of Hormones in Wheat Seedlings Grown under Water Deficit. *Microorganisms.* **2023**, 11, 549–564. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11030549>
3. Artem'eva E.S., Skryl'nik E.V. Jefferktivnost' primeneniya zhidkih organomineral'nyh udobrenij pod jarovoj jachmen' v uslovijah izmeneniya klimata. *Pochvovedenie i agrohimiya*, **2018**, № 1(60), 148–154. (In Russ.). <https://soil.belal.by/jour/article/view/662>
4. Canellas L.P., Olivares F.L., Aguiar N.O., Jones D.L., Nebbioso A., Mazzei P., Piccolo A. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. *Sci. Hortic.* **2015**, 196, 15–27. DOI:10.1016/j.scienta.2015.09.013. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.013>
5. Lazarev V.I., Minchenko Zh.N., Bashkatov A.Ja. Jefferktivnost' agrohimiakata na osnove gumusovyh veshhestv JeKO-SP na posevah soi v pochvenno-klimaticheskikh uslovijah Kurskoj oblasti. *Mezhdunar. sel'skohoz. zh.* **2022**, T.65, №2(386), 177–182. (In Russ.). DOI: https://doi.org/10.55186/25876740_2022_65_2_177
6. Bittner F. Molybdenum metabolism in plants and crosstalk to iron. *Frontiers in Plant Science.* **2014**, 5, 1–6. DOI: <https://doi.org/10.3389/fpls.2014.00028>
7. Stancheva I., Geneva M., Hristozkova M., Cvetkova G., Zehirov G., Georgiev G. Fiziologicheskaja rol' nekotoryh mineral'nyh jelementov v obrazovanii kluben'kov i fiksacii atmosfernogo azota u bobovyh rastenij. *Izv. TSHA*, **2007**, vyp.2, 99–103. (In Russ.). <http://elib.timacad.ru/dl/full/13-2007-2.pdf/download/13-2007-2.pdf>
8. Kaiser B.N., Gridley K.L., Brady J.N., Phillips T., Tyerman S.D. The role of molybdenum in agricultural plant production. *Ann. of Bot.* **2005**, 96, 745–754. DOI: <https://doi.org/10.1093/aob/mci226>
9. Weber J.N., Minner-Meinen R., Kaufholdt D. The Mechanisms of Molybdate Distribution and Homeostasis with Special Focus on the Model Plant *Arabidopsis thaliana*. *Molecules.* **2024**, 29, 40–53. <https://doi.org/10.3390/molecules29010040>
10. Spicyna S.F., Tomarovskij A.A., Ostval'd G.V. Povedenie molibdena v sisteme pochva-rasteniya na territorii Altajskogo kraja. *Vest. AGAU*, **2014**, №2(112), 53–57. (In Russ.). <https://www.asau.ru/files/vestnik/2014/2/053-057.pdf>
11. Seregina I.I., Nilovskaja N.T. Regulirovanie urozhajnosti jarovoj pshenicy (*Triticum aestivum* L.) pri vyrashhivanii v uslovijah deficita vlagi v pochve putem primeneniya molibdena v zavisimosti ot urovnja azotnogo pitaniya. *Agrohimiya.* **2021**, №4, s. 70–78. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.31857/S0002188121040141>
12. Dolgopolova N.V. Jefferktivnost' dejstvija mikrojelementa molibdena na produktivnost' ozimoj pshenicy v strukture sevooborota. *Vest. Kurskij GAU*, **2019**, №1, 1–6. (In Russ.). https://www.elibrary.ru/download/elibrary_37107174_72660195.pdf

13. Kel'man F.N., Bruckus E.B., Osherovich R.H. *Metody analiza pri kontrole proizvodstva sernoj kisloty i fosfornyh udobrenij*. Moskva, Nauka, **1963**, 360 s. (In Russ.). https://www.studmed.ru/kelman-f-n-bruckus-e-b-osherovich-r-h-metody-analiza-pri-kontrole-proizvodstva-sernoj-kisloty-i-fosfornyh-udobreniy_6d1ed0c3e71.html
14. GOST 9517-1994. *Toplivo tverdoe. Metody opredelenija vyhoda guminovykh kislot*. Minsk, Izd-vo standartov, **1996**, 8 s. (In Russ.). <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/ad0/4294820847.pdf>
15. Orlov D.S., Grishina L.A. *Praktikum po himii gumusa*. Moskva, MGU, **1981**, 271 s. (In Russ.). https://www.studmed.ru/orlov-d-s-grishina-l-a-praktikum-po-himii-gumusa_8caa68f7d7c.html
16. Tarasevich B.N. *IK-spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenij*. Moskva, MGU, **2012**, 55 s. (In Russ.). http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf
17. Subodh K. *Spectroscopy of Organic Compounds*. Amritsar, Guru Nanak Dev University, **2006**, 36 s. <https://nsdl.niscair.res.in/bitstream/123456789/793/1/spectroscopy%20of%20organic%20compounds.pdf>
18. Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinacionnykh soedinenij*: Per. s angl. Moskva, Mir, **1991**, 536 s. (In Russ.). <http://www.ncm.unn.ru/files/2021/01/Nakamoto-IK-spektry-i-spektry-KR-nerganicheskikh-i-koordinatsionnykh-soedinenij.pdf>
19. Basuki R., Rusdiarso B., Santosa S.J., Siswanta D. Magnetite-Functionalized Horse Dung Humic Acid (HDHA) for the Uptake of Toxic Lead(II) from Artificial Wastewater. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2021**, 2021, R. 1-15. <https://doi.org/10.1155/2021/5523513>
20. Radaelli M., Scalabrin E., Toscano G., Capodaglio G. High Performance Size Exclusion Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry to Study the Copper and Cadmium Complexation with Humic Acids. *Molecules*. **2019**, No.24(17), 3201-3213. <https://doi.org/10.3390/molecules24173201>
21. Aylaj M., Sisouane M., Tahiri S., Mouchrif., Krati M.El. Effects of Humic Acid Extracted from Organic Waste Composts on Turnip Culture (*Brassica rapa* subsp. *rapa*) in a Sandy Soil. *JEE*, **2023**, Vol. 24, No.7, 345-359. <https://doi.org/10.12911/22998993/163510>
22. Klavins M., Grandovska S., Obuka V., Ievinsh G. Comparative Study of Biostimulant Properties of Industrially and Experimentally Produced Humic Substances. *Agronomy*. **2021**, No.11(6), 1250–1263. <https://doi.org/10.3390/agronomy11061250>
23. Budaeva A.D., Antropova I.G., Alekseeva E.N., Homoksonova D.P. Poluchenie organomineral'nykh udobrenij iz othodov ugledobychi i mineral'nogo syr'ja. *Mezhdunar. nauchno-issled. zh.* **2017**, №12(66), Ch.3, 85–88. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2017.66.113>

SOFT MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF ZINC, MANGANESE AND NICKEL DIPHOSPHATES

B.D. Balgysheva^{1*}, G.A. Boranbayeva², S.M. Kalaubek¹, Zh.S. Abseit¹, A.D. Daribay¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Umschool Training Center, Atyrau, Kazakhstan

*E-mail: beikut2013@mail.ru

Abstract. *Introduction.* Currently, condensed phosphates are used in many growths, while crystalline phosphate polymers were previously obtained by thermolysis, which is economically and environmentally unprofitable. In this regard, obtaining the required product at relatively low temperatures by mild mechanochemical synthesis (MMhC) is one of the urgent tasks. *The purpose* of this work is to establish conditions for the soft mechanochemical synthesis of zinc, manganese and nickel diphosphates. To achieve the goal of the work, a new mechanothermal method for the production of diphosphates of a number of d-elements (Zn, Mn, Ni) was developed, consisting of two stages of synthesis: 1) in the mechanochemical process of diphosphate; 2) in the heat treatment of the intermediate product. The mechanochemical synthesis was carried out in grinding machines, at a modern RETSCH brand planetary mill. Also, various complexes of physico-chemical research methods were used to study the properties and composition of the obtained materials. *Results and discussions.* With mechanochemical activation of the studied mixtures, intermediate compounds - $\text{NH}_4\text{M(II)PO}_4$ can be obtained, and thermolysis at low temperatures – target products - individual diphosphates Zn, Mn, Ni (400°C, 300°C, 500°C.) It has been established that this method is environmentally friendly and low energy costs. *Conclusion.* Conditions for the soft mechanochemical synthesis of zinc, manganese and nickel diphosphates were established.

Key words: soft mechanochemical synthesis, condensed phosphates, diphosphates, thermolysis, polyphosphate.

Balgysheva Beykut Dautbekovna Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, e-mail: beikut2013@mail.ru

Boranbayeva Gulsaya Allabergenkyzy Master of Biological Sciences, e-mail: Gulsaya.b@mail.ru

Kalaubek Symbat Musakhankyzy master student, e-mail: kalaubeksympat@gmail.com

Abseit Zhansaya Serikbaikyzy master student, e-mail: jansaiaabseit@mail.ru

Daribay Anar Duysenalikyzy master student, e-mail: anaradaribay@gmail.com

Citation: Balgysheva B.D., Boranbayeva G.A., Kalaubek S.M., Abseit Zh.S., Daribay A.D. Soft mechanochemical synthesis of zinc, manganese and nickel diphosphates. *Chem. J. Kaz.*, **2024**, 2(86), 52-63. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-2.2710-1185.21>

МЯГКИЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИФОСФАТОВ ЦИНКА, МАРГАНЦА И НИКЕЛЯ

Б.Д. Балгышева^{1*}, Г.А. Боранбаева², С.М. Калаубек¹, Ж.С. Абсеит¹, А.Д. Дарибай¹

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

²Учебный центр Umschool, Атырау, Казахстан

*E-mail: beikut2013@mail.ru

Резюме. *Введение.* В настоящее время конденсированные фосфаты используются во многих отраслях, при этом кристаллические фосфатные полимеры до этого времени получали путем термоллиза которое является экономический и экологический невыгодным. В связи с этим получение требуемого продукта при относительно низких температурах мягким механохимическим синтезом (ММХС) является одной из актуальных задач. *Целью* настоящей работы является установить условия мягкого механохимического синтеза дифосфатов цинка, марганца и никеля. Для достижения цели работы был разработан новый механотермический способ получения дифосфатов ряда d-элементов (Zn, Mn, Ni), состоящий из двух стадий синтеза: 1) при механохимическом процессе дифосфата; 2) при термообработке промежуточного продукта. Механохимический синтез проводился в измельчительных аппаратах, на современной планетарной мельнице марки RETSCH. Также для изучения свойств и состава полученных материалов были использованы разные комплексы физико-химических методов исследования. *Результаты и обсуждения.* При механохимической активации исследуемых смесей удаются получить промежуточные соединения - $\text{NH}_4\text{M}(\text{II})\text{PO}_4$, а термоллизом при низких температурах – целевые продукты - индивидуальные дифосфаты Zn, Mn, Ni (400°C, 300°C, 500°C.) Установлено, что этот метод отличается экологической чистотой и низкими энергетическими затратами. *Заключение.* Были установлены условия мягкого механохимического синтеза дифосфатов цинка, марганца и никеля.

Ключевые слова: мягкий механохимический синтез, конденсированные фосфаты, дифосфаты, термоллиз, полифосфат.

<i>Балгышева Бейкут Даутбековна</i>	<i>Доктор химических наук, доцент</i>
<i>Боранбаева Гулсая Аллабергенкызы</i>	<i>Магистр биологических наук</i>
<i>Калаубек Сымбат Мусаханкызы</i>	<i>магистрант</i>
<i>Абсеит Жансая Серикбайкызы</i>	<i>магистрант</i>
<i>Дарибай Анар Дуйсеналикызы</i>	<i>магистрант</i>

1. Введение

Конденсированные фосфаты обладают рядом практически ценных свойств и являются перспективными для применения в сельском хозяйстве (удобрения пролонгированного действия, структурообразователи почв), промышленности (синтетические моющие средства), водных, водно-нефтяных системах (ингибиторы коррозии), и других отраслях народного хозяйства. Среди перечисленных направлений актуальным является получение полимерных фосфатов с полифункциональными свойствами: как ингибиторы коррозии, моющие средства, сорбенты, медицинские препараты, микроудобрения и др. Однако до настоящего времени кристаллические фосфатные полимеры, в частности дифосфаты получали термоллизом при высоких температурах в диапазоне 950-1250 [1]. Для

снижении температуры термолитизации может быть использован способ, который получил в механохимии название мягкий механохимический синтез (ММХС) [2]. Используя механическую обработку твердых тел, можно достичь существенных результатов в создании новых, экономически выгодных и экологически более чистых неорганических фосфат содержащих материалов [3].

2. Экспериментальная часть

В качестве исходных солей для исследования условий получения полимерных фосфатов с удобрительными свойствами были использованы оксиды и соли марганца, цинка, никеля, дигидрофосфат аммония. Все исходные соли для синтеза взяты марки «ч.д.а».

- | | |
|---|--|
| 1. MnO | 4. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ |
| 2. ZnCO_3 | 5. $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| 3. $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ | 6. FeSO_4 |

Для изучения состава и свойств полифосфатов используется комплекс физико-химических методов исследования: рентгенофазовый, атомно-абсорбционный, ИК-спектроскопия, сорбтометрия, рентгенофлуоресцентный анализом, методы механохимической активации. Механохимический синтез проводился в измельчительных аппаратах, на современной планетарной мельнице марки RETSCH [4], согласно методике [5]. ММХС прекурсоров дифосфатов были проведены в лаборатории кафедры физической химии, катализа и нефтехимии КазНУ им. аль Фараби. Фазовый анализ синтезированных соединений проведен снятием рентгенограмм на дифрактометре ДРОН-3М с использованием медного излучателя. Определение вещества в смеси проводится по набору его межплоскостных расстояний ($d, \text{нм}$) и относительным интенсивностям (I/I_0) соответствующих линий на рентгенограмм. Согласно закону Брегга — Вульфа, необходимо определение углов отражения θ [6]. ИК спектры поглощения записывали в диапазоне $4000 - 500 \text{ см}^{-1}$ с помощью спектрофотометра Spесord, используя для съемки образцы (0.5 масс.%) в виде таблеток с КВг. Концентрация исследуемого вещества составляли 0.5 масс. %. Термическая обработка проводилась в муфельной печи. Электронно-микроскопический метод был использован для измерения частиц. Метод является удобным методом непосредственного изучения процессов структурообразования веществ. Был использован электронный микроскоп марки “Quanta 3D 200i Dual system, FEI”.

3. Результаты и их обсуждение

а. Синтез дифосфатов Mn, Ni, Zn, Fe и их характеристика

Для синтеза индивидуальных дифосфатов использован метод мягкого механохимического синтеза (ММХС) [5]. Для осуществления синтеза

соединений были составлены стехиометрические смеси для систем ZnO-(NH₄)₂PO₄, MnO-(NH₄)₂PO₄, NiO-(NH₄)₂PO₄ с последующей МХА (механохимической активацией). Оксиды MeO (ZnO, NiO) были получены термическим разложением соединений ZnCO₃, NiCO₃ при температуре, 400°C. Для синтеза взята MnO марки «ч.д.а». **Этапы мягкого механохимического синтеза: 1 этап. Получение исходных оксидов**

Для получения оксида никеля (NiO), оксида цинка (ZnO), были использованы 15.4 г. ZnCO₃, 38.97 г. (Ni(NO₃)₂·6H₂O). Навеска соли в алундовом тигеле была помещена в печь до постоянной массы (на 1 час), при температуре 400°C. Разложение солей происходило по следующим реакциям при t = 400°C:

- $4(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 4\text{NiO}(\text{OH}) + 8\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 22\text{H}_2\text{O}$ (400°C)
- $\text{ZnCO}_3 \rightarrow \text{ZnO} + \text{CO}_2$

Полученные вещества были идентифицированы методом РФА (Таблица 3).

2 этап. Условия МХ обработки:

Вначале отработан оптимальный режим интегратора:

Соотношение массы вещества к массам шаров в одной камере взято 5:100;

Диаметры шаров 6.1; 7.9; 11.15; 13.5 мм; общая масса шаров: 1451.59 г. Уравновешивание масс первого и третьего, второго и четвертого барабана с шарами и смесью. (табл.1), продолжительность опыта один час.

Таблица 1 - Распределение образцов в реакторе

Барабан №	Масса барабана с шарами (г.)	Исходная смесь в барабане	Масса смеси (г.)	Образовавшиеся прекурсоры	Последовательность операций МХ - процесса
1	4311.6	NH ₄ H ₂ PO ₄ (6.8467 г.) + MnO (4.2249 г.)	11.0716	NH ₄ MnPO ₄	NH ₄ MnPO ₄
2	4390.9	(6.4451 г.) + ZnO (4.5637 г.)	11.0142	NH ₄ ZnPO ₄	NH ₄ ZnPO ₄
3	4310.7	Уравновесили песком	11.0030		
4	4390.8	(6.6967 г.) + NiO (4.3514 г.)	10.9881	NH ₄ NiPO ₄	NH ₄ NiPO ₄

Отбор проб всех порошкообразных веществ. Образовавшиеся прекурсоры (промежуточные соединения) идентифицированы методом РФА (Таблица 3). Установлено, что при МХ-процессе смеси происходят следующие реакции по схеме: MO (ZnO, MnO, NiO) + (NH₄)₂PO₄ → NH₄MPO₄ + H₂O. Образовавшиеся прекурсоры соответствуют составам NH₄MnPO₄, NH₄NiPO₄, NH₄ZnPO₄. **3 этап. Термическая обработка прекурсоров**

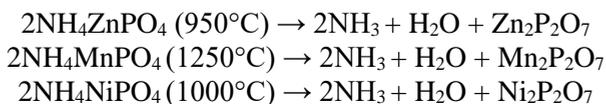
Для получения индивидуальных дифосфатов цинка, марганца, никеля образовавшиеся прекурсоры подвергались термообработке при

температурах 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000°C. Образцы в алуновом тигеле были помещены в печь до постоянной массы. Полученные вещества были идентифицированы методами РФА, ИК спектроскопии (Таблица 4, 5).

В результате термической обработки в диапазоне температур 300-1000°C схема реакции в общем виде:



Из литературы [6] известно, что дифосфаты цинка, марганца, никеля получают дегидратацией (термолиз) в области высоких температур согласно реакциям:



При этом продолжительность отжига длится 10 - 12 часов. Сопоставление результатов проведенного нами ММХС и известного термолиза указывает на большое преимущество первого способа: значительная экономия энергии и времени: температуры в 3 раза, времени в 6 раз. Также установлено, что при механохимической активации исследуемых смесей удаются получить промежуточные соединения - $\text{NH}_4\text{M(II)PO}_4$, а термолизом при низких температурах – целевые продукты - индивидуальные дифосфаты Zn, Mn, Ni (400°C, 300°C, 500°C.)

3.2 Идентификация состава синтезированных соединений современными методами физико-химических исследований

Состав синтезированных соединений идентифицировали методами ИКС, РФА, атомно-абсорбционным, рентгенофлуоресцентный анализом.

Приведены штрихдиаграммы и межплоскостные расстояния интенсивности прекурсоров полученных на основе механохимической обработки смесей (Таблица 2).

Таблица 2 - Межплоскостные расстояния, интенсивности полученных ZnO, NiO.

	ZnO				NiO			
	$d, \text{\AA}$				$d, \text{\AA}$			
Литературные данные	$d, \text{\AA}$	5.16	6.62	2.34	$d, \text{\AA}$	2.10	2.40	1.50
	$I/I_0, \%$	100.00	65.00	75.00	$I/I_0, \%$	60.00	100.00	20.00
Синтезированный	$d, \text{\AA}$	5.16	6.60	2.38	$d, \text{\AA}$	2.09	2.41	1.47
	$I/I_0, \%$	100.00	63.20	75.60	$I/I_0, \%$	60.50	100.00	20.30

Таблица 2 из которых видно, что дифосфаты обладают дифракционными максимумами при незначительно отличающимися интенсивностью пиков. Эти данные свидетельствуют об идентичности

структуры рассматриваемых промежуточных соединений и двойных ортофосфатов аммония, Zn, Mn, Ni.

Таблица 3 - Межплоскостные расстояния, интенсивности основных фаз прекурсоров, двойных ортофосфатов аммония, Zn, Mn, Ni (ММхС).

NH₄ZnPO₄			
литературные данные		Синтезированный	
d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %
3.16	100.00	3.16	100.00
4.62	65.00	4.60	63.20
4.34	85.00	4.38	85.60
6.33	65.00	6.27	64.00
2.67	45.00	2.70	45.10
2.46	30.00	2.46	30.00
NH₄MnPO₄			
8.8	100.00	8.8	100.00
4.8	15.00	4.78	15.05
4.29	21.00	4.27	20.80
3.43	12.00	3.42	12.00
2.86	21.00	2.86	21.00
2.52	5.00	2.51	5.00
2.30	10.00	2.29	10.00
NH₄NiPO₄			
5.88	16.00	5.86	20
5.59	30.00	5.56	35
5.38	100.00	5.38	100
4.58	10.00	4.60	12
4.12	35.00	4.10	30
3.54	10.00	3.56	12
2.94	30.00	2.95	35

Данные РФА свидетельствует, что состав МХ - обработанных смесей отвечает двойным ортофосфатам.

Таблица 4 - Межплоскостные расстояния, интенсивности основных фаз синтезированных дифосфатов ряда 3d – элементов

Zn₂P₂O₇			
литературные данные		Синтезированный	
d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %
6.21	7.00	6.19	6.80
5.21	17.00	5.19	17.00
4.64	21.00	4.62	20.05
4.25	21.00	4.26	21.00
3.98	100	3.97	100
Mn₂P₂O₇			
5.17	8.00	5.17	8.00
4.43	7	4.39	6.50
3.08	100	3.09	100
2.94	60.00	2.94	60.00
2.58	20.00	2.58	20.00
2.35	4.00	2.36	4.00
2.17	20.00	2.16	20.00
Ni₂P₂O₇			
2.98	100	2.98	100
2.53	40.00	2.54	39.00
2.02	5.00	2.05	6.00
2.10	30.00	2.12	31.00
2.29	10.00	2.30	11.00

Результаты ИК – спектроскопии подтверждают индивидуальность полученных дифосфатов марганца, никеля и цинка (Таблица 5, 6, 7 рисунок 1, 2, 3). Основные колебательные частоты для Zn₂P₂O₇ (рис.1, табл.5) находятся в диапазоне 3500–500 см⁻¹. Анализ ИК спектров Zn₂P₂O₇ показал, что при комнатной температуре в диапазоне колебательной частоты 1423-3419.88 см⁻¹, наблюдаются полосы деформационного колебаний ν(OH-) группы.

Таблица 5 - Волновые числа (см⁻¹) максимумов полос поглощения в ИК спектрах Zn₂P₂O₇.

Частота колебания, ν, см ⁻¹ .		Частота поглощения
литературные данные	Синтезированный	
3470	3419.88	ν(OH)
1650	1631.08	ν(OH)
1400	1423.83	ν(OH)
962	942.44	ν _{as} (POP)
742	798.02	ν _s POP
740	720.02	ν _s POP
600	683.67	δPO
575	568.07	δPO
530	531.27	δPO

На ИК – спектре дифосфата цинка наблюдаются так же полосы поглощения в области 720.02-942.44 см⁻¹, соответствующие

деформационным колебаниям ν_s POP – групп, в области $683.67 - 531.27 \text{ см}^{-1}$ δ PO– групп (рисунок 1).

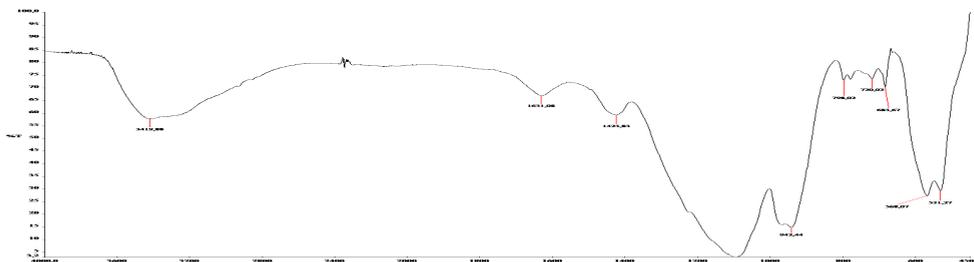


Рисунок 1 - ИК – спектр синтезированного $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

В области (рисунок 1) $3433.35 - 531.87 \text{ см}^{-1}$ в составе синтезированного вещества ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) наблюдаются деформационные колебательные частоты $1197.10 - 531.87 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют основным антисимметричным и симметричным колебательным частотам групп $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

В таблице 6 и рисунок 2 представлены результаты ИК - спектроскопии $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Таблица 6 - Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК спектрах $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Частота колебания, $\nu, \text{см}^{-1}$.		Частота поглощения
литературные данные	Синтезированный	
3450	3433.35	$\nu(\text{OH})$
1655	1629.84	$\nu(\text{OH})$
1200	1197.10	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$
1170	1171.34	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$
963	959.07	$\nu_{\text{as}}\text{POP}$
715	727.77	$\nu_s\text{POP}$
613	603.09	δPO
566	576.06	δPO
527	531.87	δPO

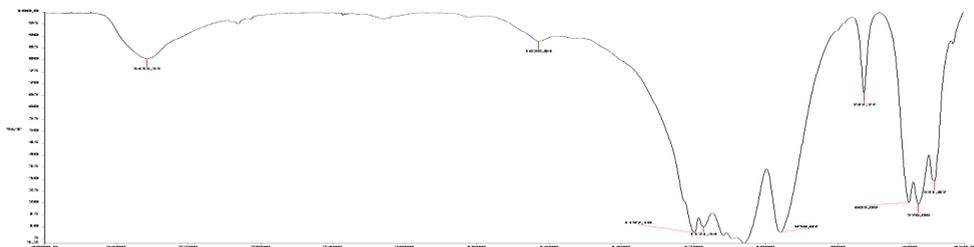


Рисунок 2 - Результаты ИК – спектроскопии синтезированного дифосфата марганца.

На ИК – спектре дифосфата никеля наблюдаются полосы поглощения в области $742.68\text{--}718.67\text{ см}^{-1}$, соответствующие деформационным колебаниям $\nu_s\text{PO}_4$ – групп, в области $572.63\text{--}450.00\text{ см}^{-1}$ δPO – групп (рисунок 3).

В таблице 7, рисунке 3 приведены результаты интерпретации ИК – спектра $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Таблица 7 - Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК спектрах $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Частота колебания, $\nu, \text{см}^{-1}$.		Частота поглощения
литературные данные	Синтезированный	
3430	3418.98	$\nu(\text{OH})$
2170	2346.13	$\nu(\text{OH})$
1650	1621.30	$\nu(\text{OH})$
742	742.68	$\nu_s\text{PO}_4$
690	718.67	$\nu_s\text{PO}_4$
564	572.63	δPO

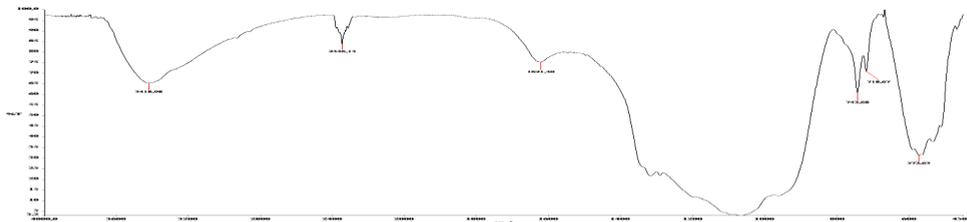
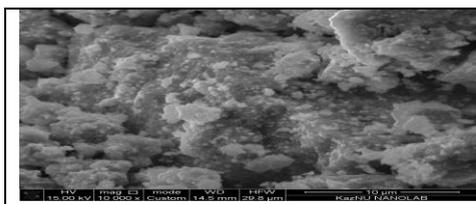
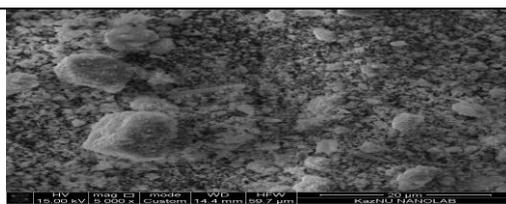


Рисунок 3 - ИК – спектроскопии синтезированного $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$

ИК спектр экспериментальных данных согласуются с литературными данными [7]. Деформационные колебательные частоты соответствуют основным антисимметричным и симметричным колебательным частотам групп $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. В спектре дифосфата полосы $\nu_s\text{PO}_4$ может указывать на изогнутую или спрямленную конфигурацию мостика PO_4 [8]. Поэтому представляет интерес возможность спектроскопической оценки величины угла PO_4 . Частоты $\nu_s\text{PO}_4$ в спектрах большинства дифосфатов не выходят за пределы интервала $720 \pm 20\text{ см}^{-1}$. При увеличении угла PO_4 частота $\nu_s\text{PO}_4$ должна понижаться, но повышение динамического коэффициента связи $\text{P} - \text{O}(\text{P})$, обычно сопровождающее увеличение угла PO_4 , может компенсировать изменение данной частоты. При этом оба фактора, и кинетический и динамический, действуют в одном направлении на $\nu_s\text{PO}_4$, приводя к повышению частоты от 900 см^{-1} в дифосфатах щелочных металлов до $\sim 980\text{ см}^{-1}$ в дифосфатах магния и циркония. Результаты ИК спектра экспериментальных данных дифосфатов цинка, марганца и никеля показывает повышение частоты 959 см^{-1} (Таблица 6,7,8). Электронно-микроскопическим методом сделали фотографирование увеличенных изображений в светлом и темном поле. В рисунке один из полученных промежуточных соединений NH_4NiPO_4 , $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ после механохимической обработки (Рисунок 4, 5).

Рисунок 4 - Изображения СЭМ NH_4NiPO_4 Рисунок 5 - Изображения СЭМ $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Из электронно-микроскопического метода анализа видно что размер частиц увеличивается при механохимической активации. Определены размер частиц полученных дифосфатов.

4. Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- Осуществлен мягкий механохимический синтез в конденсированных системах $\text{M(II)O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, где M(II) – цинк, марганец, никель. Показано, что при механохимической обработке смесей происходит кислотно-основное взаимодействие с образованием прекурсоров промежуточного соединения $\text{NH}_4\text{M(II)PO}_4$. При последующей термической обработке в области температур $300\text{-}500^\circ\text{C}$ в течение 0.5 часов образуются дифосфаты $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$, что в 3-4 раза ниже температур известных способов получения (термолиз) и уменьшает продолжительность процесса термолиза в 6 раз. Установлено, что этот метод отличается экологической чистотой и низкими энергетическими затратами.
- Синтезированные прекурсоры и дифосфаты металлов идентифицированы методами ИК-спектроскопии, РФА.
- Были установлены условия мягкого механохимического синтеза дифосфатов цинка, марганца и никеля.

Финансирование: Казахский национальный университет имени аль-Фараби.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

МЫРЫШ, МАРГАНЕЦ ЖӘНЕ НИКЕЛЬ ДИФОСФАТТАРЫНЫҢ ЖҰМСАҚ МЕХАНОХИМИЯЛЫҚ СИНТЕЗИ

Б.Д. Балғышева^{1}, Г.А. Боранбаева², С.М. Қалаубек¹, Ж.С. Әбсейит¹, А.Д. Дәрібай¹*

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

²Umschool оқу орталығы, Атырау, Қазақстан

*E-mail: beikut2013@mail.ru

Түйіндеме. *Кіріспе.* Қазіргі уақытта конденсацияланған фосфаттар көптеген салаларда қолданылады, осы уақытқа дейін кристалды фосфат полимерлері термолиз арқылы алынған экономикалық және экологиялық тиімсіз. Осыған байланысты жұмсақ механохимиялық синтезбен (ММХС) салыстырмалы түрде төмен температурада қажетті өнімді алу өзекті міндеттердің бірі

болып табылады. Бұл жұмыстың мақсаты мырыш, марганец және никель дифосфаттарының жұмсақ механохимиялық синтезіне жағдай жасау болып табылады. Жұмыстың мақсатына жету үшін синтездің екі сатысынан тұратын d-элементтер қатарының (Zn, Mn, Ni) дифосфаттарын алудың жаңа механотермиялық тәсілі әзірленді: 1) дифосфаттың механохимиялық процесінде; 2) аралық өнімді термиялық өндеуде. Механохимиялық синтез ұсақтау аппараттарында, RETSCH маркалы заманауи планетарлық дйрменде жүргізілді. Сондай-ақ, алынған материалдардың қасиеттері мен құрамын зерттеу үшін физика-химиялық зерттеу әдістерінің әртүрлі кешендері қолданылды. *Нәтижелер мен талқылау.* Зерттелетін қоспалардың механохимиялық активтенуінде аралық қосылыстар - $\text{NH}_4\text{M}(\text{II})\text{PO}_4$ алуға болады, ал төмен температурада термоллиз – мақсатты өнімдер - Zn, Mn, Ni (400°C , 300°C , 500°C) жеке дифосфаттар.) бұл әдіс экологиялық таза және төмен энергия шығындарымен ерекшеленетіні анықталды. *Қорытынды.* Мырыш, марганец және никель дифосфаттарының жұмсақ механохимиялық синтезі үшін жағдайлар жасалды.

Түйінді сөздер: жұмсақ механохимиялық синтез, конденсацияланған фосфаттар, дифосфаттар, термоллиз, полифосфат.

<i>Балғышева Бейкұт Даутбековна</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, доцент</i>
<i>Боранбаева Гүлсая Аллабергенқызы</i>	<i>Биология ғылымдарының магистрі</i>
<i>Қалаубек Сымбат Мұсаханқызы</i>	<i>магистрант</i>
<i>Әбсеит Жансая Серикбайқызы</i>	<i>магистрант</i>
<i>Дәрібай Анар Дүйсенәліқызы</i>	<i>магистрант</i>

Список литературы:

1. Avaliani M., Chagelishvili V., Barnovi N., Esakia N., Gvelesiani M., Makhatadze Sh. Condensed Phosphates as Inorganic Polymers and Various Domains of Their Applications. *Composite Materials Engineering*. **2019**, 111–20. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780429242762-8>
2. Charoonsuk T., Vittayakorn, N. Soft-mechanochemical synthesis of monodispersed BaZrO₃ sub-microspheres: Phase formation and growth mechanism. *Mater. Des.* **2017**, No. 118, 44–52. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.01.029>
3. Eremina N.V., Makarova S.V., Isaev D.D., Bulina N.V. Soft mechanochemical synthesis and thermal stability of hydroxyapatites with different types of substitution. *Chimica Techno Acta*. **2022**, 9(3). DOI: <https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.3.05>
4. Dakiche M., Belaid L., Zergane H., Fortas N., Zergoug M., Azzaz M. Syntheses and Characterization of Intermetallic Nanostructures Based on Mn. *J. Mater. Eng. Perform.* **2019**, No. 28(3), 1286–1292. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3407-6>
5. Аввакумов Е.Г., Куанышева Г.С., Балғышева Б.Д., Кетегенов Т.А., Косова Н.В., Уракаев Ф.Х. Механохимия неорганических веществ. Алматы, Қазақ университеті. **2012**, 161с.
6. Bortolotti M., Lutterotti L., Pepponi G., Combining XRD and XRF analysis in one rietveld-like fitting. *Powder Diffr.* **2017**, No. 32 (S1), 225–30. DOI: <https://doi.org/10.1017/S0885715617000276>
7. Rusu O.A., Hoelderich W.F., Wyart H., Ibert M. Metal phosphate catalyzed dehydration of sorbitol under hydrothermal conditions. *Appl. Catal., B: Environmental*. **2015**, 176–177, 139–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.033>
8. Jastrzbski W., Sitarz M., Rokita M., Булат К. Infrared spectroscopy of different phosphates structures. *Spectrochim. Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2011**, No. 79, 722–27. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.08.044>

References

1. Avaliani M., Chagelishvili V., Barnovi N., Esakia N., Gvelesiani M., Makhatadze Sh. Condensed Phosphates as Inorganic Polymers and Various Domains of Their Applications. *Composite Materials Engineering*. **2019**, 111–20. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780429242762-8>
2. Charoonsuk T., Vittayakorn, N. Soft-mechanochemical synthesis of monodispersed BaZrO₃ sub-microspheres: Phase formation and growth mechanism. *Mater. Des.* **2017**, No. 118, 44–52. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.01.029>

3. Eremina N.V., Makarova S.V., Isaev D.D., Bulina N.V. Soft mechanochemical synthesis and thermal stability of hydroxyapatites with different types of substitution. *Chimica Techno Acta*. **2022**, 9(3). DOI: <https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.3.05>
4. Dakiche M., Belaid L., Zergane H., Fortas N., Zergoug M., Azzaz M. Syntheses and Characterization of Intermetallic Nanostructures Based on Mn. *J. Mater. Eng. Perform.* **2019**, No. 28(3), 1286–1292. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3407-6>
5. Avvakumov E.G., Kuanysheva G.S., Balgysheva B.D., Ketegenov T.A., Kosova N.V., Urakaev F.Kh. Mechanochemistry of inorganic substances. Almaty, Kazakhskij universitet. **2012**, 161. (In Russ.)
6. Bortolotti M., Lutterotti L., Peponi G., Combining XRD and XRF analysis in one rietveld-like fitting. *Powder Diffr.* **2017**, No. 32 (S1), 225–30. DOI: <https://doi.org/10.1017/S0885715617000276>
7. Rusu O.A., Hoelderich W.F., Wyart H., Ibert M. Metal phosphate catalyzed dehydration of sorbitol under hydrothermal conditions. *Appl. Catal., B: Environmental*. **2015**, 176–177, 139–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.033>
8. Jastrzbski W., Sitarz M., Rokita M., Bułat K. Infrared spectroscopy of different phosphates structures. *Spectrochim. Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2011**, No. 79, 722–27. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.08.044>

STABILIZING ADDITIVE FOR CRUSHED STONE-MASTIC ASPHALT CONCRETE BASED ON A LOW-GRADE PRODUCT AND WASTE FROM THE PRODUCTION OF CHRYSOTILE ASBESTOS

K.T. Arynov¹, A.P. Aueshov^{2}, U. Berikova¹, K.B. Alzhanov², A.E. Tazhayak¹*

¹ LLP "Institute of Innovative Research and Technology», Almaty, Kazakhstan

²M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan

*E-mail: i_technology@mail.ru

Abstract: The results of a study of adsorption activity for bitumen and the physical and mechanical characteristics of the additive for crushed stone-mastic asphalt concrete (SMA), made on the basis of low-grade chrysotile and dusty waste from the enrichment of chrysotile-asbestos production, are presented. Structuring of the surface of layered magnesium silicates $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by treatment with dilute solutions of mineral acids is proposed, in which magnesium dissolution occurs only from the surface layers of magnesium silicate. At the same time, due to the structural features of the tubular structure - multilayering, the initially fibrous structure of magnesium hydrosilicate is preserved, and a layer enriched with silicon is formed on the surface of the fibers. As a result, the surface acquires a more amorphous state, which causes an increase in adsorption activity for bitumen. Based on the results of establishing the physical and mechanical characteristics of an additive made from low-grade chrysotile and powdered waste chrysotile-asbestos in the prepared crushed stone-mastic asphalt concrete mixture (ShchMAS-20), it is shown that the selected composition meets all the requirements of GOST 31015-2002 "Asphalt concrete mixtures and crushed stone asphalt concrete - mastic. Technical conditions".

Key words: low-grade chrysotile-asbestos, dusty waste of chrysotile, stabilizing additive, crushed stone-mastic asphalt concrete.

*Arynov Kazhmukhan
Tokhtiyarovich*

*Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail:
i_technology@mail.ru*

Aueshov Abdrazakh Pernebaevich

*Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail:
centersapa@mail.ru*

Berikova Ulpan

bachelor, researcher, e-mail: ulpashka_95@mail.ru

Alzhanov Kurmanbek Bekzhanovich

Master of Chemistry, chief specialist

Tazhayak Altynai Yesenkyzy

bachelor, researcher, e-mail: alt0na1@mail.ru

Citation: Arynov K.T., Aueshov A.P., Berikova. U., Alzhanov K.B., Tazhayak A.E. Stabilizing additive for crushed stone-mastic asphalt concrete based on a low-grade product and waste from the production of chrysotile asbestos. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 2(86), 64-73. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-2.2710-1185.22>

СТАБИЛИЗИРУЮЩАЯ ДОБАВКА ДЛЯ ЩЕБЕНОЧНО-МАСТИЧНОГО АСФАЛЬТОБЕТОНА НА ОСНОВЕ НИЗКОСОРТНОГО ПРОДУКТА И ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТА

К.Т. Арынов¹, А.П. Ауешов², У. Берикова¹, К.Б. Алжанов², А.Е. Тажаяк¹

¹АЛ ТОО «НИИТ», Алматы, Казахстан

²Южно-Казахстанский университет имени Мухтара Ауезова, Шымкент, Казахстан

*E-mail: i_technology@mail.ru

Резюме: Представлены результаты исследования адсорбционной активности к битуму и физико-механических характеристик добавки для щебеночно-мастичного асфальтобетона (ЩМА), изготовленного на основе низкосортного хризотила и пылевидного отхода обогащения производства хризотил-асбеста. Предложена структуризация поверхности слоистых магнийсиликатов $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обработкой разбавленными растворами минеральных кислот, при котором растворение магния происходит только с поверхностных слоев магнийсиликата. При этом, из особенностей строения трубчатой структуры – многослойности, изначально волокнистая структура гидросиликата магния сохраняется, на поверхности волокон формируется слой обогащенный кремнием. В результате поверхность обретает более аморфное состояние, что обуславливает повышение адсорбционной активности к битуму. Результаты исследования физико-механических характеристик добавки, изготовленной из низкосортного хризотила и порошковидного отхода хризотил-асбеста в составе приготовленной щебеночно-мастичной асфальтобетонной смеси (ЩМАС-20), показали, что подобранный состав соответствует всем требованиям ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия».

Ключевые слова: низкосортный хризотил-асбест, пылевидный отход хризотила, стабилизирующая добавка, щебеночно-мастичный асфальтобетон.

<i>Арынов Кажмухан Тохтиярович</i>	<i>доктор технических наук, профессор</i>
<i>Ауешов Абдразах Пернебаевич</i>	<i>доктор технических наук, профессор</i>
<i>Берикова Улпан</i>	<i>бакалавр</i>
<i>Алжанов Курманбек Бекжанович</i>	<i>магистр химии</i>
<i>Тажаяк Алтынай Есенкызы</i>	<i>бакалавр</i>

1. Введение

Одним из способов решения проблемы повышения долговечности асфальтобетонного покрытия является применение щебеночно-мастичных асфальтобетонов (ЩМА) с различными *стабилизирующими добавками*, улучшающими свойства асфальтобетона и покрытия в целом.

ЩМА изготавливается на обычных асфальтобетонных заводах, оборудованных смесителями принудительного перемешивания, путем смешения в нагретом состоянии щебня, песка из отсевов дробления, минерального порошка, битума или полимер-битумного вяжущего. Однако, повышенное содержание органического вяжущего может привести к его стеканию с поверхности зерен щебня при высоких температурах приготовления, а затем хранения и укладки смеси. Для решения этой проблемы в состав ЩМА обязательно вводят стабилизирующие добавки. Основная задача таких добавок – увеличение толщины битумных пленок,

обеспечение присутствия свободного битума. Добавка помогает исключить отслоение и стекание вяжущего при хранении и транспортировании горячей смеси, а также улучшает однородность и физико-химические свойства ЩМА.

Щебеночно-мастичный асфальтобетон (ЩМА) был разработан в 1966 году в Германии и начиная с 1970г. стал широко применяться в дорожном строительстве, получив название «Splittmastixaspalt» (SMA).

В России первые опытные участки появились в 2000г. на дорогах М-4, М-1. С 2002г. строятся опытные участки в Белоруссии, Украине и других странах СНГ. После положительных опытов, подтверждающих преимущества использования щебеночно-мастичной покрытия вместо традиционного асфальтобетона, с 2003г. действует ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия», в котором прописаны наиболее практически применимые составы. По физическому состоянию и товарной форме к стабилизирующим добавкам относятся волокнистые (минеральные, целлюлозные и полимерные) и порошковые минеральные добавки.

Изучению разных аспектов стабилизирующих добавок посвящено большое количество работ:

- использование различных материалов в составе добавок: травяной целлюлозы из льна [1], целлюлозно-бумажных отходов из бумаги и картона [2], микроструктурной целлюлозы и госсиполовой смолы [3], золы и пустой породы [4], высокодисперсных отсевов керамзита и перлита [5], окисленного атактического полипропилена [6], пластиковых отходов [7], волокон ананаса [8];

- определение микроструктуры целлюлозных добавок и геометрических параметров волокон [9], от которых зависит способность добавки распределяться и удерживать битум;

- подбор оптимального состава смеси разными сочетаниями минерального заполнителя, связующего и стабилизирующей добавки, а также определение влияния этих составов на характеристики асфальтобетона [10,11].

В период с 2011 по 2013 г.г. в России на основе хризотил-асбеста и органических добавок (ноу-хау) были разработаны стабилизирующие добавки «Хризотоп» и «Стилобит» [12,13], получившие широкого распространения на территории России. Хризотилово-порошковые (минеральные) гранулы, в отличие от целлюлозных (органических), не теряют своих свойств очень длительное время. Они, при необходимости, могут быть реализованы в течение нескольких сезонов. Оптимально подобранный состав гранул и плотность позволяет им легко распадаться в ЩМА смеси, что ведет за собой равномерность распределения. А в силу особенностей самого состава (армирующих волокон и стабилизирующего порошка) обеспечивается дополнительное повышение качества

асфальтобетона. В настоящее время в Казахстане, по данным АО «КазДорНИИ», используются стабилизирующие добавки зарубежного производства, в основном немецкие (Viator 66, Torcel), созданные на основе целлюлозы или полимеров, недостатком которых является высокая стоимость. *Цель работы:* Разработка научных и технологических основ получения новой стабилизирующей добавки для щебеночно-мастичного асфальтобетона (ЩМА) с низкой себестоимостью отвечающая требованиям ГОСТ 31015-2002, на основе низкосортного хризотила и минерально-порошковых отходов обогащения хризотила.

2. Экспериментальная часть

В исследованиях использованы: низкосортный хризотил-асбест ХА-6 (хризотил 6 группы, ТУ 5721-003-00529994-2010) и порошок минеральный универсальный (ПМУ), представленные АО «Костанайские минералы» (г. Житикара). Одним из основных факторов, влияющих на процессы структурообразования ЩМА и обеспечивающих качество дорожного покрытия, является взаимодействие битума с поверхностью стабилизирующей добавки. Прочное сцепление обеспечивает высокие физико-механические характеристики и долговечность материала. Количество битума, химический состав которого связанного с поверхностью волоконистых и порошковых составляющих и их смесей определяют по разности величин адсорбции и десорбции битума различных концентраций, растворенного в бензоле.

Описание эксперимента. Исследование адсорбции битума поверхностью волокнистых, минерально-порошковых составляющих добавки и их смесей. Приготавливают стандартные растворы битума в бензоле, 5 рабочих растворов с концентрацией 0.01-0.09 мг/мл, измеряют оптическую плотность на приборе КФК-3, по полученным данным строят калибровочную график зависимости оптической плотности от концентрации битума в бензоле.

1 г материала (волоконистого, минерально-порошкового и их смесей) взвешивают в пробирках (15 см³), заливают 10 см³ рабочего раствора, встряхивают в течение 1 часа в вибраторе, затем материал осаждают в центрифуге 5 минут. Сливают рабочий раствор, измеряют оптическую плотность раствора. Конечную концентрацию битума определяют по калибровочной кривой. По формуле рассчитывают адсорбционную активность материалов: $q = (C_1 - C_2) \cdot V / m$,

где, q – адсорбционная активность, мг/г, C_1 – начальная концентрация битума, мг/мл, C_2 – конечная концентрация битума, мг/мл, V – объем раствора взятого раствора, мл, m – навеска материала.

По коэффициенту адсорбционной активности (мг/г) оценивают пригодность выбранного материала в качестве сырья.

Показатели физико-механических свойств асфальтобетонов с стабилизирующей добавкой исследованы и испытаны согласно требованиям действующего ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия», в котором прописаны требования к материалам.

3. Результаты и обсуждение

1. Изучение адсорбционных свойств добавки для ЦМАС

Так как волокнистый гидросиликат магния – $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – хризотил имеет слоистую трубчатую структуру (рисунок 1), при обработке слабым раствором кислоты в течение короткого времени – 10 минут, растворение магния происходит только с поверхностных слоев трубчатой структуры волокна, на поверхности формируется слой, обогащенный кремнием, тем самым значительно снижается гигроскопичность поверхностных слоев волокон гидросиликата магния, обусловленная наличием в поверхностно-структурном слое магния и гидроксильных групп.

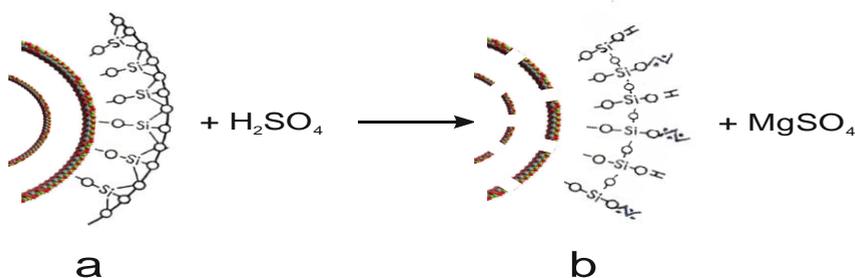


Рисунок 1 – Модель глобулы исходного (а) и кислотно-обработанного (b) хризотила.

При этом, из-за особенности строения трубчатой структуры – многослойности хризотила, изначально волокнистая структура гидросиликата магния сохраняется. Качественным и количественным изменениям – структуризации подвергаются только поверхностные слои волокна. По данным рентгенографии [14], поверхностные слои волокна приобретают более аморфное состояние, что обуславливает повышение пластичности смеси, а после сушки кислотнообработанный гидросиликат магния обладает повышенной адсорбционной активностью к битуму (по значению коэффициента активности близкие показателям «Хризотопа») (таблица 1), что позволяет эффективно стабилизировать ЦМАС.

Таблица 1 – Сравнительная адсорбционная активность изготовленной добавки из ХА-6:ПМУ (1:1) к битуму (из бензольного раствора битума, с концентрацией $C_{\text{битума}}=0.07$ мг/л).

Стабилизирующая добавка	Виды кислот	Содержание кислоты в растворе, С, г-эквивалент	Коэффициент адсорбционной активности битума, g, мг/г	Влажность, в %
Стабилизирующая добавка, полученная обработкой поверхности хризотила растворами смеси (ХА-6 сорт):ПМУ в соотношении 1:1, растворами кислот (условное название «ХрП»)	H ₂ SO ₄	0.1	0.570	1.8-2.0
		0.2	0.582	1.8-2.0
		0.3	0.583	1.8-2.0
		0.4	0.583	1.8-2.0
	HCl	0.1	0.570	1.8-2.0
		0.2	0.578	1.8-2.0
		0.3	0.580	1.8-2.0
		0.4	0.581	1.8-2.0
	HNO ₃	0.1	0.567	1.8-2.0
		0.2	0.570	1.8-2.0
		0.3	0.576	1.8-2.0
		0.4	0.576	1.8-2.0
Хризотоп (СТО 72376975-001-2009 «Гранулированный стабилизатор «Хризотоп» для ЦМАС, ТУ. Екатеринбург, 2009, Россия), включающий парафин или битуминозные материалы (для сравнения)	H ₂ SO ₄	0.1	0.528	1.8-2.0
		0.2	0.531	1.8-2.0
		0.3	0.535	1.8-2.0
		0.4	0.536	1.8-2.0
	HCl	0.1	0.529	1.8-2.0
		0.2	0.534	1.8-2.0
		0.3	0.538	1.8-2.0
		0.4	0.538	1.8-2.0
	HNO ₃	0.1	0.513	1.8-2.0
		0.2	0.519	1.8-2.0
		0.3	0.525	1.8-2.0
		0.4	0.526	1.8-2.0

2. Получение и изучение физико-механических характеристик лабораторного образца стабилизирующей добавки, изготовленного из ПМУ + ХА-6 (1:1), условно обозначенного как «ХрП».

Получение лабораторного образца стабилизирующей добавки «ХрП» для ЦМАС. Образцы стабилизирующей добавки были получены следующим образом: смесь (250.0 г ПМУ + 250.0 г ХА-6) была обработана раствором, содержащим 0.2 стехиометрически необходимого количества H₂SO₄ (0.2 СНК H₂SO₄), рассчитанного относительно мольного содержания магния в смеси (250.0 г ПМУ + 250.0 г ХА-6), при соотношении жидкость/твердое Ж:Т=3.57. Продолжительность обработки раствором составляла 1 час, время фильтрации 2-2,5 часа. Средняя масса влажного

осадка – 940-980 г. Влажные осадки гранулировали, пропуская через мясорубку без ножа. Гранулируются хорошо. После сушки в сушильном шкафу при 100°C, получали 480-485 г сухих гранул лабораторного образца, содержащих 1-1.3% влаги. Подбор зернового состава и приготовление ЩМАС-20 (щебеночно-мастичной асфальтобетонная смесь, в соответствии с ГОСТ 31015-2002, с наибольшим размером зерен до 20 мм), также определение физико-механических характеристик лабораторного образца стабилизирующей добавки «ХрП» проводились в условиях аккредитованной лаборатории АО «КазДорНИИ» (г. Алматы).

Подбор зернового состава. Для приготовления смеси каменные материалы были просеяны на узкие фракции 15-20 мм, 10-15 мм и 5-10 мм. Состав минеральной части:

- Щебень фракции 15-20 мм, карьер «Озентас» – 38%
- Щебень фракции 10-15 мм, карьер «Озентас» – 22%
- Щебень фракции 5-10 мм, карьер «Озентас» – 14%
- Отсев дробления щебня фр. 0-5 мм, карьер «Озентас» – 16%
- Активированный минеральный порошок ТОО «Жартас-СН» – 10%

Гранулометрический состав подобранной смеси показан на рисунке 2.

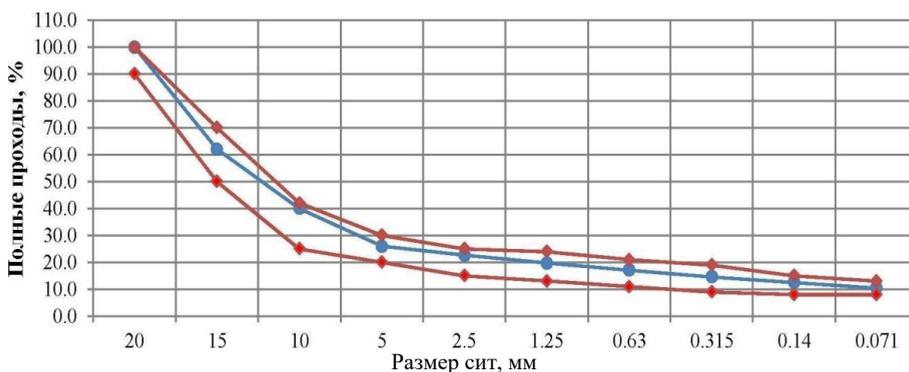


Рисунок 2 – Кривая гранулометрического состава ЩМАС-20.

Приготовление ЩМАС-20. Приготовление производилось путем взвешивания расчетного количества исходных материалов, нагрева каменных материалов в сушильном шкафу до требуемой температуры, перемешивания в лабораторной лопастной мешалке, введения стабилизирующей добавки и минерального порошка, затем битума. Перемешивание осуществлялось до достижения визуальной однородности. Температурный режим следующий: в каменный материал, нагретый до температура 170-175°C, вводились добавка «ХрП» и минеральный порошок, затем битум БНД 100/130 при температуре 150°C. Температура готовой смеси составила 170-175°C. Для установления оптимального количества стабилизирующей добавки «ХрП», ее вводили в смесь в количествах от 0.3% до 0.7% от массы минеральной части. Подбор количества

стабилизирующей добавки проводился по показателям стекания вяжущего, плотности, водонасыщения и прочности при сжатии и температуре 50°C. Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Подбор содержания добавки

Наименование добавки	Содержание добавки, % от минеральной части	Стеkanie, %	Средняя плотность г/см ³	Водонасыщение, %	Предел прочности при сжатии, МПа при температуре 50°C
«ХрП»	0.3	0.08	2.39	2.9	1.0
	0.4	0.06	-	-	-
	0.5	0.05	-	-	-
	0.7	0.07	2.39	3.5	1.2
Требования ГОСТ 31015-2002		не более 0.20	не норм.	до 4.0	не менее 0.7

Исходя из таблицы 2 видно, что оптимальное содержание добавки «ХрП» – 0.3% от минеральной части, удовлетворяющее требованиям ГОСТ 31015-2002 по показателям стекания вяжущего, водонасыщения и прочности при сжатии и температуре 50°C. *Физико-механические свойства подобранной смеси.* После установления оптимального содержания стабилизирующей добавки, были заформованы образцы высотой и диаметром 71.4 мм по СТ РК 1218 для стандартного определения физико-механических свойств щебеночно-мастичного асфальтобетона. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-механические свойства ЦМА-20 с добавкой «ХрП»

Наименование показателей	Водонасыщение, % по объём	Предел прочности при сжатии при температуре 20°C, МПа	Предел прочности при сжатии при температуре 50°C, МПа	Сдвигоустойчивость по: - коэффициенту внутреннего трения; - по сцеплению при сдвиге при температуре 50°C, МПа	Трещиностойкость предел прочности на растяжение при расколе при температуре 0°C, МПа	Устойчивость расслаиванию по показателю стекания вяжущего, %
«ХрП» с 0.3%	3.5	3.3	1.2	0.94 0.22	3.7	0.07
Требования ГОСТ 31015	1.5-4.0	не менее 2.5	не менее 0.7	не менее 0.94 не менее 0.20	не менее 3.0 не более 6.5	не более 0.20

Из анализа результатов следует, что подобранный состав соответствует всем требованиям ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия».

4. Заключение

При обработке хризотил-асбеста (ХА-6) и отхода обогащения (ПМУ) разбавленными растворами кислот (содержащие 0.2 СНК) происходит структуризация поверхностных слоев слоистых гидросиликатов магния, что обуславливают повышение пластичности и адсорбционной активности к битуму. Результаты исследований по установлению физико-механических характеристик лабораторного образца стабилизирующей добавки для ЩМАС, полученной на основе обработки низкосортного хризотил-асбеста (ХА, 6 группа) и пылевидных отходов (ПМУ) производства хризотил-асбеста разбавленными растворами кислот, показывают, что они могут быть использованы в качестве исходных сырьевых материалов для получения стабилизирующей добавки для щебеночно-мастичной асфальтобетонной смеси, соответствующим требованиям ГОСТ 31015-2002.

Финансирование: Исследование было проведено при финансовой поддержке ПЦФ КН МОН РК (BR21882242)

Конфликт интересов: в данной работе отсутствует конфликт интересов между авторами.

ТӨМЕН СОРТТЫ ӨНІМ ЖӘНЕ ХРИЗОТИЛ АСБЕСТ ӨНДІРІСІНІҢ ҚАЛДЫҚТАРЫ НЕГІЗІНДЕГІ ҚИЫРШЫҚ ТАС-МАСТИКАЛЫҚ АСФАЛЬТБЕТОНҒА АРНАЛҒАН ТҰРАҚТАНДЫРҒЫШ ҚОСПА

К.Т. Арынов¹, А.П. Ауешов², У. Берикова¹, К.Б. Алжанов², А.Е. Тажаяқ¹

¹Инновациялық зерттеулер және технологиялар институты, Алматы, Қазақстан

²Мұхтар Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан

*E-mail: i_technology@mail.ru

Түйіндеме. Битумның адсорбциялық белсенділігін және хризотил-асбест өндірісін байыту кезіндегі төмен сортты хризотил және шанды қалдықтар негізінде жасалған қиыршық тас-мастикалық асфальтбетонға (СМА) арналған қоспаның физикалық-механикалық сипаттамаларын зерттеу нәтижелері, ұсынылған. Қабатты магний силикаттары $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ бетін минералды қышқылдардың сұйылтылған ерітінділерімен өңдеу арқылы құрылымдау ұсынылады, онда магнийдің еруі магний силикатының беткі қабаттарынан ғана жүреді. Бұл кезде құбырлы құрылымның құрылымдық ерекшеліктеріне байланысты – көпқабаттылық, магний гидросиликатының бастапқы талшықты құрылымы сақталып, талшықтардың бетінде кремниймен байытылған қабат түзіледі. Нәтижесінде бег аморфты күйге ие болады, бұл битум үшін адсорбциялық белсенділіктің жоғарылауын тудырады. Дайындалған қиыршық тас-мастика асфальтбетон қоспасындағы (ЩМАС-20) төмен сортты хризотил және ұнтақ хризотил-асбест қалдықтарынан жасалған қоспаның физика-механикалық сипаттамаларын анықтау нәтижелері бойынша таңдалған құрамның сәйкес келетіні көрсетілген. ГОСТ 31015-2002 барлық талаптары «Асфальтбетон қоспалары және қиыршық тас асфальтбетон - мастика. Техникалық талаптар».

Кілт сөздер: төмен сортты хризотил-асбест, шанды хризотил қалдықтары, тұрақтандырғыш қоспа, қиыршық тас-мастикалық асфальтбетон.

<i>Арынов Кажмухан Тохтиярович</i>	<i>техника ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Ауешов Абдразах Пернебаевич</i>	<i>техника ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Берикова Улпан</i>	<i>бакалавр</i>
<i>Алжанов Қурманбек Бекжанович</i>	<i>химия магистрі</i>
<i>Тажаяк Алтынай Есенқызы</i>	<i>бакалавр</i>

Список литературы:

- Galimullin I.N. *Complex additive for bitumen binder based on cellulose and flotation tar*. [Cand. tech. sci. diss.] Kazan, **2015**, 140 p. DOI: <https://www.semanticscholar.org/author/I-Galimullin/146970415>
- Yadykina V.V., Tobolenko S.S., Trautvain A.I. Stabilizing additive for crushed stone- mastic asphalt concrete based on pulp and paper industry waste News of higher educational institutions. *Construction*. **2015**, No. 2, 31-36. DOI: <https://bik.sfu-kras.ru/elib/view?id=PRSV-izst/2015/2-165175>
- Oev S.A., Sayrahmonov R.Kh., Umarov S.S., Khasanov N.M. Increasing the physical and mechanical properties of crushed stone-mastic asphalt concrete due to gossypol resin and microcrystalline cellulose. *Sci. Bull. Civ. Eng.* **2016**, No. 2, (55). 216-219, DOI: https://unistroj.spbstu.ru/userfiles/files/3_69.pdf
- Sarkkinen M., Luukkonen T., Kemppainen K. A. Waste rock and bioash mixture as a road stabilization product: *3rd International Conference on Wastes Solutions, Treatments and Opportunities*. **2015**, 283-288. DOI: https://unistroj.spbstu.ru/userfiles/files/3_69.pdf
- Borisenko Yu.G., Ionov M.Ch., Kazaryan S.O., Gordienko E.V. Crushed stone-mastic asphalt concrete modified with highly dispersed screenings of crushed expanded clay and perlite. DOI: <https://bik.sfu-kras.ru/elib/view?id=PRSV-strm/2014/1/2-869879>
- Bezotosny A.I., Osipov V.N. Complex additive in the composition of crushed stone- mastic asphalt concrete mixtures Current issues in the design of highways. Collection of scientific works of JSC GIPRODORNIL. **2012**, No. 3, 99-104. DOI: https://unistroj.spbstu.ru/userfiles/files/3_69.pdf
- Beena K.S., Bindu C.S. Waste plastic as a stabilizing additive in Stone Mastic Asphalt. *International Journal of Engineering and Technology*. **2010**, Vol. 2. 379-387. DOI: https://www.researchgate.net/publication/310443661_Experimental_Study_Of_Stone_Matrix_Aspphalt_With_Coir_Fiber_And_Pineapple_Fiber
- Satyavathi M., Someswara Rao B., Venkata Rao G. Experimental study of Stone Matrix Asphalt with coir fiber and pineapple fiber. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*. **2016**, Vol. 5. P. 378-377. DOI: <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.4973018>
- Yastremsky D.A., Chepur P.V., Abaidullina T.N. Microstructure of the pulp and paper additives for stone-mastic asphalt concrete: *AIP Conference Proceedings Proceedings of the III International Young Researchers Conference*. **2017**, 020002. DOI: <https://catalog.tsuab.ru/cgi-bin/koha/opac-detail.pl?biblionumber=56910>
- Borisenko Yu.G., Ionov M.Ch., Kazaryan S.O. Possibilities of using highly dispersed porous materials as stabilizing additives for SMA Roads and Bridges. **2015**, No. 33, – 285-296. DOI: <https://catalog.tsuab.ru/cgi-bin/koha/opac-detail.pl?biblionumber=56910>
- Solomentsev A.B., Revyakin S.L., Baranov I.A., Bobkov A.S., Savkin G.A. Evaluation of the effectiveness of polymer stabilizing additives for crushed stone-mastic asphalt concrete mixtures in terms of bitumen capacity in asphalt binder. *Int. J. Sci. Res.* DOI: <https://research-journal.org/archive/1-55-2017-january/ocenka-effektivnosti-polimernyx-stabiliziruyushhix-dobavok-dlya-shhebenochno-mastichnyx-asfaltobetonnyx-smesej-po-bitumoemkosti-v-asfaltovyazhushhem> **2017**, No. 1-4, 127-131.
- Stabiliziruiushchaia dobavkadiiaShchMA, reference date: **10/27/2017**, (in Rus). DOI: <http://www.chryzotop.ru/>
- Stabiliziruiushchaia dobavka dlia ShchMA, reference date: **10/30/2017**, (in Rus). DOI: <http://www.stilobit.ru>
- Auyeshov A., Satimbekova A., Arynov K., Bekaulova A., Yeskibayeva Sh., Idrisheva Zh. Environmentally friendly and resource-saving technology for disposal of dusty asbestos-containing wastes and production of magnesium salts. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2006-2021 Asian Research Publishing Network (ARNP). All rights reserved, Pakistan, V. 16, No.9, **2021**, R. 987-990. DOI: https://arnpjournals.org/jeas/research_papers/rp_2021/jeas_0521_8579.pdf

MODIFICATION OF SODIUM HUMATE WITH ALUMINUM DIHYDROPHOSPHATE DEPENDING ON TIME AND THE RATIO OF SOLID AND LIQUID PHASES

U.Zh. Dzhusipbekov, G.O. Nurgalieva, Z.K. Bayakhmetova, A.K. Shakirova, D. Duisenbai, U.B. Aksakalova, G.T. Dyussebayeva*

JSC A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan,

**E-mail: zamirabkz@mail.ru*

Abstract. *Introduction.* Due to their high chemical activity, humic compounds participate in various reactions. A large number of functional groups opens up wide possibilities for the humic compounds chemical modification. Most studies on the modification of humic substances are focused on studying the structure of humic substances, as well as on the factors influencing the completeness of the release of one humic substances fraction. The purpose of the work is to study the patterns of modification processes of sodium humate with aluminum dihydrogen phosphate, to determine the composition and properties of the resulting organomineral composite materials. *Methods.* Chemical analysis, infrared spectroscopy, X-ray analysis. *Results and discussion.* The composition and properties of organo-mineral composite materials obtained by conversion of sodium humate with aluminum dihydrogen phosphate have been determined. With an increase in the S:L ratio from 1:0.5 to 1:1.5, the yield of humic compounds increases from 15.62 to 21.92%, and the amount of phosphorus and nitrogen, on the contrary, the S:L=1:1.5 decreases, that is, the amount of phosphorus decreases from 37.51 to 32.19%, and the amount of nitrogen decreases from 1.78 to 1.11%. This is due to the improvement of diffusion conditions by reducing the medium viscosity and increasing the rate of primary components interaction. And the reduction in the amount of nitrogen occurs due to a decrease in ammonia consumption due to the humic substances neutralizing ability. *Conclusion.* It has been shown that the conversion of humic compounds with aluminum dihydrogen phosphate leads to a change in its composition and properties; the resulting products are enriched with phosphorus and nitrogen, and have good physicochemical and physicochemical properties. After the macromolecules of humic compounds modification with aluminum dihydrogen phosphate, the number of oxygen-containing functional groups increases as a result of which the ion-exchange, complexing, sorption, detoxification and growth-stimulating properties is observed.

Keywords: sodium humate, aluminum dihydrogen phosphate, chemical modification, organomineral composite material, carboxyl and phenolic groups, complexation

Dzhussipbekov Umirzak Zhumasilovich

*Doctor of Technical Sciences, Professor,
e-mail: jussipbekov@mail.ru*

Nurgalieva Gulzipa Oryntaevna

*Doctor of Chemical Sciences,
e-mail: N_gulzipa@mail.ru*

Bayakhmetova Zamira Kenesbekovna

*Candidate of Chemical Sciences,
e-mail: zamirabkz@mail.ru*

Citation: Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Bayakhmetova Z.K*, Shakirova A.K., Duisenbai D., Aksakalova U.B., Dyussebayeva G.T. Modification of sodium humate with aluminum dihydrophosphate depending on time and the ratio of solid and liquid phases.. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 2(86), 74-83. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-2.2710-1185.23>

<i>Shakirova Ainur Kuzyrbekovna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, e-mail: Sh_ainura1029@mail.ru</i>
<i>Duisenbai Dulat</i>	<i>Junior researcher, e-mail: dulat_211@mail.ru</i>
<i>Aksakalova Ulzhan Bagzhanovna</i>	<i>Engineer, e-mail: ulzhan.9494@mail.ru</i>
<i>Dyussebayeva Gulnur Toktagazinovna</i>	<i>PPhD student, e-mail: g_gazinovna@mail.ru</i>

НАТРИЙ ГУМАТЫНЫҢ АЛЮМИНИЙДІҢ ДИГИДРОФОСФАТЫМЕН УАҚЫТ ЖӘНЕ ҚАТТЫ МЕН СҮЙІК ФАЗАЛАРДЫҢ ҚАТЫНАСТАРЫНА БАЙЛАНЫСТЫ ТҮРЛЕНУІ

Ө.Ж. Жүсіпбеков, Г.О. Нұрғалиева, З.К. Баяхметова*, А.Қ. Шакирова,

Д. Дүйсенбай, У.Б. Ақсақалова, Г.Т. Дюсембаева

Ә.Б.Бектұров атындағы химия ғылымдары институты АҚ, Алматы, Қазақстан,

**E-mail: zamirabkz@mail.ru*

Түйіндеме. *Кіріспе.* Химиялық белсенділігі жоғары болғандықтан гуминді қосылыстар әртүрлі реакцияларға қатысады. Функционалдық топтардың көптігі гуминді қосылыстардың химиялық түрлендіруіне кең мүмкіндіктер ашады. Гуминді заттардың түрленуі бойынша зерттеулердің көпшілігі гуминді заттардың құрылымын зерттеуге, сонымен бірге гуминді заттардың бір фракциясының окшаулануының толықтығына әсер ететін факторларды зерттеуге бағытталған. *Жұмыстың мақсаты* натрий гуматының алюминий дигидрофосфатымен түрлендіру үдерісінің заңдылықтарын зерттеу, алынған органоминаралды композициялық материалдардың құрамы мен қасиеттерін анықтау. *Әдістер.* Химиялық талдау, инфрақызыл спектроскопия, рентгенфазалық талдау. *Нәтижелер мен талқылау.* Натрий гуматын алюминий дигидрофосфатымен түрлендіру арқылы алынған органоминаралды композициялық материалдардың құрамы мен қасиеттері анықталды. Қ:С қатынасын 1:0.5-тен 1:1.5-ке арттырғанда гуминді қосылыстар шығымы 15.62-ден 21.92%-ға артады, ал фосфор мен азоттың мөлшері керісінше Қ:С қатынасы Қ:С=1:1.5 кемиді, яғни, фосфор мөлшері 37.51-ден 32.19%-ға, ал азот мөлшері 1.78-ден 1.11%-ға кемиді. Бұл ортаның тұтқырлығының төмендегенінен диффузия жағдайының жақсаруына және бастапқы компоненттердің өзара әрекеттесу жылдамдығының артуына байланысты. Ал азот мөлшерінің төмендеуі гуминді заттардың бейтараптандыру қабілетіне байланысты ортаның қалдық қышқылдығын бейтараптауға кететін аммиак шығынының азаюынан болады. *Қорытынды.* Химиялық және физика-химиялық зерттеу әдістерін қолдана отырып, алынған органоминаралды композициялық материалдардың құрамы мен қасиеттері анықталды. Гуминді қосылыстарды алюминий дигидрофосфатымен түрлендіру оның құрамы мен қасиеттерінің өзгеруіне әкелетінін, алынған өнімдердің фосфор және азотпен байытылатынын, жақсы физика-химиялық және физика-механикалық қасиеттері бар екенін көрсетті. Гуминді қосылыстардың макромолекулаларын алюминий дигидрофосфатымен түрлендіруден кейін құрамында оттегі бар функционалдық топтардың санының артуы олардың ион алмасу, кешентүзу, сорбциялау, детоксикациялау және өсуді ынталандыру қасиеттерінің жоғарылағанын көрсетеді.

Түйін сөздер: натрий гуматы, алюминий дигидрофосфаты, химиялық түрлендіру, органоминаралды композициялық материал, карбоксилді және фенолды топтар, кешентүзу

<i>Жүсіпбеков Өмірзақ Жұмасілұлы</i>	<i>Техника ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Нұрғалиева Гулзипа Орынтайқызы</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы</i>
<i>Баяхметова Замира Кеңесбекқызы</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Шакирова Айнұр Қызырбекқызы</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Дүйсенбай Дулат</i>	<i>Кіші ғылыми қызметкер</i>
<i>Ақсақалова Ұлжан Бағжанқызы</i>	<i>Инженер</i>
<i>Дюсембаева Гүлнұр Тоқтаргазинқызы</i>	<i>PhD-студент</i>

1. Кіріспе

Гуминді қосылыстардың химиялық түрленуі макромолекуладағы функционалдық топтардың санын өзгертуге және жаңа топтарды енгізуге ықпал етеді, бұл олардың қасиеттерін жақсартуға және өзгертуге, қажетті функциялары бар гуминді заттарды алуға және оларды қолдану аясын кеңейтуге әкеледі [1, 2]. Гумин қышқылдары – полифункционалды жоғары молекулалық органикалық қосылыстар, химиялық белсенділігі жоғары, ауыл шаруашылығында, ветеринарияда, фармакологияда, экологиялық мақсаттарға және т.б. салаларда кеңінен қолданылады. Гуминді заттардың құрамында құрылымдық фрагменттері мен функционалдық топтары (фенолды, карбоксилді, гидроксилді, күкіртті, азотты және т.б.) болғандықтан химиялық түрлендіруге кең мүмкіндіктер ашылады [3]. Мысалы, авторлар [4] гумин қышқылдарын хлорангидритпен химиялық түрлендіру ауксиндік түрлендіргіштің фрагменттерін бастапқы гумин қышқылдарының құрылымына енгізуге мүмкіндік беретін тиімді әдіс екендігін көрсеткен. [5] зерттеу жұмысында гуминді заттар 3-аминопропилтриэтоксисиланмен әртүрлі массалық қатынаста түрлендірілген. Түрлендірілген гуматты топырақ кондиционері ретінде қолдануға болатыны анықталған. Авторлар [6] аскорбин қышқылымен түрлендірілген гуминді қосылыстардың антиоксиданттық белсенділігін және сұлы тұқымының өнуіне әсерін анықтаған. Ал [7] жұмыста фенолформальдегидті поликонденсация арқылы шымтезек гумин қышқылдарының химиялық түрленуі нәтижесінде әртүрлі мономерлері бар фенол-гуминді өнім алынған, функционалдық топтардың мөлшері артқаны айқындалған.

Жоғарыда айтылғандарға байланысты, гуминді қосылыстарды химиялық түрлендіру үдерісінің тиімділігі және олардан алынатын өнімді алудың маңызы зор екендігі айқындалған, осыған орай бұл жұмыстың мақсаты натрий гуматын алюминий дигидрофосфатымен түрлендіру үдерісін зерттеу, физика-химиялық талдау әдістерімен олардың құрамы мен қасиеттерін анықтау.

2. Тәжірибелік бөлім

Тәжірибе жүргізу үшін бастапқы компоненттер ретінде келесі материалдар пайдаланылды: Ой-Қарағай кен орнының (Алматы облысы) қоңыр көмірінен алынған натрий гуматы, құрамы, (мас. %): бос гумин қышқылдарының шығымы (HA^{daf}) – 45.15; күлділігі (A^a) – 28.51; ылғалдылық (W^a) – 10.32, алюминийдің дигидрофосфаты, құрамы, (мас. %): P_2O_5 – 44.6; Al_2O_3 – 32.0.

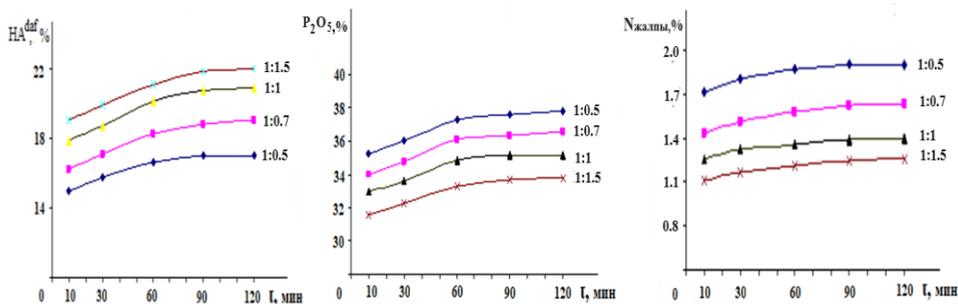
Натрий гуматын (концентрациясы 1.5%) түрлендіру қатты және сұйықтың (Қ:С) массалық қатынасында Қ:С=1:0.5÷1.5 термостатталған стаканда 20°C температурада 10-120 мин үздіксіз араластыру арқылы жүргізілді. Алынған өнімдердің құрамындағы гумин қышқылдарының (HA^{daf}) шығымы [8], жалпы P_2O_5 және азот мөлшерлері [9], карбоксил мен

фенолды гидроксил топтарының мөлшерлері [10], статикалық алмасу сыйымдылығы [11] анықталды.

Үлгілердің ИҚ-спектрін алу үшін 0.5-1.0 мг мөлшердегі зат өлшендісі алынып, оған калий бромидін (0.25 мг) қосып мұқият араластырылды және таблеткаға престелді. Үлгілердің спектрлері «ThermoElectron» ИҚ-Фурье-спектрометрінде (Nicolet 5700, АҚШ) 400-4000 см⁻¹ аймағында жазылды. ИҚ-спектрлердегі жұтылу жолақтарын талдау әдеби деректерге сәйкес жүзеге асырылды [12, 13]. Алынған өнімнің рентгенфазалық талдауы «DW-XRD-27» рентгенді дифрактометрінде жасалды. Онда Cu_{Kα} – шағылуы, 40МА ток және 40кВ кернеу пайдаланылды. Өнімнің идентификациясы эталондық рентгенограммаларымен және әдебиеттік мәліметтермен салыстыру арқылы жүргізілді [14, 15].

3. Нәтижелер және оларды талқылау

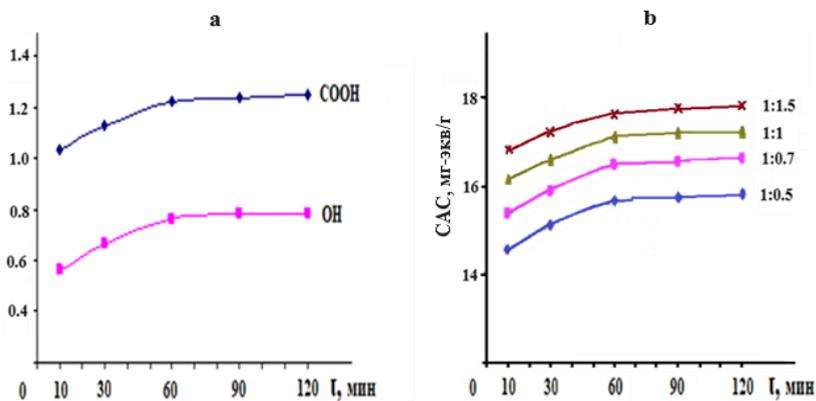
1-суретте көрсетілгендей тәжірибе барысында алынған нәтижелер уақытты 120 минутқа жоғарлатқанда гумин қышқылдарының шығымы 21.92%-ға, ал P₂O₅ – 37.51%-ға және N – 1.78%-ға артатындығы анықталды (К:С=1:1.5 қатынасында алынған нәтижелер). Бұл диффузия жағдайының жақсаруына және бастапқы компоненттердің өзара әрекеттесу жылдамдығының артуына байланысты. Ал К:С қатынасын 1:0.5-тен 1:1.5-ке арттырғанда НА^{daf} 15.62-ден 21.92%-ға артады, ал фосфор мөлшері 37.51-ден 32.19%-ға, азот – 1.78-ден 1,11%-ға кемиді (1-сурет). Жүйеге алюминий дигидрофосфатын енгізгенде азот мөлшерінің төмендеуі гуминді заттардың бейтараптандыру қабілетіне байланысты ортаның қалдық қышқылдығын бейтараптауға жұмсалатын аммиак шығынының азаюынан болады.



Сурет 1 – Гумин қышқылдарының шығымының, P₂O₅ және азот мөлшерлерінің уақыт пен К:С қатынасына байланысты өзгеруі.

Әртүрлі белсенді функционалдық топтардың болуына байланысты гумин қышқылдары гидрофильдік, фазааралық белсенділік, катионалмасу, кешен түзу, сорбциялау және басқа функциялар атқарады. Құрамында карбоксил және фенол топтары жоғары гуминді қосылыстар өнеркәсіптің әртүрлі салаларында, ауыл шаруашылығы және экологиялық мақсаттарға

қолданылатыны мәлім. Осыған байланысты алынған үлгілердегі карбоксил және фенолдық топтарының мөлшерлері анықталды [10]. 2a-суретте келтірілген функционалдық талдау деректері COOH және OH -топтарының мөлшерлері үдеріс жағдайларына тәуелділігін көрсетеді. Натрий гуматын $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ түрлендіргенде уақытты 120 мин арттырғанда COOH -топтардың мөлшері 1,27 мг-экв/г, OH -фенолдық топтардың – 0,79 мг-экв/г жоғарлағандығы айқындалды (Қ:С=1:1.5 қатынасында алынған нәтижелер). Түрленуден кейін гуминді қосылыстардың макромолекулаларының құрамында оттегі бар функционалдық топтар санының артуы олардың ион алмасу, кешен түзу, сорбциялау, детоксикациялау және өсуді ынталандыру қасиеттерінің күшеюіне әсер етеді.

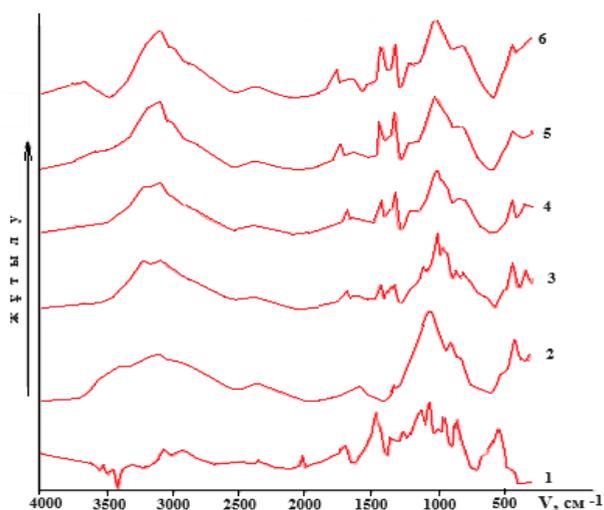


Сурет 2 – Функционалды топтар (а) және статикалық алмасу сыйымдылығының (б) уақыт пен Қ:С қатынасына байланысты өзгеруі

Жүргізілген зерттеулер барысында синтезделген өнімдерде статикалық алмасу сыйымдылығы 2b-суреттен көрініп тұрғандай, Қ:С қатынасын 1:0.5-тен 1:1.5 арттырғанда 15.21-ден 17.73 мг-экв/г жоғарылайтындығы анықталды.

ИҚ-спектр талдауы (3-сурет) түрлендіру кезінде натрий гуматы мен алюминий дигидрофосфаты арасында химиялық әрекеттесу болатындығын көрсетті. Гуминді қосылыстардың әртүрлі функционалды топтары мен алюминий дигидрофосфатындағы топтардың жұтылу жолақтарының қабаттасуы байқалады [12, 13], бұл жұтылу жолақтарының пішіндерінің өзгеруіне және олардың максимумдарының жоғары немесе төмен жиіліктегі аймаққа ығысуына әкеледі. Мысалы, 1650-1600 және 1410-1300 cm^{-1} аймағындағы карбоксилат-иондарының ассиметриялық және симметриялық жұтылу жолақтары мен 1650-1640 және 1400-1390 cm^{-1} аймағындағы H_2PO_4^- -иондарының жұтылу жолақтарының қабаттасуы жолақтардың кеңеюі мен жоғары жиіліктегі аймаққа ауысуына әкеледі, 2930-2920 cm^{-1} аймағындағы әлсіз жұтылу жолақтары гуминді қосылыстардың молекуласындағы

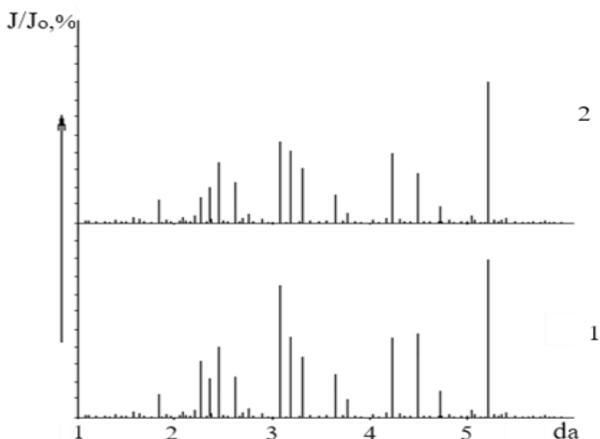
алифаттық фрагменттерде С-Н топтарының валенттік тербелістерінен туындайды және карбон қышқылдары мен дигидрофосфаттарға тән жұтылу жолақтары кеңейіп, 2430-2410 см^{-1} аймағына ауысады. 1100-1090, 1050-1000, 950-910 см^{-1} аймақтарында С-С, С-О, С-Н, О-Н-топтарының валенттік және деформациялық тербелістерінің жұтылу жолақтары мен 1130-1125, 980-975, 735-710, 625-620, 570-505, 490-415 см^{-1} аймақтарында фосфат-иондарының жұтылу жолақтарының қабаттасуы жолақтардың жылжуына, бірігуіне, кеңеюіне, яғни спектрдің өзгеруіне әсер етеді. Жұтылу жолақтарының қарқындылығының өзгеруі натрий гуматының алюминий дигидрофосфатымен әрекеттесуінен және уақыт пен К:С қатынасының әсерінен үлгілердің құрылымының өзгертіндігін көрсетеді.



1 – натрий гуматы, 2 – алюминий дигидрофосфаты, әртүрлі уақытта алынған өнімдер, мин: 3 – 10, 4 – 60, 5 – 90, 6 – 120

Сурет 3 – Алынған өнімнің ИҚ-спектрлері

Рентгенфазалық зерттеу нәтижелері (4-сурет) алынған үлгілердегі дифракциялық максимумдар $d_a=5,35; 4,40; 3,43; 3,16; 2,63; 2,53; 2,48\text{Å}$ натрийдің дигидрофосфатына сәйкес екендігін көрсетті [14, 15]. Рентгенфазалық талдау нәтижелері дифракциялық максимумдардың қарқындылығын төмендететін рентгенаморфты алюминий гуматының түзілетіндігін көрсетеді, бұл ИҚ-спектрлік талдау нәтижелерін растайды.



Өртүрлі Қ:С қатынасында алынған өнімдер: 1 – 1:0.5, 2 – 1:1.5

Сурет 4 – Алынған үлгілердің штрихдиаграммасы

4. Қорытынды

Сонымен, зерттеу барысында алынған мәліметтерді талдау натрий гуматын алюминий дигидрофосфатымен түрлендіру арқылы жаңа өнім алуға болатындығын көрсетті. Химиялық және физика-химиялық зерттеу әдістерін қолдана отырып, алынған өнімдердің

құрамы мен қасиеттері анықталды. Түрлендіру үдерісінің уақыт пен Қ:С қатынасына тәуелділігі зерттеліп, осы факторлардың әсерінен синтезделген органоминаралды композициялық материалдардың құрамындағы гумин қышқылдарының шығымы 21.92%, P_2O_5 мөлшері 37.51% және N – 1.78% жететіндігі айқындалды. Алынған органоминаралды композициялық материалдардың фосфор және азотпен байытылатыны, ал құрамында оттегі бар функционалдық топтардың мөлшерінің артуы сорбциялық, протекторлық, тыңайтқыштық және т.б. қасиеттерін күшейтетіндігі анықталды.

Қаржыландыру: Зерттеу жұмысы Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитеті жүзеге асырып жатқан 2023-2024 жылдарға арналған ғылыми зерттеулерді мақсатты қаржыландыру бағдарламасы бойынша BR18574042 қаржыландырылды.

Мүдделер қақтығысы: Авторлар осы мақалада келтірілген деректерде авторлар арасында мүдделер қақтығысының жоқтығын мәлімдейді.

МОДИФИКАЦИЯ ГУМАТА НАТРИЯ ДИГИДРОФОСФАТОМ АЛЮМИНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ И СООТНОШЕНИЯ ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ

У.Ж. Джусипбеков, Г.О. Нурғалиева, З.К. Баяхметова*, А.К. Шакирова, Д. Дүйсенбай, У.Б. Аксакалова, Г.Т. Дюсембаева

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

*E-mail: zamirabkz@mail.ru

Резюме. *Введение.* Благодаря высокой химической активности гуминовые соединения участвуют в различных реакциях. Большое количество функциональных групп открывает широкие возможности химической модификации гуминовых соединений. Большинство исследований по модификации гуминовых веществ сосредоточено на изучении строения гуминовых веществ, а также на факторах, влияющих на полноту выделения отдельной фракции гуминовых веществ. *Цель работы* – изучить закономерности процессов модифицирования гумата натрия с дигидрофосфатом алюминия, определить состав и свойства полученных органоминеральных композиционных материалов. *Методы.* Химический анализ, инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ. *Результаты и обсуждение.* Определены состав и свойства органоминеральных композиционных материалов, полученных модификацией гумата натрия с дигидрофосфатом алюминия. Установлено, что при увеличении соотношения Т:Ж от 1:0.5 до 1:1.5 выход гуминовых соединений увеличивается от 15.62 до 21.92%, а при соотношении Т:Ж=1:1.5 количество фосфора и азота уменьшается соответственно от 37.51 до 32.19% и от 1.78 до 1.11%. Это связано с улучшением условий диффузии за счет снижения вязкости среды и увеличения скорости взаимодействия исходных компонентов. Уменьшение количества азота происходит из-за снижения расхода аммиака, необходимого для нейтрализации остаточной кислотности среды за счет нейтрализующей способности гуминовых веществ. *Заключение.* Химическими и физико-химическими методами исследования установлены состав и свойства, полученных органоминеральных композиционных материалов. Выявлено, что модификация гуминовых соединений дигидрофосфатом алюминия приводит к изменению его состава и свойств, полученные продукты обогащаются фосфором и азотом, имеют хорошие физико-химические и физико-механические свойства. После модификации макромолекул гуминовых соединений с дигидрофосфатом алюминия увеличивается количество кислородсодержащих функциональных групп, вследствие чего наблюдается усиление их ионообменных, комплексообразующих, сорбционных, детоксикационных и ростостимулирующих свойств.

Ключевые слова: гумат натрия, дигидрофосфат алюминия, химическая модификация, органоминеральный композиционный материал, карбоксильные и фенольные группы, комплексообразование

<i>Джусипбеков Умирзак Жумасилович</i>	<i>Доктор технических наук, профессор</i>
<i>Нурғалиева Гулзипа Орынтаевна</i>	<i>Доктор химических наук</i>
<i>Баяхметова Замира Кенесбековна</i>	<i>Кандидат химических наук</i>
<i>Шакирова Айну́р Кызырбековна</i>	<i>Кандидат химических наук</i>
<i>Дүйсенбай Дулат</i>	<i>Младший научный сотрудник</i>
<i>Аксакалова Улжан Багжановна</i>	<i>Инженер</i>
<i>Дюсембаева Гульнур Токтаргазиновна</i>	<i>PhD-студент</i>

Әдебиеттер тізімі

1 Платонов В.В., Елисеев Д.Н., Трейтак Р.З., Швыкин А.Ю., Хадарцев А.А., Хрупачев А.Г. Оксиметилирование гуминовых веществ как способ повышения их детоксицирующих и протекторных свойств. *Вестн. новых мед. технологий.* **2011**, Т. 28, № 4, 35-37. <http://tkptis.tula.su/docs/teachers/tretyak/005>

2 Zherebtsov S.I., Malysenko N.V., Bryukhovetskaya L.V., Lyrshchikov S.Yu., Nikitin A.P., Ismagilov Z.R. Influence of Chemical Modification on the Structure, Composition, and Properties of Lignite Humic Acids. *Coke and Chemistry.* **2018**. V. 61, No. 10. P. 396-400. link.springer.com/article/10.3103/

3 Савельева А.В., Иванов А. А., Юдина Н. В., Ломовский О. И., Дугаржав Д.Ж., Влияние условий механоактивации бурых углей на состав и сорбционные свойства выделенных из них гуминовых кислот. *Журн. прикл. хим.* **2013**, 86, №4, 592-597. [https:// catalog. belstu. by/catalog/articles/doc/96240/info?ysclid=lv55z3l2ol564968057](https://catalog.belstu.by/catalog/articles/doc/96240/info?ysclid=lv55z3l2ol564968057)

4 Швыкин А.Ю., Чилачава К.Б., Бойкова О.И., Переломов Л.И., Атрощенко Ю.М. Химическая модификация гуминовых кислот торфа природными и синтетическими регуляторами

роста растений и биологическая активность полученных препаратов. *Агрохимия*. **2017**, № 6. 45-51. DOI:10.7868/S0002188117060059

5 Kulikova N.A., Volikov A.B., Filippova O.I., Kholodov V.A., Yaroslavtseva N.V., Farkhodov Y.R., Yudina A.V., Roznyatovsky V.A., Grishin Y.K., Zhilkibayev O.T., Perminova I.V. Modified humic substances as soil conditioners: laboratory and field trials. *Agronomy*. **2021**, 11, 1-32. <https://doi.org/10.3390/agronomy11010150>

6 Газалиев А.М., Кабиева С.К., Федорченко В.И., Базаркулова Г.А. Получение модифицированных витамином С гуминовых соединений и исследование их растительных свойств. *Молодой ученый*. **2016**, №5 (109), 161-166. URL: <https://moluch.ru/archive/109/26553/>

7 Герцен М.М., Дмитриева Е.Д., Яничкина О.С., Иванов С.В., Направленная химическая модификация гуминовых кислот торфов по новолачному типу. *Вестн. ТвГУ. Серия: Химия* (4), **2019**, 156-164. <https://core.ac.uk/download/pdf/323176398.pdf>

8 ГОСТ 9517-1994. *Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот*. Минск: Изд-во стандартов, **1996**, 8 с. <https://internet-law.ru/gosts/gost/9603/>

9 Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошеревич Р.Х. *Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений*. Москва, Наука, **1963**, 360 с. https://www.studmed.ru/kelman-f-n-bruckus-e-b-osherovich-r-h-metody-analiza-pri-kontrolle-proizvodstva-sernoy-kisloty-i-fosfornyh-udobreniy_6d1ed0c3e71.html

10 Орлов Д.С., Гришина Л.А. *Практикум по химии гумуса*. М.: МГУ, **1981**, 271 с. <https://ru.z-library.se/book/2721524/756f49/>

11 ГОСТ 20255.1-89. *Иониты. Методы определения обменной емкости*. Москва, ИПК Изд-во стандартов, **2002**, 5 с. <https://gostrf.com/normadata/1/4294833/4294833087.pdf>

12 Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. *Спектрометрическая идентификация органических соединений*. М.: Бином, **2014**, 557 с. <https://djvu.online/file/iQXHx0Cw08c?ysclid=lvahxkods999232646>

13 Шахс И.А., Файзуллина Е.М. *Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества*. М.: Недра, **1974**, 131 с. <https://ru.z-library.se/book/3048898/f5c511>

14 Кузнецова Г.А. *Качественный рентгенофазовый анализ. Методические указания*. Иркутск: ИГУ, **2005**, 28 с. https://vk.com/wall-70921366_45800?ysclid=lvaiakndevm672597709

15 Феклячев В.Г. *Диагностические константы минералов*. М.: Недра, **1989**, 479 с. <https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-diagnosticheskie-konstanty-mineralov-spravochnik.pdf>

References

1. Platonov V.V., Eliseev D.N., Treytyak R.Z., Shvykin A.Yu., Khadartsev A.A., Khrupachev A.G. Oхymethylation of humic substances as a way to increase their detoxifying and protective properties. *Vestn. New honey technologies*. **2011**, Т. 28, No. 4, 35-37. (In Russ.). <http://tkptis.tula.su/docs/teachers/treytyak/005->

2. Zherebtsov S.I., Malyshenko N.V., Bryukhovetskaya L.V., Lyrshchikov S.Yu., Nikitin A.P., Ismagilov Z.R. Influence of Chemical Modification on the Structure, Composition, and Properties of Lignite Humic Acids. *Coke and Chemistry*. **2018**. V. 61, No. 10. P. 396-400. <link.springer.com/article/10.3103/>

3. Savelyeva A.V., Ivanov A.A., Yudina N.V., Lomovsky O.I., Dugarzhav D.Zh., Influence of conditions of mechanical activation of brown coals on the composition and sorption properties of humic acids isolated from them. *Journal adj. chem*. **2013**, 86. No. 4, 592-597. (In Russ.). <https://catalog.belstu.by/catalog/articles/doc/96240/info?ysclid=lv55z3l2ol564968057>

4. Shvykin A.Yu., Chilachava K.B., Boykova O.I., Perelomov L.I., Atroshchenko Yu.M. Chemical modification of peat humic acids with natural and synthetic plant growth regulators and the biological activity of the resulting preparations. *Agrochemistry*. **2017**, No. 6. 45-51. (In Russ.). DOI:10.7868/S0002188117060059

5. Kulikova N.A., Volikov A.B., Filippova O.I., Kholodov V.A., Yaroslavtseva N.V., Farkhodov Y.R., Yudina A.V., Roznyatovsky V.A., Grishin Y.K., Zhilkibayev O.T., Perminova I.V. Modified humic substances as soil conditioners: laboratory and field trials. *Agronomy*. **2021**, 11, P. 1-32. <https://doi.org/10.3390/agronomy11010150>

6. Gazaliev A.M., Kabieva S.K., Fedorchenko V.I., Bazarkulova G.A. Preparation of vitamin C-modified humic compounds and study of their plant properties. *Young scientist*. **2016**, No. 5 (109), 161-166. (In Russ.). URL: <https://moluch.ru/archive/109/26553/>

- 7 Herzen M.M., Dmitrieva E.D., Yanichkina O.S., Ivanov S.V., Directed chemical modification of humic acids of peats according to the novolac type. *Vestn. TvSU. Series: Chemistry*. **2019**, 4, 156-164. (In Russ.). <https://core.ac.uk/download/pdf/323176398.pdf>
8. GOST 9517-1994. *Solid fuel. Methods for determining the yield of humic acids*. Minsk: Publishing house of standards, **1996**, 8 p. (In Russ.). <https://internet-law.ru/gosts/gost/9603/>
9. Kel'man F.N., Bruckus E.B., Ošerovič R.H. *Metody analiza pri kontrole proizvodstva sernoj kisloty i fosfornyh udobrenij*. Moskva, Nauka, **1963**, 360 s. (In Russ.). https://www.studmed.ru/kelman-f-n-bruckus-e-b-osherovich-r-h-metody-analiza-pri-kontrole-proizvodstva-sernoy-kisloty-i-fosfornyh-udobreniy_6d1ed0c3e71.html
10. Orlov D.S., Grishina L.A. *Workshop on the chemistry of humus*. M.: MGU, 1981, 271 p. (In Russ.). <https://ru.z-library.se/book/2721524/756f49/>
11. GOST 20255.1-89. *Ionites. Methods for determining exchange capacity*. Moscow, IPK Standards Publishing House, **2002**, 5 p. (In Russ.). <https://gostrf.com/normadata/1/4294833/4294833087.pdf>
12. Silverstein R., Webster F., Kiml D. *Spectrometric identification of organic compounds*. M.: Binom, **2014**, 557 p. (In Russ.). <https://djvu.online/file/iQXHkxo0Cw08c?ysclid=lvahxkods999232646>
13. Shaks I.A., Fayzullina E.M. *Infrared spectra of fossil organic matter*. M.: Nedra, **1974**, 131 p. (In Russ.). <https://ru.z-library.se/book/3048898/f5c511>
14. Kuznetsova G.A. *Qualitative X-ray phase analysis. Methodical instructions*. Irkutsk: IGU, **2005**, 28 p. (In Russ.). https://vk.com/wall-70921366_45800?ysclid=lvaiKNdevm672597709
15. Feklichev V.G. *Diagnostic constants of minerals*. M.: Nedra, **1989**, 479 p. (In Russ.). <https://www.geokniga.org/bookfilesgeokniga-diagnosticheskie-konstanty-mineralov-spravochnik.pdf>

SYNTHESIS AND STUDY OF THE INFLUENCE OF ALKALI CONCENTRATION AND TEMPERATURE ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF CRYOGELS BASED ON GELATIN AND CHITOSAN

G.K. Kudaibergen^{1*}, G.M. Zhumanazarova²

¹National Center for Biotechnology, Astana, Kazakhstan

²Karaganda Buketov University, Karaganda, Kazakhstan

*E-mail: kudaibergen@biocenter.kz

Abstract. *Introduction.* Much of the polymer research is focused on improving existing polymers or developing new biomaterials with tunable properties. Natural polymers that have certain segments that contribute to an additional therapeutic effect are more often used as a biocompatible polymer. Polymers can be produced using a variety of methods, including covalent cross-linking, dynamic covalent cross-linking, physical cross-linking, cryopolymerization, 3D printing, electrospinning, etc. Cryopolymerization is a unique method and has several advantages over other methods. By cryofreezing it is possible to obtain a porous structure in which the size and volume of the pores can be controlled by changing the concentration of the initial monomers and temperature. *The goal of this study* is to determine the effect of alkali concentration and cryopolymerization temperature on the properties of cryogels. *The objects of study* in this work are cryogels based on gelatin and chitosan. *Research methods.* In this study, physicochemical research methods was used. *Results and discussion.* The functional groups of the cryogels were determined by IR spectroscopy. The results of a study of sorption and desorption of polymers are presented. The results of polymer degradation in phosphate-saline solution over 8 weeks are also shown. These studies were based on changes in mass, that is, they were carried out using the gravimetric method. *Conclusion.* The results of a study of the influence of alkali concentration and temperature on the physicochemical properties of cryogels based on gelatin and chitosan are presented. Cryogels based on gelatin and chitosan are synthesized without the use of harmful chemical cross-linking agents, which makes them attractive for tissue engineering.

Key words: cryogel, gelatin, chitosan, properties, polymer, biopolymers, cryopolymerization, temperature

Kudaibergen Gulshakhar Kudaibergenkyzy

PhD, e-mail: kudaibergen@biocenter.kz

Zhumanazarova Gaziza

PhD candidate, e-mail:
gaziza.zhumanazarova@mail.ru

Citation: Kudaibergen G.K., Zhumanazarova G.M. Synthesis and study of the influence of alkali concentration and temperature on the physicochemical properties of cryogels based on gelatin and chitosan. *Chem. J. Kaz.*, **2024**, 2(86), 84-93. DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-2.2710-1185.24>

1. Introduction

"Cryogels" are macroporous hydrogels that form at a negative temperature, providing their unique properties for bioengineering applications. The synthesis of these materials at negative temperatures provides cryogels with large pores (up to 200 μm), spongy and elastic morphology [1-3]. The advantage of using cryogels compared to conventional nano/mesoporous hydrogels lies in their well-developed three-dimensional interconnected 3-D porous structure, consisting mainly of open pores, which can be used as a framework and cell carrier [4-5]

Chitosan (Ch) is an unsulfated glucosaminoglycan (GAG) of natural origin, is a linear polysaccharide that is part of the ECM; consisting of β (1 \rightarrow 4) bound residues of D-glucosamine with a variable number of randomly located N-acetylglucosamine groups [6]. Chitosan has excellent biocompatibility, biodegradability, non-toxicity, adsorption properties and the ability to be degraded by lysozyme, a natural enzyme [7-8].

Gelatin (Gel) is a biopolymer derived from animal collagen. It is cheaper, biocompatible, biodegradable, non-immunogenic and widely used in the clinic. In terms of chemical composition, gelatin is close to collagen, but in contrast, gelatin, whose macromolecules do not have an ordered structure, is soluble in water, which makes it convenient to prepare initial gel-forming systems for the formation of cryogels or cryostructures based on this biopolymer [9-10].

In the previous work, we considered the effect of temperature on cryogel properties, and in this work, the purpose of the study is to study the effect of alkali concentration and temperature on the physicochemical properties of cryogel [11]. In this study, the synthesis of gelatin and chitosan cryogels was carried out by cryopolymerization without the use of cross-linking agents and aggressive solvents, which in turn gives an advantage over other known methods for producing biopolymers.

2. The experimental part

400 mg gelatin (Sigma, USA) and 200 mg chitosan (Sigma, USA) were dissolved in 1% acetic acid solution. The mixture was stirred until the components dissolved completely at 37°C. After complete dissolution, the monomer mixture was filtered to remove undissolved components and mechanical impurities. The solution is then basified 0,1M NaOH until a certain pH of the medium is obtained. Then the mixture is poured into a 2 ml polyethylene cylindrical syringe and centrifuged at 2000 rpm for 5 minutes 3 times to remove excess air. The mixture was placed in a cryostat at -12°C, -30°C and -70°C for 48 hours. At the end of the time, remove the cryogel from the syringe and wash the cryogels with Milli-Q ultrapure water (3x50 mL). The resulting cryogel was then freeze-dried (-80°C, MartinXTristBeta 2-8 LDplus, Germany) for 24 hours (Figure 1).

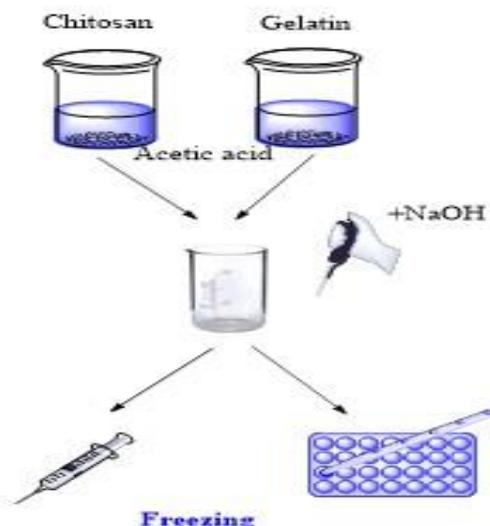


Figure 1 - Graphical illustration of cryogels synthesis

The degree of swelling of cryogels was determined gravimetrically. Freeze-dried cryogel samples (about 0.1 g) were accurately weighed (m_1) and placed in a vial. Then, 10 ml of 0.1 M PBS (pH = 7.4) was added, applied over the hydrogels, and after a certain period of time, the polymers were weighed, removing the excess PBS solution (m_i). The experiment was carried out at room temperature and continued until uniform sorption of the samples was achieved. The experiment was repeated three times. Sorption degree (α) was determined by formula 1:

$$\alpha = \frac{(m_i - m_1)}{m_1} \quad (1)$$

where m_1 – weight of dry polymer sample, g;

m_i – weight of polymer with solution, g

The desorption of the solution from the polymer was measured gravimetrically at room temperature. The swollen cryogel mass (m_0) was placed on a coverslip and weighed after a certain period of time (m_i). The experiment was repeated three times until constant weight. The degree of desorption was determined by formula 2:

$$\alpha = \frac{(m_0 - m_i)}{m_i} * 100\% \quad (2)$$

where m_0 – weight of the swollen polymer sample at 25°C, g;

m_i – weight of dry polymer sample, g;

Biodegradation was also determined gravimetrically. Freeze-dried cryogel samples (about 0.1 g) were placed in a vial and accurately weighed (m_1), 10 ml of 0.1 M PBS (pH = 7.4) was added, and then incubated at 37 C for 8 weeks. The PBS solution was replaced twice a week and experiments were performed in triplicate. After 8 weeks, samples were removed from the solutions, washed with Milli-Q superfluous water, dried in an oven, and dry cryogels were weighed all night (m_i). Degradation rate (DM) was determined from the final dried residue using the following formula:

$$DD = \frac{(m_1 - m_i)}{m_1} * 100\% \quad (3)$$

где m_1 – weight of dry polymer sample, g;

m_i – polymer mass after drying, g

The identification of the samples was carried out with the help of IR-Fourier spectrometer Nicoletti S10 (Thermo Scientific). The transmission spectra of the studied powdery samples were recorded at a range of 400-4000 cm^{-1} .

3. Results and discussions

Cryopolymerization of polymers based on gelatin and chitosan was carried out at a temperature of -12, -30, -70°C using 0.1 and 1M NaOH. The results are shown in Table 1.

Table 1 - Conditions for the synthesis of cryogels based on gelatin and chitosan

№	Sample name	C (NaOH), mol/l	Temperature, °C	Yield, %
1	Gel:Ch (A-11)	0.1	-12	86,12
2	Gel:Ch (A-11-1M)	1	-12	88,36
3	Gel:Ch (A-18)	0.1	-30	82,19
4	Gel:Ch (A-18-1M)	1	-30	86,62
5	Gel:Ch (A-25)	0.1	-70	83,15
6	Gel:Ch (A-25-1M)	1	-70	85,12

The interaction between crosslinking agents occurs due to covalent and non-covalent bonds, in the case of using chemical crosslinking agents, the functional groups of the agent interact with monomers. Gel:Ch cryogels are synthesized without the use of chemical initiators, by the polyelectrolyte interaction of the carboxyl group (-COOH) of gelatin and the amine group (-NH₂) of chitosan, which form transverse bonds between the chains of macromolecules. As shown in Table 1, the addition of 0.1 and 1 M alkali solution in samples A-11, A-11-1M, A-18, A-18-1M, A-25 and A-25-1M did not significantly affect the polymer yield, which is up to 88%.

Chitosan ($-\text{NH}_2$) amines are known to protonate at low pH to ($-\text{NH}_3^+$) and cryogel has a high charge density and electrostatic repulsion between monomer units. At higher pH, amines become deprotonated and ionic repulsion decreases, allowing individual chains to degrade [45]. Studies have shown that when the pH of the medium increases, weak crosslinks and mechanical unstable compounds are formed, the yield of which was low. After a series of studies, it was established that the optimal samples of cryogels based on gelatin and chitosan for further research are: A-11, A-11-1M, A-18, A-18-1M, A-25, and A-25-1M, which have the appropriate shape and macroporous structure (Figure 2).

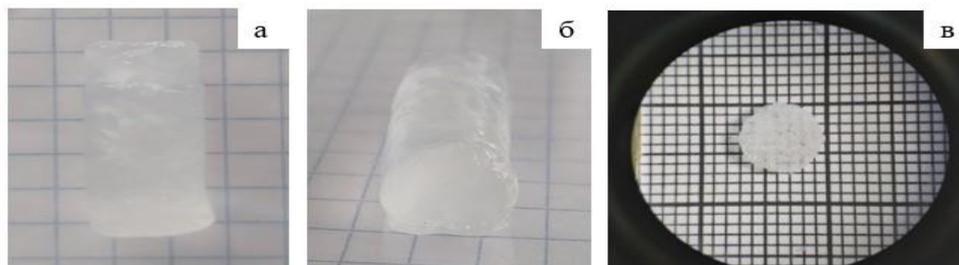


Figure 2 - Appearance of washed cryogel (a, b) and dried A-11 (c)

During cryopolymerization, phase separation occurs, which leads to the rearrangement of polymer chains during the construction of an interconnected network of pores and polymer substrate layers due to the formation of hydrogen bonds between polymer chains and water molecules. When the cryogel is thawed, macropores are formed between the polymer chains, thereby forming a large surface area for cell attachment and proliferation.

The presence of cryogel functional groups was identified by IR spectroscopy (Figure 3).

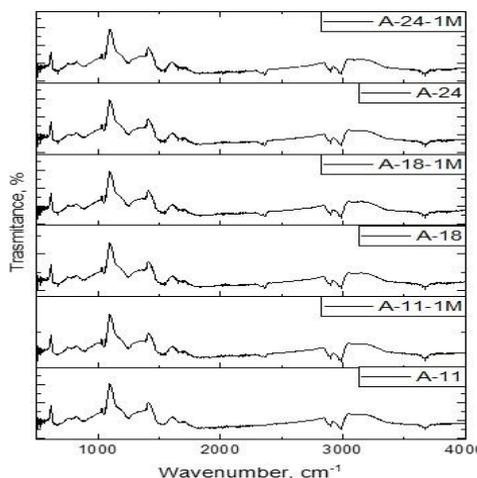


Figure 3 - IR spectra of cryogels based on Gel:Ch.

The spectrum of cryogels shows a band in the range 3000-3600 cm^{-1} relating to the O-H and N-H valence fluctuations of the functional group involved in the intramolecular hydrogen bond between chitosan and gelatin molecules. The bands at 2800-2900 cm^{-1} are due to several symmetric and asymmetric C-H valence fluctuations. Bands at 1650 and 1580 cm^{-1} are attributed to C=O amide I oscillations and N-H amide II bending oscillations. Absorption of the spectrum in the range of 1250 cm^{-1} refers to valence oscillations of the C-O group. The spectra at 1151 and 1046 cm^{-1} are due to asymmetric stretching of the C-O-C bridge, stretching vibration of C-O and -glucoside bonds, respectively. Bands at 893 and 650 cm^{-1} refer to oscillations of C-H and N-H groups. The spectra of cryogels are identical, since the temperature and concentration of alkali do not affect the functional groups, but contribute to the formation of a denser polymer network.

Cryogel swelling is the main parameter that determines its use as a scaffold for bioengineering. The swelling rate (sorption kinetics) directly depends on the porosity of the cryogel itself, the strength of the crosslinked bonds, the monomer ratio, the crosslinking density, the pore wall thickness, the temperature at which the gels are prepared, etc.

The swelling of the synthesized cryogels was investigated in PBS medium at room temperature for 24 hours, since further biodegradation of polymers occurs. The results of the swelling study are shown in Figure 4.

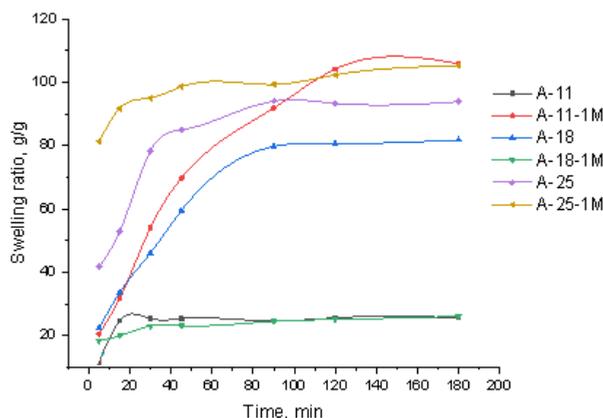


Figure 4 - Swelling kinetics of cryogels

As can be seen from the curves, the equilibrium swelling for many cryogels is reached within 90 minutes, and for A-11 sample 30 minutes, the maximum cryogel swelling is 25.3 g/g. When cryogels swell using 1M NaOH, the polymer increases in size and maximum swelling of the polymer network occurs compared to other samples, since the pores of the cryogel are quickly filled with a PBS solution, and a part of the solvent diffuses through the polymer walls. The swelling curves show that equilibrium swelling is reached after 120 minutes.

Thus, when swelling, two processes occur: filling the pores with a solvent and swelling of the polymer walls. Cryogels may have much greater swelling capacity than conventional hydrogels due to their large pores and high pore interconnectivity [12].

When calculating the degree of desorption by cryogels, the initial mass was taken as the mass of cryogel swollen after a day in a solution of PBS (pH = 7.4) at room temperature (Figure 5).

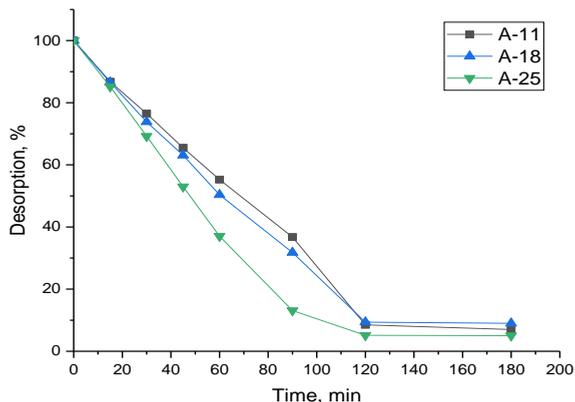


Figure 5 - Solvent desorption kinetics by cryogels of A-11, A-18 and A-25

As can be seen from the graph, all samples completely release the solvent molecules after 120 minutes. It should be noted that after complete drying, the sample A-11 retained its original shape, while the rest of the samples mechanically deformed after the test. This is justified by the compactness of the A-11 cryogel network, which does not provide spontaneous release of PBS, but retains a macroporous structure. When the cryogels swell with an aqueous medium, it causes a slight loosening of the chains under the influence of absorbed water (swelling) and spatial changes in the position of the chains. Perhaps changes in the structure lead to the rupture of some bonds, which makes the structure of cryogels more susceptible to elastic deformations.

Macroporous cryogels used in bioengineering should be biodegradable and maintain minimal resistance during use. This quality is advantageous in tissue engineering since it will not be necessary to further extract the polymer surgically. Biodegradation of cryogels was investigated for 8 weeks in PBS solution medium. Medium was changed 2 times a week. The results are shown in Figure 6.

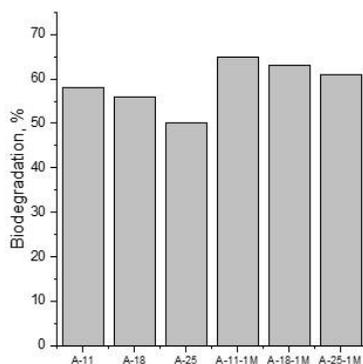


Figure 6 – Biodegradation of cryogels

As can be seen from the diagram, samples with a lower synthesis temperature (A-18, A-25) have a lower degree of biodegradation compared to other cryogels. This effect is explained by the fact that with a decrease in the temperature of cryopolymerization, compression of the polymer network occurs and denser polymer networks are formed, which are more resistant to degradation. Samples A-11-1M, A-18-1M and A-25-1M have a degree of degradation in the range of 60-65%.

4. Conclusion

Advances in modern polymer science highlight the importance of developing complex biomaterials with well-defined architectures and tunable properties for new biomedical materials. Physically cross-linked hydrogels can be prepared without chemical modification of polymers or the use of cross-linking agents, which in turn can lead to the formation of toxic polymers.

This paper discusses the effects of alkali concentration and temperature on the physicochemical properties of gelatin and chitosan cryogels. The polymers were synthesized by cryopolymerization without using any cross-linking agents. The functional groups of cryogels are confirmed by IR spectroscopy. The study showed that cryogels with 1M NaOH (A-11-1M, A-18-1M and A-24-1M) have a high degree of swelling due to the formation of additional polyelectrolyte bonds between polymer chains. The maximum cryogel swelling is 25.3 g/g for A-11 sample in 30 minutes. Biodegradability studies have shown that all polymers are degradable and biocompatible.

Funding: This research is funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP08052556).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

ЖЕЛАТИН МЕН ХИТОЗАН НЕГІЗІНДЕГІ КРИОГЕЛЬДЕРДІ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ СІЛТІНІҢ КОНЦЕНТРАЦИЯСЫ МЕН ТЕМПЕРАТУРАСЫНЫҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ**Г.Қ. Құдайберген^{1*}, Г.М. Жуманазарова²**¹Ұлттық биотехнология орталығы, Астана, Қазақстан²Е.А. Букетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан*E-mail: kudaibergen@biocenter.kz

Түйіндеме. *Кіріспе.* Полимерлі зерттеулердің көпшілігі бар полимерлерді жақсартуға немесе реттелетін қасиеттері бар жаңа биоматериалдарды жасауға бағытталған. Биологиялық үйлесімді полимер ретінде қосымша емдік әсерге ықпал ететін белгілі бір сегменттері бар табиғи полимерлер жиі қолданылады. Полимерлер әртүрлі әдістерді қолдана отырып өндірілуі мүмкін, соның ішінде ковалентті кросс-байланыс, динамикалық коваленттік кросс-байланыс, физикалық кросс-байланыс, криополимеризация, 3D басып шығару, электроспиннинг және т.б. Криополимерлеу бірегей әдіс болып табылады және басқа әдістерге қарағанда бірнеше артықшылығы бар. Криомұздату арқылы бастапқы мономерлердің концентрациясын және температураны өзгерту арқылы кеуектер мөлшері мен көлемін басқаруға болатын кеуекті құрылымды алуға болады. *Бұл зерттеудің мақсаты* сілтінің концентрациясы мен криополимерлену температурасының криогельдердің қасиеттеріне әсерін анықтау. *Бұл жұмыстың зерттеу объектілері* - желатин мен хитозан негізіндегі криогельдер. *Зерттеу әдістері.* Бұл зерттеуде физика-химиялық зерттеу әдістері қолданылды. *Нәтижелер мен талқылаулар.* Криогельдердің функционалды топтары ИҚ спектроскопиясы арқылы анықталды. Полимерлердің сорбциясы мен десорбциясын зерттеу нәтижелері берілген. Фосфат-тұзды ерітіндіде 8 апта ішінде полимер ыдырауының нәтижелері де көрсетілген. Бұл зерттеулер массаның өзгеруіне негізделген, яғни гравиметриялық әдіспен жүргізілді. *Қорытынды.* Желатин мен хитозан негізіндегі криогельдердің физика-химиялық қасиеттеріне сілтінің концентрациясы мен температурасының әсерін зерттеу нәтижелері берілген. Желатин мен хитозан негізіндегі криогельдер зиянды химиялық кросс-байланыстырушы агенттерді қолданбай синтезделеді, бұл оларды тіндік инженерия үшін тартымды етеді.

Түйіндеме сөздер: криогель, желатин, хитозан, қасиеттері, полимер, биополимерлер, криополимеризация, температура.

Құдайберген Гүлиахар Құдайбергенқызы PhD

Жұманазарова Ғазиза Мұстафаевна докторант

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЩЕЛОЧИ И ТЕМПЕРАТУР НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА И ХИТОЗАНА**Г.Қ. Құдайберген^{1*}, Г.М. Жуманазарова²**¹Национальный центр биотехнологии, Астана, Казахстан²Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан*E-mail: kudaibergen@biocenter.kz

Резюме. *Введение.* Большая часть исследований в области полимеров сосредоточена на улучшение существующих полимеров или разработке новых биоматериалов с настраиваемыми свойствами. В качестве биосовместимого полимера чаще используются природные полимеры, которые имеют определённые сегменты, способствующие дополнительному лечебному эффекту. Полимеры могут быть получены с использованием различных методов, включая ковалентную сшивку, динамическую ковалентную сшивку, физическую сшивку, криополимеризацию, 3D печать, электроспиннинг и т.д. Криополимеризация является уникальным методом и имеет несколько преимуществ по сравнению с другими способами. Криозамораживанием можно получить пористую структуру, в котором размер и объем пор, возможно, регулировать, изменяя концентрацию исходных мономеров и температуру. *Цель данного исследования установить влияние концентрации щелочи и температуры криополимеризации на свойства криогелей.*

Объектами исследования данной работы являются криогели на основе желатина и хитозана. *Методы.* В данном исследовании были использованы физико-химические методы исследования. *Результаты и обсуждения.* Функциональные группы криогелей определены ИК-спектроскопией. Приведены результаты исследования сорбции и десорбции полимеров. Также показаны результаты деградации полимеров в фосфатно-солевом растворе за 8 недель. Данные исследования основывались на изменении масс, то есть были выполнены гравиметрическим методом. *Заключение.* Приведены результаты исследования влияния концентрации щелочи и температуры на физико-химические свойства криогелей на основе желатина и хитозана. Криогели на основе желатина и хитозана синтезированы без использования вредных химических сшивающих агентов, что делает их привлекательными для тканевой инженерии.

Ключевые слова: криогель, желатин, хитозан, свойства, полимер, биополимеры, криополимеризация, температура.

<i>Кудайберген Гулиахар Кудайбергенкызы</i>	<i>PhD</i>
<i>Жуманазарова Газиза Мустафаевна</i>	<i>докторант</i>

References

- Savina, I. N., Zoughaib M., Yergeshov A. A. Design and Assessment of Biodegradable Macroporous Cryogels as Advanced Tissue Engineering and Drug Carrying Materials. *Gels*. **2021**, 7(3),79. <https://doi.org/10.3390/gels7030079>
- Lozinsky V. I. (2020). Cryostructuring of Polymeric Systems. 55. Retrospective View on the More than 40 Years of Studies Performed in the A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds with Respect of the Cryostructuring Processes in Polymeric Systems. *Gels*. **2020**, 6 (3), 29. <https://doi.org/10.3390/gels6030029>
- Podorozhko E. A., Ul'Yabaeva G. R., Kil'Deeva N. R., Tikhonov V. E., Antonov Y.A., Zhuravleva I.L., Lozinsky V. I. A Study of cryostructuring of polymer systems. 41. Complex and composite poly(vinyl alcohol) cryogels containing soluble and insoluble forms of chitosan, respectively. *Colloid J.* **2016**, 78, 90-101. <https://doi.org/10.1134/s1061933x16010130>
- Memic A., Colombani T., Eggermont L.J., Rezaeeyazdi M., Steingold J., Rogers Z.J., Bencherif S.A.. Latest Advances in Cryogel Technology for Biomedical Applications. *Advanced Therapeutics*. **2019**, 2, 1800114. <https://doi.org/10.1002/adtp.201800114>
- Shiekh P. A., Andrabi S.M., Singh A., Majumder S., Kumar A.. Designing cryogels through cryostructuring of polymeric matrices for biomedical applications. *Eur. Polym. J.* **2021**, 144, 110234. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110234>
- Kathuria N., Tripathi A., Kar K. K., Kumar A. Synthesis and Characterization of elastic and macroporouschitosan–gelatin cryogels for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*. **2009**, 5, 406–418. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.07.009>
- Martino A., Sittinger M., Risbud M. Chitosan: a versatile biopolymer for orthopedic tissue-engineering. *Biomaterials*. **2005**, 26, 5893–990. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.03.016>
- Li Z., Shim H., Cho M.O., Ch., Lee J.H., Kang S.W., Kwon B., Huh K.M. Thermo-sensitive injectable glycol Chitosan-based hydrogel for treatment of degenerative disc disease. *Carbohydr. Polym.* **2018**, 184, 342. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.006>
- Lozinsky V. I., Kulakova V. K., Ivanov R. V., Petrenko A. Y., Rogulska O. Y., Petrenko Y. A. Cryostructuring of polymer systems. 47. Preparation of wide porous Gelatin-based cryostructurates in sterilizing organic media and assessment of the suitability of thus formed matrices as spongy scaffolds for 3D cell culturing. *e-Polymers*. **2018**, 18(2), 175–186. <https://doi.org/10.1515/epoly-2017-0151>
- Hoque M.E, Nuge T., Yeow T.K., Nordin N., Prasad R.G.S.V. Gelatin based scaffold for tissue engineering – a review. *Polym Res J.* **2015**, 9, 15–32.
- Kudaibergen, G.K., Zhunussova, M.S. Study of the effect of temperature on the properties of gelatin-chitosan cryogels. *Bull. Karaganda Univ. Chem. Ser.* **2022**, 2, 4-11. <https://doi.org/10.31489/2022Ch2/2-22-4>
- Ye o G. C., Aghaei-Ghareh-Bolagh B., Brackenreg E. P., Hiob M. A., Lee P., Weiss A. S. Fabricated Elastin. *Adv. Healthcare Mater.* **2015**, Vol.4, 2530–2556. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00621>

CHARACTERISTICS OF MUTUAL ACTIVATION OF AN INTERGEL SYSTEM BASED ON HYDROGEL POLYMETHACRYL ACID AND POLY-4-VINYL PYRIDINE

T.K. Jumadilov^{1,2}, G.T. Dyussebayeva^{1,2*}, Zh.S. Mukataeva²
M.T. Suleimenova², J.V. Gražulevicius³

¹A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan

²Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

³Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania

*E-mail: g_gazinovna@mail.ru

Abstract. *Introduction.* The electrochemical properties of mutual activation of polymer networks as a result of remote interaction in an intergel system have been studied. An intergel system consisting of hydrogels of rare crosslinked polymethacrylic acid (hPMAA) and poly-4-vinylpyridine (hP4VP) was chosen as the object of study [1,2]. *The purpose* of the work is to study the mutual activation features of the intergel system of rare crosslinked hPMAA: hP4VP. *The obtained results* as the contact time of hydrogels with water increased, zones of maximum and minimum conductivity were observed at the highest points of initial conductivity for different ratios of hPMAA:hP4VP hydrogel systems. In the 6:0 ratio of hPMAA hydrogel, the specific conductivity of the aqueous medium reached its maximum value after one day, and the pH value of the medium decreased relatively to about 4.95. The swelling degree of hPMAA hydrogel was constant at 6:0 different time intervals. In this system, only one polymer, namely hPMAA showed that the hydrogel's water absorption capacity was limited. In the 5:1 ratio of the intergel system, the specific conductivity of the medium reached a high value, and the pH value decreased in the 5:1 ratio. After 2.5 hours of study, a decrease in the conductivity of the aqueous medium was observed at 4:2 hydrogel ratio. After 6 hours, the highest degree of swelling was maintained at 1:5 ratio. In the presence of hP4VP hydrogel at a ratio of 0:6, the pH of the medium increased from 5 to a maximum value of 6.6 within 24 hours. *Conclusion.* The electrochemical properties of hPMAA:hP4VP hydrogel system were studied by remote interaction. Based on the systematic work, we synthesized the required acidic hydrogel hPMAA:hP4VP and carried out various studies on their properties. To create an intergel system, the obtained hydrogels in seven different proportions were made into an intergel system and their interactions were studied using various physicochemical methods. As a result of the study, the remote interaction of hydrogels in the intergel system leads to conformational changes in their intercellular bonds which undergo additional swelling. As a result of mutual activation, the hydrogels move to a highly ionized state.

Keywords: intergel system, ion exchange resins, hydrogels, remote effect, specific conductivity, pH value, swelling coefficient, activated.

Citation: Jumadilov T.K., Dyussebaeva G.T., Mukataeva Zh.S., Gražulevicius J.V., Suleimenova M.T. Characteristics of mutual activation of an intergel system based on hydrogel polymethacryl acid and poly-4-vinyl pyridine. *Chem. J. Kaz.*, **2024**, 2(86), 94-104. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-2.2710-1185.25>

<i>Jumadilov Talkybek Kozhatayevich</i>	<i>Doctor of Chemical Sciences, Professor, e-mail: jumadilov@mail.ru</i>
<i>Dyussembayeva Gulnur Toktagazinovna</i>	<i>PhD student, e-mail: g_gazinovna@mail.ru</i>
<i>Mukataeva Zhazira Sagatbekovna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, associated Professor, e-mail: jazira-1974@mail.ru</i>
<i>Suleimеноva Meruyert Turekhanovna</i>	<i>PhD student, e-mail: suleimеноva.me@gmail.com</i>
<i>Grazulevicius Juozas Vidas</i>	<i>Full professor, Kaunas University of Technology, e-mail: juozas.grazulevicius@ktu.lt</i>

ПОЛИМЕТАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ МЕН ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН ГИДРОГЕЛЬДЕРІНЕН ТҰРАТЫН ИНТЕРГЕЛЬДІ ЖҮЙЕНІҢ ӨЗАРА АКТИВТЕЛУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Т.К. Джумадиллов^{1,2}, Г.Т. Дюсембаева^{1,2}, Ж.С. Мукатаева²,*

М.Т. Сулейменова²

Ю.В. Гражсулявичюс³

¹*«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан*

²*Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан*

³*Каунас технологиялық университеті, Каунас, Литва*

^{*}*E-mail: g_gazinovna@mail.ru*

Түйіндемe. *Kіріспе.* Интергельді жүйеде қашықтықтан өзара әрекеттесуі нәтижесінде полимерлерлі торлардың өзара активтенуінің электрохимиялық қасиеттері зерттелді. Зерттеу нысаны ретінде сирек торланған полиметакрил қышқылы (ПМАҚ) және поли-4-винилпиридин (П4ВП) гидрогельдерінен құралған интергельді жүйе таңдап алынды [1,2]. Жұмыстың мақсаты сирек торланған ПМАҚ және П4ВП интергельді жүйесінің өзара активтелу ерекшеліктерін зерттеу болып табылады. Алынған нәтижелер. Гидрогельдердің сумен жанасу уақыты ұлғайған сайын ПМАҚ:П4ВП жүйесінің әртүрлі қатынастар үшін бастапқы электрөткізгіштің ең жоғарғы нүктелерінде максималды және минималды электрөткізгіштік аймақтары байқалды. гПМАҚ гидрогелінің 6:0 қатынасында сулы ортаның меншікті электрөткізгіштігі бір тәуліктен соң максималды мәнге жетті, ал ортаның рН көрсеткіші салыстырмалы түрде шамамен 4.95-ке дейін төмендеді. гПМАҚ гидрогелінің ісіну коэффициенті әртүрлі уақыт аралықтарында 6:0 қатынасында тұрақты мәнге ие болды. Интергельді жүйенің 5:1 қатынасында ортаның меншікті электрөткізгіштігі жоғары мәнге жетті, ал 5:1 қатынасында рН мәні төмендеді. Зерттеудің 2.5 сағаттан соң гидрогельдердің 4:2 қатынасында сулы ортаның электрөткізгіштігі төмендегені байқалады. 6 сағаттан кейін ең жоғары ісіну коэффициенті 1:5 қатынасында сақталды. 0:6 қатынасында поли-4-винилпиридин гидрогелі қатынасында ортаның рН көрсеткіші 24 сағаттың ішінде 5 көрсеткішінен максимум мәнге 6.6-ға дейін көтерілген. Қорытынды. Қашықтықтан өзара әрекеттесуі нәтижесінде ПМАҚ:П4ВП жүйесінің электрохимиялық қасиеттері зерттелді. Жұмысты жүйелі жүргізу негізінде, біз алдымен қажетті болып отырған қышқылдық гидрогель ПМАҚ: П4ВП негіздік гидрогелін синтезделіп, олардың қасиеттеріне әр түрлі зерттеу жұмыстары мен сараптамалар жүргізілді. Интергельді жүйе құру мақсатында, алынған гидрогелдерден жеті түрлі қатынаста жүйелер құрып оны тек дистилденген су ортасындағы өз ара әсерлесуін әр түрлі физика-химиялық әдістер арқылы зерттелді. Зерттеу нәтижесінде интергельді жүйедегі гидрогельдердің қашықтықтан әрекеттесуі олардың торап аралық байланыстарының конформациялық өзгерістеріне алып келеді, олар қосымша ісінуге ұшырайды. Өзара активтелу нәтижесінде гидрогельдер едәуір жоғары ионизацияланған күйге көшетіні анықталды.

Түйін сөздер: интергельді жүйе, иониттер, гидрогельдер, қашықтан әсер ету, меншікті электрөткізгіштік, рН көрсеткіші, ісіну коэффициенті (K_i), активтелу.

<i>Джумадиллов Талқыбек Қожатаевич</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Дюсембаева Гульнур</i>	<i>PhD докторант</i>
<i>Токтагазиновна Мукатаева Жазира Сағатбековна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор</i>

1. Кіріспе

Қазіргі қоғам өмірінде гидрогелдердің полимерлік комплекстері және жоғары өткізгіштік қасиеттері бар иониттер сияқты жаңа полимерлік материалдарды синтездеу мүмкіншілігі зерттеушілердің назарын аударуда [3,4]. Гидрогелдерге тән физикалық және химиялық қасиеттері олардың құрамында болатын функционалдық топтардың табиғатындағы ерекшеліктермен анықталады. Біраз жылдардан бері торланған сызықты макромолекулалардың қатысында жүзеге асатын интер- және интерполимерлік комплекстер түзу қабілеті бар, гидрогелдерге ерекше мән берілуде [5,6]. Гидрогелдің әртүрлі қосылыстармен әрекеттесулерін жүйелі түрде зерттеу барысында, табиғаты өзгеше екі гидрогелдің қашықтықтан әрекеттесуі барысында олардың қасиеттерінің өзгеруіндегі байқалған кейбір тұздар үшін белгілі мольдік қатынастағы интергелдік жүйелердің қасиеттерінің реті қарастырылды [7,8].

2. Эксперименттік бөлім

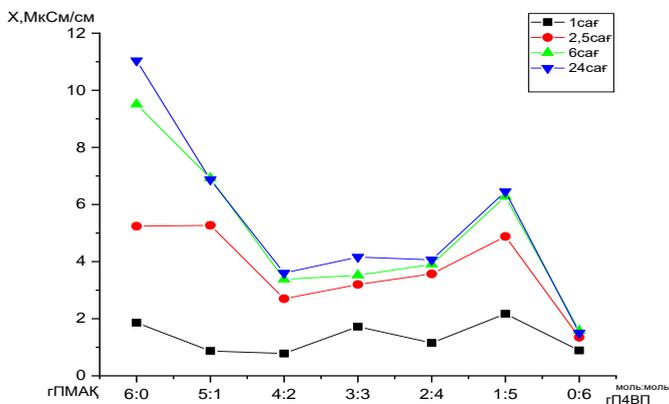
Электрохимиялық қасиеттерді анықтау: Сулы ортаның электроөткізгіштігін анықтау үшін кондуктометр МАРК 603 жүргізілді. рН мәндерін өлшеу үшін 827 рН-Lab (Швейцария) қондырғылары пайдаланылды.

Зерттеу нысандары: Интерполимерлік жүйелерде қашықтықтан әсерлесу негізінде интергелді жұп құрау үшін ПМАҚ:П4ВП гидрогельдері қолданылды. Тәжірибелік зерттеу жұмыстар бөлме температурасында жүргізілді. Интерполимерлік жүйені дайындау процесі келесідей түрде жүзеге асырылды: Гидрогель массасы өлшеніп арнайы дайындалған жеке полипропиленді ұяшықтарға салынады. Сулы ерітіндінің электрохимиялық өзгерістері әр түрлі уақыт интервалында өлшенді. Ісіну коэффициентін бос ұяшық салмағын гидрогель салынған ұяшық салмағынан алып тастау арқылы есептелінді.

3. Нәтижелер және оларды талқылау.

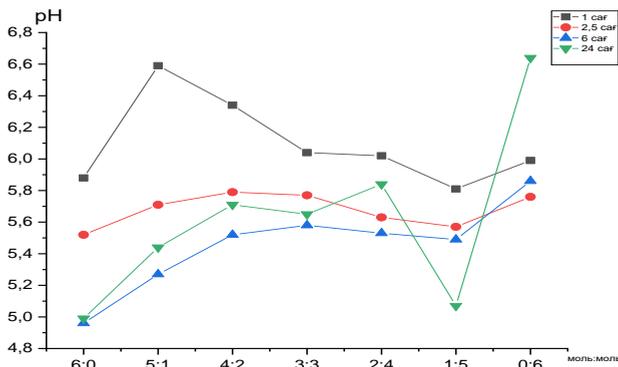
Зерттеу жұмыстарының нәтижесінде түрлі функционалды топтары бар интергелді жүйелерде гидрогельдердің өзара активтелуі олардың электрохимиялық көлемді-гравиметриялық құрамының өзгеріске ұшырайтынын дәлелдейді [9,10]. 1-суретте гПМАҚ:гП4ВП интергелді жүйесінің мольдік қатынастарында белгілі бір уақыт аралықтарында сулы ортасының меншікті электрөткізгіштігінің өзгеруі көрсетілген. гПМАҚ гидрогелінің 6:0 қатынасында сулы ортаның меншікті электрөткізгіштігі бір тәуліктен соң максималды мәнге жеткен, ал интергелді жүйеде барлық уақыт аралықтарында 6:0 қатынасында 24 сағаттан кейін ортаның рН мәні салыстырмалы түрде шамамен 4.95-ке дейін төмендеген. гПМАҚ

гидрогелінің ісіну коэффициенті әртүрлі уақыт аралықтарында 6:0 қатынасында тұрақты мәнге ие болады.



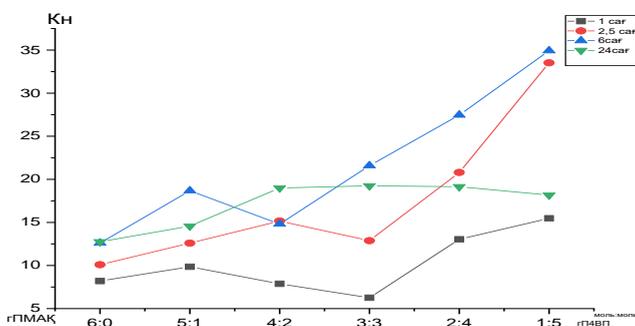
Сурет 1 – Әр түрлі қатынастағы гПМАҚ– гП4ВП гидрогельдерінің меншікті электрөткізгіштік көрсеткіштерінің мольдік қатынастарына тәуелділігі

2-суретте Сирек торланған гПМАҚ:гП4ВП интергелді жүйесінің рН шамасының гидрогельдердің әр түрлі мольдік қатынастарына тәуелділігінің сызбасы бейнеленген. Тәжірибенің 1-сағатына қарай сулы ортаның рН мәні 5:1 қатынасында максимум мәнге 6.6-ға жетіп, кейін біртіндеп рН көрсеткіші түскені байқалады, бұл рН мәні төмендегенде, H^+ немесе H_3O гидроксоний иондарының концентрациясы артып, электрөткізгіштіктің мәні максималды нүктені көрсетті. Сулы ортаның ісіну коэффициенті (K_i) гПМАҚ : гП4ВП гидрогельдерінің 5:1 қатынасында жоғарғы нүктеге жетіп, бірақ кейін төмендегені байқалды.



Сурет 2 - гПМАҚ– гП4ВП интергелді жүйесінің әр түрлі қатынастағы рН көрсеткіштерінің сулы ортадағы мольдік қатынастарына тәуелділігі

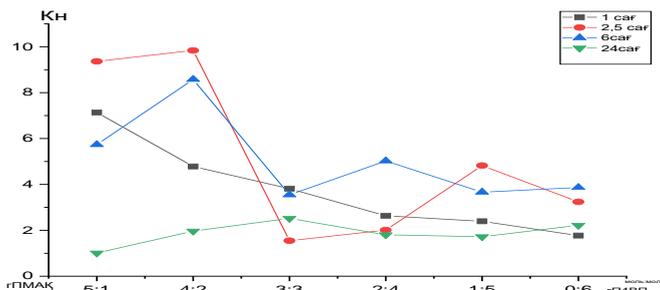
Суретте, уақытқа қатысты гидрогельдердің 4:2, 3:3 және 2:4 қатынастары үшін рН шамасының бастапқы деңгейден біртіндеп өзгергені көрінеді, ал ісіну коэффициентінің біртіндеп өсуі 3:3, 2:4 және 1:5 қатынасында байқалады. 3-ші суретте П4ВП гидрогелі қатысында гПМАҚ ісіну дәрежесінің сулы ортадағы гидрогельдердің мольдік қатынастарына тәуелділігінің өзгерісі келтірілген. Қашықтықтан әсер ету нәтижесінде 24 сағаттан кейін ісіну коэффициенті 3:3 қатынас аймағында күрт төмендегені байқалады, себебі негізгі топтардың жеткіліксіз ісіну жылдамдығының төмен болуына және олардың концентрацияларының төмен болуына байланысты. Уақыт өте келе екі гидрогель арасындағы жүйенің сіңіру қабілетінің айтарлықтай артуына және гидрогельдердегі топтардың иондану дәрежесінің өзгеруіне әкеледі. 6 сағаттық уақыт интервалында жоғары ісіну мәндері 4:2 қатынасында да сақталынады. Ортаның электрөткізгіштігі 24 сағаттан соң интергельді жүйенің 1:5 қатынасында жоғары мәнді көрсеткен. Ал бір тәуліктен соң гидрогельдердің 1:5 қатынасында ортаның рН мәні шамамен 5-ке дейін төмендейді, бұл молекулаішілік ассоциаттардың ыдырауымен түсіндіріледі. Тәжірибе басталғаннан соң 2.5 және 6 сағаттан кейін жоғары ісіну коэффициенті 1:5 қатынасында байқалады. Жүйедегі П4ВП гидрогелі көлемінің айтарлықтай төмендегені зерттеудің 24 сағатында сулы ортаның 2:4 және 1:5 қатынастарында минимумдық көрсеткіші байқалған. 0:6 қатынасында электр өткізгіштік мәндерінде аса көп өзгерістер байқалмайтынын көруге болады. Ал 0:6 қатынасында поли-4-винилпиридин гидрогелі қатысында ортаның рН көрсеткіші 24 сағаттың ішінде 5 көрсеткішінен максимум мәнге 6.6-ға дейін көтерілгені байқай аламыз.



Сурет 3 - П4ВП гидрогелі қатысында гПМАҚ ісіну дәрежесінің сулы ортадағы гидрогельдердің мольдік қатынастарына тәуелділігі

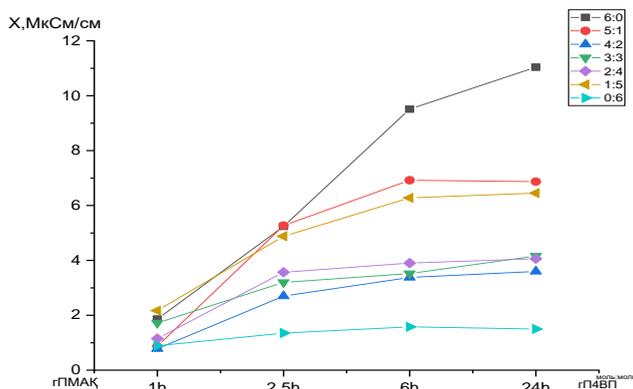
Ісіну коэффициенті (K_i) 0:6 қатынасында бастапқы гидрогельдермен салыстырғанда аса қатты өзгеріске ұшырамағаны суретте бейнеленген. 5-суретте гПМАҚ:гП4ВП интергельді жүйенің сулы ортасының меншікті электрөткізгіштігінің уақытқа тәуелділігі көрсетілген. Зерттеудің 24-ші сағатында гидрогельдердің қашықтықтан бір-біріне әсер етуі

нәтижесінде, сулы ортаның меншікті электрөткізгіштіктің мәнінің 6:0 қатынасында лезде өскен, ал рН мәні гидрогельдердің осы қатынасында сутегі ионының концентрациясы минимумға дейін түскен. гПМАҚ : гП4ВП гидрогельдерінің ісіну коэффициенттері 6:0 және 5:1 қатынастарында 2.5 сағатта жоғарғы нүктеге жеткен, бұл карбоксил тобынан бөлінген протонның полинегіздің азот атомдарымен байланысуына негізделуі мүмкін.



Сурет 4 - ПМАҚ гидрогелі қатысында гП4ВП гелінің ісіну коэффициентінің (К_н) мольдік қатынастарына тәуелділігі

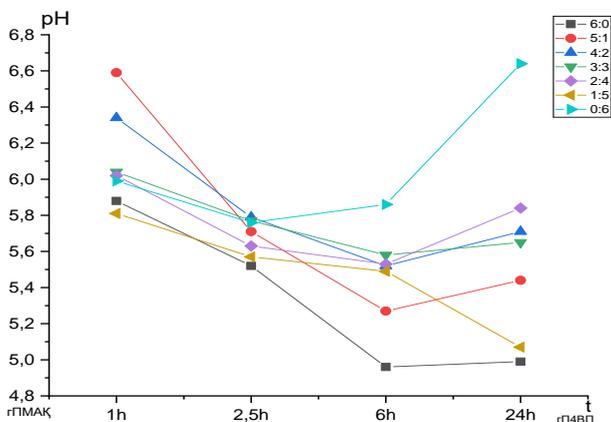
Интергелді жүйедегі гидрогельдердің 5:1 қатынасында электрөткізгіштіктің мәні әртүрлі уақыт аралықтарында 5:1 және 1:5 қатынастарында уақытқа сай біртіндеп өскенің байқаймыз, бұл ОН⁻ иондарының пайда болуы нәтижесінде гидрогельдердің қашықтан бір – біріне әсер етуі нәтижесінде, сулы ортаның электрөткізгіштігі артатыны байқалады.



Сурет 5 - гПМАҚ:гП4ВП интергелді жүйесінің меншікті электрөткізгіштігінің сулы ортадағы уақытқа тәуелділігі

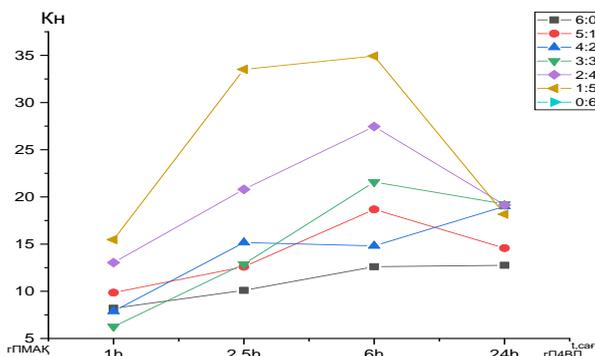
6-суретте гПМАҚ: гП4ВП интергельді жүйесінің рН көрсеткіштерінің әр түрлі уақыт аралықтарында өзгеруі көрсетілген. Интергельді жүйенің гПМАҚ:гП4ВП гидрогельдерінде ортаның рН мәні 5:1 қатынасында 1 сағатта максимумға 6.6-ға көтеріліп, уақыт өте келе рН көрсеткіші 6 сағатқа жеткенде 5.3-ке дейін төмендеген, ал 24 сағатқа жеткенде қайта көтерілгенің байқаймыз.

Гидрогельдер арасында өзара әрекеттесу нәтижесінде 1:5 қатынасында 2.5 және 6 сағаттық уақыт кезінде ең жоғары ісіну коэффициенті байқалады. (K_i) ісіну коэффициенті уақытқа сай өсе келіп, 24 сағатқа жеткен кезде күрт төмендеген, яғни гидрогель құрылымының қаныққандығын байқаймыз.



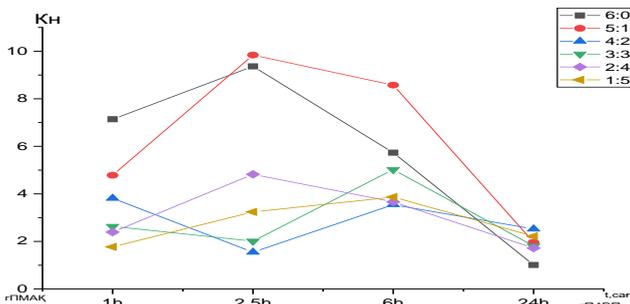
Сурет 6 - гПМАҚ: гП4ВП интергельді жүйесінің рН көрсеткіштерінің әр түрлі уақытқа тәуелділігі

Гидрогельдердің 4:2, 3:3 және 2:4 қатынастарында ортаның рН көрсеткіші біртіндеп төмендеген, бұл ерітіндіге сутегі иондарының бөлінгендігінен ортаның рН көрсеткіші төмендегені байқалады. гПМАҚ:гП4ВП интергельді жүйесінің рН көрсеткіші бір тәуліктен соң гидрогельдердің 1:5 қатынасында ортаның рН мәні 5-ке дейін төмендеп, минималды мәнді көрсеткен.



Сурет 7- әртүрлі уақыт аралықтарында гПМАҚ гидрогельдің ісіну коэффициентінің уақытқа тәуелділігі

Жоғары ісіну мәндері 2:4 және 3:3 қатынастарында да сақталынады, себебі әртүрлі уақыт аралықтарында жүйенің сіңіру қабілеті артады. 8-суретте сулы ортада поли-4-винилпиридин гидрогелінің түрлі уақыт аралықтарында ісіну коэффициентінің (K_i) тәуелділіктері көрсетілген. Зерттеудің 24 сағатында рН ортаның нүктесі 0:6 қатынасында біршама жоғарылап максимумға мәнге $pH_{max} = 6.65$ тең, бұл мәндер ерітіндіде H^+ и OH^- иондарының концентрациялары жақын екенін көрсетеді.



Сурет 8 – гП4ВП гидрогелінің ісіну коэффициентінің сулы ортадағы уақытқа тәуелділігі

Қышқылдық гидрогель қатысында катионды гидрогельдің 2.5 сағатта ісіну коэффициентінің (K_i) артып, уақыт өте келе 24 сағаттан соң күрт төмендегенің көреміз.

4.Қорытынды

Қашықтықтан өзара әрекеттесуі нәтижесінде ПМАҚ:П4ВП жүйесінің электрохимиялық қасиеттері зерттелді. Жұмысты жүйелі жүргізу негізінде, алдымен қажетті болып отырған қышқылдық гидрогель ПМАҚ: П4ВП негіздік гидрогелін синтезделіп, олардың электрохимиялық қасиеттеріне әр

түрлі зертеу жұмыстары мен сараптамалар жүргізілді. Интергелді жүйе құру мақсатында, алынған гидрогелдерден жеті түрлі қатынаста жүйелер құрып оны тек дистилденген су ортасындағы өз ара әсерлесуін әр түрлі физика-химиялық әдістер арқылы зерттелді. Зерттеу нәтижесінде интергелді жүйедегі гидрогельдердің қашықтықтан әрекеттесуі олардың торап аралық байланыстарының конформациялық өзгерістеріне алып келеді, олар қосымша ісінуге ұшырайды. Осылайша, алынған нәтижелер сулы ортада полиметакрил қышқылы мен поли-4-винилпиридин гидрогелдері бірін-бірі белсендіре отыра және қарама-қарсы зарядталған иондармен бейтарапталмаған иондар түзе отыра өзара қашықтықтан әрекеттесетінің көрсетті. Өзара активтелу нәтижесінде гидрогельдер едәуір жоғары ионизацияланған күйге көшетіні анықталды.

Қаржыландыру: Зерттеу жұмысы Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитетінің гранттық қаржыландыру бойынша No.BR18574042 жобасымен қаржыландырылды.

Мүдделер қақтығысы: Авторлар бұл мақалада өзара мүдделер қақтығысының жоқтығын мәлімдейді.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВЗАИМНОЙ АКТИВАЦИИ ИНТЕРГЕЛЕВОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА

Т.К. Джумадилов^{1,2}, Г.Т. Дюсембаева^{1,2}, Ж.С. Мукатаева², М.Т. Сулейменова², Ю.В. Гражулявичюс³*

¹АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

²Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан

³Каунасский технологический университет, Каунас, Литва

*E-mail: g_gazinovna@mail.ru

Резюме. *Введение.* Изучены электрохимические свойства взаимной активации гидрогелей в результате дистанционного взаимодействия в интергелевой системе. В качестве объекта исследования была выбрана интергелевая система, состоящая из гидрогелей редкосшитой полиметакриловой кислоты (ПМАК) и поли-4-винилпиридина (П4ВП) [1,2]. *Цель работы* - целью исследования является изучение особенностей взаимной активации интергелевой системы редкосшитой ПМАК:П4ВП. *Полученные результаты.* По мере увеличения времени контакта гидрогелей с водой в наивысших точках начальной проводимости наблюдались зоны максимальной и минимальной проводимости для различных соотношений систем гидрогеля ПМАК:П4ВП. В соотношении 6:0 гидрогеля гПМАК удельная электропроводность водной среды достигла максимального значения через одни сутки, а значение pH среды снизилось относительно примерно до 4,95. Степень набухания гидрогеля гПМАК была постоянной и составляла 6:0 в различные интервалы времени. В соотношении 5:1 интергелевой системы удельная проводимость среды достигала высокого значения, а значение pH снижалось. Через 2,5 часа исследования наблюдалось снижение электропроводности водной среды при соотношении гидрогелей 4:2. Через 6 часов наибольшая степень набухания сохранялась при соотношении 1:5. В присутствии гидрогеля П4ВП в соотношении 0:6 pH среды повышался от 5 до максимального значения 6,6 в течение 24 часов. *Вывод.* В результате дистанционного взаимодействия изучены электрохимические свойства системы гидрогеля ПМАК:П4ВП. На основе систематической работы мы синтезировали необходимый кислотный гидрогель ПМАК:П4ВП и провели различные исследования их свойств. Для создания интергелевой системы из полученных гидрогелей в семи различных пропорциях были созданы системы и изучено их взаимодействие с использованием различных физико-химических методов. В результате исследования удаленное взаимодействие гидрогелей в интергелевой системе приводит к конформационным изменениям их межклеточных

связей, которые подвергаются дополнительному набуханию. В результате взаимной активации гидрогели переходят в высокоионизированное состояние.

Ключевые слова: интергелевая система, иониты, гидрогели, дальное действие, удельная электропроводность, показатель pH, (Кн) коэффициент набухания, активация.

<i>Джумадилов Талқыбек Қожатаевич</i>	<i>Доктор химических наук, профессор</i>
<i>Дюсембаева Гульнур Токтаргазиновна</i>	<i>PhD докторант</i>
<i>Мукатаева Жазира Сағатбековна</i>	<i>Кандидат химических наук, ассоц. профессор</i>
<i>Сулейменова Меруерт Турехановна</i>	<i>PhD докторант</i>
<i>Гражулявичюс Юозас Видас</i>	<i>Профессор</i>

Әдебиеттер тізімі

1. Shalla A. H., Yaseen, Z., Bhat, M. A., Rangreez, T. A., Maswal M. Recent review for removal of metal ions by hydrogels. *Sep. Sci. Technol.* **2019**, 54 No. 1, 89–100. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1503307>
2. Azizkarimi, M., Tabaian S. H., Rezai B. Electrochemical Investigation of Chalcopyrite Oxidation in Alkaline Solutions. *Sep. Sci. Technol.* **2021**, 49, No. 16, 2595–2601. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.938272>
3. Jumadilov T. K., Imangazy A.M., Khimersen Kh., Haponiuk J.T. Remote interaction effect of industrial ion exchangers on the electrochemical and sorption equilibrium in scandium sulfate solution. *Polym. Bull.* **2023**, 81. 1-19. <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04800-x>
4. Jumadilov T. K., Khimersen Kh., Haponiuk J.T., Influence of Initial States on the Electrochemical Behavior of Industrial Ionites in the Interpolymer System Lewatit CNPLF-AB-17-8. *Advanced Polymer Structures: Chem. Eng. Applicat.* **2023**, 83-95. <https://doi.org/10.1201/9781003352181-9>
5. Jumadilov T.K, Totkhuskyzy B., Malimbayeva Z., Kondauronov R., Imangazy A.M, Khimersen K., Grazulevicius J.V. Impact of Neodymium and Scandium Ionic Radii on Sorption Dynamics of Amberlite IR120 and AB-17-8 Remote Interaction. *Materials.* **2021**, 14, 5402. <https://doi.org/10.3390/ma141854022>
6. Utesheva A.A., Jumadilov T.K., Grazulevicius J.V. Self-organization of interpolymer systems with high sorption activity to uranyl ions. *Eng. J. Sat. Univer.* **2022**, 144, No. 2, 22–27. <https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i2.04>
7. Jumadilov T. K., Khimersen Kh., Haponiuk, J.T., Totkhuskyzy B. Enhanced Lutetium Ion Sorption from Aqueous Solutions Using Activated Ion Exchangers. *Polym.* **2024**, 16, 220. <https://doi.org/10.3390/polym16020220>
8. Qihua Zh., Yong H., Rui Zh., Yating X., Richuan R., Na Li. Tea polyphenol reinforced polyacrylamide hydrogel as a regenerative adsorbent for low-concentration methylene blue. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* **2024**, 134591, ISSN 0927-7757. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134591>
9. Lie J., Liu J.C. Selective recovery of rare earth elements (REEs) from spent NiMH batteries by two-stage acid leaching. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9(5). <http://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106084>
10. Hu, J., Zhang, L., Yu, Y., Liang, C., Sang, Y. Selective extraction of heavy metals from sewage sludge via combined process of acid leaching and ion exchange resins adsorption: Optimization and performance evaluation. *Sep. Sci. Technol.* **2023**, 58(10), 1773–1783. <https://doi.org/10.1080/01496395.2023.2215400>

REFERENCES

1. Shalla A. H., Yaseen, Z., Bhat, M. A., Rangreez, T. A., Maswal, M. Recent review for removal of metal ions by hydrogels. *Sep. Sci. Technol.* **2019**, 54 No. 1, 89–100. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1503307>
2. Azizkarimi, M., Tabaian S. H., Rezai B. Electrochemical Investigation of Chalcopyrite Oxidation in Alkaline Solutions. *Sep. Sci. Technol.* **2021**, 49, No. 16, 2595–2601. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.938272>

3. Jumadilov T. K., Imangazy A.M., Khimersen Kh., Haponiuk J.T. Remote interaction effect of industrial ion exchangers on the electrochemical and sorption equilibrium in scandium sulfate solution. *Polym. Bull.* **2023**, 81. 1-19. <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04800-x>
4. Jumadilov T. K., Khimersen Kh., Haponiuk J.T., Influence of Initial States on the Electrochemical Behavior of Industrial Ionites in the Interpolymer System Lewatit CNPLF-AB-17-8. *Advanced Polymer Structures: Chem. Eng. Applicat.* **2023**, 83-95. <https://doi.org/10.1201/9781003352181-9>
5. Jumadilov T.K, Totkhuskyzy B., Malimbayeva Z., Kondaurov R., Imangazy A.M, Khimersen K., Grazulevicius J.V. Impact of Neodymium and Scandium Ionic Radii on Sorption Dynamics of Amberlite IR120 and AB-17-8 Remote Interaction. *Materials.* **2021**, 14, 5402. <https://doi.org/10.3390/ma141854022>
6. Utesheva A.A., Jumadilov T.K., Grazulevicius J.V. Self-organization of interpolymer systems with high sorption activity to uranyl ions. *Engin. J. Sat. Univer.* **2022**, 144, No. 2, 22–27. <https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i2.04>
7. Jumadilov T. K., Khimersen Kh., Haponiuk, J.T., Totkhuskyzy B. Enhanced Lutetium Ion Sorption from Aqueous Solutions Using Activated Ion Exchangers. *Polym.* **2024**, 16, 220. <https://doi.org/10.3390/polym16020220>
8. Qihua Zhou, Yong Hu, Rui Zhao, Yating Xu, Richuan Rao, Na Li. Tea polyphenol reinforced polyacrylamide hydrogel as a regenerative adsorbent for low-concentration methylene blue. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* **2024**, 134591, ISSN 0927-7757. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134591>
9. Lie J., Liu J.C. Selective recovery of rare earth elements (REEs) from spent NiMH batteries by two-stage acid leaching. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9(5). <http://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106084>
10. Hu, J., Zhang, L., Yu, Y., Liang, C., Sang, Y. Selective extraction of heavy metals from sewage sludge via combined process of acid leaching and ion exchange resins adsorption: Optimization and performance evaluation. *Sep. Sci. Technol.* **2023**, 58(10), 1773–1783. <https://doi.org/10.1080/01496395.2023.2215400>

INVESTIGATION OF SURFACE PROPERTIES OF MODIFIED BITUMEN COMPOSITIONS

A.N. Dyuryagina*, A.I. Degert, Y.S. Byzova, A.A. Lutsenko,
T.V. Shirina, K.A. Ostrovnoy

M. Kozybayev North Kazakhstan University, Petropavlovsk, Kazakhstan
*E-mail: adyuryagina@inbox.ru

Abstract: *Introduction.* One of the main reasons for premature destruction of road surfaces is the poor quality of road bitumen. An effective way to improve the quality of a bitumen binder is to modify it with polymer or surface-active additives. *The goal* is to determine the effect of the concentration of modifiers on surface tension in binary "bitumen-surfactant", "bitumen-polymer" and triple "bitumen-surfactant-polymer" systems. *The methodology* of the work included measuring the surface tension of modified bitumen systems depending on the quantitative content of additives in bitumen. *Results and discussion:* As follows from the analysis of the data obtained, in bitumen systems with a limited concentration of polymer AG-4I ($C \leq 1 \text{ g/dm}^3$), the effect of reducing surface energy at the interface with air is achieved by concentrating surfactants in the surface layer, which are part of the structure of the bitumen itself. The extreme nature of the change in surface tension was also recorded in AC-2 bitumen compositions. *Conclusion:* In the "bitumen-AG-4I-AS-2" triple systems, the change in the specific surface energy at the "liquid-gas" interface is not an additive value, taking into account the separate contribution of AG-4I and AS-2. The concentration threshold of additives to achieve a minimum surface tension varies in comparison with binary compositions. With the combined administration of AG-4I ($C=1\text{g/dm}^3$) and AC-2 ($C=1\text{g/dm}^3$), the surface tension decreased by 9.30 mN/m compared with unmodified bitumen.

Keywords: bitumen modification, polymer, surfactant, surface tension, surface properties.

<i>Dyuryagina Antonina Nikolaevna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, Professor, Head of department of Chemistry and Chemical Technologies, e-mail: adyuryagina@inbox.ru</i>
<i>Degert Alyona Ivanovna</i>	<i>PhD student, helena.dgrt@bk.ru</i>
<i>Byzova Yuliya Sergeevna</i>	<i>Master of chemistry, lecturer, yuliyabyzovva@gmail.com</i>
<i>Lutsenko Aida Alexandrovna</i>	<i>PhD, Associate Professor, e-mail: 1-a.13@mail.ru</i>
<i>Ostrovnoy Kirill Aleksandrovich</i>	<i>Master of chemistry, senior lecturer, e-mail: kostrovnoy@mail.ru</i>
<i>Shirina Tatyana Valerievna</i>	<i>Master of Pedagogical Sciences, lecturer, e-mail: tshirina@internet.ru</i>

Citation: Dyuryagina A.N., Degert A.I., Byzova Y.S., Lutsenko A.A., Shirina T.V., Ostrovnoy K.A. Investigation of surface properties of modified bitumen compositions. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 2(86), 105-114. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-2.2710-1185.26>

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

*А.Н. Дюрягина**, *А.И. Дегерт*, *Ю.С. Бызова*, *А.А. Луценко*, *Т.В. Ширина*, *К.А. Островной*
НАО «Северо-Казахстанский Университет им. М.Козыбаева», Петропавловск, Казахстан
*E-mail: adyuryagina@inbox.ru

Резюме. *Введение.* Одной из основных причин преждевременного разрушения дорожных покрытий является низкое качество дорожных битумов. Эффективным способом повышения качества битумного вяжущего является его модифицирование полимерными либо поверхностно-активными аддитивами. *Цель* – определение влияния концентрации модификаторов на поверхностное натяжение в бинарных «битум-ПАВ», «битум-полимер» и тройных «битум-ПАВ-полимер» системах. *Методология работы* включала измерение поверхностного натяжения модифицированных битумных систем в зависимости от количественных содержаний аддитивов в битуме. *Результаты и обсуждение:* Как следует из анализа полученных данных, в битумных системах с ограниченной концентрацией полимера АГ-4И ($C \leq 1$ г/дм³) эффект снижения поверхностной энергии на межфазной границе с воздухом достигается за счет концентрирования в поверхностном слое ПАВ, входящих в структуру самого битума. Экстремальный характер изменения поверхностного натяжения был зафиксирован и в битумных композициях АС-2. Для АС-2 характерно меньшее снижение поверхностного натяжения, а также смещения минимума в область более высоких концентраций аддитива. *Заключение.* В тройных системах «битум-АГ-4И-АС-2» концентрационный порог аддитивов для достижений минимума поверхностного натяжения изменяется в сравнении с бинарными композициями. При совместном введении АГ-4И ($C=1$ г/дм³) и АС-2 ($C=1$ г/дм³) поверхностное натяжение уменьшилось на 9.30 мН/м сравнении с не модифицированным битумом.

Ключевые слова: модифицирование битума, полимер, поверхностно-активные вещества, поверхностное натяжение, поверхностные свойства.

<i>Дюрягина Антонина Николаевна</i>	<i>Кандидат химических наук, профессор</i>
<i>Дегерт Алена Ивановна</i>	<i>докторант</i>
<i>Бызова Юлия Сергеевна</i>	<i>Магистр естественных наук, преподаватель</i>
<i>Луценко Аида Александровна</i>	<i>PhD, доцент</i>
<i>Ширина Татьяна Валерьевна</i>	<i>Магистр педагогических наук, преподаватель</i>
<i>Островной Кирилл Александрович</i>	<i>Магистр естественных наук, старший преподаватель</i>

1. Введение

Одной из основных причин преждевременного разрушения дорожных покрытий является низкое качество дорожных битумов [1-2]. Битумы не обладают необходимыми адгезионными свойствами и формируемые на их основе асфальтобетонные покрытия не способны, в условиях постоянного увеличения интенсивности движения и грузоперевозок, обеспечить требуемые физико-механические свойства и долговечность [3-4].

Как свидетельствует мировая практика [5-7], эффективным способом повышения качества битумного вяжущего является его модифицирование. Наиболее известным и широко применяемым модификатором в дорожном строительстве являются различные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Концентрируясь на поверхности раздела фаз, ПАВ вызывают снижение поверхностного натяжения, что приводит к увеличению

адгезионного сцепления битумного вяжущего с минеральным наполнителем в составе асфальтобетона [8-10].

Современные научные исследования [11-12] показали возможность расширения спектра модифицирования битумного связующего, если в его состав одновременно ввести в качестве аддитивов как ПАВ, так и полимер. Совместное введение аддитивов может обеспечить кардинальное изменение поверхностных свойств битума. Данное исследование направлено на определение влияния концентрации аддитивов на поверхностное натяжение ($\sigma_{ж-г}$) в бинарных «битум-ПАВ», «битум-полимер» и тройных «битум-ПАВ-полимер» системах.

2. Экспериментальная часть

2.1 Материалы

1. Окисленный битум с пенетрацией 100/130.

2. Модифицирующие аддитивы:

- АС-2 – продукт взаимодействия кубовых остатков нефтехимии КОН-92 (ТУ 38.302-75-03-92) с карбамидом в присутствии активирующей добавки – уксусной кислоты, что позволяет обеспечить количественное аминирование высших альдегидов и исключить применение газообразного аммиака [13]. (средневзвешенная молекулярная масса 236.5 а.е.м.).

- АГ-4И – отработанная герметизирующая жидкость, продукт на основе высокомолекулярного полиизобутилена и нефтяных масел (средневзвешенная молекулярная масса 5400 а.е.м.).

2.2 Приготовление модифицированных битумных композиций

Битум нагревали при постоянном перемешивании до 80°C, добиваясь подвижного состояния, после чего повышали температуру до 130°C для максимального приближения к реальным производственным условиям. Выдержав битумное вяжущее в термостатируемом режиме 30 минут при непрерывном перемешивании дозировали модификатор, варьируя его количественное содержание от 0.5 до 3.0 г/дм³. Бинарную композицию «битум-аддитив» перемешивали при данной температуре в течение 40 минут. Тройные композиции «битум-полимер-ПАВ» готовили путем последовательного введения модификаторов. Вначале, в расплавленный битум (t=130°C) вводили раствор герметизирующей жидкости (C=0.5-2.0 г/дм³) и, затем, перемешивали композицию в термостатируемом режиме 40 минут. По истечении указанного промежутка времени в бинарную систему «битум-АГ-4И» с фиксированным содержанием герметика дозировали ПАВ (C=0.5-2.0 г/дм³), выдерживая композицию при постоянном перемешивании и той же температуре, 40 минут для достижения равновесного состояния системы.

2.3 Определение поверхностного натяжения битумных композиций

Измерение $\sigma_{ж-г}$ (t=130°C) осуществляли с методом висящей капли Easy Drop на автоматической установке серии АСАМ [14].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Поверхностно-активные свойства бинарных систем «битум-аддитив» на межфазных границах с воздухом

Представленные изотермы поверхностного натяжения ($t=130^{\circ}\text{C}$), демонстрируют различную динамику изменения $\sigma_{\text{ж-г}}$ при введении в битум АГ-4-И (рис.1, кривая 1) и АС-2 (рис.1, кривая 2). Данные различия связаны как с характеристиками модификаторов (состав, строение), то и со структурой самого битума. Многочисленные исследования битумов физико-химическими методами [15-17], а также методом атомной силовой микроскопии [18-19] позволили установить, что они представляют собой дисперсную систему в которой диспергированы микроассоциаты асфальто-смолистых веществ («пчелоподобные» агрегаты частиц различных размеров) отделенные друг от друга прослойкой масла.

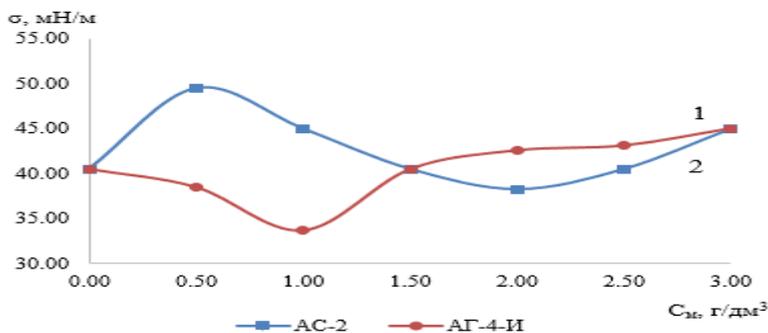


Рисунок 1 – Изотермы ($t=130^{\circ}\text{C}$) поверхностного натяжения в системе «битум-аддитив»: 1-АГ-4-И, 2-АС-2

Судя по изотерме поверхностного натяжения (рис.1, кривая 1), введение в битум АГ-4-И (раствор полиизобутилена в нефтяном масле) масляная прослойка расширяется, что вызывает перестройку микроассоциатов с высвобождением входящих в их состав ПАВ. Наличие несвязанных дифильных молекул стимулировало их концентрирование в поверхностном слое, что подтверждается уменьшением $\sigma_{\text{ж-г}}$ от 40.50 до 33.75 мН/м при увеличении концентрации АГ-4-И от 0 до 1.0 г/дм³ (нисходящий участок изотермы). Однако, за порогом этого концентрационного участка ($C_{\text{м}} > 1.0$ г/дм³) отмечали противоположную тенденцию – склонность к ассоциации. На это указывает непрерывное ухудшение поверхностных свойств (восходящий участок изотермы). Так, при $C_{\text{м}} = 1.5$ г/дм³ поверхностное натяжение композиций битум-АГ-4-И оказалось таким же, как и у битума в отсутствие АГ-4-И ($\sigma_{\text{ж-г}} = 40.50$ мН/м). Это свидетельствует о том, что на межфазной границе с воздухом делокализованных из составов битумов ПАВ больше нет. Дальнейшее добавление АГ-4-И в битум, ($C_{\text{м}} > 1$ г/дм³) сдвигает поверхностное натяжение в область больших величин: значения $\sigma_{\text{ж-г}}$ увечились от 40.50 до 45.00 мН/м при повышении концентрации герметизирующей жидкости от 1.5 до 3.0 г/дм³. Этот второй

восходящий участок в области повышенных содержаний модификаторов связан с более глубокой структуризацией битума под влиянием межмолекулярной сетки полиизобутилена, входящего в состав АГ-4-И.

Экстремальный характер изменения $\sigma_{ж-г}$ был зафиксирован и в битумных композициях АС-2 (рис.1, кривая 2). Однако, амфифильная архитектура его молекул и иной молекулярно-массовый состав привносит ряд своих отличительных особенностей. Для АС-2 характерно меньшее снижение поверхностного натяжения, а также смещения минимума $\sigma_{ж-г}$ в область более высоких концентраций аддитива.

Дозирование аддитива ≤ 0.5 г/дм³ способствовало его концентрированию не на межфазной границе с воздухом, а в объеме дисперсионной среды битума, о чем свидетельствует повышение на 9.00 мН/м поверхностного натяжения ($\sigma_{ж-г}=49.50$ мН/м при $C_m=0.5$ г/дм³). При увеличении концентрации АС-2 от 0.5 г/дм³ поверхностное натяжение, напротив, уменьшилось на ту же величину ($\Delta\sigma_{ж-г}=9.00$ мН/м), т.е. практически вернулось в состояние немодифицированного битума ($\sigma_{ж-г}=40.50$ мН/м). И только в диапазоне концентраций от 1.5 до 2.0 г/дм³ АС-2 демонстрирует свою поверхность активность, достигая ее пика при $C_m=2.0$ г/дм³ ($\sigma_{ж-г}=38.25$ мН/м), который сменяется повторным скачком значений $\sigma_{ж-г}$ в сторону увеличения. При максимальном содержании АС-2 ($C_m=3.0$ г/дм³) в битуме, удельная поверхностная энергия идентична с изоконцентрационной бинарной композицией «битум-АГ-4-И» ($\sigma_{ж-г}=45.00$ мН/м).

Таким образом, из представленных данных следует, что изменения удельной поверхностной энергии с воздухом неразрывно связаны с обратимостью ассоциативно-диссоциативных превращений, происходящих в дисперсионной среде битума под воздействием вводимых аддитивов.

3.2 Поверхностно-активные свойства тройных систем «битум-полимер-ПАВ» на межфазной границе с воздухом.

Результаты экспериментальных исследований поверхностного натяжения ($\sigma_{эксп}$) в композициях смешанного состава, включающих совместное присутствие АГ-4И и АС-2, представлены в таблице 1. Дополнительно, для сопоставительной оценки поверхностных свойств аддитивов в бинарных и тройных системах использовали сравнение показателей $\sigma_{эксп}$ и $\sigma_{расч}$. Поверхностное натяжение ($\sigma_{расч}$) рассчитывали, как аддитивную величину (1):

$$\sigma_{расч}=\sigma_0-(\Delta\sigma_{АГ-4И}+\Delta\sigma_{АС-2}), \quad (1)$$

где $\Delta\sigma_{АГ-4И}$ и $\Delta\sigma_{АС-2}$ являются изменением поверхностного натяжения в бинарной системе относительно немодифицированного битума.

Таблица 1 – Поверхностное натяжение тройных систем на границе с воздухом

С _м , г/дм ³		Δσ _{АС-2} , мН/м	Δσ _{АГ-4И} , мН/м	σ _{расч.} , мН/м	σ _{эксп.} , мН/м	Δ, мН/м
АС-2	АГ-4И					
0.5	0.5	-9.00	1.98	47.52	36.96	-10.56
1.0	0.5	-4.50	1.98	43.02	36.00	-7.02
1.5	0.5	0	1.98	38.52	36.96	-1.56
2.0	0.5	2.25	1.98	36.27	38.64	2.37
2.5	0.5	0	1.98	38.52	41.04	2.52
3.0	0.5	-4.50	1.98	43.02	42.00	-1.02
0.5	1.0	-9.00	6.75	42.75	32.40	-10.35
1.0	1.0	-4.50	6.75	38.25	31.20	-7.05
1.5	1.0	0	6.75	33.75	31.22	-2.55
2.0	1.0	2.25	6.75	31.50	33.12	1.62
2.5	1.0	0	6.75	33.75	34.08	0.33
3.0	1.0	-4.50	6.75	38.25	34.80	-3.45
0.5	1.5	-9.00	0	49.50	39.60	-9.90
1.0	1.5	-4.50	0	45.00	40.80	-4.20
1.5	1.5	0	0	40.50	41.28	0.78
2.0	1.5	2.25	0	38.25	41.52	3.27
2.5	1.5	0	0	40.50	41.76	1.26
3.0	1.5	-4.50	0	45.00	42.00	-3.00
0.5	2.0	-9.00	-2.07	51.57	41.52	-10.05
1.0	2.0	-4.50	-2.07	47.07	40.80	-6.27
1.5	2.0	0	-2.07	42.57	41.52	-1.05
2.0	2.0	2.25	-2.07	40.32	42.00	1.68
2.5	2.0	0	-2.07	42.57	42.48	-0.09
3.0	2.0	-4.50	-2.07	47.07	43.20	-3.87
0.5	2.5	-9.00	-2.61	52.11	42.72	-9.39
1.0	2.5	-4.50	-2.61	47.61	42.00	-5.61
1.5	2.5	0	-2.61	43.11	42.00	-1.11
2.0	2.5	2.25	-2.61	40.86	42.72	1.86
2.5	2.5	0	-2.61	43.11	43.20	0.09
3.0	2.5	-4.50	-2.61	47.61	43.68	-3.93
0.5	3.0	-9.00	-4.50	54.00	44.40	-9.60
1.0	3.0	-4.50	-4.50	49.50	43.92	-5.58
1.5	3.0	0	-4.50	45.00	43.20	-1.80
2.0	3.0	2.25	-4.50	42.75	43.20	0.45
2.5	3.0	0	-4.50	45.00	44.40	-0.60
3.0	3.0	-4.50	-4.50	49.50	44.88	-4.62

Полученные данные (таблица 1) свидетельствуют об отклонениях экспериментальных значений поверхностного натяжения от расчетных. Это указывает на присутствие межмолекулярных взаимодействий и пространственных осложнений между компонентами композиций на межфазной границе «битум-воздух». Глубина отклонений между

экспериментальными и расчетными значениями $\sigma_{ж-г}$ определяется концентрационными соотношениями аддитивов. Так, минимальные отклонения фиксировали при $C_{AC-2}=2.5$ г/дм³ и $C_{AG-4И}=2.5$ г/дм³ ($\Delta\sigma_{min}=+0.09$ мН/м), а также при $C_{AC-2}=2.5$ г/дм³ и $C_{AG-4И}=2.0$ г/дм³ ($\Delta\sigma_{min}=-0.09$ мН/м). Максимальные отклонения ($\Delta\sigma_{max}=-10.56$ мН/м) наблюдались при минимальном содержании аддитивов в битуме ($C_{AC-2}=0.5$ г/дм³, $C_{AG-4И}=0.5$ г/дм³).

Следует так же отметить, что концентрационный порог аддитивов для достижений минимума $\sigma_{ж-г}$ меняется в сравнении с индивидуальными композициями. Максимальное снижение поверхностного натяжения ($\Delta\sigma=9.30$ мН/м), в сравнении с немодифицированным битумом, происходило при содержании в вяжущем 1.0г/дм³ АГ-4И и 1.0г/дм³ АС-2, что превышает максимальную депрессию $\Delta\sigma_{ж-г}$ в бинарных системах ($\Delta\sigma_{AG-4И}=6.75$ мН/м; $\Delta\sigma_{AC-2}=2.25$ мН/м).

4. Заключение

1. В битумных системах с ограниченной концентрацией АГ-4И ($C \leq 1.0$ г/дм³) эффект снижения поверхностной энергии на межфазной границе с воздухом достигается за счет концентрирования в поверхностном слое ПАВ, входящих в структуру самого битума. чему способствует развитие процессов деструктурирования, сопровождающиеся разрушением ассоциатов и высвобождением активных компонентов. Максимум снижения поверхностного натяжения ($\Delta\sigma=6.75$ мН/м) бинарной композиции «битум-АГ-4И» фиксировали при содержании модификатора 1.0 г/дм³.

2. В сравнении с раствором полиизобутилена в минеральном масле АС-2 характеризуется меньшей поверхностной активностью в битуме; максимум снижения поверхностного натяжения ($\Delta\sigma=2.25$ мН/м) в бинарных композициях «битум-АС-2» отмечали при концентрации аддитива 2.0 г/дм³.

3. В тройных системах «битум-АГ-4И-АС-2» изменение удельной поверхностной энергии на межфазной границе «жидкость-газ» не является аддитивной величиной, учитывающей отдельный вклад АГ-4И и АС-2. Концентрационный порог аддитивов для достижений минимума $\sigma_{ж-г}$ изменяется в сравнении с бинарными композициями. При совместном введении АГ-4И ($C=1.0$ г/дм³) и АС-2 ($C=1.0$ г/дм³) поверхностное натяжение уменьшилось до значения 31.20 мН/м в сравнении с немодифицированным битумом ($\Delta\sigma=9.30$ мН/м).

4. Установленные физико-химические закономерности поверхностной активности модификаторов на межфазной границе «битум-воздух» являются необходимыми предпосылками для разработки научно обоснованных подходов модифицирования битумного вяжущего в составе асфальтобетонных композиций.

Финансирование: Научно-исследовательская работа осуществлена в рамках ГФ АР19677707 Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН БИТУМ КОМПОЗИЦИЯЛАРЫНЫҢ БЕТТІК ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Дюрягина А.Н.*, Дегерт А.И., Бызова Ю.С., Луценко А.А.,
Ширина Т.В., Островной К.А.

«Манаш Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы, Петропавл, Қазақстан

*E-mail: adyuryagina@inbox.ru

Түйіндемe. *Кіріспе.* Жол жамылғыларының мерзімінен бұрын бұзылуының негізгі себептерінің бірі – жол битумдарының сапасының төмендігі. Битумды байланыстырғыштың сапасын арттырудың тиімді әдісі оны полимерлі немесе беттік белсенді аддитивтермен модификациялау. *Мақсаты* - бинарлы "битум-ББЗ". "битум-полимер" және үштік "битум-ББЗ-полимер" жүйелеріндегі модификаторлар концентрациясының беттік керілуге әсерін анықтау. Жұмыс *әдістемесі* битумдағы аддитивтердің сандық құрамына байланысты модификацияланған битум жүйелерінің беттік керілуін өлшеуді қамтыды. *Нәтижелер мен талқылау:* алынған деректерді талдаудан көрініп тұрғандай. АГ-4И полимерінің концентрациясы шектеулі битум жүйелерінде ($C \leq 1 \text{ г/дм}^3$) ауамен фазааралық шекарада беттік энергияның төмендеуінің әсері битумның құрылымына кіретін беттік-белсенді заттардың беткі қабатында шоғырлану арқылы қол жеткізіледі. Беттік керілудің өзгеруінің экстремалды сипаты АС-2 битумдық композицияларында да тіркелді. АС-2 беттік керілудің төмендеуімен. Сондай-ақ минимумның аддитивтің жоғары концентрациясы аймағына ауысуымен сипатталады. *Қорытынды:* "битум-АГ-4И-АС-2" үштік жүйелерінде беттік керілудің минимумына жету үшін аддитивтердің шоғырлану шегі бинарлы композициялармен салыстырғанда өзгереді. АГ-4И ($C=1\text{г/дм}^3$) және АС-2 ($C=1\text{г/дм}^3$) бірлесіп енгізген кезде беттік керілу модификацияланбаған битуммен салыстырғанда 9.30 мН/м-ге азайды.

Түйінді сөздер: битумды модификациялау, полимер, беттік белсенді заттар, беттік керілу, беттік қасиеттер

<i>Дюрягина Антонина Николаевна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, профессор</i>
<i>Дегерт Алена Ивановна</i>	<i>докторант</i>
<i>Бызова Юлия Сергеевна</i>	<i>Жаратылыстану ғылымдарының магистрі,</i>
<i>Луценко Аида Александровна</i>	<i>PhD, доцент</i>
<i>Ширина Татьяна Валерьевна</i>	<i>Педагогика ғылымдарының магистр</i>
<i>Островной Кирилл Александрович</i>	<i>Жаратылыстану ғылымдарының магистрі</i>

Список литературы:

1. Тюкилина П.М., Гуреев А.А., Тыщенко В.А. Производство нефтяных дорожных вяжущих. Москва, Недра. **2021**, 501 с.
2. Гуреев.А. А. Нефтяные вяжущие материалы. Москва, Недра. **2018**, 239 с.
3. Jiang J., Ni F., Gu X., Yao L., Dong O. Evaluation of aggregate packing based on thickness distribution of asphalt binder, mastic and mortar within asphalt mixtures using multiscale methods. *Constr. Build. Mater.* **2019**, Vol. 222, 717-730. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.083>
4. Wu W., Jiang W., Yuan D., Lu R., Shan J., Xiao J., Ogbon A.W. A review of asphalt-filler interaction: Mechanisms, evaluation methods, and influencing factors. *Constr. Build. Mater.* **2021**, Vol. 299, 124279. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124279>
5. Kemalov A., Kemalov R., Abdrafikova I., Fakhretudinov P., Valiev D. Polyfunctional Modifiers for Bitumen and Bituminous Materials with High Performance. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2018**, Vol. 10, 1-15. <https://doi.org/10.1155/2018/7913527>
6. Polacco G., Berlincioni S., Biondi D., Stastna J., Zanzotto L. Asphalt Modification with Different Polyethylene-Based Polymers. *Eur. Polym. J.* **2005**, Vol. 41, 2831-2844. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.05.034>

7. Zhu J., Birgisson B., Kringos N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. *Eur. Polym. J.* **2014**, Vol. 54, 18-38. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005>
8. Xing H., Liang Y., Liu G., Zhang Y., Liu X., Fu W. Organically treating montmorillonite with dual surfactants to modify bitumen. *Constr. Build. Mater.* **2020**, Vol. 264, 120705. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120705>
9. Yu Q., Liu J., Xia H. Analysis of influence of surfactant on the properties of diluted asphalt mixtures. *Case Stud. Constr. Mater.* **2022**, Vol.17, e01335. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01335>
10. Shi L., Chen Y., Gong X., Yu X. Synthesis and characterization of quaternary ammonium salt tertiary amide type sodium hydroxypropyl phosphate asphalt emulsifier. *Res. Chem. Intermediat.* **2019**, Vol. 45, 5183-5520. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11164-019-03907-z>
11. Polacco G., Filippi S., Merusi F., Stastna G. A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2015**, Vol. 224, 72-112. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.07.010>
12. Дюрягина А.Н., Бызова Ю.С., Островной К.А., Тюканько В.Ю. Утилизация отработанной герметизирующей жидкости в составе асфальтобетонных покрытий. *Извест. ТПУ. Инж. георесурсов.* **2021**, 332(4), 80-86. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/4/3150>
13. Патент РК №10797 *Способ получения ингибитора кислотной коррозии металлов.* Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Нурушов А.К., Корытина О.Г. **2004**. <https://kzpatents.com/0-pp14466-sposob-polucheniya-ingibitora-kislotnoj-korrozii-metallov.html>
14. Dyuryagina A., Byzova Y., Ostrovnoy K., Demyanenko A., Lutsenko A., Shirina T. Increasing the Adhesion of Bitumen to the Surface of Mineral Fillers through Modification with a Recycled Polymer and Surfactant Obtained from Oil Refining Waste. *Polymers.* **2024**, 16, 714. <https://doi.org/10.3390/polym16050714>
15. Jimenez-Mateos J.M., Quintero L.C., Rial C. Characterization of petroleum bitumens and their fractions by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. *Fuel.* **1996**, Vol. 75, 1691-1700. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(96\)00169-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(96)00169-X)
16. Fakhre S., Ahdaya M., Elturki M., Imqam A. Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil. *J.Pet. Explor. Prod. Tech.* **2020**, Vol.10, 1183-1200. <https://link.springer.com/article/10.1007/s13202-019-00811-5>
17. Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, Vol. 145, 42-82. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011>
18. Kou C., Kang A., Zhang W. Methods to Prepare Polymer Modified Bitumen Samples for Morphological Observation. *Constr. Build. Mater.* **2015**, Vol. 81, 93-100. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.081>
19. Dyuryagina A., Byzova Y., Ostrovnoy K., Demyanenko A., Tyukanko V., Lutsenko A. The Effect of the Microstructure and Viscosity of Modified Bitumen on the Strength of Asphalt Concrete. *Polymers.* **2024**, Vol. 16(10), 1370. <https://doi.org/10.3390/polym16101370>

References

1. Tyukina P.M., Gureev A.A., Tyshchenko V.A. Production of petroleum road binders. Moscow, Nedra. **2021**, 501 p. (In Russ.).
2. Gureev A. A. Petroleum binders. Moscow, Nedra. 2018, 239 p. (In Russ.).
3. Jiang J., Ni F., Gu X., Yao L., Dong O. Evaluation of aggregate packing based on thickness distribution of asphalt binder, mastic and mortar within asphalt mixtures using multiscale methods. *Constr. Build. Mater.* **2019**, Vol. 222, 717-730. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.083>
4. Wu W., Jiang W., Yuan D., Lu R., Shan J., Xiao J., Ogbon A.W. A review of asphalt-filler interaction: Mechanisms, evaluation methods, and influencing factors. *Constr. Build. Mater.* **2021**, Vol. 299, 124279. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124279>
5. Kemalov A., Kemalov R., Abdrafikova I., Fakhretdinov P., Valiev D. Polyfunctional Modifiers for Bitumen and Bituminous Materials with High Performance. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2018**, Vol. 10, 1-15. <https://doi.org/10.1155/2018/7913577>
6. Polacco G., Berlincioni S., Biondi D., Stastna J., Zanzotto L. Asphalt Modification with Different Polyethylene-Based Polymers. *Eur. Polym. J.* **2005**, Vol. 41, 2831-2844. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.05.034>

7. Zhu J., Birgisson B., Kringos N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. *Eur. Polym. J.* **2014**, Vol. 54, 18-38. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005>
 8. Xing H., Liang Y., Liu G., Zhang Y., Liu X., Fu W. Organically treating montmorillonite with dual surfactants to modify bitumen. *Constr. Build. Mater.* **2020**, Vol. 264, 120705. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120705>
 9. Yu Q., Liu J., Xia H. Analysis of influence of surfactant on the properties of diluted asphalt mixtures. *Case Stud. Constr. Mater.* **2022**, Vol.17, e01335. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01335>
 10. Shi L., Chen Y., Gong X., Yu X. Synthesis and characterization of quaternary ammonium salt tertiary amide type sodium hydroxypropyl phosphate asphalt emulsifier. *Res. Chem. Intermediat.* **2019**, Vol. 45, 5183-5520. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11164-019-03907-z>
 11. Polacco G., Filippi S., Merusi F., Stastna G. A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2015**, Vol. 224, 72-112. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.07.010>
 12. Dyuryagina A.N., Byzova Yu.S., Ostrovnoy K.A., Tyukanko V.Yu. Utilization of spent sealing liquid as part of asphalt concrete coatings. *News. TPU. Geores.eng.* **2021**, 332(4), 80-86. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/4/3150> (In Russ.).
 13. Patent of the Republic of Kazakhstan No. 10797 Method for obtaining an inhibitor of acid corrosion of metals. Bolatbaev K.N., Dyuryagina A.N., Nurushov A.K., Korytina O.G. **2004**. <https://kzpatents.com/0-pp14466-sposob-polucheniya-ingibitora-kislotnoj-korrozii-metallov.html>
 14. Dyuryagina A., Byzova Y., Ostrovnoy K., Demyanenko A., Lutsenko A., Shirina T. Increasing the Adhesion of Bitumen to the Surface of Mineral Fillers through Modification with a Recycled Polymer and Surfactant Obtained from Oil Refining Waste. *Polymers.* **2024**, 16, 714. <https://doi.org/10.3390/polym16050714>
 15. Jimenez-Mateos J.M., Quintero L.C., Rial C. Characterization of petroleum bitumens and their fractions by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. *Fuel.* **1996**, Vol. 75, 1691-1700. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(96\)00169-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(96)00169-X)
 16. Fakher S., Ahdaya M., Elturki M., Imqam A. Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil. *J.Pet. Explor. Prod. Tech.* **2020**, Vol.10, 1183-1200. <https://link.springer.com/article/10.1007/s13202-019-00811-5>
 17. Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, Vol. 145, 42-82. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011>
 18. Kou C., Kang A., Zhang W. Methods to Prepare Polymer Modified Bitumen Samples for Morphological Observation. *Constr. Build. Mater.* **2015**, Vol. 81, 93-100. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.081>
- Dyuryagina A., Byzova Y., Ostrovnoy K., Demyanenko A., Tyukanko V., Lutsenko A. The Effect of the Microstructure and Viscosity of Modified Bitumen on the Strength of Asphalt Concrete. *Polymers.* **2024**, Vol. 16(10), 1370. <https://doi.org/10.3390/polym16101370>

INFLUENCE OF EXTERNAL FACTORS ON BINARY SYSTEMS DURING RAFT POLYMERIZATION

G. M. Zhumanazarova*,¹ G.K. Kudaibergen², R. K. Zhaslan¹, J.Hranicek³

¹Karaganda Buketov University, Karaganda, Kazakhstan

²National Center for Biotechnology, Astana, Kazakhstan

³Charles University, Prague, Czech Republic

*E-mail: gaziza.zhumanazarova@mail.ru

Abstract. The article discusses the method of radical copolymerization as an effective way to obtain new polymer compounds with practically valuable properties. Due to the relative simplicity of this method, it makes it possible to produce a large number of polymers for various purposes on an industrial scale. Unsaturated polyesters of various compositions and molecular weights, which can significantly affect the properties of the final products, are considered promising coreagents capable of entering into radical copolymerization reactions with vinyl monomers. The following describes the structure analysis of p-PGFPh copolymers with these acids, where important characteristics such as the presence of ionized units in vinyl monomers are discussed. The significance of these studies for the creation of materials with the necessary properties of sorption and interaction with other substances. Study of the influence of environmental pH on the behavior of copolymers based on polypropylene glycol fumarate phthalate with acrylic and methacrylic acids. The equilibrium degree of swelling of the studied copolymers in aqueous solutions at different temperatures was also determined by the gravimetric method. In general, analysis of the swelling curve when varying the acidity/alkalinity of the external solution indicates that the gels we synthesized are polyelectrolytes; analysis of the curve when exposed to temperature, the resulting copolymers are thermosensitive. Thus, the main idea of the article is the importance of using unsaturated carboxylic acids to create polymer gels with high sorption capacity and emphasizes the importance of analyzing the structure of such materials to understand their properties and application possibilities.

Key words: Unsaturated polyesters, vinyl monomers, influence of environmental. pH, behavior of copolymers

Zhumanazarova Gaziza

PhD candidate,

e-mail: gaziza.zhumanazarova@mail.ru

Kudaibergen Gulshakhar Kudaibergenkyzy

PhD, e-mail: kudaibergen@biocenter.kz

Rymgul Kuatovna Zhaslan

PhD, e-mail: rima93@list.ru

Hranicek Jakub

RNDr, e-mail: jakub.hranicek@natur.cuni.cz

Citation: Zhumanazarova G. M., Kudaibergen G.K., Zhaslan R. K., Hranicek J. Influence of external factors on binary systems. *Chem. J. Kaz.*, **2024**, 2(86), 115-124. DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-2.2710-1185.27>

1. Introduction

The radical copolymerization method is a polymer formation process proceeding in accordance with the conditions of the free radical mechanism, which is based on the sequential addition of molecules of an unsaturated monomer compound to a growing macroradical. By modeling the radical copolymerization process by using various initiators or replacing monomers with close analogues, it becomes possible to obtain new polymer compounds with a complex of practically valuable properties [1-3].

Due to the relative ease of formation of the polymer compound through radical copolymerization, this method makes it possible to obtain on an industrial scale more than half of all manufactured polymers for various purposes [4-7]. At the same time, one of the promising co-reagents capable of entering into radical copolymerization reactions with vinyl monomers to form solidified products is unsaturated polyesters of different composition and different molecular weight, which can have a significant effect on the property of the final products [8-9].

In [10-11] the authors described synthesis and research of copolymers of polypropylene glycol fumarate with vinyl monomers, which have a wide range of applications, in particular, as moisture burners for wastewater treatment. In this paper we have tried to study in more depth the degree of swelling to select optimal parameters for their further use as flocculants.

2. Experimental part

In order to determine the degree of swelling, weighed amounts (~ 0.3 g) of the synthesized copolymers were kept in distilled water for two weeks. The equilibrium degree of swelling of the obtained gels is determined by formula (1) [12]:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (1)$$

where m – mass of swelling sample, g;
 m_0 – dry mass, g.

The degree of swelling of the copolymers was also determined under the influence of various external factors (pH variation of the medium, temperature). Thus, buffer solutions have a certain stability of the concentration of H⁺ ions. The level of acidity (pH) of such solutions remains practically unchanged when small volumes of strong acids or bases are added to them, as well as when their initial concentration is changed by dilution or, conversely, concentration. Buffer systems include a solution of a weak acid or salt thereof which is a proton donor and an acid-conjugated weak base or salt thereof which is a hydrogen ion acceptor.

Used for the present analysis of the effect of varying the pH values of the medium on the behavior of copolymers of p-PGFPh with AA, the MAA universal buffer mixture was made on the basis of 0.04 M solutions of H_3PO_4 , CH_3COOH and H_3BO_3 . In order to obtain a buffer solution of the required acidity, a certain volume of 0.2n of freshly prepared sodium hydroxide solution was added to 100 mL of the mixture [13].

The study of the effect of medium pH on the behavior of copolymers based on polypropylene glycol fumarate phthalate with acrylic and methacrylic acids was carried out by establishing their equilibrium degree of swelling in solutions with different values of medium acidity by the gravimetric method. For this purpose, samples of the tested copolymers (~ 0.3 g) were taken, which were then kept in buffer solutions (pH from 2 to 9) until a constant weight was achieved. The equilibrium swelling rate of the obtained gels was determined using formula (1) [14].

The equilibrium degree of swelling of the tested copolymers in aqueous solutions at different temperatures (25-45 °C) was also determined by the gravimetric method. To do this, weighed samples of the dry image were placed in distilled water (pH 7), thermostated to a given temperature and kept in water until a constant weight was established. The equilibrium swelling ratio was also calculated using formula (1).

3. Results and discussions

According to previous studies, it was found that polymer gels obtained on the basis of unsaturated carboxylic acids - AA and MAA - have high sorption capacity. It is known from the literature that the original UP itself does not show such hydrophilic properties. At the same time, analyzing the structure of the obtained copolymers based on p-PGFPh with AA and MAA, it should be noted that together with the vinyl monomer units, including the presence of ionized carboxyl groups that are covalently attached to the main chain, there are also unsaturated polyester units - p-PGFPh. The latter circumstance indicates the probability of changing the properties and, accordingly, the behavior of the spatially cross-linked copolymers based on p-PGFPh with AA and MAA obtained by us in comparison with the already known vinyl hydrogels.

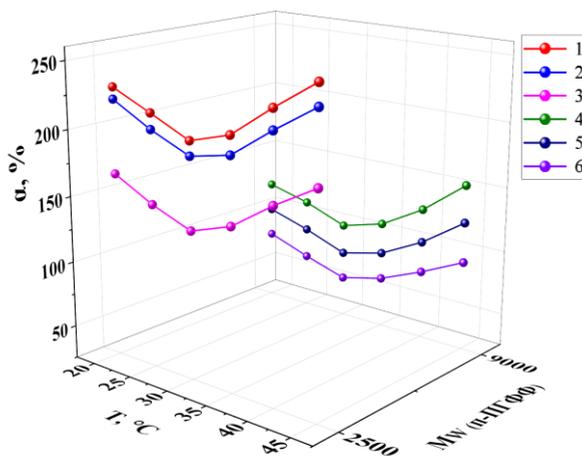
Due to the practical need to study the effect of various factors on the behavior of spatially cross-linked binary systems of p-PGFPh with AA and MAA obtained without and with the RAFT agent, the sensitivity of the above copolymers to the effect of the acidity/basicity of the external environment, temperature changes, as well as the presence of low molecular weight mono-, bi- and polyvalent salts and solvents of organic nature in the external solution, differing in polarity, was established. We selected copolymers of the composition ~ 10:90 mol%, ~ 50:50 mol% and ~ 90:10 mol% as the objects of study of the influence of various factors.

Thus, in order to analyze the effect of variation in ambient temperature, in accordance with the literature, it should be noted that there are three types of heat-

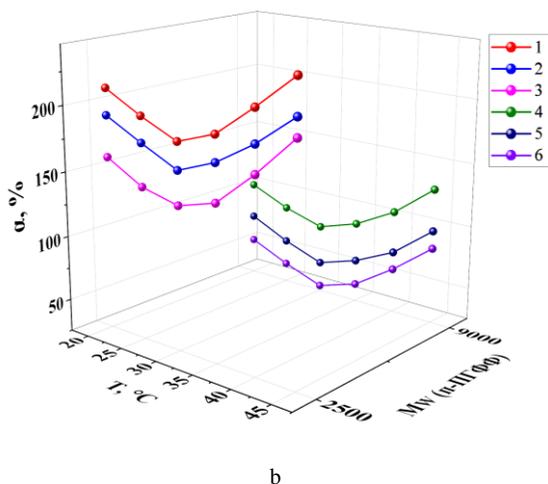
sensitive gels. The first type includes gels that dramatically increase in volume (swell) with increasing temperature. The second type, on the contrary, includes gel samples that collapse as the temperature increases. The third type of polymer gels combines the behavior of the first and second types of gels and is a mixed behavior of the type "swelling - collapse - swelling" or "collapse - swelling - collapse."

The existing difference in the behavior of gels with increasing temperature is due to the difference in the nature of the interactions that determine the course of the volume-phase transition. In this case, the weakening of the influence of hydrogen bonds, which determine the onset of gel collapse, becomes the determining factor: for example, with an increase in temperature, a decrease in their dominant contribution to the behavior of the gel is observed, as a result of which a significant increase in the size of the polymer network is observed, i.e. the polymer swells. In contrast, when hydrophobic interactions dominate, an increase in temperature results in a transition of the gel to a collapsed state. This is explained by an increase in hydrophobic attraction with increasing temperature.

Analyzing the structure of binary systems of spatially cross-linked copolymers of p-PGFPh with AA and MAA, it should be noted that an increase in temperature will provoke a bulky-phase transition in the "swelling-collapse-swelling" type. Thus, Figures 1 (a, b) show curves reflecting the behavior of the above binary systems with increasing temperature:



a

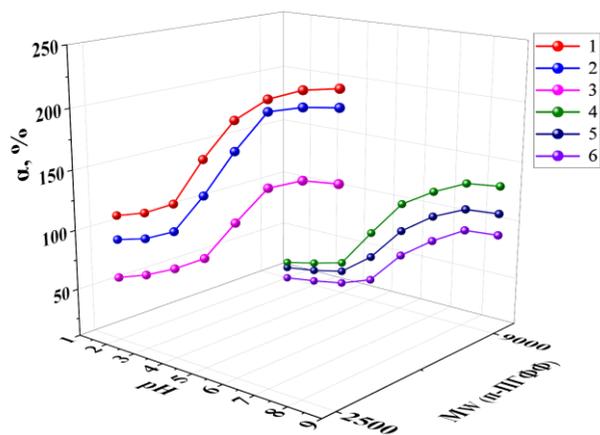


a – p-PGFPh –AA composition: 1 – 6.77:93.23; 2 – 44.17:55.83; 3 – 86.67:13.33 mol.% at M_{w1} (p-PGFPh); 4 – 5.14:94.86; 5 – 43.53:56.47; 6 – 84.24:15.76 mol.% at M_{w2} (p-PGFPh);
 b – p-PGFPh –MAA composition: 1 – 7.53:92.47; 2 – 45.02:54.98; 3 – 86.25:13.75 mol.% at M_{w1} (p-PGFPh); 4 – 5.06:94.94; 5 – 43.13:56.87; 6 – 84.15:15.85 mol.% at M_{w2} (p-PGFPh)

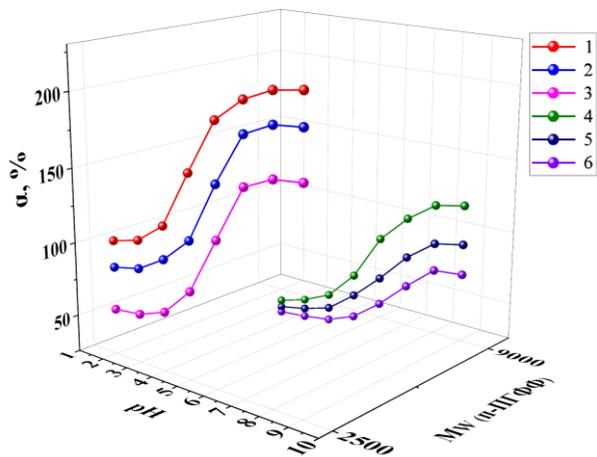
Figure 1 – Degree of swelling of p-PGFPh-VM copolymers versus temperature change.

Thus, based on the above, we can conclude that the copolymers based on p-PGFPH (different molecular weight MW) with AA and MAA of different mole composition synthesized by us are heat-sensitive gels, and by varying the temperature of the external environment, it becomes possible to control their behavior.

Further, the sensitivity of the obtained copolymers of p-PGFPH with AA and MAA was determined by varying the pH of the external solution. The results obtained are shown in Figures 2 (a, b):



a



b

a – p-PGFPh –AA composition: 1 – 6.77:93.23; 2 – 44.17:55.83; 3 – 86.67:13.33 mol.% at Mw_1 (p-PGFPh); 4 – 5.14:94.86; 5 – 43.53:56.47; 6 – 84.24:15.76 mol.% at Mw_2 (p-PGFPh);
 b – p-PGFPh –MAA composition: 1 – 7.53:92.47; 2 – 45.02:54.98; 3 – 86.25:13.75 mol.% at Mw_1 (p-PGFPh); 4 – 5.06:94.94; 5 – 43.13:56.87; 6 – 84.15:15.85 mol.% at Mw_2 (p-PGFPh)

Figure 2 – p-PGFPh-VM copolymers swelling ratio versus medium pH.

Analysis of the graphs of the degree of swelling of the copolymers versus the change in pH of the medium shows that all samples are sensitive to the acidity/alkalinity of the external environment. Thus, the maximum value of the amplitude of the swelling degree of all tested copolymers is determined at pH values close to a neutral medium, in particular, in the pH range from 5 to 7. The amplitude jump reaches the greatest value in the copolymer p-PGFPh-AA of the composition 6.77: 93.23 at Mw_1 (p-PGFPh). The explanation for this is the

ionized carboxyl groups in the macro chains covalently attached to the main chain. As a result of electrostatic repulsion of similarly charged carboxyl groups, an increase in the size of the polymer network is observed. Moreover, with an increase in the degree of dissociation of these carboxyl groups with a shift towards an increase in the alkalinity of the environment, an increase in their electrostatic repulsion is observed.

In turn, the acidic medium helps to suppress the ionization of carboxyl groups, which leads to the formation of a more compact conformation of the polymer network, i.e. its compression occurs - collapse. Moreover, the enhancement of the collapse effect is strongly influenced not only by a decrease in the number of ionized carboxyl groups, but also by an increase in the importance of additional hydrogen bonds formed during compression between these groups. The shift towards an increase in the pH values of the external solution above pH 7 causes the unfolding of the polymer network, which has adopted a globular conformation in an acidic medium. In this regard, swelling of the polymer gel is observed. Two factors explain this. The first is a more complete dissociation due to the formation of salt molecules in an external solution. The second is the weakening in the alkaline medium of the dominant influence of hydrogen bonds, which, in an acidic medium, on the contrary, contribute to the transition of the gel to the scalloped state. It is worth noting that hydrophobic interactions in this case are so weak that they do not have any significant effect on the mutual attraction of the polymer network links.

In general, the analysis of the swelling curve with variation in the acidity/alkalinity of the external solution indicates that the p-PGFPh gels with AA and MAA we synthesized are typical polyelectrolytes.

4. Conclusion

The acidic environment helps to suppress the ionization of carboxyl groups, leading to the formation of a more compact conformation of the polymer network, i.e. its compression occurs - collapse. In this case, the enhancement of the collapse effect is strongly influenced not only by a decrease in the number of ionized carboxyl groups, but also by an increase in the importance of additional hydrogen bonds formed during the compression process between these groups. A shift towards increasing pH values of the external solution above pH 7 causes the unfolding of the polymer network, which has adopted a globular conformation in an acidic environment. In this regard, swelling of the polymer gel is observed. In conclusion, it can be noted that the copolymers we synthesized based on p-PGPP (of different molecular weights MW) with AA and MAA of different molar compositions are stimulus-sensitive polymers, passing into a swollen or collapsed state under the influence of such external factors as varying temperature conditions, acidity of the external environment. This circumstance indicates the prospects of carrying out targeted synthesis of the above binary systems UP-VM of various molar compositions using the RAFT agent.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Additional information. Dedicated to the memory of Meiram Burkeev, who passed away while pursuing his scientific studies.

RAFT СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯСЫНДАҒЫ БИНАРЛЫ ЖҮЙЕЛЕРГЕ СЫРТҚЫ ФАКТОРЛАРДЫҢ ӘСЕРІ

*Г. М. Жуманазарова**¹, *Г.К. Құдайберген*², *Р. К. Жаслан*¹, *Я. Граничек*

¹*Е.А. Букетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан*

²*Ұлттық биотехнология орталығы, Астана, Қазақстан*

³*Карлов Университеті, Прага, Чехия*

**E-mail: gaziza.zhumanazarova@mail.ru*

Түйіндемe. Мақалада радикалды сополимерлеу әдісі іс жүзінде құнды қасиеттері бар жаңа полимерлі қосылыстарды алудың тиімді әдісі ретінде қарастырылады. Бұл әдіс қанықпаған мономерлі қосылыс молекулаларының өсіп келе жатқан макрорадикалға дәйекті қосылуы жүретін еркін радикалды механизмге негізделген. Бұл әдістің салыстырмалы қарапайымдылығының арқасында ол өнеркәсіптік масштабта әртүрлі мақсаттағы полимерлердің көп мөлшерін өндіруге мүмкіндік береді. Винил мономерлерімен радикалды сополимерлеу реакцияларына түсе алатын перспективалы сореагенттер ретінде әр түрлі құрамдағы және молекулалық массадағы қанықпаған полиэфирлер қарастырылады, олар соңғы өнімдердің қасиеттеріне айтарлықтай әсер етуі мүмкін. Мақалада қанықпаған карбон қышқылдарынан алынған полимерлі гельдерді зерттеу нәтижелері талқыланады. Автор мұндай гельдердің сорбциялық сыйымдылығы жоғары екенін көрсете отырып, алдыңғы зерттеулерге сілтеме жасайды, ал бастапқы материал ұқсас қасиеттерге ие емес. Төменде р-р_{gff} негізіндегі сополимерлердің құрылымын осы қышқылдармен талдау сипатталған, мұнда винил мономерлерінде иондалған байланыстардың болуы сияқты маңызды сипаттамалар талқыланады. Бұл зерттеулердің қажетті сорбция және басқа заттармен әрекеттесу қасиеттері бар материалдарды жасаудағы маңыздылығы. Акрил және метакрил қышқылдары бар полипропиленгликольфумаратфталат негізіндегі сополимерлердің мінез-құлқына ортаның рН әсерін зерттеу. Гравиметриялық әдіспен әртүрлі температурада сулы ерітінділерде зерттелетін сополимерлердің ісінуінің тепе-теңдік дәрежесі де анықталды. Тұтастай алғанда, сыртқы ерітіндінің қышқылдығы/сілтілігінің өзгеруіндегі ісіну қисығын талдау біз синтездеген гельдердің полиэлектролиттер екенін көрсетеді, температураға ұшыраған кезде қисық сызықты талдау нәтижесінде алынған сополимерлер ыстыққа сезімтал. Осылайша, мақаланың негізгі мақсаты жоғары сорбциялық сыйымдылығы бар полимерлі гельдерді жасау үшін қанықпаған карбон қышқылдарын пайдаланудың маңыздылығы болып табылады және олардың қасиеттері мен қолдану мүмкіндіктерін түсіну үшін осындай материалдардың құрылымын талдаудың маңыздылығын көрсетеді.

Түйін сөздер: қанықпаған полиэфирлер, винил мономерлері, қоршаған ортаның әсері. рН

<i>Жуманазарова Газиза Мустафаевна</i>	<i>докторант</i>
<i>Құдайберген Гүлшахар Құдайбергенқызы</i>	<i>PhD</i>
<i>Жаслан Рымгуль Қуатқызы</i>	<i>PhD</i>
<i>Граничек Якуб</i>	<i>RNDr, PhD</i>

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ ПРИ RAFT СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Г. М. Жуманазарова**¹, *Г.К. Құдайберген*², *Р. К. Жаслан*¹, *Граничек Я.*

¹*Қарагандинский университет Букетова, Караганда, Казахстан*

²*Национальный центр биотехнологии, Астана, Казахстан*

³*Университет Карлов, Прага, Чешская Республика*

**E-mail: gaziza.zhumanazarova@mail.ru*

Резюме. В статье рассматривается метод радикальной сополимеризации как эффективный способ получения новых полимерных соединений с практически ценными свойствами. Этот метод основан на свободно-радикальном механизме, в котором происходит последовательное присоединение молекул ненасыщенного мономерного соединения к растущему макрорадикалу. Благодаря относительной простоте этого метода, он позволяет производить большое количество полимеров различного назначения в промышленных масштабах. В качестве перспективных сореагентов, способных вступать в реакции радикальной сополимеризации с виниловыми мономерами, рассматриваются ненасыщенные полиэфиры различного состава и молекулярной массы, которые могут значительно влиять на свойства конечных продуктов. В статье обсуждаются результаты исследований полимерных гелей, полученных на основе ненасыщенных карбоновых кислот. Автор ссылается на предыдущие исследования, показывая, что такие гели обладают высокими показателями сорбционной емкости, в то время как исходный материал не обладает подобными свойствами. Далее описывается анализ структуры сополимеров на основе п-ПГФФ с данными кислотами, где обсуждаются важные характеристики, такие как наличие ионизированных звеньев в виниловых мономерах. Значимость этих исследований для создания материалов с необходимыми свойствами сорбции и взаимодействия с другими веществами. Исследование влияния pH среды на поведение сополимеров на основе полипропиленгликольфумаратфталата с акриловой и метакриловой кислотами. Гравиметрическим методом также определялась и равновесная степень набухания исследуемых сополимеров в водных растворах при различных температурах. В целом, анализ кривой набухания при варьировании кислотностью/щелочностью внешнего раствора указывает на то, что синтезированные нами гели являются полиэлектролитами, анализ хода кривой при воздействии температурой полученные сополимеры являются термочувствительными. Таким образом, основная мысль статьи заключается в значимости использования ненасыщенных карбоновых кислот для создания полимерных гелей с высокой сорбционной емкостью и подчеркивает важность анализа структуры таких материалов для понимания их свойств и возможностей применения.

Ключевые слова: Ненасыщенные полиэфиры, виниловые мономеры, влияние окружающей среды. pH, поведение сополимеров

<i>Жуманазарова Газиза Мустафаевна</i>	<i>докторант</i>
<i>Кудайберген Гулишахар Кудайбергенкызы</i>	<i>PhD</i>
<i>Жаслан Рымгуль Куатовна</i>	<i>PhD</i>
<i>Граничек Якуб</i>	<i>RNDr, PhD</i>

References

1. Tran H. D., Park K. D., Ching Y. C., Huynh C., Nguyen D. H. A comprehensive review on polymeric hydrogel and its composite: Matrices of choice for bone and cartilage tissue engineering. *J of Ind and Engin Chem.* **2020**, 89, 58-82. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.06.017>
2. Russell K. E. Free radical graft polymerization and copolymerization at higher temperatures. *Prog in polym sci.* **2002**, 27(6), 1007-1038. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00007-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00007-2)
3. Stokes K. K., Orlicki J. A., Beyer F. L. RAFT polymerization and thermal behavior of trimethylphosphonium polystyrenes for anion exchange membranes. *Polym Chem.* **2011**, 2(1), 80-82. <https://doi.org/10.1039/C0PY00293C>
4. Destarac, M. Controlled radical polymerization: industrial stakes, obstacles and achievements. *Macromol Reac Engin.* **2010**, 4(3-4), 165-179. <https://doi.org/10.1002/mren.200900087>
5. Saleh T. A. Polymer science and polymerization methods toward hybrid materials. *Polym Hyb Mater and Nano-Comp; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands,* **2021**, 59-103. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813294-4.00004-2>
6. Guerassimoff L., Ferrere M., Bossion, A., Nicolas J. Stimuli-sensitive polymer prodrug nanocarriers by reversible-deactivation radical polymerization. *Chem Soc Rev.* **2024** DOI <https://doi.org/10.1039/D2CS01060G>
7. Yan W. C., Dong T., Zhou Y. N., Luo, Z. H. Computational modeling toward full chain of polypropylene production: From molecular to industrial scale. *Chem Engin Sci.* **2023**, 269, 118448. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118448>

8. Chabros A., Gawdzik B. The impact of crosslinking monomers concentration on the properties of unsaturated polyester resins. *Ann Univ Mar Cur-Skłod, sectio AA-Chem*, **2017**, 72(1). <https://doi.org/10.17951/aa.2017.72.1.13>
9. Rusli W., Tan S. W. B., Parthiban A., van Herk, A. M. Free radical solution copolymerization of monomers of dissimilar reactivity-influencing chemical composition distribution and properties of copolymers of methyl methacrylate and N-vinyl imidazole by varying monomer feeding profiles. *Polym*, **2022**, 247, 124774. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124774>
10. Sarsenbekova A. Z., Zhumanazarova G. M., Tazhbayev Y. M., Kudaibergen G. K., Kabieva S. K., Issina Z. A. Research the thermal decomposition processes of copolymers based on polypropyleneglycolfumaratephthalate with acrylic acid. *Polym*. **2023**, 15(7), 1725. <https://doi.org/10.3390/polym15071725>
11. Sarsenbekova A. Z., Zhumanazarova G. M., Yildirim E., Tazhbayev Y. M., Kudaibergen, G. K. RAFT agent effect on graft poly (acrylic acid) to polypropylene glycol fumarate phthalate. *Chem Pap*. **2024**, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s11696-024-03354-0>
12. Булатов М. И., Ганеев А. А., Дробышев А. И., Ермаков С. С., Калинин И. П., Москвин Л. Н., Немец В. М., Семенов В. Г., Чижик В.р И., Якимова Н. М. Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ: учеб. Лань, **2022**, 584 с.
13. Abu-Jdayil, B. Unsaturated Polyester Microcomposites. In: Sabu, T.; Mahesh, H.; Cintil, J.C., editors. *Unsaturated Polyester Resins*. Elsevier: Amsterdam, *The Netherlands*. **2019**. 67–100. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816129-6.00003-x>.
14. Kandelbauer A., Tondi G., Goodman S.H. Unsaturated polyesters and vinyl esters. In: Dodiuk H., Goodman S.H. (eds). *Handbook of therm plast, 3rd edn. Wil And Publ, San Diego*. **2014**, <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3107-7.00006-3>

МАЗМҰНЫ

<i>Р.М.Чернякова, Р.А.Кайынбаева, Г.Ш.Султанбаева, У.Ж.Джусипбеков, Н.Н.Кожобекова</i> Феррохром өндіріс шлагынан күкіртқышқылды әдіспен хромды бөліп алу.....	5
<i>А.К. Баешова, Ұ.Ә. Ораз, А. Баешов.</i> «Йод-йодид» жүйесіндегі тотығу-тотықсыздану реакцияларын қолдану арқылы химиялық ток көзін жасау.....	15
<i>Е.А.Тусупкалиев, У.Ж.Жусипбеков, М.Н.Баимбетов, Ж.Н.Кайнарбаева, А.Ж.Байзақ, З.К.Маймекөв.</i> Маңғыстау облысындағы өзен кен орнының индустриалды аймағының аумағы үшін топырақтағы мұнайдың шекті рұқсат етілген концентрациясының ғылыми негіздемесі.....	25
<i>Л.А. Каюкова, А.В. Вологжанина, А. Ерланұлы, А.М. Дүйсенали.</i> β-аминопропиоамидоксимдерді хлороформ және суда алкилсульфохлау кезінде негіздің болуы	36
<i>Ө.Ж. Жүсіпбеков, Г.О. Нұрғалиева, З.К. Баяхметова, Д. Дүйсенбай, Ұ.Б. Ақсақалова</i> Құрамында гумат-, азот және молибден бар сұйық органоминералды тыңайтқыштарды алу.....	42
<i>Б.Д. Балғышева, Г.А. Боранбаева, С.М. Қалаубек, Ж.С. Әбсеит, А.Д. Дәрібай.</i> Мырыш, марганец және никель дифосфаттарының жұмсақ механохимиялық синтезі.....	52
<i>К.Т. Арынов, А.П. Ауешов, У. Берикова, К.Б. Алжанов, А.Е. Тажаяк.</i> Төмен сортты өнім және хризотил асбест өндірісінің қалдықтары негізіндегі қиыршық тас-мастикалық асфальтбетонға арналған тұрақтандырғыш қоспа.....	64
<i>Ө.Ж. Жүсіпбеков, Г.О. Нұрғалиева, З.К. Баяхметова, А.Қ. Шакирова, Д. Дүйсенбай, У.Б. Ақсақалова, Г.Т. Дюсембаева.</i> Натрий гуматының алюминийдің дигидрофосфатымен уақыт және қатты мен сұйық фазалардың қатынастарына байланысты түрленуі	74
<i>Г.Қ. Құдайберген, Г.М. Жуманазарова.</i> Желатин мен хитозан негізіндегі криогельдерді синтездеу және физика-химиялық қасиеттеріне сілтінің концентрациясы мен температурасының әсерін зерттеу.....	84
<i>Т.К. Джумадилов, Г.Т. Дюсембаева, Ж.С. Мукатаева, М.Т. Сулейменова, Ю.В. Гражулявичюс</i> Полиметакрил қышқылы мен поли-4-винилпирдин гидrogельдерінен тұратын интергельді жүйенің өзара активтелу ерекшеліктері.....	94
<i>А.Н. Дюрягина, А.И. Дегерт, Ю.С. Бызова, А.А.Луценко, Т.В.Ширина, К.А. Островной</i> Модификацияланған битум композицияларының беттік қасиеттерін зерттеу.....	105
<i>Г.М.Жуманазарова, Г.К.Құдайберген, Р.К.Жаслан, Я.Граничек.</i> RAFT сополимеризациясындағы бинарлы жүйелерге сыртқы факторлардың әсері.....	115

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Р.М.Чернякова, Р.А.Кайынбаева, Г.Ш.Султанбаева, У.Ж.Джусипбеков, Н.Н.Кожобекова</i> Извлечение хрома из шлаков феррохромного производства сернокислотным методом.....	5
<i>А.К. Баешова, У.А. Ораз, А. Баешов.</i> Создание химического источника тока с использованием окислительно-восстановительных реакций в системе "Йод-Йодид".....	15
<i>Е.А.Тусупкалиев, У.Ж.Жусипбеков, М.Н.Баимбетов, Ж.Н.Кайнарбаева, А.Ж.Байзақ, З.К.Маймекөв.</i> Научное обоснование предельно допустимой концентрации нефти в почве для территории промышленной зоны месторождения узень Мангистауской области.....	25
<i>Л.А. Каюкова, А.В. Вологжанина, А. Ерланұлы, А.М. Дүйсенали.</i> Наличие основания при алкилсульфохлорировании β-аминопропиоамидоксимов в хлороформе и воде.....	36
<i>У.Ж. Джусипбеков, Г.О. Нурғалиева, З.К. Баяхметова, Д.Дүйсенбай, У.Б.Аксакалова</i> Получение гумат-, азот и молибденосодержащих жидких органоминеральных удобрений	42
<i>Б.Д. Балғышева, Г.А. Боранбаева, С.М. Калаубек, Ж.С. Абсеит, А.Д. Дарибай.</i> Мягкий механохимический синтез дифосфатов цинка, марганца и никеля.....	52
<i>К.Т. Арынов, А.П. Ауешов, У. Берикова, К.Б. Алжанов, А.Е. Тажаяк.</i> Стабилизирующая добавка для щебеночно-мастичного асфальтобетона на основе низкосортного продукта и отхода производства хризотил-асбеста.....	64
<i>У.Ж. Джусипбеков, Г.О. Нурғалиева, З.К. Баяхметова, А.К. Шакирова, Д. Дүйсенбай, У.Б. Аксакалова, Г.Т. Дюсембаева.</i> Модификация гумата натрия дигидрофосфатомалюминия в зависимости от времени и соотношения твердой и жидкой фаз.....	74
<i>Г.Қ. Құдайберген, Г.М. Жуманазарова</i> Синтез и исследования влияния концентрации щелочи и температур на физико-химические свойства криогелей на основе желатина и хитозана.....	84
<i>Т.К. Джумадилов, Г.Т. Дюсембаева, Ж.С. Мукатаева, М.Т. Сулейменова, Ю.В. Гражулявичюс</i> Характеристика взаимной активации интергелевой системы на основе гидрогелей полиметакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина	94
<i>А.Н. Дюрягина, А.И. Дегерт, Ю.С. Бызова, А.А. Луценко, Т.В. Ширина, К.А. Островной</i> Исследование поверхностных свойств модифицированных битумных композиций	105
<i>Г. М. Жуманазарова, Г.К. Құдайберген, Р. К. Жаслан, Я. Граничек.</i> RAFT сополимеризациясындағы бинарлы жүйелерге сыртқы факторлардың әсері.....	115

CONTENTS

<i>Kozhabekova. Extraction of chrome from ferrochrome production slag using the sulfuric acid method</i> извлечение хрома из шлаков феррохромного производства серноокислотным методом.....	5
<i>A. Bayeshova, U. Oraz, A. Bayeshov. Creation of a chemical current source using redox reactions in the "iodine-iodide" system.....</i>	15
<i>E.A.Tusupkaliev, U.Zh.Jussipbekov, M.N.Baiymbetov, Zh.N. Kainarbayeva, A.Zh.Baizak, Z.K.Maimekov. Scientific substantiation of the maximum permissible concentration of oil in the soil for the territory of the industrial zone of the uzen deposit in the mangystau region.....</i>	25
<i>L.A.Kayukova, A.V.Vologzhanina, A.Yerlanuly, A.M. Duisenali. The base presence at the alkylsulfochlorination of β-aminopropioamidoximes in chloroform and water.....</i>	36
<i>U.Zh. Dzhusipbekov, G.O. Nurgalieva, Z.K. Bayakhmetova, D. Duisenbai, U.B. Aksakalova. Obtaining humate-, nitrogen and molybdenum-containing liquid organomineral fertilizers.....</i>	42
<i>B.D. Balgysheva, G.A. Boranbayeva, S.M. Kalaubek, Zh.S. Abseit, A.D. Daribay. Soft mechanochemical synthesis of zinc, manganese and nickel diphosphates.....</i>	52
<i>K.T. Arynov, A.P. Aueshov, U. Berikova, K.B. Alzhanov, A.E. Tazhayak. Stabilizing additive for crushed stone-mastic asphalt concrete based on a low-grade product and waste from the production of chrysotile asbestos.....</i>	64
<i>U.Zh. Dzhusipbekov, G.O. Nurgalieva, Z.K. Bayakhmetov, A.K. Shakirova, D. Duisenbai, U.B. Aksakalova, G.T. Dyussebayeva. Modification of sodium humate with aluminum dihydrophosphate depending on time and the ratio of solid and liquid phases.....</i>	74
<i>G.K. Kudaibergen, G.M. Zhumanazarova. Synthesis and study of the influence of alkali concentration and temperature on the physicochemical properties of cryogels based on gelatin and chitosan.....</i>	84
<i>T.K. Jumadilov, G.T. Dyussebayeva, Zh.S. Mukataeva, M.T. Suleimenova, J.V. Grazulevicius. Characteristics of mutual activation of an intergel system based on hydrogel polymethacryl acid and poly-4-vinyl pyridine.....</i>	94
<i>A.N. Dyuryagina, A.I. Degert, Y.S. Byzova, A.A. Lutsenko, T.V. Shirina, K.A. Ostrovnoy. Investigation of surface properties of modified bitumen compositions.....</i>	105
<i>G. M. Zhumanazarova, G.K. Kudaibergen, R. K. Zhaslan, J.Hranicek. Influence of external factors on binary systems.....</i>	115

Правила оформления статей в журнале
«ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА»

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Журнал «Химический журнал Казахстана» (ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185) выпускается ордена Трудового Красного Знамени АО «Институтом химических наук им. А.Б. Бектурова» 4 раза в год и публикует работы по широкому кругу фундаментальных, прикладных и инновационных исследований в области химии и химической технологии.

Языки публикации: казахский, русский, английский. Журнал индексируется Казахстанской библиометрической системой и включен в Перечень изданий, рекомендуемых Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан для публикации основных результатов научной деятельности.

Издание имеет следующие рубрики:

1. Обзорные статьи до 20 печатных страниц
2. Оригинальные статьи (до 8–10 печатных страниц)
3. Краткие сообщения (до 4–5 печатных страниц)

2. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СТАТЕЙ

Редакция принимает статьи от казахстанских и зарубежных авторов. В целях популяризации Журнала, редакционной коллегией приветствуется прием статей на английском языке.

Для регистрации и публикации статьи материал статьи представляется в редакцию через систему электронной подачи статьи на сайте Журнала (<https://www.chemjournal.kz/>) в комплекте со следующими документами:

1. Электронная версия статьи в форматах Word и PDF со встроенными в текст таблицами, схемами, рисунками (файл должен быть назван по фамилии первого автора на английском языке).

2. Сопроводительное письмо, адресованное в Редакцию Химического журнала Казахстана от организации, в которой данное исследование выполнено, с утверждением, что материал рукописи нигде не публиковался, не находится на рассмотрении для опубликования в других журналах и в материалах статьи отсутствуют секретные данные. В сопроводительном письме указываются сведения об авторе для корреспонденции: Фамилия, имя и отчество автора, служебный адрес с указанием почтового индекса, адрес электронной почты, телефон и ORCID.

3. Все статьи, опубликованные в Химическом журнале Казахстана (ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185) публикуются в открытом доступе. Чтобы обеспечить свободный доступ читателям и покрыть расходы на экспертную оценку, редактирование, поддержание сайта журнала, долгосрочное архивирование и ведение журнала, взимается плата за обработку статьи. Правила оплаты за опубликование принятой к печати статьи находятся в отдельном документе на сайте Журнала «Оплата за опубликование».

4. Статье присваивается регистрационный номер, который сообщается авторам в течение недели после получения указанного перечня документов; на этот номер необходимо ссылаться при переписке.

5. Принятым к печати статьям присваивается цифровой идентификатор (DigitalObjectIdentifier – DOI).

6. Учитывая невозможность проводить статьи на казахском языке через систему антиплагиат, будут учитываться формулировки рецензентов и решение издательской коллегии.

7. Статьи должны быть оформлены согласно шаблону, который можно скачать в разделе «Отправка материалов» на сайте Химического Журнала Казахстана.

3. СТРУКТУРА ПУБЛИКАЦИЙ

3.1. В начале **обзоров, оригинальных статей и кратких сообщений** на первой строке указывается номер по Универсальной десятичной классификации (УДК или UDC), соответствующий заявленной теме. Дается прописными буквами в верхнем левом углу. Также на первой строке справа прописными буквами полужирным шрифтом № 14 указывается название журнала **ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА (ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ, CHEMICAL JOURNAL OF KAZAKHSTAN)**, год, номер.

3.2. Далее через строку приводится международный стандартный сериальный номер журнала (ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185) и на следующей строке слева приводится DOI: который будет иметь значение после принятия статьи к печати.

3.3. Далее, после отступа строки указывается **заглавие статьи** прописными буквами, шрифт № 14 – полужирный, выравнивание текста по центру. Название должно максимально полно и точно описывать содержание статьи, включать ключевые слова, отражающие направление и/или основной результат исследования, но в то же время быть коротким и ясным и не содержать сокращений.

3.4. Далее, после отступа строки, указываются **инициалы и фамилии автора(-ов)** строчными буквами, шрифт № 12 полужирный, курсив, выравнивание текста по центру. Фамилия автора, с которым следует вести переписку, должна быть отмечена звездочкой (*): *С.С. Сатаева**, *А.М. Джубаналиева*.

3.5. Через строку шрифтом № 12, строчными буквами, курсивом с выравниванием текста по центру следуют **наименование(я) организации(й)** с указанием части названия организации, которая относится к понятию юридического лица (в английском тексте необходимо указывать официально принятый перевод названия), город, страна. В английском варианте адресные сведения должны быть представлены на английском языке, в т.ч. город и страна.

Строки с фамилиями авторов и названиями организаций содержат надстрочные индексы (после фамилии и перед названием организации), указывающие на место работы авторов.

На следующей строке курсивным начертанием, шрифт № 12, с выравниванием текста по центру указывается электронный адрес для переписки.

3.6. **Резюме (Abstract, Түйіндеме)** состоит из краткого текста (не менее 150–250 слов, шрифт № 12) на языке статьи. **Abstract** публикуется в международных базах, данных в отрыве от основного текста. Резюме должно быть автономным, все вводимые обозначения и сокращения необходимо расшифровать здесь же.

Приветствуется структурированное резюме, повторяющее структуру статьи и включающее: *введение, цели и задачи, методы, результаты и обсуждение, заключение (выводы)*. В то же время, цели и задачи описываются, если они не ясны из заглавия статьи, методы следует описывать, если они отличаются новизной. В резюме включаются новые результаты, имеющие долгосрочное значение, важные

открытия, опровергающие существующие теории, а также данные, имеющие практическое значение. Следует использовать техническую (специальную) терминологию вашей дисциплины.

Резюме дается без абзацного отступа строчными буквами; оно не должно содержать номера соединений, экспериментальные данные и ссылки на литературу.

Резюме только одно – в начале текста.

3.7. Далее на языке статьи без абзацного отступа строчными буквами шрифтом № 12, выравнивание текста по левому краю приводятся **ключевые слова** (от 5 до 10 шт.), обеспечивающие наиболее полное раскрытие содержания статьи.

3.8. В **кратких сообщениях** приводится резюме (150–200 слов), ключевые слова, но деления на разделы не требуется. Дается текст краткого сообщения на одном из трех языков с выполнением требований к УДК, названию статьи, перечню авторов, наименований организаций, в которых они работают, указанию автора для переписки. В тексте краткого сообщения приводятся конкретные **существенно новые результаты, требующие закрепления приоритета** с необходимыми экспериментальными подробностями. Затем следуют: информация о финансировании, благодарности, сведения о конфликте интересов, информация об авторах и список литературы.

3.9. Статья начинается с **введения**, в котором формулируется цель и необходимость проведения исследования, кратко освещается состояние вопроса со ссылками на наиболее значимые публикации с избеганием ссылок на устаревшие результаты. Излагаются открытия, сделанные в ходе данного исследования. Указывается структура статьи.

3.10. **Экспериментальная часть** содержит описание хода и результатов эксперимента, характеристику полученных соединений. В начале экспериментальной части приводятся названия приборов, на которых зарегистрированы физико-химические характеристики веществ и указываются условия измерения; также указываются либо источники использованных нетривиальных реагентов (например, «коммерческие препараты, название фирмы»), либо даются ссылки на методики их получения.

Каждый параграф экспериментальной части, описывающий получение конкретного соединения, должен содержать его полное наименование по номенклатуре ИЮПАК и его порядковый номер в статье. В методиках обязательно указывать количества реагентов в мольных и массовых единицах (для катализаторов – массу и мольные проценты), объемы растворителей. Методика эксперимента излагается в *прошедшем* времени.

Для известных веществ, синтезированных опубликованным ранее методом, необходимо привести ссылку на литературные данные. Для известных веществ, полученных новыми или модифицированными методами, должны быть представлены их физические и спектральные характеристики, использованные для подтверждения идентичности структуры, метод синтеза и ссылка на литературные данные.

Для всех впервые синтезированных соединений необходимо привести доказательства приписываемого им строения и данные, позволяющие судить об их индивидуальности и степени чистоты. В частности, должны быть представлены данные элементного анализа или масс-спектры высокого разрешения, ИК спектры и спектры ЯМР ^1H и ^{13}C .

Данные рентгеноструктурного анализа представляются в виде **рисунков и таблиц**. Все **новые соединения**, данные PCA которых приводятся в статье, должны быть **зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных** и иметь соответствующие **CCDC номера**.

Если, по мнению рецензента или редактора, новые соединения не были удовлетворительно охарактеризованы, статья не будет принята к печати.

Пример методики: *3-(2-Amino-6-methylpyridino)-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (12)*. To the alcoholic solution of 2.18 g (0.01 mol) of 3-carbethoxycoumarin, 1.08 g (0.01 mol) of 2-amino-6-methylpyridine was added with stirring. The mixture was boiled for 10 h. The solution was cooled, the precipitate was filtered. Then it was washed with cold EtOH. After the drying and recrystallization of the residue from i-PrOH yield of the product **12** was 2.05 g (63%), mp 226–228 °C, Rf 0.82 (1/2, EtOAc/hexane as eluent). Calculated, %: C 68.56; H 4.32; N 9.99 for C₁₆H₁₂N₂O₃. Found, %: C 68.41; H 4.22; N 9.83. *Spectral data*.

Внимание! В статьях, посвященных синтезу новых соединений, допускается размещение **экспериментальной части** за разделом **Результаты и обсуждение**.

3.11. В разделе **Результаты и обсуждение**, который является наиболее важным, следует обсудить и объяснить полученные в работе **результаты**, проанализировать особенности синтеза, продемонстрировать и указать возможные ограничения. Провести сравнение полученных результатов с опубликованными ранее. Все новые соединения должны быть полностью охарактеризованы соответствующими спектральными и другими физико-химическими данными. В тексте обобщаются и разъясняются только те спектральные данные, которые используются для подтверждения структуры полученных соединений. Перечисление одних и тех же данных в тексте, таблицах и на рисунках не допускается. Для новых методов синтеза желательно обсудить механизм реакции. Для обобщения данных необходимо использовать понятные рисунки и таблицы. Представленные данные должны поддаваться интерпретации.

При обсуждении результатов следует придерживаться официальной терминологии IUPAC. Результаты рекомендуется излагать в прошедшем времени.

Обсуждение не должно повторять описание результатов исследования. В тексте должны быть использованы общепринятые в научной литературе сокращения. Нестандартные сокращения должны быть расшифрованы после первого появления в тексте. Единицы измерений должны быть указаны в Международной системе СИ.

3.12. Затем рекомендуется сформулировать **закключение**, в котором указать основные достижения, представленные в статье, и основной вывод, содержащий ответ на вопрос, поставленный во вводной части статьи, а также возможность использования материала статьи в фундаментальных или прикладных исследованиях.

3.13. Приводится информация о **финансировании** исследований.

3.14. Выражается **благодарность** тем, кто помог вам в подготовке вашей работы.

3.15. В рукописи должно быть заявлено о том, имеется ли **конфликт интересов**

3.16. В **информации об авторах** указываются: ученая степень, звание, должность, e-mail, ORCID.

3.17. Статя заканчивается **списком литературы** со ссылками на русском (или казахском) языке и ссылками на языке оригинала. Ссылки на литературные источники в тексте приводятся порядковыми арабскими цифрами в квадратных скобках по мере упоминания. Каждая ссылка должна содержать только одну литературную цитату. Список литературы должен быть представлен наиболее свежими и актуальными источниками без излишнего самоцитирования (не более 20 процентов). Для статей желателен список из не менее 10 ссылок со строками доступа в интернете.

3.18. Обязательна **информация об авторах**. В ней указываются: ученая степень, звание, должность, e-mail, ORCID, **фамилия, имя, отчество** полностью на трех языках.

Информация об авторах:

Джусипбеков Умирзак Жумасилович – АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», заведующий лабораторией химии солей и удобрений, член-корреспондент Национальной академии наук Республики Казахстан, профессор; e-mail: jussipbekov@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2354-9878>.

Нургалиева Гульзипа Орынтаевна – доктор химических наук, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан, e-mail: n_gulzipa@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2659-3361>.

Баяхметова Замира Кенесбековна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан, e-mail: zimirabkz@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7261-2215>.

Information about authors:

Zhusipbekov Umerzak Zhumasilovich – JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Head of the Laboratory of Chemistry of Salts and Fertilizers, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Professor; e-mail: jussipbekov@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2354-9878>.

Nurgaliyeva Gulzipa Oryntayevna – Doctor of chemical sciences, JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: n_gulzipa@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2659-3361>.

Baiakhmetova Zamira Kenesbekovna – Candidate of chemical sciences, leading researcher, JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: zimirabkz@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7261-2215>.

Авторлар туралы ақпарат:

Жүсіпбеков Өмірзақ Жұмасылұлы - "Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты" АҚ, тұздар және тыңайтқыштар химиясы зертханасының меңгерушісі, Қазақстан Республикасы Ұлттық Ғылым академиясының корреспондент-мүшесі, профессор; e-mail: jussipbekov@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2354-9878>.

Нұрғалиева Гүлзипа Орынтайқызы - химия ғылымдарының докторы, "Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты" АҚ, Алматы, Қазақстан Республикасы, e-mail: n_gulzipa@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2659-3361>.

Баяхметова Замира Кенесбекқызы - химия ғылымдарының кандидаты, жетекші ғылыми қызметкер, "Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты" АҚ,

Алматы, Қазақстан Республикасы, e-mail: zamirabkz@mail.ru . ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7261-2215>.

Список цитируемой литературы оформляется в соответствии с нижеприведенными образцами библиографических описаний (4.8.).

3.19. В конце статьи после списка литературы *дополнительно* приводится перевод **Резюме** на казахский (**Түйіндеме**) и на английский языки (**Abstract**). Слово **Резюме (Abstract, Түйіндеме)** дается по центру. На следующей строке с выравниванием по левому краю прописными буквами полужирным шрифтом № 12 приводится название статьи. Через строку без абзацного отступа курсивом, полужирным шрифтом № 11 даются инициалы и фамилии авторов.

На следующей строке без абзацного отступа курсивом, строчными буквами, шрифтом № 11 приводятся места работы авторов с надстрочными индексами (после фамилии и перед названием организации), указывающие на место работы авторов. Затем через строку с абзацного отступа с выравниванием текста по ширине идет текст резюме, набранный строчным шрифтом № 12.

Далее через строку с абзацным отступом строчными буквами шрифтом № 12, с выравниванием текста по ширине приводятся **ключевые слова** (от 5 до 10 шт.), обеспечивающие наиболее полное раскрытие содержания статьи.

3.20. Для статей, подаваемых на языке, отличном от английского (на казахском или русском языке), в конце статьи находится английский блок (**Abstract, Information about authors, References**).

3.21. Все страницы рукописи следует пронумеровать.

4. ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ РУКОПИСЕЙ

4.1. Объем статьи, включая аннотацию и список литературы: до 8–10 страниц. Обзорные статьи могут быть до 20 страниц. Статья должна быть напечатана на одной стороне листа А4 шрифтом Times New Roman, размер кегля 14 пт; межстрочный интервал – одинарный и полями: верхнее – 2.0 см, нижнее – 2.0 см, левое – 3.0 см, правое – 1.5 см; расстановка переносов не допускается; абзацный отступ – 1.0 см; форматирование – по ширине. Должен быть использован текстовый редактор *Microsoft Word for Windows*, в виде *doc*-файла, версия 7.0 и более поздние.

Для краткости и наглядности обсуждения соединения, упоминаемые более одного раза, следует нумеровать **арабскими** цифрами в сочетании со строчными **латинскими** буквами (для обозначения соединений с переменным заместителем). При упоминании полного названия соединения шифр дается в скобках.

Стереохимические символы и приставки, характеризующие структурные особенности или положение заместителя в молекуле, следует набирать курсивом (*italic*): (*R*)-энантиомер, *трет*-бутил, *пара*-ксилол. Вместо громоздких названий неорганических и часто употребляемых органических соединений следует давать их формулы: NaBr, TsOH вместо бромид натрия и толуолсульфоновая кислота. При использовании терминов и обозначений, не имеющих широкого применения в литературе, их значения поясняются в тексте при первом употреблении: например, полиэтилентерефталат (ПЭТФ).

Для изображения структурных формул химических соединений необходимо использовать редактор химических формул **ChemDrawUltra**. Все надписи на схемах приводятся на английском языке. В схеме необходимо указывать все условия реакций: над стрелкой – реагенты, катализаторы, растворители, под

стрелкой – температура, время, выход. Если условия реакций сильно загружают схему, их можно перенести в конец схемы, расшифровывая буквенными индексами, например, *i*: HCl, H₂O, 80 °C, 5h. Такой же буквенный индекс должен быть указан над стрелкой соответствующей реакции.

4.2. Уравнения, схемы, таблицы, рисунки и ссылки на литературу нумеруются в порядке их упоминания в тексте и *должны быть вставлены в текст статьи* после первого упоминания. Таблицы и рисунки должны сопровождаться подписью; заголовки к схемам даются при необходимости.

4.3. По возможности следует готовить **рисунки** с помощью компьютера. Однотипные кривые должны быть выполнены в одинаковом масштабе на одном рисунке. Кривые на рисунках нумеруются арабскими цифрами, которые расшифровываются в подписях к рисункам. Для всех **рисунков** необходимо представить графические файлы в формате *jpeg* с минимальным разрешением 300 dpi. Надписи на рисунках должны быть на английском языке и по возможности заменены цифрами, расшифровка которых дается в подписи к рисунку.

Одиночные прямые, как правило, не приводят, а заменяют уравнением линии регрессии. Пересечение осей координат следует располагать в левом углу рисунка, стрелки на концах осей не ставятся, линии, ограничивающие поле рисунка не приводятся, масштабная сетка не наносится. Малоинформативные рисунки, не обсуждаемые в статье спектры, вольтамперограммы и другие зависимости не публикуются. **Рисунки спектров не должны быть выполнены от руки**. Все рисунки должны иметь нумерацию арабскими цифрами (если рисунок не один). Слово «Рисунок» и наименование помещают после пояснительных данных и располагают следующим образом: Рисунок 1 – Детали прибора.

4.4. Каждая **таблица** должна иметь тематический заголовок и порядковый арабский номер (без знака №), на который дается ссылка в тексте (таблица 1). Название таблицы располагается над таблицей слева без абзацного отступа в одну строку с ее номером через тире без точки после названия. Графы в таблице должны иметь краткие заголовки, отражающие параметры, численные значения которых приведены в таблице; они пишутся в именительном падеже единственного числа с прописной буквы и через запятую сопровождаются соответствующими единицами измерения (в сокращенной форме). Рисунки или структурные формулы в графах таблиц не допускаются. Пропуски в графах при отсутствии данных обозначают тремя точками, при отсутствии явления – знаком «тире». Примечания к таблицам индексируются арабскими цифрами и помещаются в границах таблицы под материалом таблицы. Слово «Примечание» следует печатать с прописной буквы с абзаца. Если примечание одно, то после слова «Примечание» ставится тире и примечание печатается с прописной буквы. Несколько примечаний нумеруют по порядку арабскими цифрами без проставления точки и печатают с абзаца. В таблицах используют тот же шрифт, что и в тексте статьи; допускается уменьшенный (не менее № 10 шрифт TimesNewRoman).

4.5. При выборе единиц измерения рекомендуется придерживаться системы СИ: г, мг, м, см, мкм (микрометр, микрон); нм (нанометр, миллимикрон); пм (пикометр); Э (ангстрем); с (секунда); мин, ч (час), Гц (герц); МГц (мегагерц); Э (эрстед); Гс (гаусс); В (вольт); эВ (электронвольт); А (ампер); Ом, Па (паскаль); МПа (мегапаскаль); гПа (гектопаскаль); Дж (джоуль); К (кельвин), °C (градус Цельсия); Д (Дебай).

В десятичных дробях целая часть отделяется от дробной не запятой, а точкой.

Используются следующие сокращения: т.кип. и т.пл. (точки кипения и плавления) – перед цифрами; конц. (концентрированный перед формулой соединения); М – молекулярная масса); моль, кал, ккал, н. (нормальный), М. (молярный); концентрация растворов обозначается (г/см³, г/л, моль/л).

Для всех впервые синтезированных соединений обязательны данные элементного анализа либо масс-спектры высокого разрешения.

В *брутто-формулах* элементы располагаются в следующем порядке: С, Н и далее согласно латинскому алфавиту. Формулы молекулярных соединений и ониевых солей даются через точку (например, С₅Н₅Н.НCl). Пример записи констант и данных элементного анализа: т.кип. 78°C (100 мм рт. ст.), т.пл. 50°C (EtOH), d₄²⁰0.9809, n²⁰1.5256; Найдено, %: С 59.06; Н 7.05; I 21.00; N 8.01. С_aН_bI_cN_dO_e. Вычислено, %: С 59.02; Н 7.01; I 21.20; N 8.22.

ИК и УФ спектры. В экспериментальной части для ИК и УФ спектров должны быть указаны характеристические частоты полос, длины волн максимумов поглощения, коэффициенты экстинкции (или их логарифмы) и условия, при которых записан спектр.

Примеры записи: ИК спектр (тонкий слой), ν, см⁻¹: 1650 (C=N), 3200–3440 (O–H). УФ спектр (EtOH), λ_{max}, нм (lgε): 242 (4.55), 380 (4.22).

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C. Должны быть указаны рабочая частота прибора, использованный стандарт и растворитель. Протоны в составе сложных групп, к которым относится сигнал, следует подчеркнуть снизу – 3.17–3.55 (4H, м, N(CH₂CH₃)₂); для положения заместителей использовать обозначения 3-CH₃; для обозначения положения атомов – C-3, N-4 и т.д. Если какой-нибудь сигнал в спектре описывается как дублет, триплет или дублет дублетов и т.п. (а не синглет или мультиплет), необходимо привести соответствующие КССВ. Если проведены дополнительные исследования для установления строения или пространственных взаимодействий атомов, должны быть указаны использованные двумерные методы. В описании спектров ЯМР ¹³C отнесение конкретного сигнала к конкретному атому углерода приводится только тогда, когда определение проведено на основе двумерных экспериментов.

Примеры записи:

Спектр ЯМР¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 0.97 (3H, т, J= 7.0, CH₃); 3.91 (2H, к, J= 7.0, COOCH₂); 4.46 (2H, д, J= 6.1, NCH₂); 7.10–7.55 (6H, м, H-6,7,8, NHCH₂C₆H₅); 7.80 (1H, с, HAr); 7.97 (1H, с, H-5'); 8.13 (1H, д, д, J= 8.2, J= 2.3, H-5); 11.13 (1H, с, NH).

Спектр ЯМР¹³C (100 МГц, DMSO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 36.3 (CH₂CH₃); 48.5 (C-5); 62.3 (CH₂CH₃); 123.0(CAr); 125.8 (д, ²J_{CF} = 26.1, C-3',5' Ar); 128.9 (CPh); 134.4 (C-5a); 168.3 (C=O).

Масс-спектры приводятся в виде числовых значений m/z и относительных значений ионного тока. Необходимо указывать метод и энергию ионизации, массовые числа характеристических ионов, их интенсивность по отношению к основному иону и по возможности их генезис. В случае химической ионизации при описании прибора необходимо указать газ-реагент. В масс-спектрах высокого разрешения найденные и вычисленные значения m/z приводятся с четырьмя

десятичными знаками; если найденное значение m/z соответствует не молекулярному иону, брутто-формула и вычисленное значение m/z также приводится для того же иона.

Пример записи данных масс-спектра: Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 386 $[M]^+$ (36), 368 $[M-H_2O]^+$ (100), 353 $[M-H_2O-CH_3]^+$ (23).

Масс-спектр (ХИ, 200 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 387 $[M+H]^+$ (100), 369 $[M+H-H_2O]^+$ (23).

Пример записи данных масс-спектра высокого разрешения:

Найдено, m/z : 282.1819 $[M+Na]^+$. $C_{17}H_{25}NNaO$.

Вычислено, m/z : 282.1828.

4.6. **Данные рентгеноструктурного исследования** следует предоставлять в виде рисунка молекулы с пронумерованными атомами, например, С(1), N(3) (по возможности в представлении атомов эллипсо и дамипетловых колебаний). Полные кристаллографические данные, таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов, температурные факторы в журнале не публикуются, а депонируются в Кембриджском банке структурных данных (в статье указывается регистрационный номер депонента).

4.7. По требованиям международных баз данных Scopus, Clarivate Analytics, Springer Nature при оценке публикаций на языках, отличных от английского, библиографические списки должны даваться не только на языке оригинала, но и на латинице (романским алфавитом). Поэтому авторы статей, подаваемых на русском и казахском языке, должны предоставлять список литературы в двух вариантах: *один на языке оригинала (Список литературы)*, а другой — *в романском алфавите (References)*. Последний список входит в английский блок, который расположен в конце статьи.

Если в списке есть ссылки на иностранные публикации, они полностью повторяются в списке **References**. При цитировании русскоязычного журнала, переводимого за рубежом, в русскоязычной версии Списка литературы необходимо привести полную ссылку на русскоязычную версию, а в **References** – на международную.

Список источников в **References** должен быть написан только на романском алфавите- латинице (при этом он должен оставаться полным аналогом Списка литературы, в котором источники были представлены на оригинальном языке опубликования).

Для написания ссылок на русскоязычные источники (и источники на иных, не использующих романский алфавит, языках) следует использовать **ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПЕРЕВОД** и **ТРАНСЛИТЕРАЦИЮ** (см. Требования к переводу и транслитерации).

В **References** требуется следующая структура библиографической ссылки из русскоязычных источников: авторы (транслитерация), перевод названия статьи или книги на английский язык, название источника (транслитерация – для тех изданий, которые не имеют установленного редакцией английского названия), выходные данные в цифровом формате, указание на язык статьи в скобках (in Russian или in Kazakh). Транслитерацию можно выполнить на сайте <http://www.translit.ru>.

Условные сокращения названий русскоязычных журналов и справочников приводятся в соответствии с сокращениями, принятыми в «Реферативном журнале Химия». англоязычных и других иностранных журналов – в соответствии с сокращениями, рекомендуемыми издательством «Springer and Business Media»:

<http://chemister.ru/Chemie/journal-abbreviations.htm>. Для статей на русском и казахском языках название журнала «Химический Журнал Казахстана» следует сокращать: «Хим. Журн. Каз.» и «Каз. Хим. Журн.» соответственно, а для статей на английском языке: «Chem. J. Kaz.». Приводятся фамилии и инициалы **всех авторов** (сокращения и др. и *et al* не допускаются).

В Списке литературы и в **References** все работы перечисляются **В ПОРЯДКЕ ЦИТИРОВАНИЯ**, а **НЕ** в алфавитном порядке.

DOI. Во всех случаях, когда у цитируемого материала есть цифровой идентификатор, его необходимо указывать в самом конце описания источника. Проверять наличие doi у источника следует на сайте <http://search.crossref.org> или <https://www.citethisforme.com>.

Для формирования списка литературы (всех без исключения ссылок) в Журнале принят библиографический стандарт без использования разделителя «//»:

Author A.A., Author B.B., Author C.C. Title of article. Title of Journal, **2005**, 10, No. 2, 49–53.

Для казахско- или русскоязычного источника:

Author A.A., Author B.B., Author C.C. Title of article. Title of Journal, **2005**, 10, No. 2, 49– 53. (In Kazakh or In Russian).

Ниже приведены образцы оформления различных видов документов, которых необходимо придерживаться авторам при оформлении романского списка **References**.

Описание статьи из журналов:

Zagurenko A.G., Korotovskikh V.A., Kolesnikov A.A., Timinov A.V., Kardymov D.V. Technical and economical optimization of hydrofracturing design. Neftyanoe khozyaistvo. Oil Industry, **2008**, No. 11, 54–57. (In Russian).

Описание статьи с DOI:

Zhang Z., Zhu D. Experimental Research on the localized electrochemical micromachining. *Rus. J. Electrochem.*, **2008**, 44, No. 8, 926–930. doi: 10.1134/S1023193508080077.

Описание Интернет-ресурса:

Kondrat'ev V.B. *Global'naya farmatsevticheskaya promyshlennost'* [The global pharmaceutical industry]. Available at: http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja_farmacevticheskaja_promyshlennost_2011-07-18.html (Accessed 23.06.2013).

или

APA Style (2011). Available at: <http://www.apastyle.org/apa-style-help.aspx> (accessed 5 February 2011).

или

Pravila Tsitirovaniya Istochnikov (Rules for the Citing of Sources) Available at: <http://www.scribd.com/doc/1034528/> (Accessed 7 February 2011).

Описание статьи из электронного журнала:

Swaminatan V., Lepkoswka-White E., Pao B.P. Browsers or buyers in cyberspace? An investigation of electronic factors influencing electronic exchange. *Journal of Computer-Mediated Communication*, **1999**, 5, No. 2. Available at: <http://www.ascusc.org/jcmc/vol.5/issue2/> (Accessed 24 April 2011).

Описание статьи из продолжающегося издания (сборника трудов)

Astakhov M.V., Tagantsev T.V. Eksperimental'noe issledovanie prochnost soedinenii «stal'- kompozit» [Experimental study of the strength of joints «steel-

composite»]. Trudy MGTU
«*Matematicheskoe modelirovanie slozhnykh tekhnicheskikh sistem*» [Proc. Of the
Bauman MSTU
«Mathematic Modeling of the Complex Technical Systems»], **2006**, No. 593, 125–130.

Описание материалов конференций:

Usmanov T.S., Gusmanov A.A., Mullagalin I.Z., Muhametshina R.Ju., Chervyakova A.N., Sveshnikov A.V. Features of the design of the field development with the use of hydraulic fracturing. *Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Novye resurso sberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi*» [Proc. 6th Int. Symp. «New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact»]. Moscow, **2007**, 267–272. (In Russ.)

Нежелательно оставлять одно переводное название конференции (в случае если нет переведенного на английский язык названия конференции), так как оно при попытке кем-либо найти эти материалы, идентифицируется с большим трудом.

Описание книги (монографии, сборника):

Nenashev M.F. *Poslednee pravitel'stvo SSSR* [Last government of the USSR]. Moscow, Krom Publ., **1993**, 221 p.

Описание переводной книги:

Timoshenko S.P., Young D.H., Weaver W. *Vibration problems in engineering*. 4th ed. New York, Wiley, 1974. 521 p. (Russ. ed.: Timoshenko S.P., Iang D.Kh., Uiver U. *Kolebaniia v inzhenernom dele*. Moscow, Mashinostroenie Publ., **1985**. 472 p.).

Brooking A., Jones P., Cox F. *Expert systems. Principles and cases studies*. Chapman and Hall, 1984. 231 p. (Russ. ed.: Bruking A., Dzhons P., Koks F. *Ekspertnye sistemy. Printsipy raboty i primery*. Moscow, Radioisviaz' Publ., **1987**. 224 p.).

Описание диссертации или автореферата диссертации:

Grigor'ev Yu. A. *Razrabotka nauchnykh osnov proektirovaniia arkhitektury raspredelennykh sistem obrabotki dannykh. Diss. Dokt. Tekhn. Nauk* [Development of scientific bases of architectural design of distributed data processing systems. Dr. tech. sci. diss.]. Moscow, Bauman MSTU Publ., **1996**. 243 p.

Описание ГОСТа:

GOST 8.596.5–2005. *Metodika vypolneniia izmerenii. Izmerenie raskhoda I kolichestva zhidkosti I gazov s pomoshch'iu standartnykh suzhaiushchikh ustroystv* [State Standard 8.586.5 – 2005. Method of measurement. Measurement of flow rate and volume of liquids and gases by means of orifice devices]. Moscow, Standartinform Publ., **2007**. 10 p.

или

State Standard 8.586.5 – 2005. Method of measurement. Measurement of flow rate and volume of liquids and gases by means of orifice devices. Moscow, Standartinform Publ., **2007**. 10 p. (In Russian).

Описание патента:

Patent RU 228590. *Sposob orientirovaniia po krenu letatel'nogo apparata s opticheskoi golovkoi samonavedeniia* [The way to orient on the roll of aircraft with optical homing head], Palkin M.V., Ivanov N.M., Gusev B.B., Petrov R.H., **2006**.

4.9. Пример англоязычного блока для представления статьи, написанной на языке, отличном от английского:

Abstract

DETERMINATION OF THE HAZARD CLASS OF OIL-CONTAMINATED AND NEUTRALIZED SOIL

Zhusipbekov U.Zh.¹, Nurgaliyeva G.O.^{1}, Baiakhmetova Z.K.¹, Aizvert L.G.²*

¹JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Kazakhstan

²Scientific and practical center of sanitary-epidemiological examination and monitoring of the Ministry of Health of the Republic of Kazakhstan Almaty, Kazakhstan

E-mail: n_gulzipa@mail.ru

Introduction. Pollution by oil has a negative effect on chemical, physical, agrophysical, agrochemical and biological properties of soils. Sorption methods of cleaning the soil with the help of humic preparations from oil pollution are of great importance. *The purpose* of this work is to study the composition and properties of the contaminated and neutralized soil, the determination of the toxicity indexes of all components of oil waste, the calculation of the hazard class of waste according to their toxic-ecological parameters. *Methodology.* Samples of the contaminated and neutralized soil were treated with the use of humate-based energy-accumulating substances. The metal content in the contaminated soil was determined by spectrometry using an AA 240 instrument using the method of decomposing the sample with a mixture of nitric, hydrofluoric and perchloric acids until the sample was completely opened. *Results and discussion.* Fractional composition of oil products of all samples is stable: the content of complex acetylene hydrocarbons is ~ 70.0% of the total mass of oil products, the content of resins and paraffin-naphthenic group of hydrocarbons is 27.3%, the content of bitumens is 2.6%. In the neutralized soil, paraffin-naphthenic fractions, resins, bitumens and asphaltenes were mainly found; complex acetylene hydrocarbons are not present. *Conclusion.* It has been established that the contaminated soil belongs to the substances of the 3rd hazard class. Neutralized soil became less toxic and according to the total toxicity index, it was classified as hazard class 4 (low hazard). Neutralized soil can be used as construction and road materials, at the improvement of boreholes and at land reclamation.

Keywords: oil, contaminated soil, neutralized soil, humate-based energy storage substance, toxicity, radioactivity, hazard class.

References

1. Evdokimova G.A., Gershenkop A.Sh., Mozgova N.P., Myazin V.A., Fokina N.V. Soils and waste water purification from oil products using combined methods under the North conditions. *J. Environ. Sci.*, **2012**, 47, No. 12, 1733–1738, <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.689188>
2. Badrul I. Petroleum sludge, its treatment and disposal: a review. *Int. J. Chem. Sci.*, **2015**, 13, No. 4, 1584–1602. <https://www.tsijournals.com/articles/petroleum-sludge-its-treatment-and-disposal-a-review.pdf> (accessed on 2 April 2021).
3. Krzhizh L., Reznik D. Technology of cleaning the geological environment from oil pollution. *Jekologija proizvodstva*, **2007**, No. 10, 54. (in Russ.). https://www.ripublication.com/ijaer18/ijaer13n7_44.pdf (accessed on 2 April 2021).

4. Nocentini M., Pinelli D., Fava F. Bioremediation of soil contaminated by hydrocarbon mixtures: the residual concentration problem. *Chemosphere*, **2000**, No. 41, 1115–1123, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00057-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00057-6)
5. Cerqueira V.S., Peralba M.C.R., Camargo F.A.O., Bento F.M. Comparison of bioremediation strategies for soil impacted with petrochemical oily sludge. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2014**, 95, 338–345, <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.08.015>
54. Zemnuhova L.A., Shkorina E.D., Filippova I.A. The study of the sorption properties of rice husk and buckwheat in relation to petroleum products. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, **2005**, No. 2, 51–(in Russ.). <http://journal.asu.ru/cw/article/view/1659> (accessed on 2 April 2021).
8. Mokrousova M.A., Glushankova I.S. Remediation of drill cuttings and oil-contaminated soils using humic preparations. *Transport. Transportnye Sooruzhenija. Jekologija*, **2015**, No. 2, 57–72. (in Russ.). <https://www.dissercat.com/content/razrabotka-nauchnykh-osnov-primeneniya-guminovykh-veshchestv-dlya-likvidatsii-posledstvii> (accessed on 2 April 2021).
9. Teas Ch., Kalligeros S., Zankos F., Stournas S. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spill clean up. *Desalination*, **2001**, No. 140, 259–264. <http://www.desline.com/proceedings/140.shtml> (accessed on 2 April 2021).
10. Ivanov A.A., Judina N.V., Mal'ceva E. V., Matis E.Ja. Investigation of the biostimulating and detoxifying properties of humic acids of different origin under conditions of oil-contaminated soil. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, **2007**, No. 1, 99–103. (in Russ.). <http://journal.asu.ru/cw/issue/view/6> (accessed on 2 April 2021).
11. Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Kuttumbetov M.A., Zhumasil E., Dujsenbaj D., Sulejmenova O.Ja. Pilot-industrial tests of the processing of oil-contaminated soil. *Chem. J. Kazakhstan*, **2015**, No. 3, 234–240. <http://www.chemjournal.kz/images/pdf/2019/01/2019-1-2.pdf> (accessed on 2 April 2021).
12. Patent RU 2486166. *Sposob obezvrezhivaniya neftezagrjaznennyh gruntov, sposob obezvrezhivaniya otrabotannyh burovyh shlamov* [The method of disposal of oil-contaminated soils, the method of disposal of waste drill cuttings]. Kumi V.V., **2013**. <http://www.freepatent.ru/patents/2491266> (accessed on 2 April 2021).
13. Kozlova, E.N., Stepanov, A.L. & Lysak, L.V. The influence of bacterial-humic preparations on the biological activity of soils polluted with oil products and heavy metals. *Eurasian Soil Sc.*, **2015**, 48, 400–409. <https://doi.org/10.1134/S1064229315020052>.

Ғылыми жарияланымның этикасы

«Қазақстанның химиялық журналы» (бұдан әрі – Журнал) баспасының алқасы мен бас редакторы «Жариялану этикасы жөніндегі комитет – (Committee on Publication Ethics – COPE)» (<http://publicationethics.org/about>), «Еуропалық ғылыми редакторлардың қауымдастығы» (European Association of Science Editors – EASE) (<http://www.ease.org.uk>) және Ғылыми жарияланым этикасының комитетінде (<http://publicet.org/code/>) қабылданылған халықаралық талаптарды ұстанады.

Баспа қызметіндегі әдепке сай емес іс - әрекеттерді (плагиат, жалған ақпарат және т.б.) болдырмауға және ғылыми жарияланымдардың жоғары сапасын қамтамасыз ету үшін, қол жеткізген ғылыми нәтижелерді жұртшылыққа жариялау мақсатында редакция алқасы, авторлар, рецензенттер, сондай-ақ баспа үдерісіне қатысатын мекемелер этикалық нормалар мен ережелерді сақтауға міндетті және олардың бұзылмауына барлық шараларды пайдалануы тиіс. Осы үдеріске қатысушылардың барлығының ғылыми жарияланымдар этикасының ережелерін сақтауы, авторлардың зияткерлік меншік объектілеріне құқықтарын қамтамасыз етуге, жарияланымдар сапасын арттыруға және авторлық құқықпен қорғалған материалдарды жеке тұлғалардың мүддесі үшін пайдалану мүмкіндігін жоюға көмектеседі.

Редакцияға жіберілген барлық ғылыми мақалалар міндетті түрде екі жақты құпия сараптамаға жіберіледі. Журналдың редакциялық алқасы мақаланың журнал тақырыбына және талаптарына сәйкестігін анықтайды, журналға тіркеу үшін оны алдын ала саралауға журналдың жауапты хатшысына жібереді. Ол қолжазбаның ғылыми құндылығын анықтап, мақала тақырыбына жақын ғылыми мамандықтары бар екі тәуелсіз сарапшыны анықтайды. Мақалаларды редакциялық алқа және редакциялық алқа мүшелері, сондай-ақ басқа елдерден шақырылған рецензенттер сараптайды. Мақаланы сараптау үшін рецензенттерді таңдау туралы шешімді бас редактор қабылдайды. Сараптау мерзімі 2-4 апта және рецензент өтініші бойынша оны 2 аптаға ұзартуға болады.

Редакция мен рецензент қарауға жіберілген жарияланбаған материалдардың құпиялығына кепілдік береді. Жариялау туралы шешім журналдың редакциялық алқасы тексергеннен кейін қабылданады. Қажет болған жағдайда (редактор(лар) және/немесе рецензент(лер) тарапынан ескертулердің болуы) қолжазба авторларға қосымша түзетулерге жіберіледі, содан кейін ол қайта қаралады. Этика нормалары бұзылған жағдайда, мақаланы жариялаудан бас тарту құқығын Редакция өзіне қалдырады. Жауапты редактор мақалада плагиат деп есептеуге жеткілікті ақпарат болған жағдайда оны жариялауға рұқсат бермейді.

Авторлар редакцияға жіберілген материалдардың жаңа, бұрын жарияланбаған және түпнұсқа екендігіне кепілдік береді. Авторлар ғылыми нәтижелердің сенімділігі мен маңыздылығына, сондай-ақ ғылыми этика қағидаттарының сақталуына, атап айтқанда, ғылыми этиканы бұзылмауына (ғылыми деректерді қолдан жасау, зерттеу деректерін бұрмалауға әкелетін бұрмалау, плагиат және жалған бірлескен авторлық, қайталау, басқа адамдардың нәтижелерін иемдену және т.б.) тікелей жауапты.

Мақаланы редакцияға беру авторлардың мақаланы (түпнұсқада немесе басқа тілдерге немесе тілден аудармада) басқа журналға(ларға) жібермегенін және бұл материалдың бұрын жарияланбағанын білдіреді. Олай болмаған жағдайда мақала

авторларға «Авторлық құқықты бұзғаны үшін мақаланы жарияламау» деген шешіммен қайтарылады. Басқа автордың туындысының 10 пайыздан астамын, оның авторлығын және дереккөзге сілтемелерді көрсетпей сөзбе-сөз көшіруге жол берілмейді. Алынған үзінділер немесе мәлімдемелер автор мен дереккөзді міндетті түрде көрсете отырып ресімделуі керек. Шамадан тыс өзге материалдарды пайдалану, сондай-ақ кез келген нысандағы плагиат, соның ішінде дәйексіз дәйексөздер, басқа адамдардың зерттеулерінің нәтижелерін иемдену этикаға жатпайды және қабылданбайды. Зерттеу барысына қатынасқан барлық тұлғалардың үлесін мойындау қажет және мақалада зерттеуді жүргізуде маңызды болған жұмыстарға сілтемелер берілуі керек. Бірлескен авторлар арасында зерттеуге қатыспаған адамдарды көрсетуге жол берілмейді.

Автор(лар) жұмыстарында қателіктер байқалса, бұл туралы дереу редакторға хабарлап, түзету туралы ұсыныс беруі тиіс.

Қолжазбаны басып шығарудан бас тарту туралы шешім рецензенттердің ұсыныстарын ескере отырып, редакция алқасының отырысында қабылданады. Редакциялық алқаның шешімімен жариялауға ұсынылмаған мақала қайта қарауға қабылданбайды. Жариялаудан бас тарту туралы хабарлама авторға электрондық пошта арқылы жіберіледі.

Журналдың редакциялық алқасы мақаланы жариялауға рұқсат беру туралы шешім қабылдағаннан кейін редакциялық алқа бұл туралы авторға хабарлайды және жариялау шарттарын көрсетеді. Мақалаға берілген пікірлердің түпнұсқасы Журнал редакциясында 3 жыл сақталынады.

Этика научных публикаций

Редакционная коллегия и главный редактор научного журнала «Химический журнал Казахстана» (далее – Журнал) придерживаются принятых международных стандартов «Комитета этики по публикациям» ([Committee on Publication Ethics – COPE](http://publicationethics.org/about)) (<http://publicationethics.org/about>), «Европейской ассоциации научных редакторов» (European Association of Science Editors – EASE) (<http://www.ease.org.uk>) и «Комитета по этике научных публикаций» (<http://publicet.org/code/>).

Во избежание недобросовестной практики в публикационной деятельности (плагиат, изложение недостоверных сведений и др.) и в целях обеспечения высокого качества научных публикаций, признания общественностью, полученных автором научных результатов, члены редакционного совета, авторы, рецензенты, а также учреждения, участвующие в издательском процессе, обязаны соблюдать этические стандарты, нормы и правила и принимать все меры для предотвращения их нарушений. Соблюдение правил этики научных публикаций всеми участниками этого процесса способствует обеспечению прав авторов на интеллектуальную собственность, повышению качества издания и исключению возможности неправомерного использования авторских материалов в интересах отдельных лиц.

Все научные статьи, поступившие в редакцию, подлежат обязательному двойному слепому рецензированию. Редакция Журнала устанавливает соответствие статьи профилю Журнала, требованиям к оформлению и направляет ее на первое рассмотрение ответственному секретарю Журнала, который определяет научную ценность рукописи и назначает двух независимых рецензентов – специалистов, имеющих наиболее близкие к теме статьи научные специализации. Рецензирование статей осуществляется членами редакционного совета и редакционной коллегии, а также приглашенными рецензентами других стран. Решение о выборе того или иного рецензента для проведения экспертизы статьи принимает главный редактор. Срок рецензирования составляет 2-4 недели, но по просьбе рецензента он может быть продлен, но не более чем на 2 недели.

Редакция и рецензент гарантируют сохранение конфиденциальности неопубликованных материалов присланных на рассмотрение работ. Решение о публикации принимается редакционной коллегией Журнала после рецензирования. В случае необходимости (наличие замечаний редактора(-ов) и /или рецензента(-ов)) рукопись направляется авторам на доработку, после чего она повторно рецензируется. Редакция оставляет за собой право отклонить публикацию статьи в случае нарушения правил этики. Ответственный редактор не должен допускать к публикации информацию, если имеется достаточно оснований полагать, что она является плагиатом.

Авторы гарантируют, что представленные в редакцию материалы являются новыми, ранее неопубликованными и оригинальными. Авторы несут ответственность за достоверность и значимость научных результатов, а также соблюдение принципов научной этики, в частности, недопущение фактов нарушения научной этики (фабрикация научных данных, фальсификация, ведущая к искажению исследовательских данных, плагиат и ложное соавторство, дублирование, присвоение чужих результатов и др.)

Направление статьи в редакцию означает, что авторы не передавали статью (в оригинале или в переводе на другие языки или с других языков) в другой(-ие) журнал(ы) и что этот материал не был ранее опубликован. В противном случае статья немедленно возвращается авторам с формулировкой «Отклонить статью за нарушение авторских прав». Не допускается дословное копирование более 10 процентов работы другого автора без указания его авторства и ссылок на источник. Заимствованные фрагменты или утверждения должны быть оформлены с обязательным указанием автора и первоисточника. Чрезмерные заимствования, а также плагиат в любой форме, включая неоформленные цитаты, перефразирование или присвоение прав на результаты чужих исследований, неэтичны и неприемлемы. Необходимо признавать вклад всех лиц, так или иначе повлиявших на ход исследования, в частности, в статье должны быть представлены ссылки на работы, которые имели значение при проведении исследования. Среди соавторов недопустимо указывать лиц, не участвовавших в исследовании.

Если автором(-ами) обнаружена ошибка в работе, необходимо срочно уведомить редактора и вместе принять решение об исправлении.

Решение об отказе в публикации рукописи принимается на заседании редакционной коллегии с учетом рекомендаций рецензентов. Статья, не рекомендованная решением редакционной коллегии к публикации, к повторному рассмотрению не принимается. Сообщение об отказе в публикации направляется автору по электронной почте.

После принятия редколлегией Журнала решения о допуске статьи к публикации редакция информирует об этом автора и указывает сроки публикации. Оригиналы рецензий хранятся в редакции Журнала в течение 3 лет.

Scientific Publication Ethics

The Editorial Board and Editor-in-Chief of the scientific journal the “Chemical Journal of Kazakhstan” (hereinafter referred to as the Journal) adhere to the accepted international standards of the “Committee on Publication Ethics” (Committee on Publication Ethics – COPE) (<http://publicationethics.org/about>), the “European Association of Science Editors” (European Association of Science Editors – EASE) (<http://www.ease.org.uk>) and the “Committee on Scientific Publication Ethics” (<http://publicet.org/code/>).

To avoid unfair practices in the publishing activities (plagiarism, false information, etc.) and in order to ensure the high quality of the scientific publications and public recognition of the scientific results, obtained by the author, the members of the Editorial Board, authors, reviewers, as well as institutions, involved in the publishing process, are obliged to comply with ethical standards, rules and regulations, and take all measures to prevent their violation. The compliance with the rules of the scientific publication ethics by all process participants contributes to ensuring the rights of authors to intellectual property, improving the quality of the publication and excluding the possibility of misuse of the copyrighted materials in the interests of the individuals.

All scientific articles submitted to the editors are subject to mandatory double-blind peer reviewing. The Editorial Board of the Journal determines the compliance of the article with the specificity of the Journal, the registration requirements and sends it for the first reviewing to the Executive Secretary of the Journal, who determines the scientific value of the manuscript and appoints two independent reviewers – the specialists with the scientific specializations closest to the topic of the article. The articles are reviewed by the members of the Editorial Board and the Editorial Staff, as well as the invited reviewers from the other countries. The decision to choose one or another reviewer for reviewing the article is made by the Editor-in-Chief. The reviewing period is 2-4 weeks, though at the request of the reviewer, it can be extended, but no more than for 2 weeks.

The editors and the reviewer guarantee the confidentiality of the unpublished materials submitted for reviewing. The decision to publish is made by the Editorial Board of the Journal after reviewing. If necessary (the presence of comments by the editor(s) and/or reviewer(s)) the manuscript is sent to the authors for revision, after which it is re-reviewed. The editors reserve the right to reject from the publication of the article in case of violation of the rules of ethics. The Executive Editor should not allow the information to be published if there is sufficient reason to believe that it is plagiarism.

The authors guarantee that the materials, submitted to the editors are new, previously unpublished and original. The authors are responsible for the reliability and significance of the scientific results, as well as compliance with the principles of scientific ethics, in particular, the prevention of violations of scientific ethics (fabrication of the scientific data, falsification leading to distortion of the research data, plagiarism and false co-authorship, duplication, appropriation of other people's results, etc.).

The submission of an article to the editor means that the authors did not submit the article (in the original or translated into or from the other languages) to the other Journal(s), and that this material was not previously published. Otherwise, the article is immediately returned to the authors with the wording “Reject the article for the copyright infringement.” The word-for-word copying of more than 10 percent of the work of another author is not allowed without indicating his authorship and references to the source. The borrowed fragments or statements should be drawn-up with the obligatory

indication of the author and source. Excessive borrowing, as well as plagiarism in any form, including inaccurate quotations, paraphrasing, or appropriation of the rights to the results of the other people's research, is unethical and unacceptable. It is necessary to recognize the contribution of all persons, who in one way or another influenced the course of the research, in particular, the article should provide links to the works, which were important in the research conduction. Among the co-authors, it is unacceptable to indicate persons, who did not participate in the research.

If the author(s) finds an error in the work, it is necessary to immediately notify the editor thereof, and together decide on the correction.

The decision to refuse from the publication of the manuscript is made at a Meeting of the Editorial Board, taking into account the recommendations of the reviewers. An article, which is not recommended by the decision of the Editorial Board for the publication, is not accepted for re-consideration. A notice of the refusal to publish is sent to the author by e-mail.

After the Editorial Board of the Journal makes a decision on the admission of the article for the publication, the Editorial Board informs the author thereof, and specifies the terms of the publication. The original reviews are kept in the Editorial Office of the Journal for 3 years.

Технический секретарь: *Ж.Б.Узакова*

Подписано в печать 28.06.2024г.
Формат 70x100 ¹/₁₆. 9.18 п.л. Бумага офсетная. Тираж 300.

ТОО Нурай Принт Сервис,
г. Алматы, Алмалинский район, Муратбаева 73 офис 3,
e-mail: ipaguna@yandex.ru