# МРНТИ 61.45.36; 27.35.30

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭКСТРАКЦИИ НА ОСНОВЕ КИНЕТИКИ ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА**

**1,2К.М. Сулейменов**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0003-4746-5385)**, 3Г.Қ. Мамытбекова**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0002-3866-5003)**, 3Ж. Нұрымов**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0009-0003-3928-8830)**, 3-4 К.Г. Сатенов**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0000-0002-6396-913)**,**

**3,4,5Е.М.Сүлеймен**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0002-5959-4013)

*1Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,*

*2Общественный фонд «TEMS-Technology, Education and Mathematical Science», Астана, Казахстан,*

*3Казахский университет технологии и бизнеса им.К. Кулажанова, Астана, Казахстан,*

*4ТОО КМГ Инжиниринг, Aстана, Казахстан,*

*5НАО Кокшетауский университет им. Ш. Уалиханова, Кокшетау, Казахстан*

Корреспондент-автор: [syerlan75@yandex.kz](mailto:syerlan75@yandex.kz)

В данной работе рассматривается математическая модель экстракционного процесса, основанная на кинетике массообмена между растительным сырьем и экстрагентом. Основное внимание уделено моделированию изменения концентраций сухих растворимых веществ в экстрагенте и в исходном растительном материале при экстракции. Разработана система дифференциальных уравнений, описывающая динамику экстрагирования, которая была решена аналитическими методами. В качестве примера проведен расчет для растения *Achillea asiatica* Serg., и получены выражения, описывающие изменение концентраций во времени. Математическая модель описывает процесс экстракции, применена для обработки лабораторных данных и может быть использована для прогнозирования и оптимизации технологических параметров. В работе использованы данные по экстракции растений рода *Achillea* и *Polygonum* с использованием смеси этанол-хлороформ в качестве экстрагента. Полученные результаты способствуют улучшению понимания массообменных процессов и могут быть применимы в фармацевтической и пищевой промышленности.

**Ключевые слова:** экстракция, кинетика, массообмен, математическое моделирование, Achillea, растительное сырье, экстрагент.

**ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТІҢ КИНЕТИКАСЫНА НЕГІЗГЕН ЭКСТРАКЦИЯНЫҢ МАТЕМАТИКАЛЫҚ МОДЕЛІ**

**1,2К.М. Сулейменов, 3Г.Қ. Мамытбекова , 3Ж. Нұрымов, 3-4К.Г. Сатенов, 3,4,5Е.М.Сүлеймен**

*1Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті Л.Н. Гумилев, Астана, Қазақстан,*

*2«TEMS-Технология, білім және математика ғылымы» қоғамдық қоры, Астана, Қазақстан,*

*3Қ. Құлажанов атындағы Қазақ технология және бизнес университетінің Астана, Қазақстан,*

*4 «KMG Engineering» ЖШС, Астана, Қазақстан,*

*5Ш. Уалиханов атындағы Көкшетау университеті, Көкшетау, Қазақстан,*

*e-mail:*[*syerlan75@yandex.kz*](mailto:syerlan75@yandex.kz)

Бұл мақалада өсімдік шикізаты мен экстрагент арасындағы массаалмасу кинетикасына негізделген экстракциялық процестің математикалық моделі қарастырылады. Зерттеуде экстрагент пен өсімдік құрамындағы құрғақ еритін заттардың концентрациясының уақыт бойынша өзгеруін сипаттайтын дифференциалдық теңдеулер жүйесі ұсынылды және аналитикалық әдістермен шешілді. *Achillea asiatica* Serg. шөбі мысалында модельдің тиімділігі көрсетілді. Математикалық модель экстракциялық процесті сипаттайды, лабораториялық деректерді өңдеуге пайдаланылды және болжау мен технологиялық параметрлерді тиімділеуге қолданылуы мүмкін. Зерттеу барысында *Achillea* және *Polygonum* туысына жататын өсімдіктердің этанол-хлороформ қоспасымен экстракциясы жүргізілді. Ұсынылған модель экстракция технологиясын оңтайландыруға және фармацевтикалық, тағам өнеркәсібінде қолдануға мүмкіндік береді.

**Түйін сөздер:** экстракция, кинетика, массаалмасу, математикалық модельдеу, Achillea, өсімдік шикізаты, экстрагент.

**MATHEMATICAL MODEL OF EXTRACTION BASED ON THE KINETICS OF THE EXTRACTION PROCESS**

**1,2K.M. Suleimenov, 3G.K. Mamytbekova, 3Zh. Nurymov, 3-4K.G. Satenov,3,4,5Ye.M. Suleimen**

*1L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,*

*2TEMS-Technology, «TEMS-Technology, Education and Mathematical Science», Education and Public Foundation, Astana, Kazakhstan,*

*3K. Kulajanov Kazakh University of Technology and Business, Astana, Kazakhstan,*

*4 KMG Engineering LLP, Astana, Kazakhstan,*

*5 Sh. Ualikhanov Kokshetau University, Kokshetau, Kazakhstan,*

*e-mail:*[*syerlan75@yandex.kz*](mailto:syerlan75@yandex.kz)

This paper presents a mathematical model of the extraction process based on the kinetics of mass transfer between plant material and the extracting solvent. The study focuses on modeling the changes in concentrations of soluble solids in the solvent and the raw plant matrix over time. A system of differential equations was developed to describe the extraction dynamics and solved analytically. As an example, the extraction kinetics of Achillea asiatica Serg. was modeled, and analytical expressions were derived to describe concentration changes. The mathematical model describes the extraction process, has been applied to the processing of laboratory data, and can be used for predicting and optimizing technological parameters. The extraction of several species from the Achillea and Polygonum genera was performed using an ethanol-chloroform solvent system. The results enhance the understanding of mass transfer mechanisms and can be applied to optimize extraction parameters in the pharmaceutical and food industries.

**Keywords**: extraction, kinetics, mass transfer, mathematical modeling, Achillea, plant material, solvent.

**Введение.** Экстракция биологически активных веществ (БАВ) из лекарственных растений, а также из сухих растений является ключевым процессом в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности [1]. Растения семейства *Achillea* (тысячелистник), *Polygonum* (горец) и *Hedysarum* (копеечник) обладают уникальным химическим составом, включая флавоноиды, фенольные соединения, полисахариды, сапонины и эфирные масла [2-4]. Эти соединения находят широкое применение в производстве препаратов с антиоксидантными, противовоспалительными и антимикробными свойствами [5].

Целью исследований работы является разработтка математической модели процесса экстракции с использованием смеси этанол-хлороформ в качестве экстрагента.

Основной задачей экстракции является извлечение целевых соединений с высокой эффективностью при минимальных затратах и без разрушения структуры биоактивных веществ. Для достижения этой цели используются различные растворители, температурные режимы и технологии, такие как сверхкритическая экстракция, ультразвуковая обработка, микроволновая экстракция и традиционная экстракция жидкость-жидкость [6-7]. Приведем некоторые исследования, посвященные процессу экстракции.

В работе [8] изучается процесс экстракции из пористых частиц масличного материала, поры которого частично заполнены маслом, может быть представлен как диффузионный процесс в пористом теле, при этом рассматривается случай, когда макропоры частицы первоначально заполнены чистым растворителем, а микропоры - маслом.

При этом рассматриваются массовые балансы макропоры и микроаоры, которые описываются следующими дифференциальными уравнениями (обозначения см. в работе):

В работе [9] изучается ферментная экстракция (EAE) биоактивных соединений из псевдоплодов дикой розы (Rosa canina L.), также известной как шиповник, с использованием коммерческого целлюлолитического ферментного препарата , CTec3 HS. Изучалось влияние времени экстракции, соотношения твердого и жидкого вещества и загрузки фермента на общее содержание фенолов (TPC) и общее содержание флавоноидов (TFC). Было использовано несколько математических моделей для описания процесса экстракции биологически активных соединений из растительных материалов, в том числе законы первого порядка, второго порядка, Пелега и мощности. Экстракция из твердой фазы в жидкую может рассматриваться как противоположную операцию адсорбции (массоперенос растворителя между твердой фазой и растворителем). Уравнение, обычно применяемое для адсорбции, может быть также адаптировано для процесса экстракции, где кинетика часто описывается реакцией первого порядка. Кинетическая модель первого порядка может быть записана в виде уравнения (обозначения см. в работе):

Разными методами проводится процесс экстракции биологически активных веществ (БАВ) из растительного сырья. Многое зависит от района произрастания, условий сушки и хранения растительного сырья, а также дальнейшего метода переработки. Кроме того, качественная переработка зависит от следующих факторов - температура процесса, вида экстрагента и объема, химического состава сырья, от этих факторов зависит выбор технологических параметров процесса [8-10].

**Материалы и методы.** *Математическая модель экстракционного процесса.* Данная работа посвящена изучению математической модели экстракции одного вещества, поэтому будем изучать кинетику экстракционного вещества, которая определяется системой дифференциальных уравнений.

(1)

Здесь - заданная начальная масса сухих растворимых веществ в сырье; - масса сухих растворимых веществ в экстрагенте, причем ; – скорость массообмена, т.е.

где - полная масса экстрагента (растворителя).

В работе 11 для процесса экстрагирования использовалась соответствующая математическая модель (1). Отличием применения математической модели в данной работе является сам процесс экстрагирования, а именно, в работе 11 процесс экстрагирования осуществляется посредством сжиженного диоксида углерода, в данной работе используются с смеси этанол-хлороформ в качестве экстрагента.

Целью изучения математической модели (1) является определение функционального изменения масс при массопереносе из сухого растительного сырья в растворимый вид экстракта.

Интегрируя или же решая численно систему (1), можем получить прямую задачу массообмена для указанных условий, т.е. при определенном значений определить , а также т обратную задачу определения параметра по результатам проведенного эксперимента. Будем считать, что скорость массообмена, а также параметр известными, т.е. константами, так как при выборе определенного растения и известной температуры, они определяются отдельно.

Систему (1) также можно решить и методом исключения, для этого первое уравнение продифференцируем по переменной , тогда

Тогда, получим равносильную систему для (1)

(2)

Теперь, первое уравнение умножим на и сложим со вторым уравнением, тогда

(3)

Так как , то уравнение (3) решается методом характеристического уравнения

отсюда

следовательно,

(4)

где - произвольные константы, которые определяются начальными и конечными значениями. Аналогично определяется и .

При очевидно, что , так что концентрации для

каждого растения различны, поэтому рассматриваем отдельно для каждого растения.

**Обсуждение и результаты.** Сначала, приведем экспериментальные данные.

**Таблица 1- Лабораторное получение экстрактов из растительного сырья**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Название травы** | **Масса сырья, г** | **Масса неочищенного экстракта, г** | **Масса очищенного экстракта, г** | **Растворители** |
| *Achillea asiatica* Serg. | 500 | 60 | 38 | Этанол: хлороформ = 1:1 |
| *Achillea nobilis* L. | 2000 | 130 | 44 | Этанол: хлороформ = 1:1 |
| *Achillea salicifolia* Besser | 500 | 57 |  | Этанол: хлороформ = 1:1 |
| *Polygonum aviculare* L. | 2000 | 273 |  | Этанол: хлороформ = 1:1 |
| *Polygonum acerosum* Ledeb. ex Meisn. | 1500 | 109 |  | Этанол: хлороформ = 1:1 |

Например, рассмотрим решение уравнения для травы *Achillea asiatica* Serg.

Тогда при , для неочищенного экстракта, отсюда получим систему уравнений

(5)

Сначала определим коэффициенты . Так как - интенсивность потерь вещества из второго резервуара, например, из-за распада, метаболизма или выведения, а такой потери нет, то .

Теперь, определим коэффициент . Для этого запишем численно производную в виде конечной разности в промежутке в виде

Тогда, при , получим Отсюда

Отсюда уравнение (4) примет вид

Таким образом, в этом случае, система (5) преобразуется

(6)

Отсюда, вычитая из второго равенства первое, получим

Тогда , следовательно

Таким образом, процесс экстрагирования для травы Achillea asiatica Serg происходит в виде

(7)

Теперь, определим изменения – концентрация сухих растворимых веществ в экстрагенте. Данное изменение определим из уравнения

(8)

которое решим методом вариации постоянной. Для этого решим однородное уравнение

Тогда, подставляя в уравнение (8), будем иметь

Отсюда

Окончательно

**Выводы.** В процессе проведения экстрагирования масса сухих растворимых веществ в сырье изменяется по закону

а масса сухих растворимых веществ в экстрагенте происходит по закону

Из полученных результатов видно, что масса сухих растворимых веществ в сырье увеличивается и максимальное значение зависит от конечного значения времени, в то же время масса сухих растворимых веществ в экстрагенте уменьшается и минимальное значение также зависит от конечного значения времени. При этом масса сухих растворимых веществ в экстрагенте может и не быть равной нулю, что будет означать существование остаточного значения массы.

Отметим, что математическое моделирование позволяет расширить масштабы процессов экстракции путем определения соответствующих коэффициентов, зависящих от экспериментальных данных.

Аналогично и для других растений.

***Финансирловпние:*** Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант BR 24992761)».

При написании статьи при переводе на иностранные языки и проверки орфографии, стилистики и пунктуации использовались данные ИИ – ChatGPT-4o [12].

**Литература**

1. Handa S.S. et al. Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants // Trieste: International Centre for Science and High Technology. - 2008. - 263 p.

2. Dias M.I., Barros L., Dueñas M., Pereira E., Carvalho A.M., Alves R.C., Oliveira M.B.P.P., Santos-Buelga C., Ferreira I.C.F.R. Chemical composition of wild and commercial Achillea millefolium L. and bioactivity of the methanolic extract, infusion and decoction // Food Chemistry. - 2013. - Vol. 141 (4). - P. 4152- 4160. DOI [10.1016/j.foodchem.2013.07.018](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.07.018).

3. Idoudi S., Tourrette A., Bouajila J., Romdhane M., Elfalleh W. The genus *Polygonum*: An updated comprehensive review of its ethnomedicinal, phytochemical, pharmacological activities, toxicology, and phytopharmaceutical formulation // Heliyon. - 2024. - Vol. 10, No. 8.- e28947.

DOI [10.1016/j.heliyon.2024.e28947](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e28947).

4. Dong Y., Tang D., Zhang, N., Li, Y., Zhang, C., Li, L., Li, M. Phytochemicals and biological studies of plants in genus Hedysarum // Chemistry Central Journal. - 2013. - Vol. 7(124). - P. 124. DOI [10.1186/1752-153X-7-124](https://doi.org/10.1186/1752-153X-7-124).

5. Parham S., Kharazi A.Z., Bakhsheshi-Rad H.R., Nur H., Ismail A.F., Sharif S., Krishna S.R., Berto F. Antioxidant, Antimicrobial and Antiviral Properties of Herbal Materials // Antioxidants (Basel). - 2020. - Vol. 9(12). - P. 1309. DOI [10.3390/antiox9121309](https://doi.org/10.3390/antiox9121309)

6. Wu W.-L., Tan Z.-Q., Wu G.-J., Yuan L., Zhu W.-L., Bao Y.-L., Pan L.-Y., Yang Y.-J., Zheng J.-X. Deacidification of crude low-calorie cocoa butter with liquid–liquid extraction and strong-base anion exchange resin // Separation and Purification Technology. - 2013. - Vol. 102. - P. 163–172. DOI [10.1016/j.seppur.2012.10.014](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.014).

7. Букин А.А., Беляев П.С., Однолько В.Г., Ткач Л.И., Щербаков С.А. Математическая модель массопереноса при многоступенчатой экстракции из растительного сырья сжиженным диоксидом углерода // Известия вузов. Пищевая технология. - 2011. - № 2–3.- С. 69–70.

8. Василенко В.В., Кошевой Е.П., Косачев В.С. Математическая модель массопереноса при экстракции в бидисперсном адсорбирующем поровом объеме частиц масличного материала // Известия вузов. Пищевая технология. - 2007. - № 2. - С. 47- 66.

9. Lemoni, Z.; Kalantzi, S.; Lymperopoulou, T.; Tzani, A.; Stavropoulos, G.; Detsi, A.; Mamma, D.Kinetic Modeling and Biological Activities of Rosa canina L.Pseudo-Fruit Extracts Obtained via

Enzyme-Assisted Extraction// Antioxidants. -2025. - Vol.14(5):558. [DOI 10.3390/antiox14050558](https://doi.org/10.3390/antiox14050558).

10. Reverchon E., De Marco I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter // The Journal of Supercritical Fluids. - 2006. - Vol.38(2).- P.146-166. [DOI 10.1016/j.supflu.2006.03.020](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.020).

11. Ramaswamy H.S., Marcotte M. Food Processing: Principles and Applications/ Boca Raton: CRC Press. -2006. - 482 p. ISBN 9781587160080, 9780429204791.

12. OpenAI. ChatGPT (GPT-4o) [Large language model]. [https://chat.openai.com](https://chat.openai.com/). –Дата обращения: 08.06.2025.

**References**

1. Handa S.S. et al. Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants // Trieste: International Centre for Science and High Technology. - 2008. - 263 p.

2. Dias M.I., Barros L., Dueñas M., Pereira E., Carvalho A.M., Alves R.C., Oliveira M.B.P.P., Santos-Buelga C., Ferreira I.C.F.R. Chemical composition of wild and commercial Achillea millefolium L. and bioactivity of the methanolic extract, infusion and decoction // Food Chemistry. - 2013. - Vol. 141 (4). - P. 4152- 4160. DOI [10.1016/j.foodchem.2013.07.018](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.07.018).

3. Idoudi S., Tourrette A., Bouajila J., Romdhane M., Elfalleh W. The genus *Polygonum*: An updated comprehensive review of its ethnomedicinal, phytochemical, pharmacological activities, toxicology, and phytopharmaceutical formulation // Heliyon. - 2024. - Vol. 10, No. 8.- e28947. DOI [10.1016/j.heliyon.2024.e28947](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e28947).

4. Dong Y., Tang D., Zhang, N., Li, Y., Zhang, C., Li, L., Li, M. Phytochemicals and biological studies of plants in genus *Hedysarum* // Chemistry Central Journal. - 2013. - Vol. 7(124). - P. 124. DOI [10.1186/1752-153X-7-124](https://doi.org/10.1186/1752-153X-7-124).

5. Parham S., Kharazi A.Z., Bakhsheshi-Rad H.R., Nur H., Ismail A.F., Sharif S., Krishna S.R., Berto F. Antioxidant, Antimicrobial and Antiviral Properties of Herbal Materials // Antioxidants (Basel). - 2020. - Vol. 9(12). - P. 1309. DOI [10.3390/antiox9121309](https://doi.org/10.3390/antiox9121309).

6. Wu W.-L., Tan Z.-Q., Wu G.-J., Yuan L., Zhu W.-L., Bao Y.-L., Pan L.-Y., Yang Y.-J., Zheng J.-X. Deacidification of crude low-calorie cocoa butter with liquid–liquid extraction and strong-base anion exchange resin // Separation and Purification Technology. - 2013. - Vol. 102. - P. 163–172. DOI [10.1016/j.seppur.2012.10.014](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.014).

7. Bukin A.A., Beljaev P.S., Odnol'ko V.G., Tkach L.I., Shherbakov S.A. Matematicheskaja model' massoperenosa pri mnogostupenchatoj jekstrakcii iz rastitel'nogo syr'ja szhizhennym dioksidom ugleroda // Izvestija vuzov. Pishhevaja tehnologija. - 2011. - № 2-3: 6970.[in Russian]

8. Vasilenko V.V., Koshevoj E.P., Kosachev V.S. Matematicheskaja model' massoperenosa pri jekstrakcii v bidispersnom adsorbirujushhem porovom ob#eme chastic maslichnogo materiala // Izvestija vuzov. Pishhevaja tehnologija. - 2007. - № 2. - S. 47-66. [in Russian]

9. Lemoni, Z.; Kalantzi, S.; Lymperopoulou, T.; Tzani, A.; Stavropoulos, G.; Detsi, A.; Mamma, D.Kinetic Modeling and Biological Activities of Rosa canina L.Pseudo-Fruit Extracts Obtained via

Enzyme-Assisted Extraction// Antioxidants. -2025. –Vol.14(5):558. [DOI 10.3390/antiox14050558](https://doi.org/10.3390/antiox14050558).

10. Reverchon E., De Marco I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter // The Journal of Supercritical Fluids. - 2006. - Vol.38(2).- P.146-166. [DOI 10.1016/j.supflu.2006.03.020](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.020).

11. Ramaswamy H.S., Marcotte M. Food Processing: Principles and Applications/ Boca Raton: CRC Press. -2006. – 482 p. ISBN: 9781587160080, 9780429204791.

12. OpenAI. ChatGPT (GPT-4o) [Large language model]. [https://chat.openai.com](https://chat.openai.com/). –Date of access: 08.06.2025.

***Cведения об авторах***

Сулейменов К.М. - кандидат физико-математических наук, PhD, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан; Общественный фонд «TEMS-Technology, Education and Mathematical Science», Астана, Казахстан, e-mail: [kenessarymath@gmail.com](mailto:kenessarymath@gmail.com);

Мамытбекова Г.K. - магистр ветеринарных наук, Казахский университет технологии и бизнеса им. К. Кулажанова, Астана, Казахстан, e-mail: [gulnur4284@mail.ru](mailto:gulnur4284@mail.ru);

Нұрымов Ж.Ж.- магистр химических наук, Казахский университет технологии и бизнеса им. К. Кулажанова, Астана, Казахстан, e-mail: [njd-jainar@mail.ru](mailto:njd-jainar@mail.ru);

Сатенов К. Г. **-** кандидат химических наук, Казахский университет технологии и бизнеса им. К. Кулажанова, ТОО «КМГ Инжиниринг», Астана, Казахстан, e-mail: [K.Satenov@kmge.kz](mailto:K.Satenov@kmge.kz);

Сүлеймен Е.М. - кандидат химических наук, PhD, Казахский университет технологии и бизнеса им. К. Кулажанова, Астана, Казахстан, ТОО «КМГ Инжиниринг», Астана, Казахстан, Кокшетауский университет им. Ш. Уалиханова, Кокшетау, Казахстан, e-mail: [Syerlan75@yandex.kz](mailto:Syerlan75@yandex.kz).

***Information about the authors***

Suleimenov K.M.-Candidateof Physics and Mathematics Sciences,PhD, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, Public Foundation "TEMS-Technology, Education and Mathematical Science", Astana, Kazakhstan, e-mail: [kenessarymath@gmail.com](mailto:kenessarymath@gmail.com);

Mamytbekova G.K. **-** Master of Veterinary Sciences, Kazakh University of Technology and Business named after K. Kulajanov, Astana, Kazakhstan,e-mail: [gulnur4284@mail.ru](mailto:gulnur4284@mail.ru);

Nurymov Zh. Zh.- Master of Chemical Sciences, Kazakh University of Technology and Business named after K. Kulajanov, Astana, Kazakhstan,e-mail: [njd-jainar@mail.ru](mailto:njd-jainar@mail.ru);

Satenov K.G. - candidate of chemical sciences, K. Kulazhanov Kazakh University of Technology and Business, KMG Engineering” LLP, Astana, Kazakhstan, e-mail: [K.Satenov@kmge.kz](mailto:K.Satenov@kmge.kz);

Suleimen Ye.M. - candidate of Chemical Sciences, PhD, K. Kulazhanov Kazakh University of Technology and Business, Astana, Kazakhstan, KMG Engineering” LLP, Astana, Kazakhstan, Sh. Ualikhanov Kokshetau University, Kazakhstan, e-mail: [Syerlan75@yandex.kz](mailto:Syerlan75@yandex.kz).

IRSTI 31.15.15

**MOLECULAR-LEVEL ASSESSMENT OF THE CORROSION INHIBITION PROPERTIES OF ONO-TYPE SCHIFF BASES USING DFT CALCULATIONS AND MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS**

**R.Vardanyan**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0009-0003-6291-8191)**, E.Kozhevnikova**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0009-0002-4406-827X)**, N.Akatyev**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0001-9248-2753)

*M.Utemisov West Kazakhstan University, Uralsk, Kazakhstan*

Corresponding author: [nikolay.akatyev@wku.edu.kz](mailto:nikolay.akatyev@wku.edu.kz)

This study presents a molecular-level evaluation of two ONO-type Schiff bases using density functional theory (DFT) and molecular dynamics (MD) simulations to elucidate their anticorrosion performance. The Schiff bases, synthesized from *o*-aminophenol with *o*-hydroxyacetophenone (SB1) and 3,5-di-*tert*-butylsalicylaldehyde (SB2), were investigated in terms of their electronic structure, reactivity descriptors, and adsorption behavior on the Fe(110) surface. DFT calculations at the B3LYP/6-311+G(d,p) level in an aqueous phase revealed key differences in molecular properties such as frontier orbital energies, dipole moment, energy gap, and charge distribution. Mulliken population analysis and Fukui functions identified the primary reactive centers, emphasizing the role of heteroatoms in surface adsorption interactions. Global reactivity descriptors were also evaluated to compare the inhibitors' electron-donating and accepting capabilities. Complementary MD simulation provided insight into the effect of the geometry of molecules and substituents on the adsorption process. SB1 showed a more favorable space orientation and stronger surface interaction, while steric hindrance from bulky *tert*-butyl groups in SB2 limited its adsorption efficacy. This integrated computational approach offers a detailed understanding of structure–activity relationships in corrosion inhibitors and supports the rational design of next-generation materials for metal protection.

**Keywords:** density functional theory (DFT), quantum chemical calculations, molecular dynamics (MD) simulation, organic corrosion inhibitors, Schiff bases, quantum chemical descriptors, adsorption.

**ТФТ-ЕСЕПТЕУЛЕРІ МЕН МОЛЕКУЛАЛЫҚ ДИНАМИКАЛЫҚ ҮЛГІЛЕУ АРҚЫЛЫ ONO-ТИПТІ ШИФФ НЕГІЗДЕРІНІҢ КОРРОЗИЯҒА ҚАРСЫ ҚАСИЕТТЕРІН МОЛЕКУЛАЛЫҚ ДЕҢГЕЙДЕ БАҒАЛАУ**

**Р. Варданян, Е. Кожевникова, Н. Акатьев**

*М.Өтемісов атындағы Батыс Қазақстан университеті, Орал, Қазақстан,*

e-mail: [nikolay.akatyev@wku.edu.kz](mailto:nikolay.akatyev@wku.edu.kz)

Осы зерттеуде коррозияға қарсы қасиеттерін анықтау мақсатында ONO-тиіпті екі Шифф негізіне тығыздық функционалы теориясы (ТФТ) және молекулалық динамика (МД) әдістері қолданылып, молекулалық деңгейде бағалау жүргізілді. *О*-аминфенол мен *о*-гидроксиацетофеноннан (SB1), сондай-ақ 3,5-ди-*трет*-бутилсалицил альдегидтен (SB2) синтезделген Шифф негіздерінің электрондық құрылымы, реактивтілік сипаттамалары және Fe(110) бетіне адсорбциялану тәртібі зерттелді. B3LYP/6-311+G(d,p) деңгейінде су фазасында жүргізілген DFT есептеулері молекулалық қасиеттерде - шекаралық орбитальдар энергиясы, дипольдік момент, энергетикалық аралық және зарядтардың таралуы секілді - негізгі айырмашылықтарды көрсетті. Малликен бойынша зарядтарды тарату және Фукуи функцияларын талдау реакцияға бейім алғашқы орталықтарды анықтап, беткі адсорбциялық әрекеттесулердегі гетероатомдардың рөлін айқындады. Ингибиторлардың электрон беру және қабылдау қабілеттерін салыстыру үшін жаһандық реактивтілік дескрипторлары да бағаланды. Қосымша MD модельдеуі молекулалық геометрия мен орынбасар топтардың адсорбция процесіне әсерін нақтылауға мүмкіндік берді. SB1 молекуласы метал бетіне қолайлырақ орналасып, күштірек әрекеттесу көрсетсе, SB2 құрамындағы көлемді трет-бутил топтары стереоқиындық тудырып, оның адсорбциялық тиімділігін шектеді. Мұндай кешенді есептік әдіс коррозия ингибиторларының құрылымы мен белсенділігі арасындағы өзара байланысты тереңірек түсінуге жол ашады және металдарды қорғауға арналған жаңа буындағы материалдарды ұтымды жобалауға ықпал етеді.

**Түйін сөздер:** тығыздық функционалы теориясы (ТФТ), кванттық-химиялық есептеулер, молекулалық-динамикалық (МД) модельдеу, органикалық коррозия ингибиторлары, Шифф негіздері, кванттық-химиялық дескрипторлар, адсорбция.

**ОЦЕНКА АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ОСНОВАНИЙ ШИФФА ONO-ТИПА НА МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ DFT-РАСЧЕТОВ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

**Р. Варданян, Е. Кожевникова, Н. Акатьев**

*Западно-Казахстанский университет им. М.Утемисова, Уральск, Казахстан,*

e-mail: [nikolay.akatyev@wku.edu.kz](mailto:nikolay.akatyev@wku.edu.kz)

В настоящем исследовании на молекулярном уровне проведена оценка антикоррозионных свойств двух оснований Шиффа ONO-типа с использованием методов теории функционала плотности (ТФП) и молекулярной динамики (МД). Основания Шиффа, синтезированные из *о*-аминофенола, *о*-гидроксиацетофенона (SB1) и 3,5-ди-*трет*-бутилсалицилового альдегида (SB2), были исследованы с точки зрения их электронной структуры, характеристик реакционной способности и поведения при адсорбции на поверхности Fe(110). Расчеты методом DFT на уровне B3LYP/6-311+G(d,p) в водной фазе выявили ключевые различия в молекулярных свойствах, таких как энергии граничных орбиталей, дипольный момент, энергетическая щель и распределение заряда. Анализ распределения зарядов по Малликену и функций Фукуи выявили первичные реакционные центры, подчеркнув роль гетероатомов в поверхностных адсорбционных взаимодействиях. Для сравнения способности ингибиторов отдавать и принимать электроны также были оценены глобальные дескрипторы реакционной способности. Дополнительное МД-моделирование позволило получить представление о влиянии геометрии молекул и заместителей на процесс адсорбции. SB1 показал более благоприятную пространственную ориентацию и более сильное поверхностное взаимодействие, в то время как стерические препятствия из-за объёмных *трет*-бутильных групп в SB2 ограничивали эффективность его адсорбции. Такой комплексный вычислительный подход обеспечивает детальное понимание взаимосвязи структуры и активности ингибиторов коррозии и способствует рациональному проектированию материалов нового поколения для защиты металлов.

**Ключевые слова:** теория функционала плотности (ТФП), квантово-химические расчеты, молекулярно-динамическое (МД) моделирование, органические ингибиторы коррозии, основания Шиффа, квантово-химические дескрипторы, адсорбция.

**Introduction.** Corrosion is a pervasive issue that leads to significant material degradation and economic losses across various industries. Organic corrosion inhibitors have emerged as an effective and versatile solution to mitigate corrosion, particularly in aggressive environments such as acidic media. These inhibitors function by adsorbing onto the metal surface, forming a protective barrier that reduces the interaction between the metal and the corrosive environment. Organic inhibitors, often containing heteroatoms like nitrogen, oxygen, and sulfur, as well as π-electron systems, exhibit strong adsorption due to their ability to donate and accept electrons [1]. Their efficiency, environmental compatibility, and tunable molecular structures make them a focus of extensive research for sustainable corrosion protection. These inhibitors are widely used in acidic environments for applications such as descaling, acid pickling, and oil-well protection, demonstrating high inhibition efficiency [2].

Schiff bases offer several advantages over other organic corrosion inhibitors. Schiff bases contain imine (−C=N−) groups and heteroatoms (nitrogen, oxygen), which provide multiple active sites for adsorption onto metal surfaces, enhancing their inhibition efficiency [3]. Their molecular structure allows strong interactions with metal surfaces, forming stable protective films that effectively block corrosion processes [4]. In addition, Schiff bases can be easily synthesized and modified to optimize their properties for specific environments, making them adaptable to various industrial applications[5].

The mechanisms of organic inhibitors, including adsorption and electron transfer, are well-studied using computational and experimental approaches [6]. Quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations, play a crucial role in the research and development of modern corrosion inhibitors. Quantum chemical methods, such as Density Functional Theory (DFT), are used to calculate molecular reactivity descriptors (e.g., HOMO-LUMO energies, dipole moments, Fukui functions) to predict the adsorption behavior and inhibition efficiency of inhibitors on metal surfaces [7]. MD simulations provide insights into the dynamic interactions between inhibitor molecules and metal surfaces, including adsorption configurations, binding energies, and surface coverage. This helps evaluate the stability and effectiveness of inhibitors under realistic conditions [8]. These methods enable the design and optimization of inhibitors by identifying key structural features. These methods also help to explain the experimental results.

In this work, the inhibitory properties of two ONO-type Schiff bases (Figure 1) synthesized by condensation of *o*-aminophenol and *o*-hydroxyacetophenone (SB1), as well as *o*-aminophenol and 3,5-di-*tert*-butylsalicylaldehyde (SB2), were investigated using DFT calculations and MD simulation.



**Fig. 1 - Chemical structure with atomic enumeration of investigated ONO-type Schiff bases**

**Materials and methods.** All quantum chemical calculations were performed on a desktop PC with Windows 11, a 12th generation Intel(R) Core (TM) i7-12700H 2.30 GHz, 16GB RAM) with GAMESS software [9]. Initially, full geometry optimization was achieved using the Molecular Mechanics (MM+) force field. The results from MM+ were further selected as input and re-optimized using semi-empirical PM3 to obtain the equilibrium geometry. Final geometry optimization and quantum chemical parameters were obtained by density functional theory (DFT) calculations. To calculate optimized geometrical structure, atomic charges, and energies, the Lee-Yang-Parr Becke’s three-parameter hybrid functional method (B3LYP) with the split-valence double-zeta polarized basis set 6-311+G(d,p) was used. All DFT calculations were done in the aqueous phase because it is well-known that the electrochemical corrosion always appears in an aqueous medium. The solvent (H2O) was incorporated via the Conductor-like Screening Model (COSMO) [10].

The following quantum chemical indices, describing global reactivity were considered: the energy of the highest occupied molecular orbital (E*HOMO*), the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (E*LUMO*), energy gap (ΔE*gap*), the ionization potential (IP), the electron affinity (EA), electronegativity (χ), global hardness (η), softness (σ), electrophilicity (ω) and nucleophilicity (ε) indexes, back-donation energy (E*b-d*), total negative charge (TNC, TNC/*n*, where *n* - total number of atoms in molecule), and fraction of transferred electrons (ΔN) were considered in accordance with the following equations [11]:

ΔE*gap* = E*LUMO* - E*HOMO* (1)

IP = - E*HOMO* (2)

EA = - E*LUMO* (3)

 (4)

 (5)

 (6)

 (7)

 (8)

 (9)

 (10)

where χ*Fe* and χ*inh* - the absolute electronegativity of the iron atom and the inhibitor molecule, respectively; η*Fe* and η*inh* the absolute hardness of the iron atom and the inhibitor molecule, respectively. The electronegativity of iron is 7 eV, and the total hardness is 0 eV.

According to the Koopman’s theorem, the HOMO energy is related to IP while the LUMO energy is related to EA. Electronegativity (χ) and global hardness (η) were evaluated based on the finite difference approximation as linear combinations of the calculated IP and EA. The global softness (σ) is the reciprocal of the global hardness. The global electrophilicity index (ω) describes the stabilization of a molecule after the acquisition of an additional number of electrons. The nucleophilicity index (ε) is the reciprocal of the global electrophilicity index [12].

*Molecular dynamics simulation.*The intensity of the interactions between the examined inhibitor and metal surface was determined using molecular dynamics (MD) simulations. MD simulation is a modern computational technique crucial for theoretical studies of the interaction between inhibitors and metal surfaces.

The MD simulations were carried out by using the GROMACS 2020.4 software [13]. Adsorption energy was calculated by Equation (11):

E*adsorption* = E*total* - (E*Fe(110)* + E*inhibitor*) (11)

where E*adsorption* is the adsorption energy (or interaction energy) corresponds to the amount of energy released or absorbed as 1 mole of adsorbate molecules is adsorbed on the adsorbent, E*total* is the total energy of the whole system (surface Fe(110) + inhibitor molecule), E*Fe(110)* is the energy of the metal and E*inhibitor* is the energy of the inhibitor molecule. The binding energy is regarded as the reciprocal of the adsorption energy of the inhibitor molecule as follows (12):

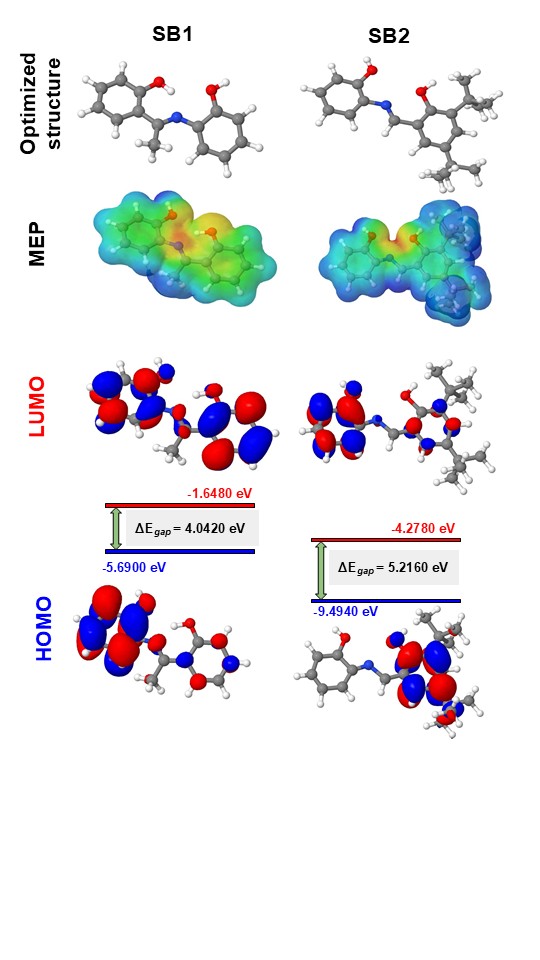
E*binding* = -E*adsorption* (12)

where E*binding* is the binding energy.

The Fe (110) metal structure was chosen due to its lowest surface energy, thermodynamic stability and the largest area of the Fe crystal [14].

**Results and discussion.** The inhibitory properties of Schiff bases are investigated using quantum chemical methods, focusing on the electronic structure and reactivity descriptors. Density Functional Theory (DFT) calculations provided insights into molecular orbitals, charge distribution, and adsorption behavior on metal surfaces to evaluate the mechanisms underlying their corrosion inhibition performance.

*Frontier molecular orbitals (FMO) energies and molecular electrostatic potential (MEP).*The electronic properties of Schiff bases, including their reactivity and adsorption behavior on metal surfaces, can be effectively analyzed using Frontier Molecular Orbitals (FMOs) and Molecular Electrostatic Potential (MEP). Optimized geometry, HOMO, LUMO energies and density distribution, energy gap (ΔE*gap*), and MEP for SB1 and SB2 molecules calculated using DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) method are presented in Figure 2. The positively charged lobe is indicated by the blue color, and the negatively charged lobe is indicated by the red color.



**Fig.2 - HOMO, LUMO energies and density distribution, energy gap (ΔE*gap*), and MEP for SB1 (A) and SB2 (B) mole­culescalculated using DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) method**

As evident from the optimized structures, both Schiff bases belong to the C1 point group and exhibit non-planar geometries. This conformational behavior can be attributed to the free rotation around C\*C σ-bonds and the steric repulsion between similarly charged functional groups, such as -OH.

The MEP maps reveal electron-rich regions (depicted in red) and electron-deficient regions (in blue). Both SB1 and SB2 exhibit areas of negative electrostatic potential localized around oxygen and nitrogen atoms, suggesting these sites as potential adsorption centers on the metal surface. Notably, SB1 displays more intense and spatially confined electron-rich zones, indicating stronger and more specific interaction sites for bonding with metal. The high electron density around the donor atoms (O and N) enhances the likelihood of chemisorption, which is one of the key factors for the mechanism in the inhibition of metal corrosion.

In the SB1 molecule, the HOMO is primarily localized on the phenolic ring and the azomethine (-CH=N) group, particularly around the oxygen and nitrogen atoms. This indicates that these regions are electron-rich and capable of donating electrons to the vacant *d*-orbitals of metal atoms during adsorption. The LUMO is also distributed over the azomethine group and partially over the adjacent aromatic ring, suggesting that these sites are favorable for accepting back-donated electrons from the metal surface, thereby enhancing adsorption stability. In contrast, in the SB2 molecule, the HOMO is delocalized over the aromatic ring but exhibits lower electron density on the heteroatoms compared to SB1, implying a reduced ability to donate electrons to the metal. The LUMO is primarily located on the azomethine moiety and parts of the aromatic system. Its delocalized nature suggests a reduced capacity for back-donation, potentially lowering the efficiency of adsorption. Therefore, the co-localization of the HOMO and LUMO near the donor atoms (N and O) in SB1 indicates a strong potential for bidirectional interactions with the metal surface, involving both electron donation and back-donation. In contrast, the FMOs in SB2 are more dispersed and less concentrated near key donor sites, suggesting weaker and less specific interactions with the metal surface.

The HOMO energy reflects a molecule’s ability to donate electrons to the metal surface. SB1 exhibits a higher HOMO energy compared to SB2, indicating a stronger electron-donating capability, which promotes adsorption onto the metal surface and facilitates the formation of a protective film. The LUMO energy is associated with the molecule’s capacity to accept electrons. SB2 possesses a lower LUMO energy, suggesting a greater ability to accept electrons, which may enhance back-donation interactions from the metal. Furthermore, SB1 displays a smaller energy gap (ΔE*gap*) than SB2, indicating higher chemical reactivity and a stronger potential for interaction with the metal surface.

The obtained results indicate that SB1 is more chemically reactive and has stronger inhibition potential than SB2, owing to its higher HOMO energy (enhanced electron-donating ability), lower ΔE*gap* (greater chemical reactivity), and more favorable MEP distribution (stronger adsorption affinity toward the metal surface).

*Mulliken atomic charge distribution (MACD) and Fukui functions analysis.*Mulliken charge distribution analysis provides essential information on the electronic structure of corrosion inhibitor molecules by estimating the partial atomic charges [15]. Atoms with higher negative charges, typically heteroatoms such as nitrogen, oxygen, or sulfur, are identified as potential adsorption centers capable of donating electrons to the vacant orbitals of metal atoms. Additionally, the charge distribution influences total molecular polarity and orientation during adsorption on metal surfaces, and consequently is a valuable tool for understanding and predicting the corrosion inhibition performance of organic molecules.

In turn, Fukui functions are mathematical descriptors derived from Density Functional Theory (DFT) that quantify the reactivity of specific atomic sites in a molecule [16]. They indicate how the electron density of a molecule changes upon gaining or losing electrons, making them useful for identifying the most reactive sites in a molecule potentially suitable for nucleophilic, electrophilic or radical attack. Therefore, Fukui functions are integral to understanding the electronic properties and reactivity of corrosion inhibitors at the molecular level.

The condensed Fukui functions are calculated using the finite-difference approximation as follows:

 (For nucleophilic attack)

 (For electrophilic attack)

 (For radical attack)

The results of the calculation of Mulliken atomic charges and the values of the Fukui functions for ONO-type Schiff bases are presented in Table 1. For simplicity, the charges and Fukui functions of the hydrogen (H) atoms were removed.

**Table 1 - Mulliken atomic charges and Fukui functions calculated using DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) for ONO-type Schiff bases**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Atoms\* | P*k*(N) | P*k*(N+1) | P*k*(N-1) |  |  |  |  |
| **SB1** | | | | | | | |
| C(1) | 0.2454 | 0.3213 | -0.3244 | 0.0759 | -0.0790 | -0.0015 |  |
| C(2) | 0.0902 | -0.1359 | -0.1046 | -0.0457 | 0.0144 | -0.0156 |  |
| C(3) | -0.0669 | -0.0746 | 0.0116 | -0.0077 | -0.0785 | -0.0431 |  |
| C(4) | -0.1032 | -0.0974 | -0.0842 | 0.0058 | -0.0190 | -0.0066 |  |
| C(5) | -0.0688 | -0.1289 | -0.0572 | -0.0601 | -0.0116 | -0.0358 |  |
| C(6) | -0.1900 | -0.0480 | -0.2005 | **0.1420** | 0.0105 | 0.0762 |  |
| C(7) | 0.2863 | 0.1802 | 0.3241 | -0.1061 | -0.0378 | -0.0719 |  |
| N(8) | -0.5385 | -0.5096 | -0.5697 | 0.0289 | **0.0312** | 0.0300 |  |
| C(9) | 0.1197 | 0.1951 | 0.2121 | 0.0754 | -0.0924 | -0.0085 |  |
| C(10) | -0.0682 | -0.1382 | -0.0699 | -0.0700 | 0.0017 | -0.0341 |  |
| C(11) | -0.0977 | -0.0827 | -0.0602 | 0.0150 | -0.0375 | -0.0112 |  |
| C(12) | -0.0844 | -0.1067 | -0.0689 | -0.0223 | -0.0155 | -0.0189 |  |
| C(13) | -0.1040 | -0.1654 | -0.0334 | -0.0614 | -0.0706 | -0.0660 |  |
| C(14) | 0.1784 | 0.2870 | 0.1939 | 0.1086 | -0.0155 | **0.0465** |  |
| O(15) | -0.3654 | -0.4101 | -0.3417 | -0.0447 | -0.0237 | -0.0342 |  |
| O(16) | -0.3734 | -0.4759 | -0.2864 | -0.1025 | -0.0870 | -0.0947 |  |
| C(17) | -0.3276 | -0.2665 | -0.3067 | 0.0611 | -0.0209 | 0.0201 |  |
| **SB2** | | | | | | | |
| C(1) | 0.1309 | 0.3687 | 0.2464 | **0.2378** | -0.1155 | **0.1766** |  |
| C(2) | 0.0683 | -0.0389 | -0.0519 | -0.1072 | 0.1202 | -0.1137 |  |
| C(3) | 0.0701 | 0.0521 | -0.0446 | -0.0180 | 0.1147 | -0.0663 |  |
| C(4) | 0.0437 | -0.0314 | -0.0373 | -0.0751 | 0.0810 | -0.0780 |  |
| C(5) | -0.0425 | 0.0249 | -0.0694 | 0.0674 | 0.0269 | 0.0202 |  |
| C(6) | -0.0881 | -0.1802 | -0.1207 | -0.0921 | 0.0326 | -0.0623 |  |
| C(7) | 0.1598 | 0.2850 | 0.1061 | 0.1252 | 0.0537 | 0.0357 |  |
| N(8) | -0.3201 | -0.5249 | -0.5653 | -0.2048 | **0.2462** | -0.2255 |  |
| C(9) | 0.0426 | 0.1361 | 0.1816 | 0.0935 | -0.1390 | 0.1162 |  |
| C(10) | -0.0075 | -0.0350 | -0.1255 | -0.0275 | 0.1180 | -0.0727 |  |
| C(11) | -0.1335 | -0.1027 | -0.0999 | 0.0308 | -0.0336 | 0.0322 |  |
| C(12) | -0.0566 | -0.0446 | -0.1326 | 0.0120 | 0.0760 | -0.0320 |  |
| C(13) | -0.1342 | -0.0829 | -0.1334 | 0.0513 | -0.0008 | 0.0260 |  |
| C(14) | 0.2204 | 0.2120 | 0.1496 | -0.0084 | 0.0708 | -0.0396 |  |
| O(15) | -0.3689 | -0.3665 | -0.3835 | 0.0024 | 0.0146 | -0.0061 |  |
| O(16) | -0.4093 | -0.2961 | -0.4622 | 0.1132 | 0.0529 | 0.0301 |  |
| C(18) | -0.2399 | -0.2536 | -0.1980 | -0.0137 | -0.0419 | 0.0141 |  |
| C(19) | -0.2875 | -0.2919 | -0.2502 | -0.0044 | -0.0373 | 0.0164 |  |

\* - *atomic enumeration* *is in accordance with Fig.1.*

The Mulliken atomic charge distribution analysis shows that regions of high electron density are located on the heteroatoms (nitrogen and oxygen) of both molecules. Therefore, these atoms serve as potential adsorption centres and contribute to the formation of a protective film on the metal surface. In both molecules, the nitrogen atom of the imine group (N8) has the highest electron density and is identified as the primary electrophilic centre, as confirmed by the corresponding Fukui function values.

Furthermore, the presence of *tert*-butyl substituents increases the susceptibility of nitrogen atoms to electrophilic attack, which is attributed to the electron donor properties of *tert*-butyl groups, increasing the total electron density in the molecule. This effect also makes the C(1) atom a potential center of radical attack.

Carbon atoms C(6) in SB1 and C(1) in SB2 were identified as potential centers for nucleophilic attack in both molecules. The shift in the nucleophilic reaction center is likewise attributed to the presence of *tert*-butyl groups. Acting as first-kind orientants, they increase the electron density in the aromatic system, particularly at the *ortho*- and *para*-positions. In the presence of a hydroxyl group, this results in a significant enhancement of electron density at the C(1) atom.

The combination of high electron density and favorable Fukui function values at key heteroatoms strongly supports the effective adsorption of the investigated inhibitor molecules onto the steel surface. This charge distribution further underpins the ability of the Schiff bases to interact with the steel surface through both electron donation and acceptance mechanisms, thereby enhancing their corrosion inhibition efficiency.

*Molecular reactivity descriptors.*Molecular reactivity descriptors are quantitative parameters that characterize the electronic structure and chemical reactivity of molecules. In the study of corrosion inhibitors, these descriptors are used to predict and understand the interaction between inhibitor molecules and metal surfaces. These descriptors are essential for designing and optimizing corrosion inhibitor structures for high efficiency and stability. Quantum chemical descriptors calculated for the investigated Schiff bases molecules in aqueous phase are listed in Table 2.

**Table 2 - Molecular reactivity descriptors calculated for ONO-type Schiff bases calculated using DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) in aqueous phase**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Descriptor** | **SB1** | **SB2** |
| Total energy (E*tot*), a.u. | -746.25 | -1021.14 |
| Dipole moment (μ), D | 2.8142 | 1.7517 |
| Ionization energy (IP), eV | 5.6900 | 9.4940 |
| Electron affinity (EA), eV | 1.6480 | 4.2780 |
| Electronegativity (), eV | 3.6690 | 6.8860 |
| Chemical hardness (*η*), eV | 2.0210 | 2.6080 |
| Chemical softness (σ), eV | 0.4948 | 0.3834 |
| Electrophilicity index (ω), eV | 6.7308 | 23.7085 |
| Nucleophilicity index (*ε*), eV | 0.1486 | 0.0422 |
| Back-donation energy (E*b-d*, eV) | -0.5053 | -0.6520 |
| Fraction of transferred electrons (Δ*N*) | -0.8241 | -0.0219 |
| TNC | -2.4783 | -3.5265 |
| TNC/*n* | -0.0826 | -0.0691 |
| Inhibition efficiency (in 0.5 mol·dm-3 H2SO4) [17], % | 86,55 | 56,05 |

The calculated total energy values (E*tot*) indicate greater stability of SB2 molecule. The dipole moment (μ) reflects the polarity of the inhibitor molecule and provides insights into its adsorption behavior. A higher dipole moment generally indicates stronger molecular polarity, which can enhance the interaction between the inhibitor and the metal surface through electrostatic forces. Molecules with significant dipole moments tend to learn more effectively on the metal surface, promoting the formation of a compact and stable protective film. The calculation results indicate that SB1 has a higher dipole moment and, accordingly, has more intense inhibitory properties, which is consistent with experimental data.

Ionization energy (IE) and electron affinity (EA) are key descriptors of the electronic properties of corrosion inhibitors. Ionization energy reflects the ability of a molecule to donate electrons; a lower IE indicates that the molecule can more easily donate electrons to the vacant *d*-orbitals of metal atoms, enhancing adsorption. Electron affinity measures the tendency of a molecule to accept electrons. Therefore, a higher EA suggests a stronger ability to accept electrons from the metal surface. Together, these parameters describe the molecule’s ability to engage in donor - acceptor interactions with the metal, stabilizing the adsorbed layer and improving corrosion inhibition efficiency. The calculated values of the ionization energy indicate that SB1 is a more effective inhibitor, which is also consistent with the experimental results. The values of electron affinity indicate that the most effective inhibitor should be SB2. Most likely, this result is due to the presence of *tert*-butyl groups, which make charges on potential electrophilic centers more positive, thereby increasing acceptor properties of the whole molecule.

Electronegativity () also plays a critical role in describing the properties of corrosion inhibitors. Molecules with high electronegativity tend to attract electrons, enabling them to form stable interactions with the partially positive metal atoms. A higher electronegativity value for SB2 molecule implies it's more effective interaction with the metal surface and therefore has higher inhibitory properties. However, the lower inhibition efficiency is likely because the large *tert*-butyl groups create significant sterical hindrance.

Chemical hardness (*η*) and softness (σ) are also important descriptors for understanding the reactivity of corrosion inhibitors. In corrosion inhibition, soft molecules are often more effective because their higher polarizability and greater reactivity enhance their ability to adsorb onto the metal, form stable complexes, and protect the surface. Thus, chemical softness is typically associated with higher inhibition efficiency. A higher chemical softness value and a lower chemical hardness value for SB1 clearly indicate its more effective inhibitory properties.

Electrophilicity (ω) and nucleophilicity (*ε*) indexes provide insight into the chemical reactivity of corrosion inhibitors. High nucleophilicity and low electrophilicity show enhanced adsorption of inhibitor molecules on metal surfaces, and therefore they are critical for predicting and describing the efficiency of corrosion inhibitors. As can be seen, the values of both parameters also confirm the high effectiveness of SB1 as a corrosion inhibitor.

Back-donation energy (E*b-d*) describes the ability of inhibitor molecules to accept electron density from the metal surface into their LUMO. A negative back-donation energy indicates that, in addition to donating electrons to the metal, the inhibitor can also accept electrons from the metal's surface. This two-way electron transfer strengthens the adsorption interaction, leading to the formation of a more stable protective film. The results of the calculations indicate that both molecules, especially SB2, tend to accept electrons from the metal. However, the sterical hindrance caused by tert-butyl groups does not allow the orbitals to be at the distance necessary for back-donation and thereby reduces its inhibitory effectiveness.

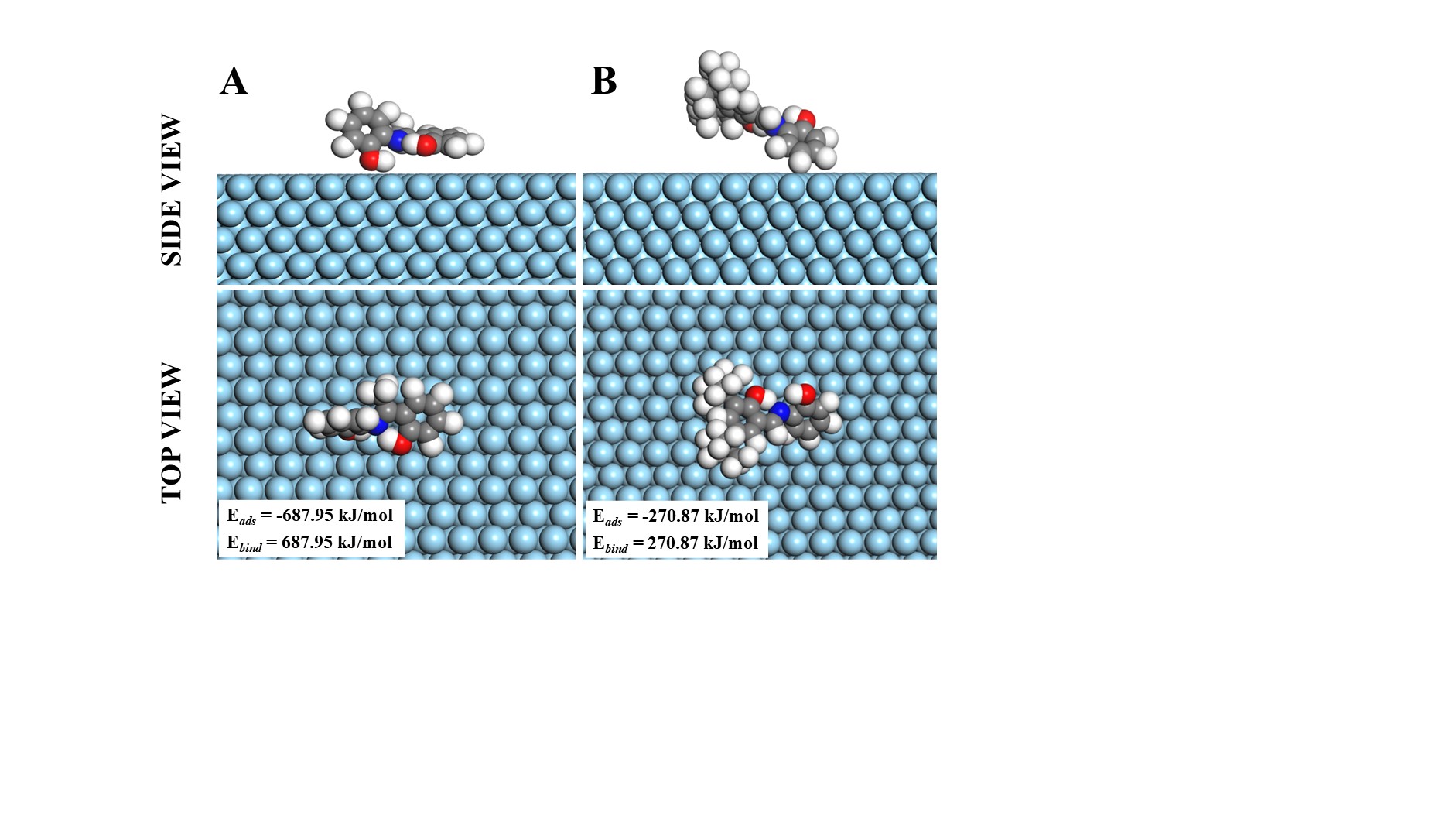
The fraction of transferred electrons (ΔN) quantifies the extent of electron transfer from a corrosion inhibitor molecule to the metal surface. Generally, a higher ΔN value corresponds to a greater ability of the molecule to stabilize on the metal surface through donor–acceptor interactions, enhancing its corrosion inhibition efficiency. A negative ΔN suggests that both inhibitor molecules can accept electrons from the metal, which leads to the reduction of the adsorption intensity. A more negative ΔN value calculated for SB1 clearly indicates its lower propensity to accept electrons from the metal surface and, therefore, its higher inhibition efficiency.

The total negative charge (TNC) represents the sum of all negative atomic charges within a molecule, providing an overall measure of its electron-donating ability. A more negative TNC value indicates a greater capacity for electron donation to the metal surface, promoting stronger sorption and enhancing corrosion protection. The ratio TNC/*n*, where *n* is the number of atoms in the molecule, normalizes the total negative charge relative to molecular size, allowing for more accurate comparisons between inhibitors of different molecular weights. Higher TNC/*n* values suggest a more efficient distribution of electron density, which correlates with improved adsorption strength and inhibition efficiency. The values of these parameters for the studied molecules indicate a more efficient distribution of electron density in molecule SB1 and, consequently, its higher inhibition efficiency.

Thus, most of the calculated parameters clearly confirm the high inhibition efficacy of SB1 compared to SB2. The insignificant differences between the calculation results and the experimental data are explained by the peculiarity of the structure of SB2 molecule, in particular, the presence of two bulky *tert*-butyl groups and their steric effects.

*Molecular dynamic simulation.*Molecular dynamics (MD) simulation is used to study the dynamic behavior of molecules and their interactions. MD simulations provide insights into inhibitor molecules interaction with metal surfaces, including adsorption configurations, binding energies, and the formation of protective films. MD simulations help quantify the effectiveness of inhibitors by analyzing parameters like surface coverage, interaction energy, and molecular orientation. By simulating different molecular structures, MD makes it possible to identify characteristics that increase adsorption and corrosion resistance and thus help design more effective inhibitors. This approach significantly complements experimental results and quantum chemical methods, providing a dynamic perspective on inhibitor performance.

The top and side views of the optimal configurations of both studied Schiff bases on the Fe(110) surface are shown in Figure 3.



**Fig. 3 - Side and top views of the most appropriate conﬁgu­ration for adsorption of SB1 (A) and SB2 (B) mole­cules on the Fe (1****10) surface obtained by MD simulations**

As can be seen, the SB1 molecule lying flat on the Fe(110) surface. The corresponding values of the adsorption energy indicate a more effective interaction between the SB1 molecules and the Fe(110) surface. The presence of two bulky *tert*-butyl substituents in SB2 structure prevents effective adsorption of the inhibitor due to sterical hindrance. As a result, the inhibitor molecule is positioned at an angle, which also prevents effective interaction with the metal surface of all potential sorption centres, leading to the decrease of inhibition efficiency.

*Proposed adsorption mechanism.*Based on the results obtained, a mechanism of sorption of the studied ONO-type Schiff bases on the Fe(110) surface was proposed and shown in Figure 4.



**Fig. 4 - Proposed adsorption mechanism for SB1 and SB2 on the Fe (110) surface in accordance**

**with calculated descriptors**

As can be seen, the SB1 molecule has a flatter orientation relative to the metal surface than the SB2. This is due to the presence of bulky *tert*-butyl substituents, which create steric hindrance to more effective adsorption. More positive changes in heteroatoms in SB2 molecule also reduce the adsorption efficiency due to weaker interactions with the metal surface.

SB1 exhibits higher inhibition efficiency (86.55%) due to its favorable electronic properties, including a higher dipole moment (2.8142 D), lower ionization energy (5.6900 eV), and greater chemical softness (0.4948 eV). These parameters enhance its ability to donate electrons to the metal surface, forming stable donor-acceptor interactions. Additionally, SB1's flatter orientation relative to the metal surface facilitates effective adsorption through its heteroatoms, as supported by its higher total negative charge (TNC = -2.4783) and fraction of transferred electrons (ΔN=−0.8241). In contrast, SB2 shows lower inhibition efficiency (56.05%) due to steric hindrance caused by bulky *tert*-butyl groups, which limit its adsorption capacity. Despite its higher electronegativity (6.8860 eV) and electron affinity (4.2780 eV), these properties result in weaker donor-acceptor interactions and reduced adsorption intensity. The steric effects also prevent optimal alignment of adsorption centers, further decreasing its effectiveness. The back-donation of electrons from the *d*-orbitals of the metal enhances the interaction of SB1 with the Fe(110) surface. Despite the fact that the LUMO energy values for SB2 indicate its better ability to accept electrons from the metal surface, more efficient back-donation is observed for SB1 due to the localization of LUMO on both aromatic systems and the absence of steric hindrance.

**Conclusion.** This study employed density functional theory (DFT) and molecular dynamics (MD) simulations to evaluate the corrosion inhibition performance of two ONO-type Schiff bases. The quantum chemical calculations revealed that SB1 possesses more favorable electronic properties for corrosion inhibition, including a higher HOMO energy, lower energy gap (ΔE*gap*), greater dipole moment, and enhanced chemical softness, all of which contribute to its excellent electron-donating ability and reactivity. The molecular electrostatic potential (MEP) maps and frontier molecular orbital (FMO) distributions indicated that SB1 provides more effective adsorption centers localized on heteroatoms, promoting stronger interactions with the metal surface. Mulliken charge analysis and Fukui function evaluations further supported the predominance of nitrogen and oxygen atoms as active sites for adsorption, particularly in SB1. The calculated global reactivity descriptors consistently pointed to SB1's higher inhibitory efficiency. Moreover, MD simulations confirmed that SB1 adopts a favorable flat orientation on the Fe(110) surface, maximizing its surface coverage and interaction energy, while steric hindrance from bulky *tert*-butyl substituents in SB2 decreases its adsorption efficiency. In summary, SB1 demonstrated excellent corrosion inhibition performance compared to SB2, both theoretically and experimentally. These findings highlight the value of integrated approaches for the rational design of effective corrosion inhibitors.

**References**

1. Al-Amiery A.A., Isahak W.N.R.W., Al-Azzawi W.K. Corrosion Inhibitors: Natural and Synthetic Organic Inhibitors//Lubricants. - 2023. - Vol. 11(4):174. [DOI 10.3390/lubricants11040174](https://doi.org/10.3390/lubricants11040174).

2. Yang H.-M. Role of Organic and Eco-Friendly Inhibitors on the Corrosion Mitigation of Steel in Acidic Environments-A State-of-Art Review//Molecules. - 2021. - Vol. 26(11): 3473. [DOI 10.3390/molecules26113473](https://doi.org/10.3390/molecules26113473).

3. Lordjames A. et al. Schiff Bases as Effective and Sustainable Corrosion Inhibitors // Saudi Jourbal of Engineering and Technology. -2025. -Vol. 10 (04). -P. 127-136. [DOI 10.36348/sjet.2025.v10i04.002](https://doi.org/10.36348/sjet.2025.v10i04.002).

4. Govindasamy R. et al. Improved corrosion inhibition by heterocyclic compounds on mild steel in acid medium//Corrosion Reviews. -2022. -Vol. 40 (2). -P. 137-148. [DOI 10.1515/corrrev-2021-0045](https://doi.org/10.1515/corrrev-2021-0045).

5. Senapati R. et al. Amino acid Schiff bases as efficient corrosion inhibitor for mild steel in aqueous H2SO4: a comparative study//[BCREC Engineering & Science Transaction(BEST)](https://www.researchgate.net/journal/BCREC-Engineering-Science-TransactionBEST-2582-9068?_tp=eyJjb250ZXh0Ijp7ImZpcnN0UGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIn19). -2023. - Vol. 4 (01). – P.1-10.DOI [10.61429/BEST2023E03](https://doi.org/10.61429/BEST2023E03).

6. Shaker L.M. et al. Understanding the mechanism of organic corrosion inhibitors through density functional theory//Koroze a ochrana materiálu. -2024. -Vol. 68 (1). -P. 9–21. [DOI 10.2478/kom-2024-0002](https://doi.org/10.2478/kom-2024-0002).

7. Mamand D.M., Qadr H.M. Corrosion inhibition efficiency and quantum chemical studies of some organic compounds: theoretical evaluation//Corrosion Reviews. - 2023. - Vol. 41 (4). - P. 427-441. [DOI 10.1515/corrrev-2022-0085](https://doi.org/10.1515/corrrev-2022-0085).

8. Bhaskara S. et al*.* Evaluation of Corrosion Inhibition Efficiency of Aluminum Alloy 2024 by Diaminostilbene and Azobenzene Schiff Bases in 1 M Hydrochloric Acid // International Journal of Corrosion//[International Journal of Corrosion](https://onlinelibrary.wiley.com/journal/7572). -2021. -Vol. 2021(1). -P. 1-20. [DOI 10.1155/2021/5869915](https://doi.org/10.1155/2021/5869915).

9. Schmidt M.W. et al. General atomic and molecular electronic structure system//[Journal of Computational Chemistry](https://onlinelibrary.wiley.com/journal/1096987x). -1993. -Vol. 14(11). -P. 1347-1363. [DOI 10.1002/jcc.540141112](https://doi.org/10.1002/jcc.540141112).

10. Klamt A. The COSMO and COSMO-RS solvation models//WIREs Computational Molecular Science. - 2018. - Vol. 8 (1): e1338. [DOI 10.1002/wcms.1338](https://doi.org/10.1002/wcms.1338).

11. Akatyev N. et al*.* A new potential of sodium anthraquinone-2-sulfonate as a corrosion inhibitor for carbon steel in 0.5 M H2SO4 // Journal of Electrochemical Science and Engineering. - 2025. - Vol. 15 (2):2512. [DOI 10.5599/jese.2512](https://doi.org/10.5599/jese.2512).

12. Akatyev N. Semi-empirical investigation of zinc(ii) salicylate. comparison with x-ray structure//Vestnik KazUTB. -2024. -Vol. 3(24). -P. 236-249. [DOI 10.58805/kazutb.v.3.24-514](https://doi.org/10.58805/kazutb.v.3.24-514).

13. Abraham M.J. et al*.* GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers // SoftwareX. -2015. -Vol. 1-2. - P. 19–25. [DOI 1016/j.softx.2015.06.001](https://doi.org/1016/j.softx.2015.06.001).

14. Mazlan N. et al*.* Density functional theory and molecular dynamics simulation studies of bio-based fatty hydrazide-corrosion inhibitors on Fe (1 1 0) in acidic media // Journal of Molecular Liquids. - 2022. - Vol. 347: 118321. [DOI 10.1016/j.molliq.2021.118321](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118321).

15. Kotupalli M.R. *et al.* Corrosion Inhibition of Mild Steel by *Plumeria rubra* Flower Extract: Electrochemical and Computational Study//ChemistrySelect. -2024. -Vol. 9 (46): e202403617. [DOI 10.1002/slct.202403617](https://doi.org/10.1002/slct.202403617).

16. Ogunyemi B.T. Quantum Chemical and Reactivity-Based Evaluation of Aspartic Acid and its Oligomers as Eco-Friendly Corrosion Inhibitors for Iron Surfaces//IJRASET. International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology (IJRASET). -2025. -Vol. 13 (3). -P. 3585–3593. [DOI 10.22214/ijraset.2025.68891](https://doi.org/10.22214/ijraset.2025.68891).

17. Asanova D.Zh., Serikkalieva A.A., Akat'ev N.V. Issledovanie ingibirujushhih svojstv osnovanij Shiffa ONO-tipa // Dostizhenija molodyh uchenyh: himicheskie nauki: Sbornik tezisov X Vserossijskoj molodezhnoj konferencii. Ufimskij universitet. -2025. -С. 46-47. ISBN 978-5-7477-6091-2. [in Russian]

***Information about the authors***

Akatyev N.V. - Candidate of Chemical Sciences, senior lecturer, M. Utemisov West Kazakhstan University, Uralsk, Kazakhstan, e-mail: [nikolay.akatyev@wku.edu.kz](mailto:nikolay.akatyev@wku.edu.kz);

Vardanyan R.D. - student, M. Utemisov West Kazakhstan University, Uralsk, Kazakhstan, e-mail: [darupandandtary@gmail.com](mailto:darupandandtary@gmail.com);

Kozhevnikova E.A. - student, M. Utemisov West Kazakhstan University, Uralsk, Kazakhstan, e-mail: [katerinakozevnikova853@gmail.com](mailto:katerinakozevnikova853@gmail.com).

***Сведения об авторах***

Акатьев Н.В. - кандидат химических наук, старший преподаватель, Западно-Казахстанский университет им. М.Утемисова, Уральск, Казахстан, e-mail: [nikolay.akatyev@wku.edu.kz](mailto:nikolay.akatyev@wku.edu.kz);

Варданян Р. Д.– студент, Западно-Казахстанский университет им. М.Утемисова, Уральск, Казахстан, e-mail: [darupandandtary@gmail.com](mailto:darupandandtary@gmail.com);

Кожевникова Е.А. – студент, Западно-Казахстанский университет им. М.Утемисова, Уральск, Казахстан, e-mail: [katerinakozevnikova853@gmail.com](mailto:katerinakozevnikova853@gmail.com).

ҒТАМР 31.21.25

**КӨРІНЕТІН СПЕКТРДЕ БЕЛСЕНДІ СІҢІРУ ЖӘНЕ ШЫҒАРУЫ БАР**

**ДОНОРЛЫ АЛМАСТЫРҒАН АЗУЛЕН ҚОСЫЛАСТАРЫ**

**1А.Н. Искандеров**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/%200000-0002-1646-0795)**, 1Н. Мерхатұлы**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0003-4588-2150)**, 2С.К.Жокижанова**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0002-4362-3449)**, 1А.Н. Искандеров**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0001-5270-5094)**,**

**3Х.Б.Омаров**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0003-2931-652X)**, 1 А.О. Булумбаева**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0003-0929-4984)

*1Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды Мемлекеттік университеті, Қарағанды, Қазақстан,*

*2С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан*

*3Қ.Құлажанов атындағы технология және бизнес университеті, Астана, Қазақстан*

Корреспондент-автор: e-mail: [aby93@yandex.kz](mailto:aby93@yandex.kz)

Өзектілігі. Бірегей құрылымы бар ароматты көмірсутек азулен жаңа органикалық функционалды материалдарды жасау үшін перспективалы модульдік компонент ретінде көбірек қарастырылуда. Оның қызығушылығы ерекше поляризацияланған құрылымымен, сондай-ақ ерекше электрондық және оптикалық қасиеттерімен байланысты. Азуленнің көгілдір түсі бар, ол тыйым салынған π→π\* электронды ауысудың салдары болып табылады, сонымен қатар аномальды анти-Каша флуоресценциясын көрсетеді. Осы зерттеуде донор-алмастырылған топтары бар жаңа азулен қосылыстары, 2,6-бис(9Н-карбазол)-азулен және 2,6-бис(N,N-дифениланилин)-азулен палладий катализаторын пайдаланып дибромоазуленді карбазолмен және бориланилинмен айқастыру арқылы алынды.

Әдістер. Негізгі синтетикалық әдістер ретінде ирридий және палладий катализаторлары қатысатын қазіргі кросс-қосу реакциялары қолданылды. Синтезделген қосылыстардың химиялық құрылымы мен тазалығы ядролық магниттік (1Н және 13С) және инфрақызыл спектрометрия және жоғары ажыратымдылықтағы масс-спектрометрия (HRMS) арқылы дәлелденді.

Негізгі тұжырымдар. Алынған қосылыстар көрінетін жарықтың қарқынды жұтылуымен және шығарылуымен (толқын ұзындығы 400-ден 600 нм-ге дейін) сипатталатыны тәжірибе жүзінде анықталды. Зерттеулер көрсеткендей, фотолюминесценцияның көк-жасыл аймағында көрінетін жарықтың флуоресцентті сәулеленуін қоса алғанда, бірегей фотофизикалық сипаттамалар азуленнің 2 және 6 позицияларына электрон беретін карбазол мен дифениланилин топтарының қосылуы есебінен алынған. Зерттеулер көрсеткендей, алынған қосылыстардың электронды құрылғыларда қолданылатын олиготиофендермен салыстырғанда жоғары HOMO (ең жоғары орналасқан молекулалық орбиталь) орбитальдары бар және толқын ұзындығының кең спектрінде күшті сіңіру қабілетін көрсетеді.

Практикалық құндылық. Алынған мәліметтер оптоэлектронды және фотоникалық құрылғыларда қолдануға арналған азулен негізіндегі жаңа конъюгацияланған қосылыстарды ұтымды жобалауға негіз болады.

**Түйін сөздер**: азулендер, карбазол, фениланилин, бірігу, электрондардың жұтылуы және эмиссиясы.

**ДОНОРНО-ЗАМЕЩЕННЫЕ АЗУЛЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ИНТЕНСИВНЫМ ПОГЛОЩЕНИЕМ И ИЗЛУЧЕНИЕМ В ВИДИМОМ СПЕКТРЕ**

**1А.Н. Искандеров, 1Н. Мерхатұлы, 2С.К.Жокижанова, 1А.Н.Искандеров,**

**3Х.Б.Омаров, 1А.О. Булумбаева**

*1Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан,*

*2Казахский агротехнический исследовательский университет им. С.Сейфуллина, Астана, Казахстан,*

*3Казахский университет технологии и бизнеса им. К.Кулажанова, Астана, Казахстан,*

e-mail: aby93@yandex.kz

Актуальность. Азулен, неальтернантный ароматический углеводород с уникальной структурой, все чаще рассматривается как перспективный модульный компонент для создания новых органических функциональных материалов. Его интерес обусловлен специфическим поляризованным строением, а также исключительными электронными и оптическими характеристиками. Азулен имеет синий цвет, являющейся следствием запрещенного π→π\* электронного перехода, а также демонстрирует аномальную анти-Каша флуоресценцию.В ходе настоящего исследования путем кросс-сочетания дибромазулена с карбазолом и бориланилином при использовании палладиевого катализатора были получены новые азуленовые соединения с донорно-замещенными группами: 2,6-бис(9H-карбазолил)-азулен **5** и 2,6-бис(N,N-дифениланилинил)-азулен **7**.

Методы. Для синтеза ключевых соединений были применены современные реакции кросс-сочетания, опосредованные катализаторами на основе иридия и палладия. Структурная идентичность и чистота полученных соединений подтверждены посредством ЯМР-спектроскопии (1H и 13C) и ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS).

Основные выводы. Научные исследования подтвердили, что синтезированные соединения демонстрируют интенсивное поглощение и излучение света видимого спектра (в диапазоне волн от 400 до 600 нм). Анализ показал, что введение электронодонорных карбазольных и дифениланилиновых групп в 2 и 6 позиции азулена привело к уникальным фотофизическим свойствам, среди которых особое внимание заслуживает флуоресцентное излучение сине-зеленого спектра при фотолюминесценции. Анализы выявили, что созданные соединения характеризуются более высокими орбиталями HOMO по отношению к олиготиофенам, используемым в электронных приборах, и обладают выраженной способностью поглощать свет в широком диапазоне длин волн.

Практическая значимость. Полученные результаты предоставляют основу для разработки новых азуленовых сопряженных соединений, которые могут быть эффективно использованы в оптоэлектронных и фотонных устройствах.

**Ключевые слова:** азулены, карбазол, фениланилин, сочетание, электронное поглощение и эмиссия.

**DONOR-SUBSTITUTED AZULENE COMPOUNDS WITH INTENSE ABSORPTION AND EMISSION IN THE VISIBLE SPECTRUM**

**1A.N. Iskanderov , 1N.Merkhatuly, 2S.K.Zhokizhanova, 1A.N.Iskanderov,**

**3Kh.B.Omarov, 1A.O. Bulumbaeva**

*1 Karaganda Buketov University, Karaganda, Kazakhstan,*

*2S.Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University Astana, Kazakhstan,*

*3 K.Kulazhanov Kazakh University of Technology and Business, Astana, Kazakhstan,*

e-mail: aby93@yandex.kz

Relevance.Azulene, an aromatic hydrocarbon with a unique structure, is increasingly being considered as a promising modular component for the creation of new organic functional materials. Its interest is due to its specific polarised structure, as well as its exceptional electronic and optical characteristics. In this study, new azulenes with donor-substituted groups were obtained by cross-coupling dibromazulenes with carbazole and borylaniline using a palladium catalyst: 2,6-bis(9H-carbazole)-azulene 5 and 2,6-bis(N,N-diphenylaniline)-azulene 7.

Methods. Modern cross-coupling reactions involving iridium and palladium catalysts were used as key synthetic methods. The structure and purity of the synthesized compounds were confirmed by NMR (1H and 13C) and IR spectrometry and HRMS.

Main conclusions. Experiments have shown that the compounds obtained are characterised by intense absorption and emission of visible light (in the wavelength range from 400 to 600 nm). Studies have shown that unique photophysical characteristics, including visible light fluorescence in the blue-green region of photoluminescence, were obtained due to the inclusion of electron-donating carbazole and diphenylaniline groups in the 2 and 6 positions of azulene. Studies have shown that the resulting compounds have higher HOMO orbitals compared to oligothiophenes used in electronic devices and demonstrate strong absorption capacity across a wide range of wavelengths.

Practical significance. The data obtained provides a basis for the rational design of new azulen-based conjugated compounds intended for use in optoelectronic and photonic devices.

**Keywords:** azulenes, carbazol, phenylanilin, coupling, electronic absorption and emission.

**Кіріспе**. Кеңейтілген π-электрондық байланыс жүйелері бар ароматтық қосылыстардың кеңінен қолданылуы олардың органикалық оптоэлектроника саласындағы функционалды материалдар ретінде маңызды рөл атқаруымен негізделеді.  
Соңғы уақытта ароматтық және гетероароматтық қосылыстарға қызығушылық артып келеді, әсіресе оларды электронды акцепторлық және/немесе донорлық қасиеттерге ие арил топтарымен түрлендіруге баса назар аударылуда. Мысалы, диариламино-замещенген нафталиндер мен антрацендер айтарлықтай электрондонорлық қасиеттерімен белгілі және оларды әртүрлі салаларда қолдану мүмкіндігіне байланысты зерттеушілердің назарын өзіне аударуда, мысалы, органикалық жартылай өткізгіштерде, тотығу-тотықсыздану реакцияларына қатысатын материалдарда, металлорганикалық қаңқаларда (MOFs) және органикалық жарық шығаратын диодтарда (OLEDs) (Freudenberg, et.al., 2018; Roy, et.al., 2022; Zhang, et.al., 2016; Mayer, et.al., 2019; Wu, et.al., 2009; Taniguchi, et.al., 2021; Noto, et.al., 2019) [1-3].

Осы контексте нафталиннің құрылымдық изомері -азуленге (Tsuchiya, et.al., 2019; Xin, et.al., 2021) ерекше назар аудару қажет. Азулен өзінің бірегей ароматтық көмірсутектік құрылымының арқасында ерекше электрондық және спектралдық қасиеттерді көрсетеді. Оның қасиеттерінің ішінде дипольдік моменті 1,08 D болатын полярланған құрылым мен Каши заңына бағынбайтын, яғни S2→S0 ауысуын көрсететін ерекше флуоресценцияны атап өтуге болады (Dunlop, et.al., 2023) [4,5]. Азуленнің молекулалық құрылымын тропилий катионы мен циклопентадиенил анионының конденсация өнімі ретінде интерпретациялауға болады, бұл 1-суретте көрсетілген. Мұндай ерекше архитектура типтік ароматтық көмірсутектермен салыстырғанда HOMO деңгейінің жоғарылауына және LUMO деңгейінің төмендеуіне алып келеді (Tsuchiya, et.al., 2019; Xin, et.al., 2021). Азуленнің 1 және 3 позицияларында HOMO-де үлкен атомдық орбитальдық коэффициенттер байқалса, ал 2 және 6 позицияларында -HOMO-1 және LUMO-де жоғары коэффициенттер анықталады (Tsuchiya, et.al., 2019; Xin, et.al., 2021). Түссіз нафталиннен айырмашылығы, азулен қою көк реңкке ие, бұл шамамен 580 нм аймағындағы λmax мәнімен сипатталатын S0-S1 ауысуына байланысты жұтылу қасиетін көрсетеді, дегенмен π–π\* электрондық ауысу үшін мольдік сіңіру коэффициенті аз ғана -бар болғаны 350 М⁻¹см⁻¹ (Shevyakov, et.al., 2003) [6,7].

Осылайша, азулен ядросының белгілі бір позицияларына донорлық карбазолдық және дифениланилиндік топтарды енгізу азулен жүйесінің электрондық құрылымын айтарлықтай өзгерте алады, бұл оның оптикалық қасиеттерінің елеулі түзетулеріне алып келеді. Азулен ядросындағы орынбасарлардың орналасуын реттеу материалдардың оптикалық қасиеттерін жоғары дәлдікпен өзгертуге мүмкіндік береді [8]. Осы зерттеуде біз 2- және 6-позицияларында электрондонорлық карбазолдық және дифениланилиндік топтармен модификацияланған 5 және 7 азуленді қосылыстарды сәтті алуды көрсетеміз. Сонымен қатар, олардың фотофизикалық қасиеттері жан-жақты қарастырылады [9]. Мұндай молекулалық архитектуралар азуленнің электрондық құрылымына айтарлықтай әсер етіп, HOMO және LUMO орбитальдарының энергия деңгейлері мен олардың арасындағы энергетикалық саңылауларды өзгертеді, бұл өз кезегінде көрінетін спектр аймағында жарықтың жұтылуы мен сәулеленуінің күшеюіне әкеледі [10].



**1-сурет. Азуленнің полярланған резонанстық құрылымы 1**

**Материалдар мен әдістер.** ¹H NMR және ¹³C NMR спектрлері JNM-ECA 500 спектрометрінде (500 МГц және 126 МГц, DMSO-D₆ ерітіндісінде) тіркелді. ИҚ-спектрлер Avatar-360 ИҚ-спектрометрінде алынды. Жоғары ажыратымдылықтағы масс-спектрлер (HRMS) Thermo Electron Corporation DFS масс-спектрометрінде өлшенді. УФ-көрінетін спектрлер Shimadzu UV-1800 спектрофотометрінде өлшенді. Флуоресценция спектрлері Agilent Cary Eclipse флуориметрі арқылы тіркелді. Балқу нүктелері Buchi M-560 аспабында анықталды.

Жұмыста келесі реактивтер мен еріткіштер пайдаланылды: азулен 1 (99,5%), карбазол 4 (99,8%), N,N-дифенил-6-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)азулен-2-амин 6 (99,6%), (Bpin)₂ (99%), [IrCl(cod)]₂ (98%), Pd(OAc)₂ (98%), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (98%), 2,2′-bpy (98,5%), CuBr (98,8%), t-BuOK (99,2%), t-Bu₃PHBF₄ (98,8%), K₂CO₃ (99,5%), диметилформамид (ДМФ, 99,8%), толуол (99,6%), ТГФ (99,7%), дихлорметан (ДСМ, 99,8%), сондай-ақ басқа да «Sigma-Aldrich» компаниясының реактивтері.

*2,6-бис(9H-карбазол)-азулен(5).* Дибромазулен 3 (286 мг, 1,00 ммоль), карбазол 4 (462 мг, 3,00 ммоль), палладий(II) ацетаты (12 мг, 0,05 ммоль), калийдің трет-бутоксиді (1,57 г, 14,0 ммоль) және три-трет-бутилфосфоний тетрафторбораты (3,0 мг, 0,01 ммоль) 30 мл толуолда ерітіліп, аргон атмосферасында 3 сағат бойы қайнатылды.

Содан кейін қоспа толуол және H₂O қосылып сұйылтылды және целит арқылы сүзілді. Толуол қабаты натрий сульфатымен кептіріліп, роторлы буландырғышта концентрленді. Алынған шикі өнім SiO₂ бағанасында колонкалық хроматография әдісімен (еріткіш қоспасы C₆H₁₄/DCM, қатынасы 9:1) және DCM-нен қайта кристалдану арқылы тазартылды.  
Нәтижесінде 367 мг қою қоңыр түсті қатты зат алынды (шығым 80%).  
Б.т (153–154°C). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2993, 2855, 1574, 1442, 1392, 1338, 1226, 1161, 748.  
¹H ЯМР спектрі (δ, м.д.): 8.24 (д, J = 7.6 Гц, 2H), 8.06 (д, J = 7.6 Гц, 2H), 8.00 (д, J = 8.2 Гц, 2H), 7.76 (с, 2H), 7.50–7.32 (м, 14H). ¹³C ЯМР спектрі (δ, м.д.): 140.21, 139.93, 139.85, 136.85, 127.17, 125.96, 124.18, 122.89, 118.95, 111.42. Жоғары ажыратымдылықтағы масс-спектр (ESI) m/z: C₃₄H₂₃N₂ [M+H]⁺: есептелген 459.0374, табылған 459.0349.  
Элементтік талдау (C₃₄H₂₂N₂): есептелген -C 89.05, H 4.84, N 6.11; табылған -C 88.86, H 4.71, N 6.18.

*2,6-бис(N,N-дифениланилин)-азулен (7*). Дибромазулен 3 (286 мг, 1,00 ммоль) және бориланилин 6 (462 мг, 3,00 ммоль) 10 мл дегазацияланған ТГФ/H₂O (4:1) қоспасында ерітіліп, Pd(PPh₃)₂Cl₂ (16 мг, 0,02 ммоль) және K₂CO₃ (60 мг, 0,43 ммоль) аргон атмосферасында қосылды. Қоспа 75°C температурада 18 сағат бойы араластырылды, содан кейін бөлме температурасына дейін салқындатылып, ДСМ-мен (3 × 20 мл) экстракцияланды. Біріктірілген экстракттар MgSO₄ үстінде кептіріліп, вакуумда буландырылды. Алынған өнім SiO₂ үстінде колонкалық хроматография арқылы (еріткіш қоспасы C₆H₁₄/ДСМ, 9:1) және ДСМ-нен қайта кристалдану арқылы тазартылды.  
 Нәтижесінде 225 мг қоңыр түсті қатты зат алынды (шығым 83%).  
Б.т. 214–216°C. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2921, 2850, 1580, 1481, 1421, 1342, 1275, 1161, 1033.  
¹H ЯМР спектрі (δ, м.д.): 8.23 (д, J = 10.0 Гц, 2H), 7.82 (д, J = 8.5 Гц, 2H), 7.55 (с, 1H), 7.50 (с, 1H), 7.37 (дд, J = 9.8, 3.3 Гц, 4H), 7.37–7.35 (м, 4H), 7.30–7.25 (м, 8H), 7.15–7.12 (м, 16H). ¹³C ЯМР спектрі (δ, м.д.): 149.60, 148.11, 147.90, 147.51, 147.44, 147.15, 141.51, 135.71, 137.25, 132.22, 130.23, 129.46, 129.30, 128.50, 125.82, 125.51, 125.22, 124.83, 124.24, 123.34, 123.24, 123.86, 123.42, 122.66, 114.05, 113.35. Жоғары ажыратымдылықтағы масс-спектр (ESI) m/z: C₄₆H₃₅N₂ [M+H]⁺: есептелген 614.0256, табылған 614.0231.  
Элементтік талдау (C₄₆H₃₄N₂): есептелген -C 89.86, H 5.56, N 4.57; табылған -C 89.56, H 5.42, N 4.64.

**Нәтижелер мен талқылау.** 1-сызба азуленді қосылыстар -2,6-бис(9H-карбазол)-азулен (5) және 2,6-бис(N,N-дифениланилин)-азулен (7) синтезінің жолдарын көрсетеді. 1-сызбада көрсетілгендей, борилазулен 2 азулен 1 мен (Bpin)₂ қосылыстарының қатысуымен Ir-катализатордың көмегімен борилдену реакциясы арқылы алынды, бұл әдебиетте сипатталған әдістемелерге сәйкес жүргізілді (Kurotobi, et al., 2003; Fujinaga, et al., 2009) [11]. Кейіннен 2 қосылысының CuBr-пен әрекеттесуі нәтижесінде негізгі аралық өнім -дибромазулен 3 70% шығыммен алынды (Narita, et al., 2018). Одан әрі 3 және 4 қосылыстарының палладий ацетатының қатысуымен жүретін қосылу реакциясы соңғы өнім 5-ті 80% шығыммен алуға мүмкіндік берді (1-сызба). Дифениланилин-азулен 7 қосылысы да ұқсас жолмен, яғни 3 және 6 қосылыстарының ТГФ ерітіндісінде Pd(PPh₃)₂Cl₂ катализаторының қатысуымен әрекеттесуі арқылы 83% жоғары шығыммен синтезделді (1-сызба). Донорлық орынбасарлары бар азулендердің 5 және 7 құрылымдары заманауи физика-химиялық әдістер арқылы анықталды (материалдар мен әдістер бөлімі) [12].



**1-сызба. 5 және 7 қосылыстарын алу синтетикалық жолдары**

2-сурет пен 1-кестеде 5 және 7 қосылыстарының УФ–көрінетін аймақтағы электрондық жұтылу спектрлері мен сипаттамалары келтірілген. 5 қосылысының жұтылу спектрі 428 нм-де максимумға ие жаңа жұтылу жолағының пайда болуын көрсетеді, молярлық жұтылу коэффициенті 43 486 М⁻¹ см⁻¹ (1-кесте). 7 қосылысы да π–π\* электрондық ауысуға сәйкес келетін 472 нм-дегі қарқынды жұтылу жолағын көрсетеді, молярлық жұтылу коэффициенті 36 253 М⁻¹ см⁻¹ (1-кесте) [13]. Көрінетін аймақтағы жоғары молярлық жұтылу коэффициенттері донорлық фрагменттер мен азулен ядросы арасындағы күшті өзара әрекеттесуді көрсетеді, бұл өз кезегінде жарық энергиясын жұтудың тиімділігін арттырады. 7 қосылысының көрінетін жұтылу максимумы 5 қосылысына қарағанда 44 нм-ге батохромды ығысқан. 7-де π-конъюгациясының кеңеюі мен электрондардың делокализациясының артуы (5-сурет) оның HOMO–LUMO энергетикалық аралығының азаюына (4-сурет) әкеледі, бұл моноалмастырылған азулен 5-пен салыстырғанда жұтылу спектрлеріндегі батохромды ығысуды түсіндіреді[14]. Мұндай құрылымдық модификация электрондық қасиеттердің айқынырақ өзгеруіне себеп болып, нәтижесінде 2,6-бис-алмастырылған азулен жүйесінің фотофизикалық сипаттамаларын жақсартады. 5 және 7 қосылыстарының электрондық жұтылуы бастапқы азулен 1-мен салыстырғанда әлдеқайда жоғары (ε = 350 М⁻¹ см⁻¹) (Shevyakov және т.б., 2003) [8,9].

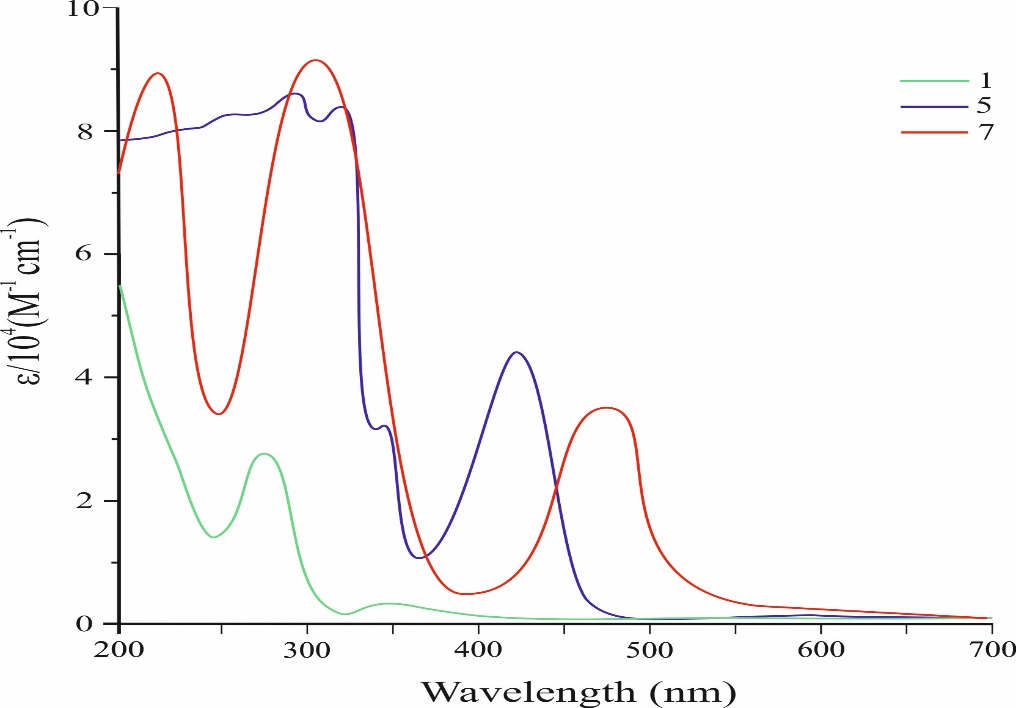
**1-кесте. 5 және 7a қосылыстарының УФ–көрінетін және флуоресценция**

**спектрлерінің деректері**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Қосылыс** | **Еріткіш** | **Сіңіру** | | **Флуоресценция *b*** | |
| **λabs, нм** | **ɛ, М-1cm-1** | **λem,нм** | **Интенсив-тілік,у.е.** |
| **5** | Диметил-формамид | 296 | 86 665 | 468 | 1 101 |
| 341 | 32 002 |
| 428 | 43 486 |
| **7** | Диметил-формамид | 296 | 86 667 | 530 | 321 |
| 315 | 87 886 |
| 472 | 36 253 |

*a Диметилформамид, бөлме температурасы ( с, 1 × 10-4 M);*

*b λex (қозу толқынының ұзындығы) 370 нм* ***5*** *үшін и 450 нм* ***7*** *үшін*

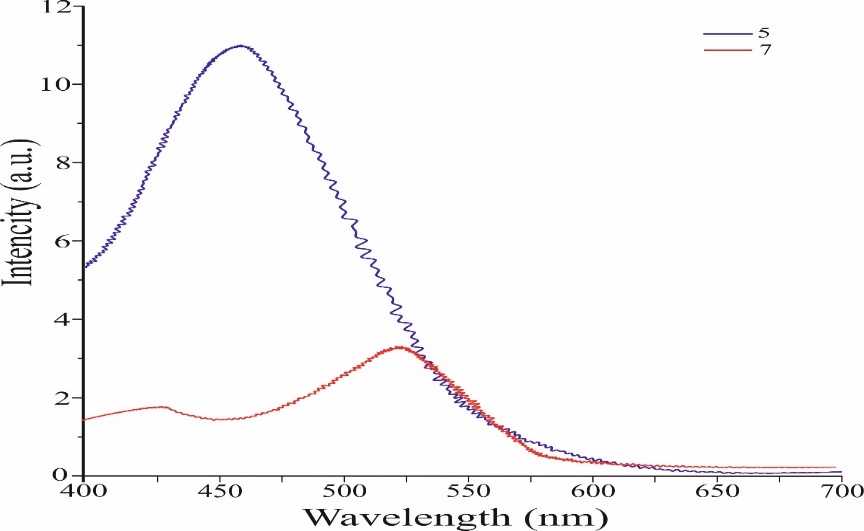


**2-сурет. 5 және 7 қосылыстарының УФ - көрінетін спектрлері**

Донорлық орынбасқан азулендердің 5 және 7 флуоресценция спектрлері 3-суретте көрсетілген. 5 қосылысының спектрі (3-сурет) 370 нм толқын ұзындығымен қоздырғанда 468 нм-де максимумға ие жаңа, қарқынды көрінетін сәулеленуді көрсетеді (1-кесте). [12] 7 молекуласының спектрі де (3-сурет, 1-кесте) 450 нм-де қоздырғанда 530 нм максимумымен кең эмиссиялық жолағын байқатады. Көріп тұрғандай, 7 қосылысының эмиссия максимумы 62 нм-ге қызыл аймаққа қарай ығысқан (1-кесте) [14,15].

Осы қосылыстардың (стандартты әдістемеге сәйкес өлшенген; стандартты материал ретінде этанолдағы 1,4-бис-(5-фенилоксазол-2-ил) бензол ерітіндісі пайдаланылған [15]) флуоресценциялық кванттық шығымдары (PLQY) сәйкесінше 50% және 60% құрайды.

Маңыздысы - донорлық орынбасқан азулендердің 5 және 7 көк және жасыл аймақта қарқынды фотолю-минесценциялық сәулелену қабілеті бар, ал бастапқы 1 қосылысы мұндай қасиетке ие емес. Нәтижесінде, азуленнің C2 және C6 орындарында электрондонорлық карбазолды және дифениланилинді фрагменттерді енгізу 1 қосылысының көрінетін аймақтағы ерекше қарқынды жұтылу (ε = 43 486 M⁻¹cm⁻¹ және ε = 36 253 M⁻¹cm⁻¹) және флуоресценциялық сипаттамаларына (интенсивтілік 1 100 б.ө. және 320 б.ө.) алып келеді.

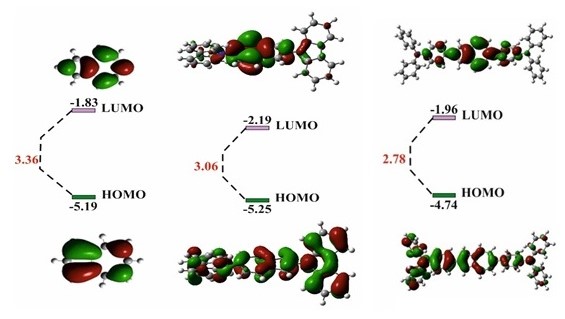


**3-сурет. 5 және 7 қосылыстарының флуоресценция спектрлері**

Донорлы-орынбасқан 5 және 7 азулендердің электрондық құрылымын және олардың құрылымдық дизайны мен оптикалық қасиеттері арасындағы байланысты түсіну үшін DFT (B3LYP/6-31G\*) есептеулері жүргізілді (4-сурет) [14,15]. Есептеу нәтижелері 5 және 7 қосылыстарында ең жоғарғы толтырылған молекулалық орбитальдардың (HOMO) азулен құрылымында және карбазолды/дифениланилинді орынбасарларда біркелкі таралғанын көрсетті. HOMO орбитальдарының мұндай таралуы карбазол 4 (немесе дифениланилин 6) қосылыстарының ең жоғарғы толтырылған орбитальдары мен бастапқы азулен 1-дің HOMO-1 орбиталі арасындағы өзара әрекеттесуден туындауы мүмкін (Tsuchiya және т.б., 2023). Негізгі азуленнің HOMO орбитальдарында 2 және 6 көміртек атомдары түйіндік жазықтықта орналасқан, ал HOMO-1 орбитальдарында бұл атомдар түйіндік жазықтықта болмай, айқын атомдық-орбитальдық коэффициенттерге ие (Dunlop және т.б., 2023) [10].

Сонымен қатар, DFT есептеулері көрсеткендей, 5 қосылысының HOMO деңгейі –5,25 eV, ал 7 қосылысының HOMO деңгейі -4,74 eV, бұл олардың бастапқы азулен 1-мен салыстырғанда сәйкесінше төмен және жоғары мәндер екенін білдіреді. Сонымен бірге, осы қосылыстардың фронтальды орбитальдары арасындағы энергия айырмашылықтары сәйкесінше 0,3 және 0,58 eV-ға дейін азаяды (4-сурет).

Бұл құбылыс, көрінгендей, бастапқы 1 қосылысы мен оның 5 және 7 туындылары арасындағы молекулалық орбитальдар энергия деңгейлерінің реттілігінің инверсиясымен түсіндіріледі. Нәтижесінде, азулендегі бұрын тыйым салынған π-π\* электрондық ауысу рұқсат етіледі, бұл 5 және 7 қосылыстары үшін көрінетін аймақта байқалатын сипаттық жұтылу және эмиссия қасиеттеріне әкеледі (2 және 3-суреттер, 1-кесте) [10].



**4-сурет. 1 азуленмен салыстырғандағы 5 және 7 қосылыстарының HOMO және LUMO**

**молекулалық орбитальдарының таралуы**





**5-сурет. 5 және 7 π-конъюгацияланған азулендерінің резонанстық құрылымдарының сызбасы.**

**π-электрондардың делокализациясы**

**Қорытынды.** 5 және 7 жаңа азулен туындыларын синтездеу мен зерттеу олардың бірегей оптикалық қасиеттерін анықтады. Азуленнің С2 және С6 орындарындағы донорлық топтардың (карбазол және дифениланилин) қосылуы 400-600 нм диапазонында айқын жұтылу және сәулелену қасиеттерін қамтамасыз етеді. DFT есебі бұл деректерді растап, электрондық құрылымдағы өзгерістерді көрсетті, нәтижесінде бұрын тыйым салынған π→π\* электрондық өтулер рұқсат етіледі. Эксперименттік анықталған HOMO энергия деңгейлері есептік мәндермен сәйкес келеді, бұл теориялық талдауды қосымша дәлелдейді. Алынған қосылыстар құрылымдық өзгерістер арқылы олардың қасиеттерін дәл баптау мүмкіндігіне байланысты органикалық электроника мен фотоникада қолдануға зор әлеуетке ие.

***Қаржыландыру.*** *Зерттеу жұмысы Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитетінің бағдарламалық-мақсатты қаржыландыру (BR21882309) аясында жүзеге асырылды.*

**Әдебиеттер**

1. Freudenberg J., Jänsch D., Hinkel F.Immobilization Strategies for Organic Semiconducting Conjugated Polymers//Chem. Rev.-2018.-Vol.118(11)-P.5598-5689.

DOI 10.1021/acs.chemrev.8b00063.

2.Roy M., Walton J.H., Fettinger J.C., Balch A.L. Direct Crystallization of Diamine Radical Cations: Carbon-Nitrogen Bond Formation from the Reaction of Triphenylamine with TiCl4, TiBr4, or SnCl4 versus Carbon-Carbon Bond Formation with SbCl5// Chem. Eur. J. - 2022.- Vol. 28(17): e202104631. DOI 10.1002/chem.202104631.

3. Zhang J., Chen Z., Yang L., Pan F.F., Yu G.A., Yin, J., Liu S.H. Elaborately Tuning Intramolecular Electron Transfer Through Varying Oligoacene Linkers in the Bis(diarylamino) Systems// Sci. Rep. - 2016. - Vol. 6: 36310. DOI [10.1038/srep36310](https://doi.org/10.1038/srep36310).

4. WangX.,Zhang Z.,SongY.,SuY.,WangX.Bis(phenothiazine)arenediradicaloids:Isolation,characterizationandcrystalstructures //Chem. Commun. - 2015.- Vol.51(59). - P.11822-11825. DOI10.1039/C5CC03573B.

5. Wu C., Djurovich P. I., Thompson M. E. Study of energy transfer and triplet exciton diffusion in hole‐transporting host materials. // Adv. Funct. Mater. - 2009. - Vol.19(19). - P. 3157-3164. DOI [10.1002/adfm.200900357](https://doi.org/10.1002/adfm.200900357).

6. Taniguchi R., Noto N., Tanaka S., Takahashi K., Sarkar S. K., Oyama R., Abe M., Koike T., Akita M. Simple generation of various α-monofluoroalkyl radicals by organic photoredox catalysis: modular synthesis of β-monofluoroketones. // Chem. Commun. - 2021. - Vol.57(21). - P. 2609-2612. DOI [10.1039/D0CC08060H](https://doi.org/10.1039/D0CC08060H).

7. Noto N., Koike T., Akita M. Visible-Light-Triggered Monofluoromethylation of Alkenes by Strongly Reducing 1,4-Bis(diphenylamino)naphthalene Photoredox Catalysis. // ACS Catal. - 2019.-Vol.9(5). - P. 4382–4387.  [DOI 10.1021/acscatal.9b00473](https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00473).

8. Tsuchiya T., Katsuoka Y., Yoza K., Sato H., Mazaki Y. Stereochemistry, Stereodynamics, and Redox and Complexation Behaviors of 2,2′-Diaryl-1,1′-Biazulenes // Chem.Plus Chem. - 2019. - Vol. 84(11). - P.1659-1667. DOI [10.1002/cplu.201900262](https://doi.org/10.1002/cplu.201900262).

9.Xin H., Hou B., Gao X. Azulene-Based π-Functional Materials: Design, Synthesis, and Applications.//Acc Chem.Res.-2021.-Vol.54(7).- P.1737-1753. DOI [10.1021/acs.accounts.0c00893](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00893).

10. Dunlop D., Ludvikova L., Banerjee A., Ottosson H., Slanina T. Excited-State (Anti)Aromaticity Explains Why Azulene Disobeys Kasha’s Rule. // J. Am. Chem. Soc. - 2023. - Vol. 145(39). - P. 21569-21575. DOI [10.1021/jacs.3c07625](https://doi.org/10.1021/jacs.3c07625).

11. Shevyakov S.V., Li H., Muthyala R., Asato A.E., Croney J.C., Jameson D.M., Liu R.S. Orbital control of the color and excited state properties of formylated and fluorinated derivatives of azulene. // J. Phys. Chem. A. - 2003. - Vol. 107(18). - P. 3295-3299. [DOI 10.1021/jp021605f](https://doi.org/10.1021/jp021605f).

12. Kurotobi K., Miyauchi M., Takakura K., Murafuji T., Sugihara Y. Direct Introduction of a Boryl Substituent into the 2-Position of Azulene: Application of the Miyaura and Smith Methods to Azulene. // Eur. J. Org. Chem. - 2003.- Vol. 2003(18). - P. 3663-3665. [DOI 10.1002/ejoc.200300001](https://doi.org/10.1002/ejoc.200300001).

13. Fujinaga M., Murafuji T., Kurotobi K., Sugihara Y. Polyborylation of azulenes. // Tetrahedron. - 2009. - Vol.65(34). - P.7115-7121. DOI [10.1016/j.tet.2009.06.053](https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.06.053).

14. Narita M., Toshihiro Y., Saki F., Masayuki H. Synthesis of 2-Iodoazulenes by the Iododeboronation of Azulen-2-ylboronic Acid Pinacol Esters with Copper(I) Iodide // J. Org.Chem. - 2018.- Vol.83(3). - P. 1298–1303. DOI 10.1021/acs.joc.7b02820.

15. Tsuchiya T., Hamano T., Inoue M., Nakamura T., Wakamiya A., Mazaki Y. Intense absorption of azulene realized by molecular orbital inversion. // Chem. Commun. - 2023. - Vol.59(71). - P. 10604-10607. [DOI 10.1039/D3CC02311G](https://doi.org/10.1039/D3CC02311G).

***Авторлар туралы мәліметтер***

Искандеров А. Н.- академик, Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университетінің аға оқытушысы, Қарағанды, Қазақстан, e-mail: [aby93@yandex.kz](mailto:aby93@yandex.kz);

Мерхатұлы Н. - химия ғылымдарының докторы, академик, Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университетінің профессоры, Қарағанды, Қазақстан, e-mail: [merhatuly@ya.ru](mailto:merhatuly@ya.ru);

Жокижанова С. К.-химия ғылымдарының кандидаты, С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университетінің қауымдастырылған профессоры, Астана, Қазақстан, e-mail: [saltanat\_zh75@mail.ru](mailto:saltanat_zh75@mail.ru);

Искандеров А. Н.- академик, Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университетінің ғылыми қызметкері, Қарағанды, Қазақстан, e-mail: [dr-amantay@ya.ru](mailto:dr-amantay@ya.ru);

Омаров Х.Б. - ҚР ҰҒА академигі, техника ғылымдарының докторы, Қ.Құлажанов атындағы Қазақ технология және бизнес университетінің профессоры, Астана, Қазақстан, e-mail: [homarov@mail.ru](mailto:homarov@mail.ru);

A.O. Булумбаева - академик, Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университетінің магистранты, Қарағанды, Қазақстан, e-mail: [bulumbaevaa02@mail.ru](mailto:bulumbaevaa02@mail.ru).

***Information about the authors***

Iskanderov A. N. - senior lecturer, Karaganda National Research university named after academician E. A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan, e-mail: [aby93@yandex.kz](mailto:aby93@yandex.kz);

Merkhatuly N.- doctor of chemical sciences, professor at Karaganda National Research university named after academician E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan, e-mail: [merhatuly@ya.ru](mailto:merhatuly@ya.ru);

Zhokizhanova S. K. - candidate of chemical sciences, associate professor, S. Seifullin Kazakh agrotechnical research university, Astana, Kazakhstan, e-mail: [saltanat\_zh75@mail.ru](mailto:saltanat_zh75@mail.ru);

Iskanderov A. N. -research associate, Karaganda National Research university named after academician E. A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan, e-mail: [dr-amantay@ya.ru](mailto:dr-amantay@ya.ru);

Omarov Kh.B. - academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, doctor of technical sciences, professor at the Kazakh University of Technology and Business named after K. Kulazhanov, Astana, Kazakhstan, e-mail: [homarov@mail.ru](mailto:homarov@mail.ru);

A.O. Bulumbaeva - master's student of Karaganda National Research university named after academician E. A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan, e-mail: [bulumbaevaa02@mail.ru](mailto:bulumbaevaa02@mail.ru).

МРНТИ 61.33.39

# **ВЛИЯНИЕ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ НА ФИЗИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЧВЫ**

# **1М.Ш.Сулейменова**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/%200000-0001-5455-6475) **,****1С.Т. Дәуметова**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0009-0008-2667-0228)**, 2E.Varol**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0003-3468-3578), **1Г.О.Бугубаева**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0002-6550-5275),**1М.С. Жетенова**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0009-0005-6596-8789)

# 1*Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан,*

2*Эскишехирский технический университет, Эскишехир, Турция*

# Корреспондент-автор: [daumetova83@mail.ru](mailto:daumetova83@mail.ru)

Физико-химическая активность соединений SO2 в почве - это их способность взаимодействовать с другими веществами, менять физические и химические свойства почвы, например, образовывать устойчивые соединения, которые влияют на структуру и плодородие почвы. Биологическая активность связана с тем, насколько эти соединения участвуют в жизни микроорганизмов, стимулируя их развитие, способствуя обменным процессам и повышая устойчивость растений к болезням. Что касается стабильности влажности и плотности в почве - это показатели, отражающие, как хорошо почва удерживает влагу и насколько она устойчива к сжатию или разрыхлению. Высокая стабильность влажности обеспечивает постоянный источник воды для растений, а оптимальная плотность - хорошую аэрацию и проникновение корней.

SO2 биопрепарат - это настоящее инновационное средство в науке, сочетающий в себе природные свойства SO2 и биологические компоненты, стимулируя рост растений, укрепляя их иммунитет и повышая их устойчивость к стрессам и болезням. Благодаря своему уникальному составу, препарат способствует улучшению структуры почвы, увеличивает её влагосодержание и стабильность плотности, что создает оптимальные условия для развития корневых систем и повышения урожайности. Использование данного биопрепарата позволяет снизить использование химических пестицидов и удобрений, делая сельское хозяйство более экологичным и устойчивым.

В данной работе описана инновационная технология получения биопрепарата на основе SO2 для растений. Метод основан на термической обработке рисовой шелухи в лабораторных условиях, что позволяет эффективно извлекать активные компоненты и увеличивать их усвояемость. Использование такого подхода способствует повышению устойчивости растений к стрессам и стимулирует их рост, делая технологию перспективной для экологически чистого аграрного производства.

В статье представлен обзор основных аспектов биогеохимии аморфного кремнезема в почве. Кремнийорганические соединения в почве изучены слабо. Также в статье описан опыт термической обработки рисовой шелухи и влияние температуры на свойства полученного SO2. Представленные данные основаны на методике определения влажности и плотности в почве. Физико-химической и биологической активности соединений SO2 и стабильности влажности и плотности в почве.

**Ключевые слова:** диоксид кремния, биопрепарат, почва, рисовая шелуха, гуминовая кислота, влажность, плотность.

# **EFFECT OF AMORPHOUS SILICON ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL STATE OF SOIL**

**1M.Suleimenova, 1S.Daumetova, 2E.Varol, 1G.Bugubaeva, 1М.Zhetenova**

*Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan,*

*Eskisehir Technical University, Eskisehir, Turkey,*

# e-mail:[daumetova83@mail.ru](mailto:daumetova83@mail.ru)

The physicochemical activity of SO2 in the soil is their ability to interact with other substances, change the physical and chemical properties of the soil, for example, form stable compounds that affect the structure and fertility of the soil. Biological activity is related to the extent to which these compounds participate in the life of microorganisms, stimulating their development, promoting metabolic processes and increasing plant resistance to diseases. As for the stability of moisture and density in the soil, these are indicators that reflect how well the soil retains moisture and how resistant it is to compression or loosening. High moisture stability provides a constant source of water for plants, and optimal density - good aeration and root penetration.

The SO2 biopreparation is a truly innovative tool in science, combining the natural properties of SO2 and biological components, stimulating plant growth, strengthening their immunity and increasing their resistance to stress and disease. Due to its unique composition, the preparation helps improve the soil structure, increases its moisture content and density stability, which creates optimal conditions for the development of root systems and increased yields. The use of this biological product allows reducing the use of chemical pesticides and fertilizers, making agriculture more environmentally friendly and sustainable.

This paper describes an innovative technology for obtaining a SO2 biopreparation for plants. The method is based on thermal treatment of rice husks in laboratory conditions, which allows for the effective extraction of active components and increases their digestibility. The use of this approach helps to increase plant resistance to stress and stimulates their growth, making the technology promising for environmentally friendly agricultural production.

The article presents an overview of the main aspects of the biogeochemistry of amorphous silica in soil. Organosilicon compounds in soil have been poorly studied. The article also describes the experience of thermal treatment of rice husk and the effect of temperature on the properties of the resulting SO2. The presented data are based on the method of determining the moisture and density in the soil. Physicochemical and biological activity of SO2 compounds and the stability of moisture and density in the soil.

**Keywords:** silicon dioxide, biopreparation, soil, rice husks, humic acid, humidity, density.

# **АМОРФТЫ КРЕМНИЙДІҢ ТОПЫРАҚТЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ КҮЙІНЕ ӘСЕРІ**

# **1М.Ш.Сулейменова, 1С.Т. Дәуметова, 2E.Varol, 1Г. Бугубаева,****1М.С. Жетенова**

# *Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазахстан,*

*Ескішехир техникалық университеті, Ескішехир, Түркия,*

# e-mail:[daumetova83@mail.ru](mailto:daumetova83@mail.ru)

Топырақтағы SO2 қосылыстарының физика-химиялық белсенділігі олардың басқа заттармен әрекеттесуі, топырақтың физикалық-химиялық қасиеттерін өзгертуі, мысалы, топырақтың құрылымы мен құнарлылығына әсер ететін тұрақты қосылыстар түзуі. Биологиялық белсенділік бұл қосылыстардың микроорганизмдердің тіршілігіне қатысу дәрежесіне байланысты, олардың дамуын ынталандырады, зат алмасу процестерін жылдамдатады және өсімдіктердің ауруларға төзімділігін арттырады. Топырақтағы ылғал мен тығыздықтың тұрақтылығына келетін болсақ, бұл топырақтың ылғалды қаншалықты жақсы сақтайтынын және оның қысылу немесе қопсытуға қаншалықты төзімді екенін көрсететін көрсеткіштер. Ылғалдылықтың тұрақтылығы өсімдіктер үшін тұрақты су көзін қамтамасыз ету, ал оңтайлы тығыздық жақсы аэрация мен тамырдың беріктігін қамтамасыз етеді.

Құрамында SO2 бар биопрепарат - бұл SO2 мен биологиялық компоненттердің табиғи қасиеттерін біріктіретін, өсімдіктердің өсуін ынталандыратын, олардың иммунитетін күшейтетін және стресс пен ауруға төзімділігін арттыратын ғылымдағы нағыз инновациялық құрал. Бірегей құрамының арқасында препарат топырақ құрылымын жақсартуға көмектеседі, оның ылғалдылығы мен тығыздығының тұрақтылығын арттырады, бұл тамыр жүйесін дамыту және өнімділікті арттыру үшін оңтайлы жағдай жасайды. Бұл биопрепаратты пайдалану химиялық пестицидтер мен тыңайтқыштарды пайдалануды азайтуға, ауыл шаруашылығын экологиялық таза және тұрақты етуге мүмкіндік береді.

Бұл мақалада өсімдіктерге арналған SO2 негізіндегі биопрепарат алудың инновациялық технологиясы сипатталған. Әдіс белсенді компоненттерді тиімді бөліп алуға және олардың сіңімділігін арттыруға мүмкіндік беретін зертханалық жағдайларда күріш қабығын термиялық өңдеуге негізделген. Бұл тәсілді қолдану өсімдіктердің күйзеліске төзімділігін арттыруға көмектеседі және олардың өсуін ынталандырады, бұл технологияны экологиялық таза ауылшаруашылық өндірісі үшін перспективалы етеді.

Мақалада топырақтағы аморфты кремнеземнің биогеохимиясының негізгі аспектілеріне шолу берілген. Топырақтағы кремнийорганикалық қосылыстар нашар зерттелген. Мақалада күріш қабығын термиялық өңдеу тәжірибесі және алынған SO2 қасиеттеріне температураның әсері де сипатталған. Ұсынылған мәліметтер топырақтағы ылғалдылық пен тығыздықты, SO2 қосылыстарының физикалық, химиялық және биологиялық белсенділігін және топырақтағы ылғал мен тығыздықтың тұрақтылығын анықтау әдісіне негізделген.

**Түйін сөздер:** кремний диоксиді, биопрепарат, топырақ, күріш қауызы, гумин қышқылы, ылғалдылық, тығыздық.

**Введение.** Кремнийорганические соединения в почве - это неусваимаемые частицы, формирующие её структуру и влиящие на рост растений. Они образуются в результате взаимодействия кремния с органическими веществами и играют важную роль в укреплении тканей растений и повышении их устойчивости к неблагоприятным условиям окружающей среды.

Установлено, что общее количество кремнезема в литосфере составляет 58,3% (для сравнения: лунный грунт - 41%, каменные метеориты - в среднем 21%). Количество кремния в почве зависит от ее гранулометрического состава: в глинистой почве оно составляет примерно 20-35%, в песчаной - 45-49% [1,2].

Фактически для поддержания стабильности растительных ресурсов в сельскохозяйственном производстве очень важна разработка технологии получения биологического препарата из химического элемента кремния. Это связано с тем, что внесение кремния (Si) в растительные ресурсы способствует повышению устойчивости ко многим стрессовым, инфекционным, вирусным заболеваниям и активно защищает растения от грибов и травоядных насекомых [3,4]. Поскольку растения, обработанные биопрепаратом кремния, не оставляют остатков пестицидов в продуктах питания и окружающей среде, они не наносят вреда плодородию почвы, как удобрения. Кремнезем поглощается из почвы корнями растений и транспортируется к надземным частям растения транспирационным потоком. Кремний (Si), перенесенный в ткани растений, снижает абиотический стресс и придает растению твердость и силу. Кремний содержится в стенках растительных клеток, трихомах, внутриклеточных пространствах и репродуктивных органах. В целом органы растений содержат 0,1-10% кремния по массе [5,6].

Известно, что кремний - второй по распространенности элемент на нашей планете после кислорода (рисунок - 1). Определено, что общее количество кремнезема в литосфере составляет 58,3% (для сравнения: лунный грунт - 41%, каменные метеориты - в среднем 21%) [7,8].

**Рис. 1 - Распределение элементов в земной коре**

Кремний впервые показано в работах Дэви в 1814 году как важный элемент питания растений. Он предположил, что кремний накапливается в эпидермальных тканях растений, создавая защитный барьер от насекомых-вредителей и болезней [9,10]. В 1840 г. на основании сведений об элементном составе растений Ю. Либих пришел к выводу о необходимости применения кремниевых удобрений. Он провел первый опыт с силикатом натрия на сахарной свекле. Помимо увеличения массы корнеплодов, Ю.Либих зафиксировал увеличение содержания сахара при использовании кремниевых удобрений [11,12]. В 1856 году Лоуз начал эксперимент «Травяной парк» с использованием силиката натрия на станции Ротамстед в Англии. Эта практика продолжается до сих пор, и кремниевые удобрения позволяют увеличить максимальную урожайность в таблице 1 [13,14].

**Таблица 1 - Содержание кремния в некоторых растениях.**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Растение** | **Si по сухому весу %** | **Растение** | **Si по сухому весу %** |
| Equisetum | 0,7–8,99 | Avena sativa | 0,65–3,74 |
| Picea excelsa | 0,31–1,75 | Nicotina tabacum | 0,16–0,65 |
| Beta vulgaris | 0,70 | Theobroma cacao | 2,08–2,90 |
| Helianthus annuus, hulls | 1,23–2,27 | Gossypium barbadence | 0,28–0,71 |
| Lactuca sativa | 1,32 | Hordeum vulgare | 0,42–4,70 |
| Oryza sativa | 2,72–8,40 | Secale cereale | 0,46–1,23 |
| Triticum aestivum | 0,16–3,11 | Zea mays | 0,32–0,78 |

В 1870 году великий русский химик Д.И.Менделеев предложил использовать аморфный диоксид кремния в качестве кремниевого удобрения. Он предложил провести первые в России полевые агрохимические опыты с этим соединением. Спустя несколько лет Максвелл, американский почвовед и агрохимик, провел первые исследования по наличию кремния в различных почвах для растений [15,16].

**Материалы и методы.** Способ получения биопрепарата кремния из золы растений очень эффективен. Кремний – макроэлемент, питающий растения зольного типа, а его соединения относятся к группе неотъемлемых компонентов любого растительного организма. Количество кремния в золе культурных растений в среднем составляет от 0,16 до 8,4%. Наибольшее количество Si содержится в злаках, его количество достигает 8-16%, а в рисе - 15-20% SiO2. Применение кремнийсодержащих веществ в зерновых культурах способствует увеличению листовой поверхности растений, стимулирует общий рост, ускоряет начало фаз созревания зерна [17].

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

**Рис. 2 - Рисовая шелуха**

В качестве источника активного кремния в селекции растений рассматривалось свойства аморфный диоксид кремния из рисовой шелухи (таблица 2)

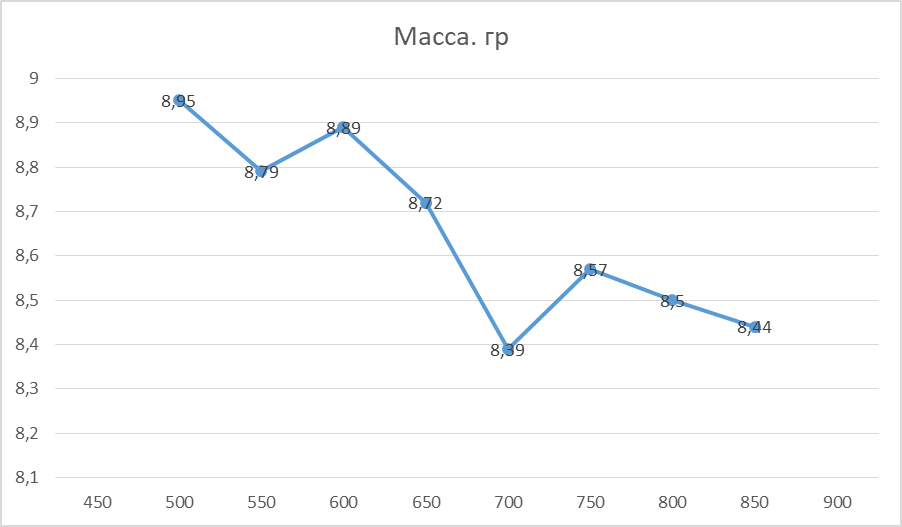
**Таблица 2 - Свойства аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи.**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Материал** | **pH**  **(H2O)**  **%** | **CaO**  **%** | **MgO**  **%** | **Fe2O3**  **%** | **Р2О5**  **%** | **Al2O3**  **%** | **SiO2**  **%** | **SiO2 аморфный**  **%** |
| аморфный диоксид кремния (рисовая шелуха) | 6,2-8,5 | 0 | 0,31 | 0,57 | 0 | 0,23 | 93,1 | 90 |

К. Аскарулы и др. в статье рисовая шелуха - это остаток сельскохозяйственного производства, из тонн отходов рисоводства ежегодно в лабораторных условиях можно получить важный биопрепарат кремния для растений [18]. Прежде всего рисовую шелуху несколько раз промывают проточной водой, а затем сушат в течение 12 часов при температуре 120°С. 50 г сушеной рисовой шелухи взвешивают и нагревают в муфельной печи при 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800 и 850°С в течение 4 часов. В процессе нагрева были выявлены следующие условия. При 650-700°С оксид кремния начинает образовывать кристаллическую структуру; При 800°С углерод сгорает полностью (остается чистый кремний); рисовая шелуха меняет цвет в зависимости от температуры, например: 500-550°С цвет желто-серый, 600- 650°С цвет белый, выше 700°С имеет сероватый оттенок, как показано на рисунке - 4.



**Рис.3 - Цвета сгоревшей рисовой шелухи при разных температурах**



Температура, °С

**Рис. 4 - Масса золы рисовой шелухи после термообработки, м/г**

Полученный диоксид кремния химическим способом растворяют и положить в стеклянный посуду, к нему был добавлен гидроксид натрия (NaOH) получили силикагель (Na2SiO3) и перемешивали при 95°С в течение 2 ч на магнитной мешалке (метод непрерывного перемешивания) [19,20].

Химическая реакция:

NaOH + SiO2 → Na2SiO3 +H2  (1)

Затем к полученной белой жидкости (силикагелю) добавляли соляную кислоту (концентрированная HCl) для уменьшения содержания твердого кремнезема. После этого оксид кремния фильтровали. В результате образуется чистый кремнезем, который несколько раз промывают горячей дистиллированной водой для удаления хлора (Cl) [21].

Химическая реакция:

Na2SiO3 + 2HCl →H2SiO3↓+2NaCl (2)

H2SiO3 (кремниевая кислота) → SiO2 + H2O (3)

Вышеуказанные факторы побудили нас рассмотреть альтернативный материал - инновационную технологию - для производства кремниевых биопрепаратов. Для этого мы сначала изучили состав почвы. Поскольку кремний является одним из наиболее распространенных элементов земной коры, трудно оценить его роль в формировании плодородия почвы и многообразии процессов, происходящих в почве.

**Обсуждение и результаты.** В ряде отечественных и зарубежных работ отмечается особое значение кремния в формировании различных агрохимических и агрофизических свойств почвы, а также в контроле многих геохимических и почвенных процессов. Влажность почвы – это процентное содержание воды в почве (диаграмма-3,4 ). Этот показатель не является морфологическим признаком, от него зависит проявление почти всех морфологических свойств. Это объясняется морфогенетическими особенностями почвенных участков при лабораторном определении влажности почвы.

**Рис.5 - Процент влажности почвы без удобрений**

Процент влажности почвы без удобрений составляет 21,1% на глубине 0-20 см; 12,9% на глубине 20-31 см; 7,6% на глубине 31-62 см; 26,1% на глубине 62-85 см; 20,3% на глубине 85-92 см;

В некоторых горизонтах слоев почвы, подвергающихся деградации без первоначального внесения удобрений, снижение влажности почвы происходит при содержании каменистых и щебнистых плотных пород, где влага не удерживается и происходит процесс фильтрации.

На рисунке - 6 показано, что при выращивании растений с использованием биопрепарата кремния влажность почвы стабилизируется.

**Рис.6 - Процент влажности почвы после внесения биопрепарата кремния**

Процент влажности почвы с удобрением составляет 26% на глубине 0-20 см; 23,7% на глубине 20-31 см; 15,2% на глубине 31-62 см; 12,9% на глубине 62-85 см; 12,1% на глубине 85-92 см.

Значительное наличие почвенной влаги в верхних горизонтах объясняется накоплением влаги в плотном плодородном слое почвы и обильной подстилкой растений, что снижает процесс испарения.

Степень и направление влияния кремниевых удобрений и почвенных мелиорантов на физические свойства почвы зависит от свойств почвы и вносимых удобрений [22,23]. Мунк сообщает об улучшении физических свойств почвы при дозах кремнезема 200–800 кг/га в год [24]. Поликремниевые кислоты, образующиеся при применении кремниевых препаратов, способны связывать частицы почвы и способствуют улучшению структуры почвы за счет образования кремниевых мостиков между зернами осадка. При этом повышаются агрегативная, влагоемкость, обменная и буферная способность легких почв. Общие физические свойства включают плотность почвы, плотность твердых частиц и пористость. Объемная масса почвы - это масса единицы объема абсолютно сухой пробы почвы, взятой в ненарушенном поле. Насыпная плотность 1,5 г/см3 и более свидетельствует о чрезмерной плотности почвы, что создает неблагоприятные условия для растений. Для большинства культурных растений оптимальная плотность полевого горизонта составляет 1,0-1,2 г/см³ [25,26]. Оценки плотности верхнего слоя почвы приведены в табл. 3.

**Таблица 3 - Оценка плотности грунта**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Плотность,**  **г/см³** | **Оценка** | **Плотность,**  **г/см³** | **Оценка** |
| <1,0 | Почва рыхлая или богатая органическими веществами. | 1,3 – 1,4 | Почва очень уплотненная |
| 1,0 – 1,1 | Свежевспаханная почва | 1,4 - 1,6 | Типичные значения орошаемых горизонтов (кроме чернозема) |

Теперь мы можем увидеть плотность деградированной почвы без удобрений на нашем объекте исследования (рисунок 7). Данные показывают, что объемная плотность деградированных почв в верхнем горизонте составляет 1,2 г/см3, а в почвенном слое наблюдается постепенное уплотнение почвы от 10 до 50 см - 1,4 г/см3.

**Рис. 7 - Плотность почвы без удобрений**

Для анализа исследовали неповрежденную почву и определили объемную массу. Объемная плотность в верхнем горизонте составляет 0,9 г/см3, а в нижних - 1,2 г/см3 (рисунок 8).

**Рис. 9 - Плотность грунта с кремниевым биопрепаратом**

Из-за гибели растения свойства почвы, особенно физические, существенно изменяются. Уплотнение почвы, вызванное копытами домашнего скота, является неизбежным следствием чрезмерного выпаса скота. Негативное воздействие человека на природную среду проявляется не только в утрате биологического разнообразия и устойчивости экосистем, но и в значительном снижении продуктивности природных и антропогенных ландшафтов из-за утраты плодородия почв в результате прогрессирующего землетрясения. разработка. процессы их разложения (эрозия, дефляция, дегумификация, уплотнение, засоление и др.).

Для сравнения из такого же количества исследовали почву с удобрением и определили объемную массу. Объемная плотность в верхнем горизонте составляет 1,2 г/см3, а в нижних - 0,81 г/см3.

**Выводы**. Технология получения важного для растения биопрепарата кремния создана в лабораторных условиях с использованием технологии термической обработки рисовой шелухи К. Аскарулы.

Влажность почвы определяли относительно деградированной почвы и почвы, обработанной биопрепаратом кремния. Значительное количество влаги в верхнем горизонте объясняется накоплением влаги в плотном плодородном слое почвы и обильной подстилкой растений, что снижает процесс испарения. Уменьшение влажности почвы связано с тем, что влага не сохраняется в плотных каменисто-гравийных породах и происходит процесс фильтрации. Процент влажности почвы без удобрений составляет 21,1% на глубине 0-20 см; 12,9% на глубине 20-31 см; 7,6% на глубине 31-62 см; 26,1% на глубине 62-85 см; 20,3% на глубине 85-92 см. Процент влажности почвы с удобрением составляет 26% на глубине 0-20 см; 23,7% на глубине 20-31 см; 15,2% на глубине 31-62 см; 12,9% на глубине 62-85 см; 12,1% на глубине 85-92 см.

Плотность почвы определяли в сравнении с деградированной почвой и почвой с биопрепаратом кремния. Данные показали, что объемная масса выветрелой почвы представляет собой постепенное уплотнение почвы в почвенном слое. В почвах, обработанных биопрепаратом кремния, процесс уплотнения протекает слабо, поскольку кремний обеспечивает циркуляцию воды и других минеральных веществ в почве. Для анализа исследовали неповрежденную почву и определили объемную массу. Объемная плотность в верхнем горизонте составляет 0,9 г/см3, а в нижних - 1,2 г/см3.

Для сравнения исследовали почву с удобрением и определили объемную массу. Объемная плотность в верхнем горизонте составляет 1,2 г/см3, а в нижних - 0,81 г/см3

Разработанная технология получения кремниевого биопрепарата из рисовой шелухи демонстрирует высокую эффективность, экологическую безопасность и перспективность для внедрения в агропромышленный комплекс. Использование термической обработки удается максимально сохранить и активировать биологически ценную составляющую сырья.

Внедрение системы применения инновационных органических удобрений и многофункциональных биологических препаратов в технологии выращивания растений в рамках современного органического земледелия обеспечивает экологическую защиту полевых культур. А также поможет обеспечить баланс элементов минерального питания и органического вещества в почве без дефицита и получать экологически чистую растительную продукцию для производства продовольствия.

**Литература**

1. Mehrabanjoubani P., Abdolzadeh A., Sadeghipour H. R.. Impacts of silicon nutrition on growth and nutrient status of rice plants grown under varying zinc regimes // Theoretical and Experimental Plant Physiology. - 2014.- Vol.27. - P.19-29.DOI [10.1007/s40626-014-0028-9](http://dx.doi.org/10.1007/s40626-014-0028-9).

2. Etesami, H., Adl S. M. Can interaction between silicon and non-rhizobial bacteria help in improving nodulation and nitrogen fixation in salinity-stressed legumes? A review // Rhizosphere. - 2020. - Vol.15(22).- Р. 100 - 229.  [DOI 10.1016/j.rhisph.2020.100229](https://doi.org/10.1016/j.rhisph.2020.100229).

3. Fatema K. The effect of silicon on strawberry plants and it’s role in reducing infection by Podosphaera aphanis// Doctoral thesis, University of Hertfordshire. - 2014. DOI [10.18745/th.14445](https://doi.org/10.18745/th.14445).

4. Sakr N. The role of silicon (Si) in increasing plant resistance against fungal diseases // Hellenic Plant Protection Journal. - 2016. - Vol. 9 (1). - P. 1-15. DOI 10.1515/hppj-2016-0001.

5. Anggraeni L. W. [et al.] Effect of biostimulant and silica application on sugarcane (Saccharum officinarum L.) production // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. - 2022. - Vol. 974(1). - P. 12-17. DOI [10.1088/1755-1315/974/1/012077](http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/974/1/012077).

6. Shen X. F. [et al.] Effects of intercropping with peanut and silicon application on sugarcane growth, yield and quality // Sugar Tech. - 2019. - Vol. 21(3). - P. 437-443. DOI [10.1007/s12355-018-0667-2](http://dx.doi.org/10.1007/s12355-018-0667-2).

7. Atencio R. [et al.] Effect of silicon and nitrogen on Diatraea tabernella Dyar in sugarcane in Panama // Sugar Tech. - 2019. - Vol. 21(1). - P. 113–121. DOI [10.1007/s12355-018-0634-y](https://doi.org/10.1007/s12355-018-0634-y).

8. Etienne P. [et al.] Root silicon treatment modulates the shoot transcriptome in Brassica napus L. and in particular upregulates genes related to ribosomes and photosynthesis // Silicon. – 2020. – Vol. 13. - Р. 4047-4055. DOI 10.1007/s12633-020-00710-z.

9. Mahmoud L.M. [et al.] Silicon nanoparticles mitigate oxidative stress of in vitro-derived banana (Musa acuminata ‘Grand Nain’) under simulated water deficit or salinity stress // South African Journal of Botany. - 2020. - Vol. 132. - P. 155-163. [DOI 10.1016/j.sajb.2020.04.027](https://doi.org/10.1016/j.sajb.2020.04.027).

10. Teixeira G.C.M. [et al.] Silicon increases leaf chlorophyll content and iron nutritional efficiency and reduces iron deficiency in sorghum plants // Journal of Soil Science and Plant Nutrition. - 2020. - Vol. 20. - P. 1311-1320. [DOI 10.1007/s42729-020-00214-0](https://doi.org/10.1007/s42729-020-00214-0).

11. Etesami H., Jeong B.R. Silicon (Si): Review and future prospects on the action mechanisms in alleviating biotic and abiotic stresses in plants // Ecotoxicology and environmental safety. - 2018. - Vol. 147. - P. 881-896. [DOI 10.1016/j.ecoenv.2017.09.063](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.063).

12. Bhat J.A. [et al.] Role of silicon in mitigation of heavy metal stresses in crop plants // Plants. - 2019. - Vol. 8(3). - P. 71-78. [DOI 10.3390/plants8030071](https://doi.org/10.3390/plants8030071).

13. Li Z. [et al.] Combined silicon-phosphorus fertilization affects the biomass and phytolith stock of rice plants//Frontiers in plant science.- 2020. - Vol.11.-P. 67. [DOI 10.3389/fpls.2020.00067](https://doi.org/10.3389/fpls.2020.00067).

14. Laîné P. [et al.] Silicon promotes agronomic performance in Brassica napus cultivated under field conditions with two nitrogen fertilizer inputs//Plants.-2019.-Vol.8(5):137. [DOI 10.3390/plants8050137](https://doi.org/10.3390/plants8050137).

15. Wang L. [et al.] Effects of silicon and phosphatic fertilization on rice yield and soil fertility // Journal of Soil Science and Plant Nutrition.- 2020.-Vol.20(5).-P. 557-565. [DOI 10.1007/s42729-019-00145-5](https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2020JSSPN..20..557W/doi:10.1007/s42729-019-00145-5).

16. Z. Ahmad [et al.] Enhancing drought tolerance in wheat through improving morpho-physiological and antioxidants activities of plants by the supplementation of foliar silicon // Phyton-International Journal of Experimental Botany.-2020.-Vol 89 (3). - P. 529-539. DOI 10.32604/phyton.2020.09143.

17. Araujo L., Paschoalino R., Rodrigues F. Microscopic. Aspects of Silicon–Mediated Rice Resistance to Leaf Scald // Phytopathology. - 2015. - Vol. 106(2). - P. 132-141. [DOI 10.1094/PHYTO-04-15-0109-R](https://doi.org/10.1094/PHYTO-04-15-0109-R).

18. Askaruly K., Azat S., Eleuov M., Kerimkulova A.R., Zhantikeev U.N., Berdihanov A.E. Poluchenie oksida kremnija iz risovoj sheluhi metodom termicheskoj obrabotki // Gorenie i plazmohimija.-2019.-№17(3).- S. 183-188. [DOI 10.18321/cpc324](https://doi.org/10.18321/cpc324). [in Russian]

19. Anggraeni L. W. [et al.] Effect of biostimulant and silica application on sugarcane (Saccharum officinarum L.) production // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. - IOP Publishing.-2022.-Vol. 974(1). - P. 12-17. DOI 10.1088/1755-1315/974/1/012077.

20. Moradtalab N. [et al.] Silicon improves chilling tolerance during early growth of maize by effects on micronutrient homeostasis and hormonal balances // Frontiers in plant science. - 2018.-Vol 9: 420. [DOI 10.3389/fpls.2018.00420](https://doi.org/10.3389/fpls.2018.00420).

21. Kim Y. H. [et al.] Silicon regulates antioxidant activities of crop plants under abiotic-induced oxidative stress: a review//Frontiers in Plant Science.-2017.-Vol.8:510. [DOI 10.3389/fpls.2017.00510](https://doi.org/10.3389/fpls.2017.00510).

22. Luyckx M. [et al.] Silicon and plants: current knowledge and technological perspectives // Frontiers in Plant Science.-2017.- Vol. 8.-P. 411-418. [DOI 10.3389/fpls.2017.00411](https://doi.org/10.3389/fpls.2017.00411).

23. Bocharnikova, E. A. Matichenkov V. V. Influence of plant associations on the silicon cycle in the soil-plant ecosystem // Applied Ecology and Environmental Research.-2012. -Vol.10(4). -P. 547-560.

DOI 10.15666/AEER%2F1004\_547560.

24. Zargar S. M. [et al.] Role of silicon in plant stress tolerance: opportunities to achieve a sustainable cropping system // 3 Biotech.-2019. -Vol. 9: 73. [DOI 10.1007/s13205-019-1613-z](https://doi.org/10.1007/s13205-019-1613-z).

25. Hawerroth С., Araujo L., Bermúdez-Cardona M. Silicon-mediated maize resistance to macrospora leaf spot // The journal of Tropical Plant Pathology.- 2018.-Vol.44.- P.192-196. [DOI 10.1007/s40858-018-0247-8](https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2019TroPP..44..192H/doi:10.1007/s40858-018-0247-8).

26. Ren Z., Gao H., Zhang H., Liu X.. Effects of fluxes on the structure and filtration properties of diatomite filter aids // International Journal of Mineral Processing. - 2014. - Vol. 130. - P. 28–33. [DOI 10.1016/j.minpro.2014.05.011](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.05.011).

***Сведения об авторах***

Сулейменова М.Ш. - к.хн., доцент, Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан, e-mail: s.mariyash@mail.ru;

Дәуметова С.Т. - магистр, Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан, e-mail: [daumetova83@mail.ru](mailto:daumetova83@mail.ru);

Esin Varol - профессор Др, Эскишехирский технический университет, Эскишехир, Турция, e-mail: [eapaydin@eskisehir.edu.tr](mailto:eapaydin@eskisehir.edu.tr);

Бугубаева Г. - к.х.н., ассистент професора Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан, e-mail: [bugub@mail.ru](mailto:bugub@mail.ru);

Жетенова М.С. - докторант, Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан, e-mail: zhetenova\_madina@mail.ru.

***Information about the authors***

Suleimenova M.-Associate Professor, Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [s.mariyash@mail.ru](mailto:s.mariyash@mail.ru);

Daumetova S.- Master, Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [daumetova83@mail.ru](mailto:daumetova83@mail.ru);

Esin Varol - Professor Dr., Eskisehir Technical University, Eskisehir, Turkey, e-mail: [eapaydin@eskisehir.edu.tr](mailto:eapaydin@eskisehir.edu.tr);

Bugubaeva G. - Assistant Professor, Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [bugub@mail.ru](mailto:bugub@mail.ru);

Zhetenova М. - PhD student, Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: zhetenova\_madina@mail.ru.

**IRSTI 31.21.01**

**STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ADSORBENTS OBTAINED BASED ON TEXTILE CORD**

**1M.K. Kazankapova**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0001-9016-3062)**, 1B.T. Yermagambet**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0003-1556-9526)**, 1,2U.M.Kozhamuratova**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/%200009-0000-7894-5723)**, 2Zh.E.Jakupova**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0002-3862-2097)

*1«Institute of Coal Chemistry and Technology» LLP, Astana, Kazakhstan,*

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

Corresponding author: [kozhamuratova.u@mail.ru](mailto:kozhamuratova.u@mail.ru), zhanereke@mail.ru

This paper examines the physicochemical principles and principles of textile cord recycling to produce adsorbents. The accumulation of used automobile tires and their use as secondary products, coupled with the lack of suitable recycling processes and technologies, has prompted the search for effective ways to recycle worn tires and use them as a promising raw material to produce carbon-containing materials. Textile cord, a byproduct of organic rubber waste recycling, was selected as a substandard raw material to produce carbon-containing materials. The structure formation processes of composites modified with textile wire have been described inconsistently in terms of the mechanism of formation, volume, type, size, and differential porosity. Therefore, this paper presents a comprehensive study of the influence of additives on the properties and structure of composites with the goal of producing porous carbon adsorbents for water and gas purification from textile cord from waste automobile tires.

**Keywords:** automobile tire waste, activation, organic waste, porous adsorbents, nanomaterials, carbonization.

**ТОҚЫМА СЫМЫ НЕГІЗІНДЕ АЛЫНҒАН АДСОРБЕНТТЕРДІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

**1М.Қ.Қазанқапова, 1Б.Т.Ермағамбет, 1,2Ұ.М.Қожамұратова, 2Ж.Е.Джакупова**

*1«Көмір химиясы және технология институты» ЖШС, Астана, Қазақстан,*

*2«Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» Астана, Қазақстан,*

е-mail: [kozhamuratova.u@mail.ru](mailto:kozhamuratova.u@mail.ru), zhanereke@mail.ru

Жұмыста адсорбенттер алу үшін тоқыма сымдарын қайта өңдеудің физика-химиялық принциптері мен принциптері қарастырылады. Пайдаланылған автомобиль шиналарының жинақталуы және оларды қайталама өнім ретінде пайдалану, сәйкес қайта өңдеу процестері мен технологияларының жоқтығы тозған шиналарды қайта өңдеудің тиімді жолдарын іздеуге және оларды көміртегі бар материалдарды өндіру үшін перспективалық шикізат ретінде пайдалануға түрткі болды. Құрамында көміртегі бар материалдарды өндіру үшін сапасыз шикізат ретінде органикалық резеңке қалдықтарын қайта өңдеудің жанама өнімі болып табылатын тоқыма шнуры таңдалды. Тоқыма сымымен модификацияланған композиттердің құрылымды қалыптастыру процестері түзілу механизмі, көлемі, түрі, өлшемі және дифференциалды кеуектілігі тұрғысынан сәйкес келмейтін сипатталған. Сондықтан бұл жұмыста автомобиль шиналарының қалдықтарынан тоқыма шнурларынан су мен газды тазарту үшін кеуекті көміртекті адсорбенттерді алу мақсатымен композиттердің қасиеттері мен құрылымына қоспалардың әсерін кешенді зерттеу ұсынылады.

**Түйін сөздер:** автомобиль шиналарының қалдықтары, активация, органикалық қалдықтар, кеуекті адсорбенттер, наноматериалдар, карбонизация.

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АДСОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ТЕКСТИЛЬНОГО КОРДА**

**1М.К. Казанкапова, 1Б.Т. Ермагамбет, 1,2У.М. Кожамуратова, 2Ж.Е.Джакупова**

*1ТОО«Институт химии угля и технологии», Астана, Казахстан,*

*2 «Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева» Астана, Казахстан,*

е-mail: [kozhamuratova.u@mail.ru](mailto:kozhamuratova.u@mail.ru), [zhanereke@mail.ru](mailto:zhanereke@mail.ru)

В работе рассмотрены физико-химические основы и закономерности способа переработки текстильного корда с целью получения адсорбентов. Проблема накопления использованных автомобильных шин и применение их в качестве вторичной продукции, отсутствие подходящих процессов и технологий переработки явилось основой поиска эффективных способов переработки изношенных шин, применение их в качестве перспективного сырья для производства углеродсодержащих материалов. В качестве некондиционного сырья для производства углеродсодержащих материалов выбран продукт переработки органических отходов резины – текстильный корд. Процессы формирования структуры композитов, модифицированных текстильной проволокой неоднозначно описаны по механизму возникновения новообразований, объему, типу, размерам и дифференциальной пористости. В связи с этим, в работе проведены комплексные исследования влияния добавок на свойства и структуру композитов с целью получения пористых углеродных адсорбентов для очистки воды и газов из текстильного корда отходов автомобильных покрышек.

**Ключевые слова:** отходы автомобильных шин, активация, текстильный корд, пористые адсорбенты, наноматериалы, карбонизация.

**Introduction.** Today, one of the fastest-growing industries globally is tire manufacturing. The global tire market reached 2,268 million units in 2021 and is projected to reach 2,665 million units by 2027. According to the European Tire and Rubber Manufacturers Association, the number of end-of-life tires amounted to 3.56 million tons in 2019, which is approximately 1% less than the previous year [1-3]. Overall, 65% of rubber products are used in automotive applications, and the recycling and reuse of partially worn tires in the domestic market remain at a very low level [4,5].

Porous carbon-based materials are obtained through thermal treatment or activation using various oxidizing agents. These materials act as sorbents, enabling the efficient separation of gas and liquid mixtures, while their sorption properties enhance separation capabilities. Such carbon materials are widely used as sorbents, catalyst carriers, nanocomposite materials, and substrates in next-generation energy storage devices such as lithium-ion batteries, supercapacitors, ionistors, and fuel cells [6-9].

Currently, the development of carbon adsorbents derived from automotive tire waste is rapidly advancing. This direction helps address waste recycling challenges while producing efficient materials.

For example, in studies on Turkic peoples, textile cord was processed using the pyrolysis method, followed by chemical activation with potassium hydroxide (KOH). It was found that these materials effectively remove organic pollutants, particularly methylene blue, from aqueous solutions. The best results were observed at a pH of 6.5, highlighting the importance of controlling acidity in adsorption processes [10]. Additionally, other researchers have investigated the role of pyrolysis temperature and duration. It was shown that increasing the temperature improves pore structure and increases the specific surface area, which is a crucial factor for gas storage or water purification applications [11].

Our activation method for textile cord stands out from other approaches, as it provides a high carbon content (86.53%) along with enrichment in mineral elements (Si, Ca, Fe, V, P) that create additional active sites. Moreover, the liquid product is rich in aromatic compounds (toluene, ethylbenzene, etc.), giving it added value. Unlike many studies focused only on surface area, our approach combines high activation efficiency with the practical significance of both solid and liquid products.

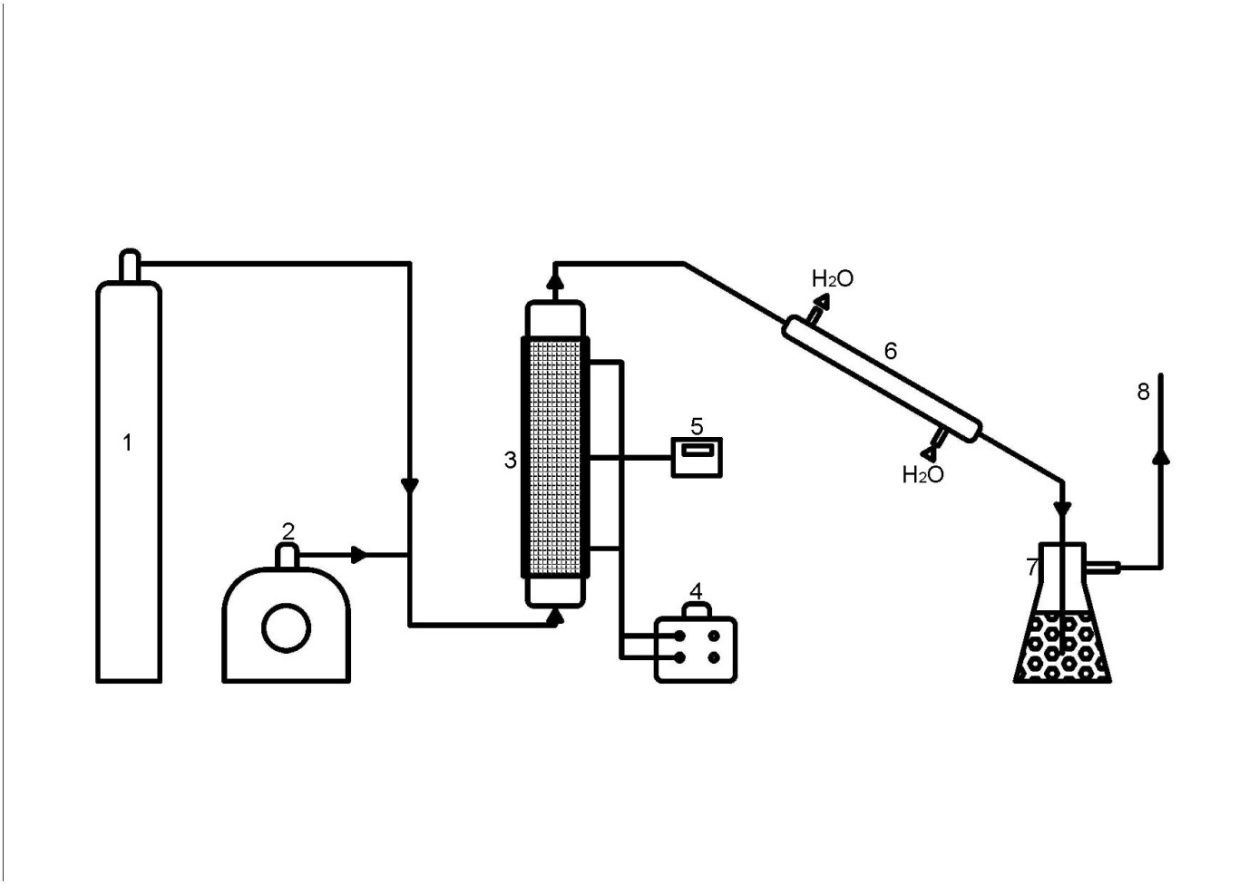
**Materials and methods.** The following equipment was used to carry out this research: a laboratory quartz reactor, a BR-12NRT rotary tube furnace, a "Thermostep Eltra" thermogravimetric analyzer, a Kristallux-4000M gas chromatograph, an ES-20/60 shaker-incubator, a PD-303 spectrophotometer, a 150-MI pH meter, a C-2204 centrifuge, a "GRAD" ultrasonic bath, and a Quanta 3D 200i EDAX scanning electron microscope.

To obtain carbon adsorbents, the activation process was carried out in a laboratory setting at a temperature of 800°C in an inert atmosphere (nitrogen gas). The physicochemical properties were analyzed using a thermogravimetric analyzer, while the adsorption properties were determined in the presence of methyl orange. The technological process was conducted in two stages: carbonization (at 700°C) to remove highly volatile components and achieve a uniformly distributed large-pore structure, followed by activation (at 900°C) to develop a microporous structure. The experiments were performed in a laboratory-scale steam-gas activation unit.

The methods for determining the properties included moisture content, ash content, volatility, pH value of the aqueous extract, bulk density, adsorption activity with methyl orange, pore volume in water, elemental composition, and specific surface area (BET method).

Textile cord consists of several primary materials, each influencing its mechanical properties and strength. The main component is polyester, accounting for 50–70% of the composition, providing tensile strength. Polyamide (nylon) constitutes 10–20%, enhancing mechanical properties and wear resistance. Steel wires make up 10–15%, adding extra hardness and durability.

**Results and discussion.** The technological process was carried out in two stages: carbonization (to remove volatile components and produce a large-porous structure uniformly distributed throughout the volume) and activation (to produce a microporous structure). Experiments were conducted on a laboratory steam-gas activation unit (Fig. 1).



**Fig. 1 - Schematic diagram of a laboratory setup for steam-gas activation:**

*1 - gas cylinder (nitrogen), 2 - steam generator, 3 – reactor, 4 – LATR, 5 - temperature sensor, 6 - direct condenser,*

*7 - flask for cleaning gas from resins, 8 - gas outlet*

Carbonization was carried out in an inert argon atmosphere at temperatures ranging from 400 to 900°C for 60 minutes. Argon was supplied from a cylinder (1) to the reactor at a set flow rate of 20 ml/min, which was adjusted using a flow meter. After leaving the reactor, the gas was directed to a condenser (6), from which a portion of the condensed gas flowed into a flask (7) to remove resinous substances. Unreacted gases were discharged to the ventilation system (8).

The next step in adsorbent preparation was activation with water vapor (flow rate of 10 ml/min) at the maximum temperature for 60 minutes to improve its adsorption properties. Table 1 shows the temperature dependences of the components of the gas obtained as a result of carbonization and activation of nylon cord. The formation of combustible gas components (CO, H2, CH4) occurs according to the following main chemical reactions:

2H2O 2H2 + O2  – 115700 kcal (1)

C + H2O CO + H2 – 28150 kcal (2)

C + CO2  2CO – 38400 kcal (3)

C + 2H2  CH4 + 18600 kcal (4)

When heated above 200℃, textile cord begins to decompose, forming a flammable gas containing hydrogen, carbon monoxide, alkanes and alkenes.

**Table 1 – Gas composition of carbonization and activation of textile cord**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Process | Т1 С° | **Gas composition (volume, %)** | | | | | | | | |
| О2 | H2 | CO2 | N2 | CH4 | CO | C2H6 | C2H4 | C3H8 + C3H6 |
| Carbonization | 200 | 37.003 | 0.046 | 0.126 | 32.911 | 0.166 | 0.040 | 0.005 | - | 0.589 |
| 300 | 37.874 | 0.259 | 1.139 | 68.089 | 0.083 | - | 0.009 | 0.335 | 0.020 |
| 400 | 43.355 | 0.237 | 2.219 | 66.944 | 0.045 | - | 0.036 | 0.680 | 0.054 |
| 500 | 34.788 | 3.380 | 1.874 | 58.749 | 1.082 | - | 1.095 | 0.705 | 1.012 |
| 600 | 34.526 | 3.091 | 1.671 | 61.023 | 2.570 | - | 0.918 | 0.565 | 1.012 |
| Activation | 700 | 30.469 | 3.873 | 0.411 | 76.123 | 0.746 | - | 0.137 | 0.036 | 0.162 |
| 800 | 28.204 | 5.608 | 0.302 | 75.943 | 0.813 | 0.436 | 0.066 | 0.080 | 0.082 |
| 900 | 27.532 | 3.304 | 0.157 | 79.477 | 0.841 | 0.511 | 0.038 | 0.058 | 0.006 |

The analysis of gaseous products shows that during carbonization an increase in temperature leads to higher hydrogen release (up to 3.091% at 600 °C) and formation of light hydrocarbons (CH₄, C₂–C₃), while oxygen decreases. At the same time, nitrogen remains the dominant component of the mixture. During activation (700-900 °C), the gas phase is characterized by high nitrogen content (over 75%) along with noticeable hydrogen formation (up to 5.608% at 800 °C) and small amounts of CO and hydrocarbons. These results indicate that thermal treatment intensifies decomposition processes and promotes gas evolution, enriching the system with hydrogen and light hydrocarbons.

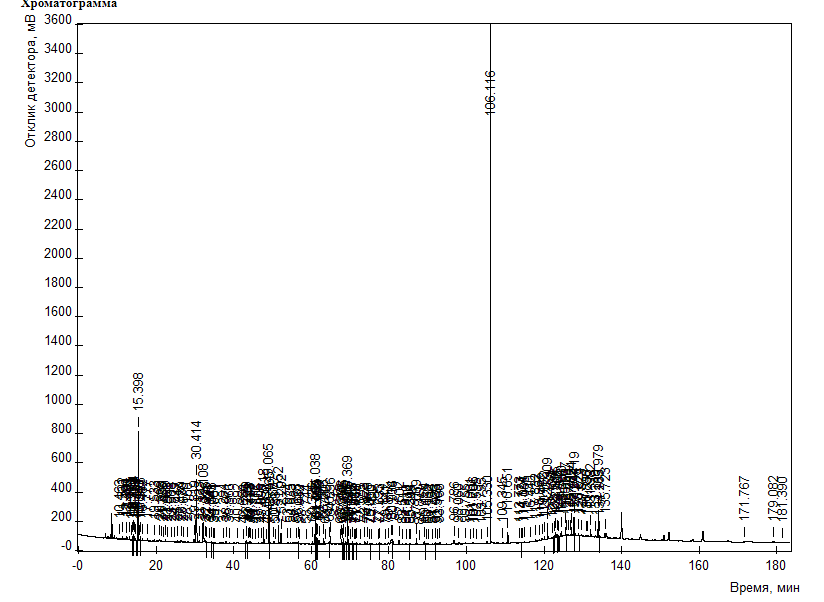
As a model system, automotive tire waste was crushed and sieved to separate the rubber granules and textile cord. The obtained textile cord underwent carbonization and activation by being processed in a pyrolysis furnace at 900°C for 4 hours. The material balance was then calculated (Table 2).

**Table 2 - Material Balance of Textile Cord after activation**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | **Name** | **Massa, g** | **Amount, %** |
| Initial Material | Textile cord | 200.00 | 66.67 |
| Water | 100.00 | 33.33 |
| Total | 300.00 | 100.00 |
| Product | Solid Residue (adsorbent) | 68.40 | 22.80 |
| Gas | 201.66 | 67.22 |
| Liquid product (water+tar) | 29.94 | 9.98 |
| Total | 300.00 | 100.00 |

The developed system boasts a simple and reliable design, as well as an environmentally friendly technology. The gas phase and solid residue are used as adsorbents for water and gas purification, and various commercial products can be obtained from the liquid fraction, which is a mixture of hydrocarbons. No wastewater is generated during operation.

During the carbonization and activation of the textile cord, the vapor-gas mixture was diverted to a refrigerator, where the hydrocarbon vapors condensed, forming a resin. The liquid products obtained in this process at temperatures ranging from 400 to 900°C were distilled on a rotary evaporator (at temperatures of T = 55-61°C under vacuum), with the hydrocarbon fractions collected. Figure 2 shows the chromatograms of the liquid products obtained from the carbonization and activation of the textile cord.



**Fig. 2 - Chromatogram of liquid products from carbonization and activation of nylon cord**

According to the analysis results, the component composition of the liquid hydrocarbon fractions formed during the carbonization and activation of the textile cord is predominantly toluene with a retention time of 30.414 min and a concentration of 10.525%, indicating its dominant content in the mixture. The second most abundant component is 2-methyl-3-ethylpentane (3.329%, retention time 32.108 min). Aromatic hydrocarbons were detected in smaller quantities: ethylbenzene (2.093%, 47.718 min) and 1-methyl-3-n-butylbenzene (1.018%, 80.714 min), as well as other compounds in trace amounts. The obtained results indicate the predominance of aromatic compounds, among which toluene is the main representative, which can have a significant impact on the physicochemical properties of the studied sample.

The elemental composition of the initial product and the adsorbent based on textile cord were studied using a portable X-ray fluorescence analyzer (Table 3).

**Table 3 - Elemental composition obtained using a portable X-ray fluorescence instrument**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Elemental composition** | **Initial textile cord** | | **Activated textile cord** | |
| **%** | **±2σ** | **%** | **±2σ** |
| С | 77.89 | 0.57 | 86.53 | 0.36 |
| Zn | 4.74 | 0.14 | - | - |
| S | 5.30 | 0.15 | 6.01 | 0.15 |
| Si | 0.636 | 0.040 | 1.95 | 0.07 |
| Cl | 0.260 | 0.010 | 0.311 | 0.010 |
| K | 0.310 | 0.20 | 0.476 | 0.020 |
| Ca | 0.721 | 0.031 | 1.74 | 0.06 |
| Fe | 0.603 | 0.028 | 3.06 | 0.08 |
| Ti | 0.153 | 0.067 | 0.183 | 0.064 |
| V | - | - | 0.054 | 0.033 |
| P | - | - | 0.055 | 0.031 |

The elemental composition analysis of the original and activated textile cord revealed significant changes after activation. The carbon content increased from 77.89% to 86.53%, indicating enrichment of the carbon matrix due to the removal of volatile compounds and inorganic impurities. Sulfur slightly increased (5.30% to 6.01%), while zinc, initially present at 4.74%, completely disappeared, suggesting volatilization during thermal treatment. At the same time, mineral components became more concentrated: silicon rose from 0.636% to 1.95%, calcium from 0.721% to 1.74%, and iron from 0.603% to 3.06%, with minor increases in chlorine, potassium, and titanium. Notably, vanadium (0.054%) and phosphorus (0.055%) appeared only in the activated material, likely due to redistribution of trace elements or impurities introduced during activation. Overall, the activation process not only enriched the carbon structure but also significantly transformed the mineral profile of the textile cord, which may strongly influence its adsorption and catalytic properties.

Figures 3 and 4 present microscopic images of the initial textile cord and the activated adsorbent, respectively.

|  |  |
| --- | --- |
| C:\Users\Майра Куттыбаевна\Desktop\Пробы отправленные на анализ\КазНУ ННЛОТ\5 партия 2018\SEM 25.06.18\1.tif | C:\Users\Майра Куттыбаевна\Desktop\Пробы отправленные на анализ\КазНУ ННЛОТ\5 партия 2018\SEM 25.06.18\1_002.tif |
| а | b |

**Fig. 3 - SEM results of the Initial Textile Cord: а-х500; b-х5000**

|  |  |
| --- | --- |
| C:\Users\Майра Куттыбаевна\Desktop\Пробы отправленные на анализ\КазНУ ННЛОТ\5 партия 2018\SEM 25.06.18\2.tif | C:\Users\Майра Куттыбаевна\Desktop\Пробы отправленные на анализ\КазНУ ННЛОТ\5 партия 2018\SEM 25.06.18\2_002.tif |
| а | b |

**Fig. 4 - SEM results of the Activated Textile Cord: а-х500; b-х5000**

In Figure 3, fiber particles with a diameter of 10–25 µm are clearly visible, with structural elements forming fibrils in the form of thread-like formations.

As shown in Figure 4, the analysis of micrographs reveals that after thermal treatment, the surface structure changes, particle sizes decrease (~145 nm), and fine-dispersed carbon nanoparticles with diameters ranging from approximately 70 to 600 nm are formed. This may be associated with the interaction of reactive radicals resulting from carbonization and activation, leading to the formation of new compounds. The most likely cause of nanoparticle formation on the surface is the synthesis process from the gas phase.

During thermal treatment, the formation and growth of ordered carbon in the textile cord may occur through the self-organization of carbon nanoparticles without the involvement of a mesophase. However, further studies are needed to clarify this issue.

Thus, the method of processing textile cords through carbonization and activation in the recycling of automobile tires not only ensures the disposal of worn-out tires but also enables the production of materials that can be used in various industries.

**Conclusion.** Traditional methods for purifying natural objects are not always effective and may harm the environment. While using organic waste for wastewater and air purification is economically and environmentally beneficial, such materials generally lack the required sorption capacity, necessitating carbonization and activation. As a result of this process, new sorbents are obtained, combining the beneficial properties of the original material with the characteristics of synthetic sorbents, and having a surface different from the initial mineral.

Thus, the proposed method for processing textile cords derived from automobile tire recycling through carbonization and activation not only facilitates the disposal of worn-out tires but also enables the production of materials that can be used in various sectors of the economy.

***Acknowledgement.*** *This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP19577512 "Development of scientific and technical bases for obtaining microporous carbon nanomaterials for hydrogen separation and storage").*

**References**

1. Aylón E., Murillo R., Navarro M.V., García T., Mastral A.M. Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor//Waste Management.-2010.-Vol.30.- P. 1220 - 1224. DOI 10.1016/j.wasman.2009.10.001.

2.Williams P.T. Pyrolysis of waste tyres: A review//Waste Management. -2013.-Vol.-33. -P.1714-1728. DOI 10.1016/j.wasman.2013.05.003.

3.Choi G., Oh S., Kim J. Clean pyrolysis oil from a continuous two-stage pyrolysis of scrap tires using in-situ and ex-situ desulfurization// Energy.-2017.-Vol.141 (C).- P. 2234 - 2241. DOI 10.1016/j.energy.2017.12.015.

4.Murugan S., Ramaswamy M.C., Nagarajan G. A comparative study on the performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using distilled tyre pyrolysis oil–diesel blends //Fuel. -2008. -Vol. 87.- P. 2111-2121. DOI 10.1016/j.fuel.2008.01.008.

5.Jahirul M.I., Hossain F.M., Rasul M.G., Chowdhury A.A. A Review on the Thermochemical Recycling of Waste Tyres to Oil for Automobile Engine Application//Energies. -2021. -Vol. 14(13): 3837. DOI 10.3390/en14133837.

6.Danon B., van der Gryp P., Schwarz C.E., Görgens J.F. A review of dipentene (DL-limonene) production from waste tire pyrolysis// Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.- 2015.-Vol. 112.- P. 1-13. DOI 10.1016/j.jaap.2014.12.025.

7.Yazdani E., Hashemabadi S.H., Taghizadeh A. Study of waste tire pyrolysis in a rotary kiln reactor in a wide range of pyrolysis temperature// Waste Management. - 2019.- Vol.85.- P.195-201. DOI 10.1016/j.wasman.2018.12.020.

8.Mudhoo A., Sillanpää M. Magnetic nanoadsorbents for micropollutant removal in real water treatment: A review//Environmental Chemistry letters.-2021.-Vol.19(6). -P.1145-1168. DOI 10.1007/s10311-021-01289-6.

9.Sadegh H., Ghoshekandi R.S., Masjedi A., Mahmoodi Z., Kazemi M. A review on Carbon nanotubes adsorbents for the removal of pollutants from aqueous solutions// International Journal of Nano Dimension. -2016.-Vol.7(2).- P. 109-120. DOI 10.7508/ijnd.2016.02.002.

10. Islam M. T. et al. Conversion of waste tire rubber into a high-capacity adsorbent for the removal of methylene blue, methyl orange, and tetracycline from water //Journal of Environmental Chemical Engineering.-2018.-Vol.6(2). - P. 3070-3082. [DOI 10.1016/j.jece.2018.04.058](https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.058).

11.  [Chouaya](https://link.springer.com/article/10.1134/S1070427218100063" \l "auth-S_-Chouaya-Aff1) S., [Abbassi](https://link.springer.com/article/10.1134/S1070427218100063" \l "auth-M__A_-Abbassi-Aff2) M. A., [Younes](https://link.springer.com/article/10.1134/S1070427218100063" \l "auth-R__B_-Younes-Aff1) R. B.,  [Zoulalian](https://link.springer.com/article/10.1134/S1070427218100063" \l "auth-A_-Zoulalian-Aff3) A. Scrap tires pyrolysis: Product yields, properties and chemical compositions of pyrolytic oil //Russian Journal of Applied Chemistry. - 2018. - Vol. 91(10). - P. 1603-1611. DOI 10.1134/S1070427218100063.

***Сведения об авторах***

Казанкапова М.К. - PhD, асс. профессор, чл.-корр. КазНАЕН, ведущий научный сотрудник, ТОО «Институт химии и технологии угля», Астана, Казахстан, e-mail: [maira\_1986@mail.ru](mailto:maira_1986@mail.ru);

Ермагамбет Б.Т.- доктор химических наук, профессор, академик КазНАЕН, ТОО «Институт химии и технологии угля», Астана, Казахстан, e-mail: [bake.yer@mail.ru](mailto:bake.yer@mail.ru);

Қожамұратова Ұ.М. - магистрант, Евразийский национальний университет им. Л.Н.Гумилева, Астана, Казахстан, e-mail: [kozhamuratova.u@mail.ru](mailto:kozhamuratova.u@mail.ru);

Джакупова Ж.Е. - кандидат химических наук, доцент, Евразийский национальний университет им. Л.Н. Гумилёва, Астана, Казахстан, e-mail: [zhanereke@mail.ru](mailto:zhanereke@mail.ru).

***Information about the authors***

Kazankapova M.K.- PhD, Associate Professor, Corresponding Member of KazNAEN, LLP "Institute of Coal Chemistry and Technology", Astana, Kazakhstan, e-mail: [maira\_1986@mail.ru](mailto:maira_1986@mail.ru);

Yermagambet B.T. - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician of KazNAEN, LLP "Institute of Coal Chemistry and Technology", Astana, Kazakhstan, e-mail: [bake.yer@mail.ru](mailto:bake.yer@mail.ru);

Kozhamuratova U.M. - master student, Eurasian National University of L.N. Gumilyov, Astana, Kazakhstan, e-mail: [kozhamuratova.u@mail.ru](mailto:kozhamuratova.u@mail.ru);

Jakupova Zh.E. - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor Eurasian National University of L.N. Gumilyov, Astana, Kazakhstan, e-mail: zhanereke@mail.ru.

IRSTI 61.01.91

**SUBSTANTIATION OF THE OPTIMAL METHOD FOR DETERMINING THE REACTIVITY OF LIME MILK IN MINE WATER TREATMENT**

**1N.V.Seraya**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0002-7991-9129)**, 2V.V. Litvinov**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0002-7272-2526)**, 1G.K.Daumova**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0001-6312-5343)**, 3,4M.A.Yelubay**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0002-6209-5215)**, 1M.I.Kaissina**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0001-6469-0440)**, 5E.Skwarek**[D:\Desktop\иконка.png](https://orcid.org/0000-0003-4721-8704)

*1D.Serikbayev East Kazakhstan Technical University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan,*

*2Proektno-ekologicheskoe bjuro LLP, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan,*

*3Toraighyrov University, Pavlodar, Kazakhstan,*

*4Humboldt-Innovation GmbH, Berlin, Germany,*

*5Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, Poland*

Correspondent-author: [gulzhan.daumova@mail.ru](mailto:gulzhan.daumova@mail.ru)

This article examines the accuracy of determining the reactivity of lime milk, which is used as the primary reagent for the removal of heavy metal ions from mine water. A comparison of four titrimetric methods was conducted, differing in sample preparation conditions (grinding, boiling), sample mass, and the use of correction coefficients. It was found that the average reactivity of lime milk ranged from 38.2% to 45.7%, with an overall mean value of 42.9% across all experiments. These results are significantly below the regulatory range of 52-70% established for this reagent. The most reproducible results were obtained using the method involving two sample masses and preliminary grinding of the sample. The low reactivity values are attributed to the presence of impurities (Mg, Si, Al, Fe, gypsum, sand), which reduce the effective Ca(OH)₂ content. The study concludes that stricter quality control of lime used for lime milk preparation is necessary, as well as an adjustment of the technological regulations for reagent dosing at treatment facilities.

**Keywords:** lime milk, reactivity, titrimetric analysis, quality control, impurities, calcium hydroxide, mine water treatment, heavy metals, reagent efficiency.

**ОБОСНОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ИЗВЕСТКОВОГО МОЛОКА ПРИ ОЧИСТКЕ ШАХТНЫХ ВОД**

**1Н.В.Серая, 2В.В.Литвинов, 1Г.К.Даумова, 3,4М.А.Елубай, 1M.И.Kaйсина, 5E. Skwarek**

*1Восточно-Казахстанскийтехнический университет имени Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан,*

*2ТОО «Проектно-экологическое бюро», Усть-Каменогорск, Казахстан,*

*3Tорайгыров университет, Павлодар, Казахстан,*

*4Humboldt-Innovation GmbH, Берлин, Германия,*

*5Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Люблин, Польша*

e-mail: [gulzhan.daumova@mail.ru](mailto:gulzhan.daumova@mail.ru)

В статье рассмотрены вопросы точности определения реакционной способности известкового молока, используемого в качестве основного реагента при очистке шахтных вод от ионов тяжёлых металлов. Проведено сравнение четырёх титриметрических методик, различающихся условиями пробоподготовки (растирание, кипячение), массой навески и применением корректирующих коэффициентов. Показано, что средние значения реакционной способности известкового молока составляют 38,2-45,7 %, а среднее значение по совокупности экспериментов - 42,9 %. Установлено, что полученные результаты существенно ниже нормативного диапазона (52–70 %), регламентированного для данного реагента. Выявлено, что наиболее воспроизводимые результаты даёт методика с использованием двух навесок и предварительным растиранием пробы. Низкие значения активности объясняются наличием примесей (Mg, Si, Al, Fe, гипс, песок), снижающих содержание эффективной Ca(OH)2. Сделан вывод о необходимости ужесточения контроля качества извести, используемой для приготовления известкового молока, а также корректировки технологического регламента дозирования реагента на очистных сооружениях.

**Ключевые слова:** известковое молоко, реакционная способность, титриметрический анализ, контроль качества, примеси, кальций гидроксид, очистка шахтных вод, тяжелые металлы, эффективность реагентов.

**ШАХТА СУЛАРЫН ТАЗАРТУ КЕЗІНДЕ ӘК СҮТІНІҢ РЕАКЦИЯЛЫҚ ҚАБІЛЕТІН АНЫҚТАУДЫҢ ОҢТАЙЛЫ ӘДІСІН НЕГІЗДЕУ**

**1Н.В.Серая, 2В.В.Литвинов, 1Г.К.Даумова, 3,4М.А.Елубай, 1М.И. Кайсина, 5E. Skwarek**

*1Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Өскемен, Қазақстан,*

*2"Проектно-экологическое бюро" ЖШС, Өскемен, Қазақстан,*

*3Tорайғыров университеті, Павлодар, Қазақстан,*

*4Humboldt-Innovation GmbH, Берлин, Германия,*

*5Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Люблин, Польша*

e-mail: gulzhan.daumova@mail.ru

Бұл мақалада шахталық суларды ауыр металл иондарынан тазарту үшін негізгі реагент ретінде қолданылатын әк сүтінің реакциялық қабілетін анықтау дәлдігі мәселелері қарастырылады. Үлгіні алдын ала өңдеу (ұнтақтау, қайнату), салмақ массасы және түзету коэффициенттерін қолдану шарттары бойынша ерекшеленетін төрт титриметриялық әдіс салыстырылды. Зерттеу нәтижелері бойынша әк сүтінің орташа реакциялық қабілетінің 38,2-45,7 % аралығында, ал барлық тәжірибелер бойынша орташа мәні - 42,9 % екені анықталды. Бұл көрсеткіштер осы реагентке арналған нормативтік диапазоннан (52-70 %) едәуір төмен. Ең қайталанатын және сенімді нәтижелер екі түрлі салмақ және үлгіні алдын ала ұнтақтау арқылы алынатын әдіс бойынша алынды. Белсенділіктің төмен мәндері қоспалардың (Mg, Si, Al, Fe, гипс, құм) болуымен, яғни тиімді Ca(OH)₂ мөлшерінің төмендеуімен түсіндіріледі. Әк сүтін дайындауға пайдаланылатын әктің сапасын бақылауды күшейту, сондай-ақ тазарту құрылыстарындағы реагент мөлшерлеудің технологиялық регламентін түзету қажеттігі туралы қорытынды жасалды.

**Түйін сөздер:** әк сүті, реакциялық қабілеті, титриметриялық талдау, сапа бақылауы, қоспалар, кальций гидроксиді, шахталық суларды тазарту, ауыр металдар, реагент тиімділігі.

**Introduction.** The contamination of mine water with heavy metals and acidic compounds is one of the most serious environmental challenges faced by mining regions. According to [1, 2], the discharge of insufficiently treated mine water into surface water bodies leads to elevated concentrations of copper, zinc, manganese, and iron ions, as well as an increase in sulfate load. This contributes to the disruption of ecosystem processes, the accumulation of toxic compounds in bottom sediments, and the degradation of drinking water quality in nearby areas [3].

Estimates from the International Energy Agency indicate that the global annual volume of mine water requiring treatment exceeds 10 billion cubic meters, with a significant portion attributed to coal and non-ferrous metal industries [4]. In countries with a highly developed mining sector - such as China, Australia, the United States, and South Africa- mine water treatment is a mandatory requirement for industrial mine operation [5].

In the literature, various alternative reagents for mine water treatment are widely discussed, including strong oxidizing agents and polymer-based flocculants. For example, the oxidizing reagent “Fernel,” based on potassium ferrate (K₂FeO₄, 25.2-40.3 wt.%) and alkali (KOH, 47.2-68.1 wt.%), demonstrates high oxidative capacity and is used for the removal of heavy metals from industrial wastewater [6]. Studies also indicate that ferrate(VI) (FeO₄²⁻) can effectively oxidize contaminants, resulting in the formation of stable Fe(III) precipitates [7, 8]. However, despite its strong oxidizing reactivity, the use of ferrate is often limited by high costs and challenges associated with large-scale industrial application.

At the same time, the use of alkaline neutralizing reagents remains a fundamental method in industrial practice. For instance, several authors [9] have demonstrated the efficiency of alkaline neutralization using calcium hydroxide under high concentrations of Fe and Mn in mine waters.

In addition, industrial practice frequently involves the combined use of reagents. In a pilot-scale mine water treatment facility at a non-ferrous metal mining site, lime, a coagulant, and a polymer flocculant were used simultaneously, which enabled the optimized precipitation of heavy metals into the sludge phase [10].

Thus, although reagents such as ferrate or polymeric flocculants demonstrate good treatment performance, among the available purification technologies, alkaline-based neutralization processes remain the most effective and economically feasible [11, 12], which is particularly important for the long-term operation of treatment facilities [13].

Lime milk - a water-based suspension of calcium hydroxide Ca(OH)₂ - is commonly used to adjust pH and precipitate heavy metal hydroxides [14,15]. Global practice shows that lime milk continues to be a cost-effective reagent for both large-scale treatment plants and localized systems at industrial facilities [16-18].

The effectiveness of lime milk depends primarily on its reactivity, i.e., the content of chemically available calcium hydroxide [19, 20]. Technological regulations typically specify that lime milk reactivity should fall within the range of 52-70%, although actual values are often lower [21]. This discrepancy is generally attributed to the quality of the initial lime, the presence of impurities (Mg, Si, Al, Fe, gypsum, sand), and the conditions under which the suspension is prepared.

In industrial settings, quality control of lime milk at treatment facilities and production sites is typically performed using standard titrimetric methods [22]. These methods are relatively simple, cost-effective, and suitable for routine use in on-site laboratories. However, the reproducibility of results and the selection of titration parameters-such as sample mass, sample preparation, and temperature - are often critical factors that influence the accuracy of reactivity assessment. In many cases, deviations from the normative reactivity range remain undetected, leading to reagent dosing errors and a subsequent reduction in mine water treatment efficiency.

Inaccurate assessment of lime milk reactivity can cause two types of problems. In the case of under-dosing, water remains contaminated with heavy metals and acids. On the other hand, excessive dosing results in so-called secondary pollution: elevated calcium ion concentrations, increased pH levels, and excessive formation of precipitates (calcium carbonates and sulfates) in the treated water. This complicates the operation of treatment facilities and may have negative impacts on receiving water bodies [23].

Therefore, the accurate determination of lime milk reactivity and the selection of an appropriate analytical method are essential for environmentally safe and economically efficient mine water treatment.

The objective of this study is to compare various titrimetric methods for determining lime milk reactivity, to identify factors influencing the accuracy and reproducibility of results, and to assess the practical implications of reagent reactivity variations for mine water treatment processes.

**Materials and methods.** The object of this study was actual samples of lime milk used at the mine water treatment facilities of the Belousovsky mine for the precipitation of heavy non-ferrous metal salts. Lime milk is prepared in a mechanical classifier by slaking quicklime with process water to obtain a 5% Ca(OH)₂ suspension. Depending on the quality of the initial lime -characterized by the content of active component (52-70%) the daily reagent consumption ranges from 0.34 to 0.46 tons, with a suspension density of approximately 1.03 g/cm³.

Since the lime milk suspension is in a constant state of solid phase sedimentation, the samples were thoroughly mixed prior to sampling. Analyses were performed using various methods, with the sample mass being no less than 2 g. This is because smaller sample masses tend to overestimate the amount of free lime and, consequently, the calculated reactivity of the lime milk. The determination of free lime content was carried out by titration. Titration was performed slowly, as rapid addition of the titrant causes the rate of Ca(OH)₂ neutralization to exceed its dissolution rate. This leads to partial reaction of the acid with unreacted or overburnt lime particles. As a result, the measured free lime content may be overestimated, and the calculated reactivity of the lime milk may increase by 6-8%.

In this study, 1 N solutions of hydrochloric acid and sodium hydroxide were used, prepared from fixanal standards immediately before analysis. To ensure the reliability of the results and to eliminate random and gross errors, each sample of lime milk of the same quality used in the treatment of mine water at the Belousovsky mine was analyzed using several basic methods [24,25]. This approach is justified by the fact that existing methods for determining free and total lime content are largely subjective, and even when analyzing the same sample, discrepancies in calculated reactivity may reach 3-5% or more.

***Method Using Two Sample Masses (with Grinding and Boiling)***

To determine the free lime content (A\_free), approximately 5 g of well-mixed lime milk was weighed on an analytical balance into a porcelain mortar. A few drops of phenolphthalein were added, and the sample was titrated with a 1 N solution of hydrochloric acid while thoroughly grinding the lime particles with a pestle until complete and stable decolorization was achieved. The titration was carried out slowly. The free lime content (%) as *CaO* relative to the mass of the lime milk was calculated using the following formula:

(1)

where: - volume of 1N hydrochloric acid solution used for titration, in cm³; 0.028 - the titer of 1 N *HCl* solution with respect to *CaO* (g/cm³); a - sample mass of lime milk used for the determination of free lime, in grams.

To determine the total lime content (*Atotal*), approximately 5 g of lime milk was placed into a 150 cm³ conical flask. Then, 50 cm³ of 1 N hydrochloric acid solution was added, the flask was covered with a watch glass, and the mixture was boiled for 1-2 minutes. After cooling, the solution was titrated with 1 N sodium hydroxide solution using methyl orange as an indicator, until the color changed from red to yellow. The total lime content (%) as *CaO* relative to the mass of the lime milk was calculated using the following formula:

(2)

where: - volume of 1 N sodium hydroxide solution used for titration, in cm³; b - sample mass of lime milk used for the determination of total lime, in grams.

The reactivity (Areactivity) of the lime milk, expressed as a percentage, was calculated using the formula:

(3)

***Method Using a Single Sample Mass (with Grinding and Boiling)***

To determine the free lime content, approximately 5 g of well-mixed lime milk was weighed on an analytical balance into a porcelain mortar. A few drops of phenolphthalein were added, and the sample was titrated with a 1 N hydrochloric acid solution while thoroughly grinding the lime particles with a pestle until complete and stable decolorization was achieved. The titration was performed slowly. The free lime content (%) as *CaO* relative to the mass of the lime milk was calculated using formula (1). To determine the total lime content, the contents of the mortar were transferred to a 250 cm³ flask. The pestle and mortar were rinsed with distilled water, which was also poured into the flask. Then, 50 cm³ of 1 N hydrochloric acid solution was added, the flask was covered with a watch glass, and the mixture was boiled for 1-2 minutes. After cooling, titration was carried out with a 1 N sodium hydroxide solution using methyl orange as an indicator until the color changed from red to yellow. The total lime content (%) as *CaO* relative to the mass of the lime milk was calculated by the formula:

(4)

where: - volume of 1 N hydrochloric acid solution used for titration during the free lime determination, in cm³; 50 -volume of 1 N hydrochloric acid solution added for the total lime determination, in cm³; - volume of 1 N sodium hydroxide solution used for titration during the total lime determination, in cm³; a - sample mass of lime milk, in grams.

The reactivity (Areactivity) of the lime milk, expressed as a percentage, was calculated using the formula:

(5)

***Method Using a Single Sample Mass with Correction Coefficient Determination (with Grinding, without Boiling)***

Before starting the analysis, correction coefficients for the hydrochloric acid solution () and sodium hydroxide solution (). were determined. To determine the correction coefficient for the 1 N HCl solution based on anhydrous sodium carbonate, anhydrous sodium carbonate was dried in a drying oven for 1 hour at 250-270°C using a reagent-grade sample. The 1N hydrochloric acid solution was prepared by diluting the corresponding concentrated acid. To prepare 1 dm³ of 1 N HCl solution, 90 cm³ of acid with a density of ρ = 1.174 g/cm³ was carefully poured into water with stirring, and the volume was then brought up to 1 dm³ with water. A weighed portion of anhydrous sodium carbonate was placed into a conical flask, 40 cm³ of water was added, followed by 3-4 drops of methyl orange indicator. The solution was titrated from a burette with 1 N hydrochloric acid solution. Then, the solution was heated and boiled for 2-3 minutes to remove carbon dioxide, and after cooling, the titration was continued until the reappearance of the color change. Three parallel experiments were conducted, and the average volume of hydrochloric acid consumed during titration was determined (Table 1). The correction coefficient (*K*) was calculated using the formula:

(6)

where: m₁ - mass of the sodium carbonate sample; in grams; *M₁* - molar mass of the equivalent of the standard substance, 53.00 g/mol; *C₁* - nominal molar concentration of the substance in the solution, mol/dm³;  - average volume of the analyzed hydrochloric acid solution consumed for titration, in cm³.

**Table 1 - Experimental Results for Determining the Correction Coefficient of 1 N**

**Hydrochloric Acid Solution**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Experiment No.** | **Mass of Anhydrous Sodium Carbonate, g** | **,** |  |  |
| 1 | 1,6000 | 30,0 | 1,0063 | 1,0174 |
| 2 | 1,6500 | 30,5 | 1,0207 |
| 3 | 1,7100 | 31,5 | 1,0243 |
| 4 | 1,6200 | 30,0 | 1,0189 |
| 5 | 1,6324 | 30,1 | 1,0233 |
| 6 | 1,6168 | 30,4 | 1,0035 |
| 7 | 1,7650 | 32,6 | 1,0215 |
| 8 | 1,9529 | 36,1 | 1,0207 |

To determine the correction coefficient of the 1 N sodium hydroxide solution using oxalic acid, 2 g of oxalic acid was weighed and placed into a conical flask, dissolved in 50.0 cm³ of carbon dioxide-free water, and heated to 60-70 °C. The contents of the flask were titrated while hot with sodium hydroxide solution in the presence of 2 drops of phenolphthalein until a persistent pink color appeared that did not fade for 50–60 seconds. The correction coefficient (K) of the sodium hydroxide solution was calculated using the formula (Table 2):

(7)

where: V - volume of sodium hydroxide solution consumed in titration, cm³; m - mass of the standard substance, g; a - mass of the standard substance equivalent to 1 ml of sodium hydroxide solution with concentration C(NaOH) = 1 mol/dm³, a = 0.06304 g for oxalic acid.

**Table 2 - Experimental Results for Determining the Correction Coefficient of 1 N Sodium**

**Hydroxide Solution**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Experiment No.** | **Mass of Oxalic Acid, g** | **,** |  |  |
| 1 | 2,0005 | 31,8 | 0,9979 | 1,0011 |
| 2 | 2,0003 | 31,7 | 1,0010 |
| 3 | 2,0004 | 31,7 | 1,0010 |
| 4 | 2,0004 | 31,7 | 1,0010 |
| 5 | 2,0005 | 31,7 | 1,0011 |
| 6 | 2,0008 | 31,7 | 1,0012 |
| 7 | 2,0004 | 31,6 | 1,0042 |
| 8 | 2,0009 | 31,7 | 1,0013 |

For the determination of free lime, approximately 5 g of well-mixed lime milk was weighed on technical scales in a porcelain mortar. A few drops of phenolphthalein were added, and the sample was titrated with 1 N hydrochloric acid solution while carefully grinding the lime particles with a pestle until complete and stable decolorization was achieved. Titration was carried out slowly. The content of free lime (%) *CaO* relative to the mass of lime milk was calculated using the formula:

(8)

where: is the volume of 1 N hydrochloric acid solution used for titration, cm³; *KHCl*​ is the correction coefficient for the 1 N hydrochloric acid solution; 0.028 is the titer of 1 N hydrochloric acid solution in terms of *CaO*; and *a* is the lime milk sample mass taken for free lime determination, g.

For the determination of total lime, the contents of the mortar were transferred to a 250 cm³ flask. The pestle and mortar were rinsed with distilled water, which was also poured into the flask. Then 50 cm³ of 1 N hydrochloric acid solution was added, and the mixture was titrated with 1 N sodium hydroxide solution using methyl orange as an indicator until the red color changed to yellow. The total lime content (%) *CaO* relative to the mass of lime milk was calculated by the formula:

(9)

where: - is the volume of 1 N hydrochloric acid solution used in the free lime titration, cm³; *KHCl*- is the correction coefficient for hydrochloric acid; 50 cm³ is the volume of 1 N hydrochloric acid added for total lime determination; - is the volume of 1 N sodium hydroxide solution used in the total lime titration, cm³; - is the correction coefficient for sodium hydroxide; – and a is the lime milk sample mass, g.

The reactivity (Areactivity) of the lime milk (%) was calculated using the formula:

(10)

***Method with a single sample and determination of correction coefficients (without boiling and without grinding)***

Before starting the analysis, correction coefficients for hydrochloric acid and sodium hydroxide solutions were determined. For free lime determination, approximately 5 g of well-mixed lime milk was weighed on technical scales in a porcelain mortar. A few drops of phenolphthalein were added, and the sample was titrated slowly with 1 N hydrochloric acid until complete and stable decolorization was achieved. Free lime content (%) *CaO* relative to the lime milk mass was calculated using formula (8).

For total lime determination, the mortar contents were transferred to a 250 cm³ flask. The pestle and mortar were rinsed with distilled water, which was poured into the flask. Then 50 ml of 1 N hydrochloric acid solution was added, and titration was performed with 1 N sodium hydroxide solution using methyl orange indicator until the color changed from red to yellow. Total lime content (%) *CaO* relative to the lime milk mass was calculated using formula (9). Lime milk reactivity (%) was calculated using formula (10).

**Results and discussion.** During the study, several methods for determining the reactivity of lime milk were tested. These methods differed in terms of accuracy, labor intensity, and suitability for use under industrial conditions. In real-world practice at treatment facilities, the choice of analytical method is guided by the need to balance data reliability with operational efficiency.

To assess the reactivity of lime milk, a series of experiments was conducted using the double-sample method and various indicators (phenolphthalein and methyl orange). This approach allowed for simultaneous determination of both free and total lime content, thus making the results more reliable. In each experiment, the amounts of free and total lime were determined, on the basis of which the active portion of the reagent was calculated. The experimental results are presented in Table 3.

**Table 3 - Results of Lime Milk Reactivity Determination**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Experiment No.** | **Indicator – Phenolphthalein** | | | **Indicator – Methyl Orange** | | | **Lime milk reactivity Act, %** |
| **Lime Milk Mass**  **a, g** | **, used for titration,** | **Free Lime Content**  **Afree, %** | **Lime Milk Mass**  **b, g** | **, used for titration, cm³** | **Total lime content, %** |
| 1 | 4,98 | 1,2 | 0,6747 | 5,11 | 47,0 | 1,6438 | 41,04 |
| 2 | 4,96 | 1,3 | 0,7339 | 5,08 | 47,2 | 1,5433 | 47,55 |
| 3 | 5,05 | 1,3 | 0,7208 | 5,10 | 47,3 | 1,4824 | 48,62 |
| *AVERAGE* | | | | | | | 45,74± 4,10% |

As shown in Table 1, the reactivity of lime milk in the analyzed samples ranged from 41.04% to 48.62%, with an average value of 45.74%. Statistical analysis revealed that the range of values was 7.58%, the standard deviation was 4.10%, and the coefficient of variation amounted to 8.97%. This variability indicates the influence of suspension heterogeneity and the specifics of the titration process.

Overall, the method demonstrated sufficiently high accuracy and reproducibility. However, the analysis requires more time and reagents, making it less convenient for repeated determinations under real-world conditions at operating treatment facilities.

To optimize the quality control procedure, a single-sample method was tested, which allows the analysis time to be reduced by nearly half. The experimental results obtained using this method are presented in Table 4.

**Table 4 - Experimental Results of Lime Milk Reactivity Determination**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Experiment No.** | **Indicator – Phenolphthalein** | | | **Indicator – Methyl Orange** | | **Lime milk reactivity Act, %** |
| **Lime Milk Mass**  **a, g** | **, used for titration,** | **Free Lime Content**  **Afree, %** | **, used for titration, cm³** | **Total lime content, %** |
| 1 | 5,10 | 1,2 | 0,6588 | 49,0 | 1,2078 | 54,55 |
| 2 | 5,08 | 1,2 | 0,6614 | 48,8 | 1,3228 | 50,00 |
| 3 | 5,14 | 1,3 | 0,7082 | 47,2 | 2,2335 | 31,71 |
| *AVERAGE* | | | | | | 45,42±11,85% |

The reactivity of the lime milk in the analyzed samples varied from 31.71% to 54.55%. The average reactivity value was 45.42%. Statistical analysis revealed a range of values of 22.84%, a standard deviation (σ) of 11.85%, and a coefficient of variation (V) of 26.1%. Thus, the single-sample method demonstrated a significant scatter of results, exceeding acceptable limits for analytical measurements.

To improve the accuracy of lime milk reactivity determination, a single-sample method with the application of correction coefficients was used, with samples analyzed without boiling. The use of correction coefficients helps to account for possible deviations in titrant volumes and thereby increases the reliability of the obtained results. The experimental data are presented in Table 5.

**Table 5 - Experimental Results for Determining the Reactivity of Lime Milk**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Experiment No.** |  |  | **Indicator – Phenolphthalein** | | | **Indicator – Methyl Orange** | | **Lime milk reactivity Act, %** |
| **Lime Milk Mass**  **a, g** | **, used for titration,** | **Free Lime Content**  **Afree, %** | **, used for titration, cm³** | **Total lime content, %** |
| 1 | 1,0174 | 1,0011 | 5,140 | 1,2 | 0,6651 | 49,2 | 1,5722 | 42,31 |
| 2 | 5,026 | 2,1 | 1,1898 | 48,6 | 2,4064 | 49,44 |
| 3 | 5,072 | 1,1 | 0,6177 | 48,8 | 1,7122 | 36,08 |
| 4 | 5,100 | 1,1 | 0,6143 | 49,4 | 1,3728 | 44,75 |
| 5 | 5,042 | 1,1 | 0,6214 | 49,0 | 1,6111 | 38,57 |
| *AVERAGE* | | | | | | | | 42,23±5,02% |

The reactivity of lime milk determined by this method ranged from 36.08% to 49.44%. The average value was 42.23%, which is significantly lower than the expected regulatory standards. Statistical analysis revealed considerable data variability: the standard deviation was 5.02%, and the coefficient of variation reached 11.9%, indicating low reproducibility of the method.

For further analysis, a method with a single sample weight was applied, using correction coefficients, but the samples were analyzed without boiling and without grinding the lime milk. The absence of grinding may additionally affect the completeness of calcium hydroxide dissolution, which impacts the accuracy of the results (Table 6).

**Table 6 - Experimental Results for Determining the Reactivity of Lime Milk**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Experiment No.** |  |  | **Indicator – Phenolphthalein** | | | **Indicator – Methyl Orange** | | **Lime milk reactivity Act, %** |
| **Lime Milk Mass**  **a, g** | **, used for titration,** | **Free Lime Content**  **Afree, %** | **, used for titration, cm³** | **Total lime content, %** |
| 1 | 1,0174 | 1,0011 | 5,120 | 1,3 | 0,7234 | 49,5 | 1,4699 | 49,21 |
| 2 | 5,030 | 2,2 | 1,2457 | 46,7 | 3,5207 | 35,38 |
| 3 | 5,032 | 2,0 | 1,1320 | 47,9 | 2,7371 | 41,36 |
| 4 | 5,068 | 2,0 | 1,1240 | 47,1 | 3,1605 | 35,56 |
| 5 | 5,052 | 0,9 | 0,5074 | 49,2 | 1,3841 | 36,66 |
| 6 | 5,028 | 1,0 | 0,5665 | 49,0 | 1,5589 | 36,34 |
| 7 | 4,97 | 1,1 | 0,6304 | 48,5 | 1,9167 | 32,89 |
| *AVERAGE* | | | | | | | | 38,20±5,02% |

The reactivity of lime milk by this method ranged from 32.89% to 49.21%. The average value was 38.20%, which is significantly below the expected regulatory standards. The range of values was 16.32%, the standard deviation was 5.62%, and the coefficient of variation was 14.7%.

To assess the accuracy and reproducibility, the results obtained by all four titration methods were compared. Table 7 presents the average values of lime milk reactivity, as well as the main statistical indicators.

**Table 7 - Comparative Results of Different Titration Methods**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Method** | **Range of A\_act, %** | **Average value, %** | **σ (Standard deviation), %** | **V (Coefficient of variation), %** |
| Two samples | 41,04 – 48,62 | 45,74 | 4,10 | 8,97 |
| One sample | 31,71 – 54,55 | 45,42 | 11,85 | 26,1 |
| One sample with correction factor (without boiling) | 36,08 – 49,44 | 42,23 | 5,02 | 11,9 |
| One sample with correction factor (without boiling and grinding) | 32,89 – 49,21 | 38,20 | 5,62 | 14,7 |

The two-sample method allows for the separate determination of free and total lime content, providing a more comprehensive understanding of the composition of lime milk. In the conducted experiments (Table 7), the reagent reactivity ranged from 41.04% to 48.62%, with an average value of 45.74 ± 4.10%. Using two samples yields more reliable results compared to methods utilizing a single sample, as it accounts for both the dissolved and the precipitated parts of calcium hydroxide. However, the method remains quite sensitive to the conditions of the analysis: the results are influenced by the sample mass and the titration rate. Thus, the two-sample method provides the highest accuracy and is used as the primary control technique for adjusting reagent consumption in accordance with the technological regulations.

The single-sample method is a simplified version of the analysis used for operational production control. It allows for halving the analysis time, which is especially important when multiple determinations are required during a shift. However, the obtained results showed extremely high variability - the coefficient of variation was 26.1%, indicating low reproducibility of the method. The large scatter is explained by several factors: heterogeneity of the lime milk suspension, errors in weighing the sample, as well as differences in the dissolution and neutralization rates of calcium hydroxide during titration. Thus, the single-sample method is convenient and sufficiently reliable for rapid assessment of lime milk reactivity, but it does not provide the necessary accuracy and reliability for regular analytical control.

The application of the single-sample method with the use of a correction factor represents a modification of the accelerated method, which takes into account adjustments for systematic titration errors. This simplifies the analysis procedure while simultaneously improving the accuracy of titrant volume measurement. However, the obtained results showed a significant variability in reactivity values (ranging from 36.08% to 49.44%). The average value was 42.23%, which is noticeably below the standard level. A coefficient of variation of 11.9% indicates relatively low reproducibility of the method. Despite the use of correction factors, the influence of factors such as suspension heterogeneity, titration speed, and differences in lime component solubility remains. Thus, the single-sample method without boiling, even with the use of a correction factor, provides only an approximate estimation of lime milk reactivity and cannot be considered a sufficiently reliable control method for the operation of treatment facilities.

The application of the single-sample method without boiling and without grinding revealed an even wider range of lime milk reactivity values compared to previous approaches. The average value was low (38.20%), and the variability between individual measurements was significant. Statistical indicators confirm the low reproducibility of the method: the coefficient of variation was 14.7%, which substantially exceeds the acceptable limits for analytical determinations. A key factor affecting the results is the absence of grinding the sample, which limits the completeness of calcium hydroxide dissolution and leads to an underestimation of reactivity. Although some high values were recorded (up to 49.21%), they did not compensate for the overall downward trend in average values. Thus, despite its simplicity, this method proved to be the least reliable among the investigated techniques and can only be used as a rough express analysis rather than for regular production control.

A comparative analysis of the obtained data showed that the highest reproducibility was achieved by the two-sample method: the coefficient of variation was less than 10%, which falls within acceptable limits for analytical measurements. This method also demonstrated the smallest range of values (41.04-48.62%). The single-sample method proved to be the least reliable, with a coefficient of variation reaching 26.1% and a value range exceeding 22%. This indicates a high sensitivity of the method to the analysis conditions, making it unsuitable for precise control. The use of correction factors partially improved reproducibility (standard deviation decreased to 5.02–5.62%), but the omission of boiling and grinding the samples negatively affected the completeness of active component dissolution, leading to an underestimation of average reactivity values (38.20-42.23%).

**Conclusions.** The analysis of the obtained data (Table 7) showed that the reactivity of 5% lime milk used at the mine water treatment facilities of the Belousovsky mine for the precipitation of heavy metal salts averages 42.9%, which is significantly lower than the values specified in the technological regulations (52-70%). This discrepancy requires continuous monitoring of the actual lime consumption and adjustment of the daily reagent dosage.

The reasons for the reduced reactivity are related both to the composition of the raw material and to the technological conditions of its processing. Unsaturated lime produced by the calcination of calcium-magnesium rocks is used to prepare the lime milk. Besides pure calcium and magnesium oxides, the calcined product contains compounds with silicon, aluminum, and iron, as well as underburnt residues. These impurities reduce the rereactivity of the lime, and its instability in air additionally leads to partial carbonation.

The effectiveness of lime milk depends on the solubility and dissolution rate of calcium hydroxide, which are influenced by temperature, crystal structure, impurity content, and slaking conditions. The actual reactivity was insufficient to ensure the normative pH level of 10.5 at the standard dosage, which may reduce the efficiency of the treatment process.

The conducted research demonstrated that the titration conditions significantly affect the reactivity analysis results. Key factors include the titration rate, the necessity of grinding the sample, the use of boiling for determining total lime content, the quality of prepared titrant solutions, and the presence of foreign components (gypsum, sand, aluminum and iron oxides, magnesium hydroxide).

Comparison of titration methods showed that simplified approaches (single sample, with correction factors) produce substantially higher variability and lower reproducibility. The two-sample method provides the highest accuracy and stability of results, ensuring reliable quality control of lime milk under production conditions.

Thus, the following conclusions can be drawn from the results:

1. The actual reactivity of lime milk is below normative values and requires adjustment of reagent consumption.
2. The decrease in reactivity is related to the quality of the initial lime, its structure, and impurity content.
3. Analysis results depend on the titration methodology.
4. For production control, the two-sample method is recommended as the most accurate and reproducible.

At the same time, in the practice of the Belousovsky mine’s treatment facilities, it is advisable to establish a lime milk reactivity control system based on the following principle: regular laboratory control using the two-sample method; operational control during shifts using the single-sample method or with correction factors; express control at the preparation site using the single-sample method without boiling and grinding. This approach provides a balance between analytical accuracy and ease of application in production conditions.

**Литература**

1. Gomes P., Valente T. Seasonal impact of acid mine drainage on water quality and potential ecological risk in an old sulfide exploitation // Environmental Science and Pollution Research. -2024. - Vol. 31. -P. 21124–21135. DOI 10.1007/s11356-024-32367-1.
2. Bu C., Li X., Li Q., Li L., Wu P. Spatiotemporal distributions, sources, and health risks of heavy metals in an acid mine drainage (AMD)-contaminated karst river in southwest China// Applied Water Science. -2024. -Vol. 14: 251. [DOI 10.1007/s13201-024-02317-w](https://doi.org/10.1007/s13201-024-02317-w).
3. Muter O., Gudrā D., Daumova G., Idrisheva Z., Rakhymberdina M., Tabors G., Dirnēna B., Dobkeviča L., Petrova O., Apshikur B., Lunge M., Fridmanis D., Denissov I., Bekishev Y., Kasparinskis R., Mukulysova Z., Polezhayev S. Impact of Anthropogenic Activities on Microbial Community Structure in Riverbed Sediments of East Kazakhstan // Microorganisms. -2024. -Vol. 12(2): 246. DOI 10.3390/microorganisms12020246.
4. de Oliveira Bredariol T. Reducing the impact of extractive industries on groundwater resources// IEA: International Energy Agency. - 2022. URL: <https://www.iea.org/commentaries/reducing-the-impact-of-extractive-industries-on-groundwater-resources>. - Date of access: 20.07.2025.
5. Shingwenyana R., Shabalala A.N., Mbhele R., Masindi V. Techno-Economic Analysis of the Reclamation of Drinking Water and Valuable Minerals from Acid Mine Drainage//Minerals. -2021. -Vol. 11(12): 1352. DOI 10.3390/min11121352.

6. Орехова А.И., Халемский А.М., Шерстобитова Т.М., Коган Б.С., Иванов А.В. Реагент-окислитель марки «ФЕРНЕЛ» для обезвреживания и очистки водных растворов//Известия высших учебных заведений. -2014.- Т.57(3).- С. 128-130.

7. Yu J., Sumita E., Zhang K., Zhu Q., Wu C., Huang S., Zhang Y., Yao S., Pang W. A Review of Research Progress in the Preparation and Application of Ferrate(VI) // Water. -2023. -Vol. 15 (4): 699.  [DOI 10.3390/w15040699](https://doi.org/10.3390/w15040699).

8. Ghernaout D., Naceur M.W. Ferrate(VI): In situ generation and water treatment -A review // Desalination and Water Treatment. -2011. -Vol. 30 (1-3). -P. 319–332. DOI 10.5004/dwt.2011.2217.

9. Zhao P., Zhang R., Hu M. Alkaline Chemical Neutralization to Treat Acid Mine Drainage with High Concentrations of Iron and Manganese//Water. -2024. -Vol. 16 (6): 821. [DOI 10.3390/w16060821](https://doi.org/10.3390/w16060821).

10. [Мартыненко Г. Д.](https://www.vstnews.ru/ru/to-author/our-authors/8057-martynenko-g-d), [Найманов А. Я.](https://www.vstnews.ru/ru/to-author/our-authors/7312-najmanov-a-ya), [Найманова А. А.](https://www.vstnews.ru/ru/to-author/our-authors/8058-najmanova-a-a) Очистка шахтных вод рудника цветных металлов на опытно-промышленной установке//Водоснабжение и санитарная техника-2023.-№12.- С.45-50. DOI 10.35776/VST.2023.12.07

11. Huang Zh-Sh., Yang T-Z. Comparative study of acid mine drainage using different neutralisation methods//Water Practice Technology. -2021. -Vol. 16(3). -P. 1026-1035. DOI 10.2166/wpt.2021.039.

12. Othmana A., Mamata C.R., Ibrahimb I., Mohd Rozi M.S. The Mixture of Limes in Acid Mine Drainage Treatment //Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences. -2023. -Vol. 19 (4). -P. 668-678.  [DOI 10.11113/mjfas.v19n4.2759](https://doi.org/10.11113/mjfas.v19n4.2759).

13. Skousen J. G., Ziemkiewicz P. F., McDonal L.M.  Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies // The Extractive Industries and Society. -2019. - Vol. 6(1). -P. 241-249. DOI 10.1016/j.exis.2018.09.008.

14.Рыбникова Л.С., Рыбников П.А., Наволокина В.Ю.Оценка эффективности очистки кислых шахтных вод (на примере медноколчеданных рудников Среднего Урала)//Записки горного института. - 2024.-Т.267.- С.388-401.

15. Куликова А.А., Сергеева Ю.А., Овчинникова Т.И., Хабарова Е.И. Формирование шахтных вод и анализ способоа очистки. -2020.- Т.7.-С.135-145. DOI 10.25018/0236-1493-2020-7-0-135-145

16. Gruska R.M., Kunicka-Styczyńska A., Molska M. Application of Fourier Transform Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics for Quantitative Analysis of Milk of Lime (MOL) Used in the Sugar Industry//Molecules. -2025. -Vol. 30(11): 2308. DOI 10.3390/molecules30112308.

17. Фетисова Н.Ф. Кислотность и щелочность шахтных вод как ключевые показатели для планирования систем очистки//Горное дело. - 2022. -№ 2.-С.32-38. DOI 10.7242/echo.2022.2.5

18. Бондаренко Ю.И., Бородина О.Ю. Разработка схемы доочистки шахтных вод.- 2021.-С.199-203.// Наука. Технологии. Инновации. Сборник научных трудов ХВ Всероссийской научной конференции молодых ученых, посвященной Году науки и технологий в России. - 2021.-С.199-203.

19. Litvinov V.V., Strunnikova N.A., Daumova G.K., Seraya N.V., Mutere O., Utin S.S. Оptimal conditions for lime treatment of mine wastewater from polymetallic ore mines // Bulletin of D Serikbayev EKTU. -2024. -Vol. 1. -P.179-189. [DOI 10.51885/1561-4212\_2024\_1\_179](https://doi.org/10.51885/1561-4212_2024_1_179).

20.Бордунов С.В., Кулага И.Г. применение ввсовольтного импульсного разряда в коммунальном хозяйстве для повышения химической активности известкового молока и обеззараживания сточных вод// Экология и промышленность России-2012.-№ 4(4-8) DOI [10.18412/1816-0395-2012-2-4-8](https://doi.org/10.18412/1816-0395-2012-2-4-8).

21.Marwa A., Sweya L. N. Influence of limestone as pre-treatment for sustainable acid mine drainage water quality management in Tanzania //Journal of Degraded and Mining Lands Management. -2024. - Vol. 11(3). -P. 6009–6015.  [DOI 10.15243/jdmlm.2024.113.6 009](https://doi.org/10.15243/jdmlm.2024.113.6%20009).

22. Фетисова Н.Ф. Оценка расхода реагентов для нейтрализации кислых шахтных вод на основе моделирования кривых титрования//Горноедело. - 2023. - №2(91).- С.19-25. DOI 10.7242/echo.2023.2.4.

23.Parker S. D., et al. Lime Use in Wastewater Treatment: Design and Cost Data/ United States Environmental Protection Agency (EPA). -1975. URL: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=9100SNS0.TXT>. -Date of access: 10.07.2025.

24.Стартсева Л.В., Бековшинина С.И Руководство по анализу шахтных вод//Типография ПВВКУ. -1980.- 285 с.

25. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод / Издательство «Химия» -М.-1973. - 376 с.

**References**

1. Gomes P., Valente T. Seasonal impact of acid mine drainage on water quality and potential ecological risk in an old sulfide exploitation // Environmental Science and Pollution Research. -2024. - Vol. 31. -P. 21124–21135. DOI 10.1007/s11356-024-32367-1.

2. Bu C., Li X., Li Q., Li L., Wu P. Spatiotemporal distributions, sources, and health risks of heavy metals in an acid mine drainage (AMD)-contaminated karst river in southwest China// Applied Water Science. -2024. -Vol. 14: 251. [DOI 10.1007/s13201-024-02317-w](https://doi.org/10.1007/s13201-024-02317-w).

3. Muter O., Gudrā D., Daumova G., Idrisheva Z., Rakhymberdina M., Tabors G., Dirnēna B., Dobkeviča L., Petrova O., Apshikur B., Lunge M., Fridmanis D., Denissov I., Bekishev Y., Kasparinskis R., Mukulysova Z., Polezhayev S. Impact of Anthropogenic Activities on Microbial Community Structure in Riverbed Sediments of East Kazakhstan // Microorganisms. -2024. -Vol. 12(2): 246. DOI 10.3390/microorganisms12020246.

4. de Oliveira Bredariol T. Reducing the impact of extractive industries on groundwater resources// IEA: International Energy Agency. - 2022. URL: <https://www.iea.org/commentaries/reducing-the-impact-of-extractive-industries-on-groundwater-resources>. - Date of access: 20.07.2025.

5. Shingwenyana R., Shabalala A.N., Mbhele R., Masindi V. Techno-Economic Analysis of the Reclamation of Drinking Water and Valuable Minerals from Acid Mine Drainage//Minerals. -2021. -Vol. 11(12): 1352. DOI 10.3390/min11121352.

6. Orehova A.I., Halemskij A.M., Sherstobitova T.M., Kogan B.S., Ivanov A.V. Reagent-okislitel' marki «FERNEL» dlja obezvrezhivanija i ochistki vodnyh rastvorov//Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. -2014.- T.57(3).- S. 128-130.[in Russian]

7. Yu J., Sumita E., Zhang K., Zhu Q., Wu C., Huang S., Zhang Y., Yao S., Pang W. A Review of Research Progress in the Preparation and Application of Ferrate(VI) // Water. -2023. -Vol. 15 (4): 699.  [DOI 10.3390/w15040699](https://doi.org/10.3390/w15040699).

8. Ghernaout D., Naceur M.W. Ferrate(VI): In situ generation and water treatment -A review // Desalination and Water Treatment. -2011. -Vol. 30 (1-3). -P. 319–332. DOI 10.5004/dwt.2011.2217.

9. Zhao P., Zhang R., Hu M. Alkaline Chemical Neutralization to Treat Acid Mine Drainage with High Concentrations of Iron and Manganese//Water. -2024. -Vol. 16 (6): 821. [DOI 10.3390/w16060821](https://doi.org/10.3390/w16060821).

10. Martynenko G. D., Najmanov A. Ja., Najmanova A. A. Ochistka shahtnyh vod rudnika cvetnyh metallov na opytno-promyshlennoj ustanovke//Vodosnabzhenie i sanitarnaja tehnika-2023.-№12.- S.45-50. DOI 10.35776/VST.2023.12.07. [in Russian]

11.Huang Zh-Sh., Yang T-Z. Comparative study of acid mine drainage using different neutralisation methods//Water Practice Technology. -2021. -Vol. 16(3). -P. 1026-1035. DOI 10.2166/wpt.2021.039.

12.Othmana A., Mamata C.R., Ibrahimb I., Mohd Rozi M.S. The Mixture of Limes in Acid Mine Drainage Treatment //Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences. -2023. -Vol. 19 (4). -P. 668-678.  [DOI 10.11113/mjfas.v19n4.2759](https://doi.org/10.11113/mjfas.v19n4.2759).

13. Skousen J. G., Ziemkiewicz P. F., McDonal L.M.  Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies // The Extractive Industries and Society. -2019. - Vol. 6(1). -P. 241-249. DOI 10.1016/j.exis.2018.09.008.

14.Rybnikova L.S., Rybnikov P.A., Navolokina V.Ju. Ocenka jeffektivnosti ochistki kislyh shahtnyh vod (na primere mednokolchedannyh rudnikov Srednego Urala)//Zapiski gornogo instituta. - 2024.-T.267.- S.388-401. [in Russian]

15. Kulikova A.A., Sergeeva Ju.A., Ovchinnikova T.I., Habarova E.I. Formirovanie shahtnyh vod i analiz sposoboa ochistki. -2020.- T.7.-S.135-145. DOI 10.25018/0236-1493-2020-7-0-135-145. [in Russian]

16. Gruska R.M., Kunicka-Styczyńska A., Molska M. Application of Fourier Transform Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics for Quantitative Analysis of Milk of Lime (MOL) Used in the Sugar Industry//Molecules. -2025. -Vol. 30(11): 2308. DOI 10.3390/molecules30112308.

17.Fetisova N.F. Kislotnost' i shhelochnost' shahtnyh vod kak kljuchevye pokazateli dlja planirovanija sistem ochistki//Gornoe delo -2022.-№ 2.-S.32-38. DOI 10.7242/echo.2022.2.5. [in Russian]

18. Bondarenko Ju.I., Borodina O.Ju. Razrabotka shemy doochistki shahtnyh vod. -2021.-S.199-203.// Nauka. Tehnologii. Innovacii. Sbornik nauchnyh trudov HV Vserossijskoj nauchnoj konferencii molodyh uchenyh, posvjashhennoj Godu nauki i tehnologij v Rossii. - 2021.-S.199-203. [in Russian]

19. Litvinov V.V., Strunnikova N.A., Daumova G.K., Seraya N.V., Mutere O., Utin S.S. Оptimal conditions for lime treatment of mine wastewater from polymetallic ore mines // Bulletin of D Serikbayev EKTU. -2024. -Vol. 1. -P.179-189. [DOI 10.51885/1561-4212\_2024\_1\_179](https://doi.org/10.51885/1561-4212_2024_1_179).

20.Bordunov S.V., Kulaga I.G. primenenie vvsovol'tnogo impul'snogo razrjada v kommunal'nom hozjajstve dlja povyshenija himicheskoj aktivnosti izvestkovogo moloka i obezzarazhivanija stochnyh vod// Jekologija i promyshlennost' Rossii -2012. - № 4(4-8) DOI 10.18412/1816-0395-2012-2-4-8. [in Russian]

21.Marwa A., Sweya L. N. Influence of limestone as pre-treatment for sustainable acid mine drainage water quality management in Tanzania //Journal of Degraded and Mining Lands Management. -2024. - Vol. 11(3). -P. 6009–6015.  [DOI 10.15243/jdmlm.2024.113.6 009](https://doi.org/10.15243/jdmlm.2024.113.6%20009).

22. Fetisova N.F. Ocenka rashoda reagentov dlja nejtralizacii kislyh shahtnyh vod na osnove modelirovanija krivyh titrovanija//Gornoe delo. -2023. -№2(91).-S.19-25.

DOI 10.7242/echo.2023.2.4. [in Russian]

23.Parker S. D., et al. Lime Use in Wastewater Treatment: Design and Cost Data/ United States Environmental Protection Agency (EPA). -1975. URL: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=9100SNS0.TXT>. -Date of access: 10.07.2025.

24.Startseva L.V., Bekovshinina S.I Rukovodstvo po analizu shahtnyh vod. //Tipografija PVVKU.-1980.- 285 s. [in Russian]

25. Lur'e Ju.Ju. Unificirovannye metody analiza vod. / Izdatel'stvo «Himija» -M.-1973.- 376 s. [in Russian]

***Information about the authors***

Seraya N.V. - Candidate of Chemical Sciences, Professor, D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan; e-mail: [nseraya@mail.ru](mailto:nseraya@mail.ru);

Litvinov V.V. - Proektno-ekologicheskoe bjuro LLP, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, e-mail: [litvinov\_vadim@mail.ru](mailto:litvinov_vadim@mail.ru);

Daumova G.K. - Candidate of Technical Sciences, Professor, D.Serikbayev East Kazakhstan Technical University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, е-mail: [gulzhan.daumova@mail.ru](mailto:gulzhan.daumova@mail.ru);

Yelubay M.A. - Candidate of Chemical Sciences, Professor, Toraighyrov University, Pavlodar, Kazakhstan, Humboldt-Innovation GmbH, Berlin, Germany, e-mail: m.yelubay@gmail.com;

Kaissina M.I. - Master of Technical Sciences, Doctoral student, D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, е-mail: [makpal\_eco@mail.ru](mailto:makpal_eco@mail.ru);

Skwarek E. -   PhD, Professor, Maria Curie-Sklodowska University, Lublin, Poland; е-mail:ewa.skwarek@mail.umcs.pl.

***Сведения об авторах***

СераяН.В. - кандидат химических наук, профессор, Восточно-Казахстанский технический университет им. Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан, е-mail: nseraya@mail.ru;

Литвинов В.В. - ТОО «Проектно-экологическое бюро», Усть-Каменогорск, Казахстан, е-mail: [litvinov\_vadim@mail.ru](mailto:litvinov_vadim@mail.ru);

Даумова Г.К. - кандидат технических наук, профессор, Восточно-Казахстанский технический университет им. Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан, е-mail: [gulzhan.daumova@mail.ru](mailto:gulzhan.daumova@mail.ru);

Елубай М.А. - кандидат химических наук, профессор, Торайгыров Университет, Павлодар, Казахстан, Humboldt-Innovation GmbH, Берлин, Германия, е-mail: [m.yelubay@gmail.com](mailto:m.yelubay@gmail.com);

Кайсина М.И. - магистр технических наук, докторант, Восточно-Казахстанский технический университет им. Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан, e-mail: [makpal\_eco@mail.ru](mailto:makpal_eco@mail.ru);

Skwarek E. - PhD, профессор, Университет Марии Кюри-Склодовской, Люблин, Польша, е-mail:ewa.skwarek@mail.umcs.pl.

МРНТИ 61.51.37

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОКИСЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ КАРАЖАНБАССКОЙ НЕФТИ**

**1С.К Буканова**[C:\Users\admin\Desktop\иконка (1).png](file:///C:\Users\admin\Downloads\0000-0001-8508-1863)**, 1,2Г.К.** **Шамбилов** [C:\Users\admin\Desktop\иконка (1).png](file:///C:\Users\admin\Downloads\0000-0002-2733-986X)**, 1А.И.** **Абилхайров**[C:\Users\admin\Desktop\иконка (1).png](file:///C:\Users\admin\Downloads\0000-0002-2298-4800)**, 1А.С.** **Буканова**[C:\Users\admin\Desktop\иконка (1).png](0000-0002-2307-8463)**,**

**1Ф.Б.** **Кайрлиева**[C:\Users\admin\Desktop\иконка (1).png](file:///C:\Users\admin\Downloads\0000-0001-5323-0916)**, 3Н.У.** **Нургалиев** [C:\Users\admin\Desktop\иконка (1).png](file:///C:\Users\admin\Downloads\0000-0001-9171-2238)

1*НАО «Атырауский университет нефти и газа имени Сафи Утебаева», Атырау,Казахстан,*

2*НАО «Атырауский университет имени Х. Досмухамедова», Атырац,Казахстан,*

3*Казахский университет технологии и бизнеса им. К.Кулажанова, Астана, Казахстан*

Корреспондент- автор: [sauleshik81@mail.ru](mailto:sauleshik81@mail.ru), nurgaliev\_nao@mail.ru

Современные тенденции развития нефтеперерабатывающей и дорожно-строительной отраслей Казахстана требуют внедрения энергоэффективных и экологически рациональных технологий получения битумов. В условиях растущего спроса на качественные вяжущие материалы особую актуальность приобретают каталитические процессы окисления, позволяющие интенсифицировать реакции при мягких температурных режимах и снизить нагрузку на оборудование.

Настоящая работа направлена на экспериментальное обоснование возможности замены традиционной схемы «переокисление-разбавление» упрощённой технологией прямого каталитического окисления тяжёлых нефтяных остатков Каражанбасской нефти с использованием перманганата калия (KMnO₄) в качестве активного катализатора.

Основной задачей являлось получение дорожных битумов марки БНД 70/100, соответствующих требованиям СТ РК 1373-2013, при одновременном снижении энергозатрат и исключении стадии компаундирования.

В исследовании использованы гудрон и затемнённая вакуумная фракция, полученные из Каражанбасской нефти. Окисление проводилось в лабораторном реакторе периодического действия при температурах 140-260°С с регулируемой подачей воздуха (1 л/кг∙мин). В качестве катализатора применялась 0,5 % калиевая соль марганцевой кислоты, обеспечивающая ускорение окислительных процессов и формирование асфальтосмолистой структуры битума. Отобранные пробы анализировались по стандартам СТ РК и ГОСТ: определялись пенетрация, температура размягчения, растяжимость и температура хрупкости.

Установлено, что введение KMnO₄ обеспечивает устойчивое протекание реакции окисления при пониженных температурах, что приводит к формированию битума с высокими эксплуатационными свойствами. Полученный продукт характеризуется пенетрацией 111 (0,1 мм, 25 °С), температурой размягчения 45 °С, дуктильностью выше 150 см и температурой хрупкости -19 °С.

Эти показатели полностью соответствуют требованиям к битумам марки БНД 70/100. Проведённые исследования подтвердили эффективность использования перманганата калия как катализатора в процессе окисления тяжёлых нефтяных остатков. Предложенная методика отличается упрощённой технологической схемой, сниженным энергопотреблением и повышенной экологической безопасностью. Реализация данного подхода на промышленных установках Казахстана позволит оптимизировать производство дорожных битумов, повысить ресурсосбережение и обеспечить стабильное качество продукции отечественных нефтеперерабатывающих предприятий.

**Ключевые слова:**тяж******ёлые нефтяные остатки, Каражанбасская нефть, дорожные битумы, каталитическое окисление, энергоэффективность, дорожное строительство.

**ҚАРАЖАНБАС МҰНАЙЫНЫҢ АУЫР МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫН ТОТЫҚТЫРУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЖЕТІЛДІРУ**

**1С.К.Буканова, 1,2Г.К.Шамбилова, 1А.И.Абилхайров, 1А.С.Буканова,**

**1Ф.Б.Кайрлиева**, **3Н.У. Нургалиев**

1

*«Сафи Өтебаев атындағы Атырау мұнай және газ университеті» КЕАҚ, Атырау, Қазақстан,*

2*«Х. Досмұхамедов атындағы Атырау университеті» КЕАҚ, Атырау, Қазақстан,*

3*Қ.Құлажанов атындағы технология және бизнес университеті,Астана, Қазақстан,*

e-mail: [sauleshik81@mail.ru](mailto:sauleshik81@mail.ru), nurgaliev\_nao@mail.ru

Қаз****ақстанның мұнай өңдеу және жол-құрылыс салаларын дамытудың қазіргі заманғы үрдістері битумдарды алудың энергия тиімді және экологиялық ұтымды технологияларын енгізуді талап етеді. Жоғары сапалы байланыстырғыш материалдарға сұраныстың артуы жағдайында каталитикалық тотығу процестері ерекше өзекті болып табылады, бұл жұмсақ температуралық режимдердегі реакцияларды күшейтуге және жабдыққа жүктемені азайтуға мүмкіндік береді.

Бұл жұмыс Белсенді катализатор ретінде калий перманганатын (KMnO₄) пайдалана отырып Қаражанбас мұнайының ауыр мұнай қалдықтарын оңайлатылған тікелей каталитикалық тотығу технологиясымен «артық тотығу-сұйылту» дәстүрлі сызбасын ауыстыру мүмкіндігін эксперименттік негіздеуге бағытталған.

Негізгі міндет энергия шығынын азайтып, араластыру сатысын алып тастағанда ҚР СТ 1373-2013 талаптарына сәйкес келетін 70/100 БНД маркалы жол битумдарын алу.

Зерттеуде Қаражанбас мұнайынан алынған гудрон мен күңгірттенген вакуумдық фракция пайдаланылды. Тотығу зертханалық реакторда 140–260°C температурада реттелетін ауа берумен (1 л/кг∙мин) жүргізілді. Тотығу процестерін жеделдетіп, битумның асфальтенді-шайырлы құрылымын қалыптастыратын катализатор ретінде 0,5% марганец қышқылының калий тұзы қолданылды. Сынамалар ену, жұмсарту, ұзару және сынғыштық нүктелерін анықтай отырып, ҚР СТ және МЕМСТ стандарттарына сәйкес талданды.

KMnO₄ енгізу төмен температурада тұрақты тотығу реакциясын қамтамасыз ететіні анықталды, бұл жоғары өнімділік қасиеттері бар битумның түзілуіне әкеледі. Алынған өнім 111 (0,1 мм, 25°С) енуімен, жұмсарту температурасы 45°С, созылғыштығы 150 см-ден жоғары және сынғыштық температурасы -19°С сипатталады.

Бұл көрсеткіштер БНД 70/100 маркалы битумдарға қойылатын талаптарға толық сәйкес келеді. Жүргізілген зерттеулер ауыр мұнай қалдықтарының тотығуында катализатор ретінде калий перманганатын қолданудың тиімділігін растады. Ұсынылған әдіс жеңілдетілген процесс ағынын, энергияны тұтынуды азайтуды және жақсартылған экологиялық қауіпсіздікті сипаттайды. Бұл тәсілді Қазақстанның өнеркәсіптік нысандарында енгізу жол битумдарын өндіруді оңтайландыруға, ресурстарды үнемдеуді арттыруға және отандық мұнай өңдеу зауыттарында тұрақты өнім сапасын қамтамасыз етуге мүмкіндік береді.

**Түйін сөздер:**ауы******р мұнай қалдықтары, Қаражанбас мұнайы, жол битумдары, каталитикалық тотығу, энергия тиімділігі, жол құрылысы.

**IMPROVEMENT OF THE OXIDATION TECHNOLOGY FOR HEAVY OIL RESIDUES FROM KARAZHANBASS OIL**

**1**

**S.K.Bukanova1, 1,2G. K.Shambilova, 1A.I.Abilkhairov, 1A.S.Bukanova,**

**1F.B.Kairliyeva , 3N.U.Nurgaliyev**

****

1*Safi Utebaev*

*Atyrau University of oil and gas, Atyrau, Kazakhstan,*

2*Kh. Dosmukhamedov*

*Atyrau University, Atyrau, Kazakhstan,*

3*K. Kulazhanov*

*Kazakh University of Technology and Business,Astana, Kazakhstan,*

e-mail: [sauleshik81@mail.ru](mailto:sauleshik81@mail.ru), [nurgaliev\_nao@mail.ru](mailto:nurgaliev_nao@mail.ru)

Cur****rent trends in the development of Kazakhstan's oil refining and road construction industries require the introduction of energy-efficient and environmentally sound technologies for bitumen production. In the context of growing demand for high-quality binding materials, catalytic oxidation processes are becoming particularly relevant, as they allow reactions to be intensified at mild temperatures and reduce the load on equipment.

This work is aimed at experimentally proving the possibility of replacing the traditional ‘re-oxidation-dilution’ scheme with a simplified technology of direct catalytic oxidation of heavy oil residues from Karazhanbas oil using potassium permanganate (KMnO₄) as an active catalyst. The main task was to obtain BND 70/100 road bitumen that meets the requirements of ST RK 1373-2013, while reducing energy costs and eliminating the compounding stage.

The study used tar and darkened vacuum fraction obtained from Karazhanbas oil. Oxidation was carried out in a batch laboratory reactor at temperatures of 140–260°C with a controlled air supply (1 l/kg∙min). A 0.5% potassium salt of manganic acid was used as a catalyst to accelerate the oxidation processes and form an asphalt-resinous bitumen structure. The selected samples were analysed according to ST RK and GOST standards: penetration, softening temperature, ductility and brittleness temperature were determined.

It was found that the introduction of KMnO₄ ensures a stable oxidation reaction at low temperatures, which leads to the formation of bitumen with high performance properties. The resulting product is characterised by a penetration of 111 (0.1 mm, 25°C), a softening point of 45°C, ductility above 150 cm and a brittleness temperature of -19°C. These indicators fully comply with the requirements for BND 70/100 bitumen. Materials and methods. The study used tar and darkened vacuum fraction obtained from Karazhanbas oil. Oxidation was carried out in a batch laboratory reactor at temperatures of 140–260°C with a controlled air supply (1 l/kg∙min). A 0.5% potassium salt of manganic acid was used as a catalyst to accelerate the oxidation processes and form an asphalt-resinous bitumen structure. The selected samples were analysed according to ST RK and GOST standards: penetration, softening temperature, ductility and brittleness temperature were determined.

The studies conducted confirmed the effectiveness of potassium permanganate as a catalyst in the oxidation of heavy oil residues. The proposed method is characterised by a simplified technological scheme, reduced energy consumption and increased environmental safety. The implementation of this approach at industrial facilities in Kazakhstan will optimise the production of road bitumen, increase resource conservation and ensure the stable quality of products from domestic oil refineries.

**Keywords:** heavy oil residues, Karazhanbas oil, road bitumen, catalytic oxidation, energy efficiency, road construction.

**Введение.** Раз****витие дорожной инфраструктуры Казахстана требует стабильного обеспечения отрасли качественными дорожно-строительными материалами. Одной из ключевых проблем остаётся дефицит и нестабильное качество битумов, от которых зависят надёжность и долговечность дорожных покрытий. В условиях сезонных колебаний спроса дефицит битума усиливается, особенно в летние месяцы, когда объём потребления достигает 150 тыс. тонн в месяц при совокупной мощности заводов менее 100 тыс. тонн. Данный дисбаланс между производством и потреблением не только вызывает перебои в поставках, но и способствует росту цен на битум в строительный сезон [1].

Основными производителями дорожного битума в Казахстане являются ТОО «СП Caspi Bitum», Павлодарский НХЗ, ТОО «Qazaq Bitum» и другие предприятия, суммарно обеспечивающие внутренний рынок. Однако для покрытия растущего спроса требуется совершенствование технологий и повышение эффективности переработки тяжёлых нефтяных остатков.

Целью настоящего исследования является оценка эффективности каталитического окисления тяжёлых нефтяных остатков Каражанбасской нефти с применением KMnO₄ для получения битумов, соответствующих требованиям стандарта СТ РК 1373-2013.

ТОО «Caspi Bitum» является одним из крупнейших производителей, вяжущих в Казахстане. Производство дорожных битумов состоит из двух основных установок: установки ЭЛОУ-АВТ, где нефть месторождения Каражанбас очищается от воды и солей, а затем подвергается многоступенчатой ректификации при атмосферном и вакуумном давлении. Полученный гудрон превращается в дорожный битум двух видов: обычный окисленный и модифицированный, с применением современных стирол-бутадиен-стирольных полимеров [2].

Существует три основных способа производства нефтяных битумов:

- глубоковакуумная перегонка мазутов высокосернистых высокосмолистых нефтей (остаточных битумов) [3];

- окисление кислородом воздуха различных нефтяных остатков (гудронов, полугудронов, мазутов, экстрактов селективной очистки масел, асфальтов деасфальтизации, крекинг-остатков или их смесей) при температуре 180-300°С [4];

- компаундирование (смешение) различных нефтяных остатков с дистиллятами и с остаточными или окисленными битумами и др. [5].

Возможны и сочетания указанных выше способов.

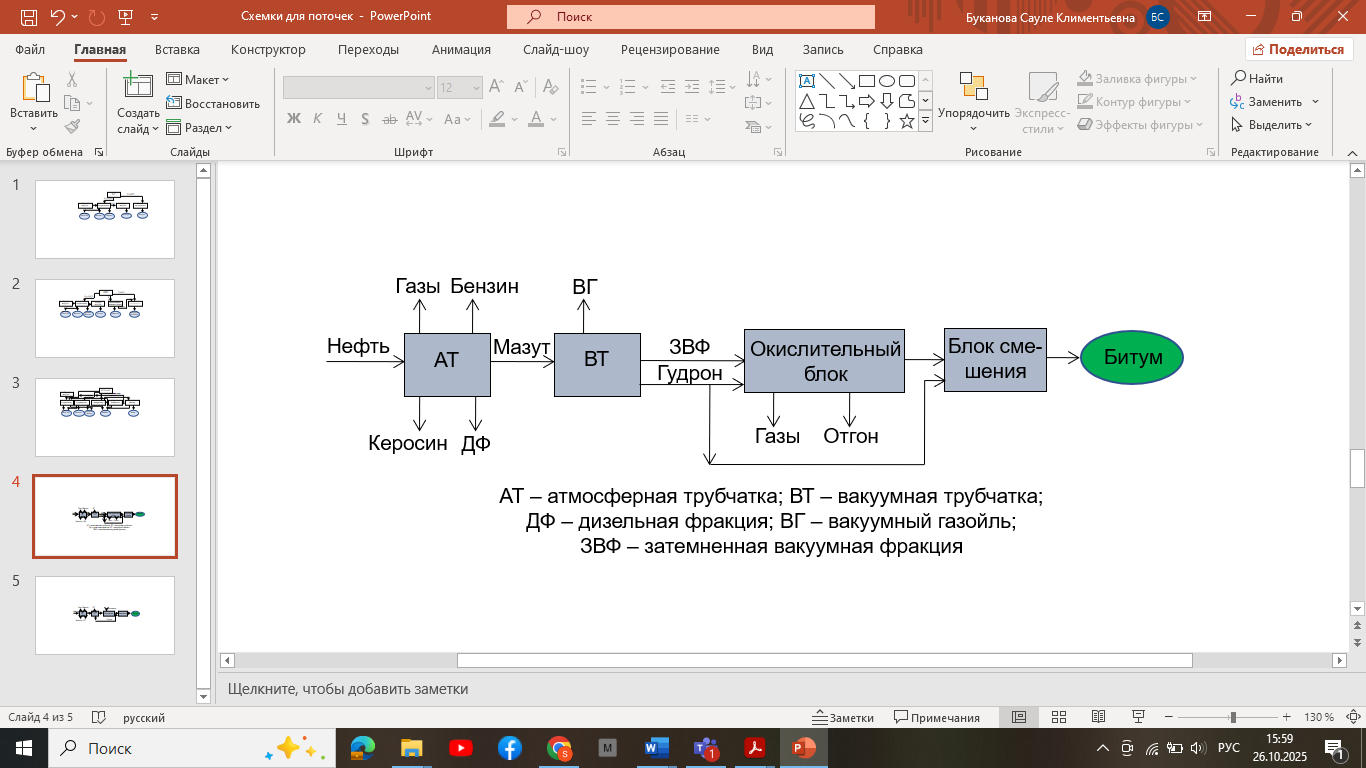
Прямое окислениенеф****тяных остатков (гудронов) и смесевых композиций гудронов с другими остаточными продуктами переработки - наиболее распространенная технология из всех вышеперечисленных [6].

Гудрон - это остаток глубоковакуумной перегонки мазута, последний получают после атмосферной перегонки нефтей в атмосферной колонне с одновременным выделением бензиновых и дизельных фракций углеводородов. Гудрон окисляют в специальных аппаратах (реакторах) продувая через него воздух. Процесс окисления проводят при повышенных температурах 240-260°С [7]. В результате получают дорожные битумы, которые должны соответствовать по своим качественным показателям требованиям СТ РК 1373-2013.

Для производства улучшенных дорожных битумов также возможно применение апробированной в промышленности и хорошо зарекомендовавшей себя технологии «переокисление-разбавление». Суть ee заключается в том, что исходное сырье (гудрон) окисляют до значения показателя «температура размягчения», равного 90-105С. Далее этот стабильный асфальтосмолистый «структурный каркас» битума - концентрат смол и асфальтенов пластифицируют путем добавления к нему исходного стабильного неокисленного прямогонного гудрона.

На стадии компаундирования при возникновении необходимости повышение пластичности и улучшения низкотемпературных характеристик битума в смесь окисленного и неокисленного компонентов дополнительно вводят пластифицирующие добавки: тяжелый вакуумный газойль, затемненную фракцию. Отличительной особенностью данной технологии является получение гудрона требуемой плотности и вязкости, а также обеспечение производства битумов пластификатором – тяжелым вакуумным газойлем и затемненной фракцией. Кроме того, для уменьшения потребления пара для создания глубокого вакуума в вакуумной колонне используется гидроэжекторная вакуумсоздающая система [8].

Такая технология применяется в ТОО «CASPI BITUM» (рисунок 1). Однако данная схема энергоёмка и требует отдельного блока компаундирования.

**Рис.1 - Схема переработки нефти месторождения Каражанбас с получением**

**дорожных битумов**

**Материалы и методы.** Одн****им из путей совершенствования процессов получения битумов является введение различных активирующих добавок или катализаторов, которые позволяют увеличить производительность битумной установки, улучшить свойства получаемых битумов и сократить удельные энергетические затраты [9].

Использование катализаторов, таких как хлорид железа (III) [1000], ортофосфорная кислота и их композиции [11111], позволяет ускорить процесс окисления, снизить рабочую температуру и повысить качество получаемых битумов.

В ходе исследований установлено, что добавление КМnО4 в нефтяные остатки способствует проведение процесса в более мягких условиях (140-150°С). Смесь, содержащую 90% каражанбасского гудрона и 10% окисленной затемнённой вакуумной фракции окисляют при температуре 240-260°С [12222].

Нами были исследованы гудрон и затемненная вакуумная фракция Каражанбасской нефти. Фракционный состав затемненной вакуумной фракции следующий: начало кипения - 409°С; 5% выкипает при 453°С; 10% - 462°С; 20% - 472°С; 30% - 478°С; 40% - 485°С; 50% - 492°С; 60% - 500°С; 70% - 509°С; 80% - 523°С; 90% - 545; конец кипения - 548°С.

Окисление нефтяных остатков в лабораторных условиях осуществляли в лабораторном кубике периодического действия. В общем, процесс окисления сырья в лабораторных условиях аналогичен промышленному процессу производства битумов в окислительных кубах.

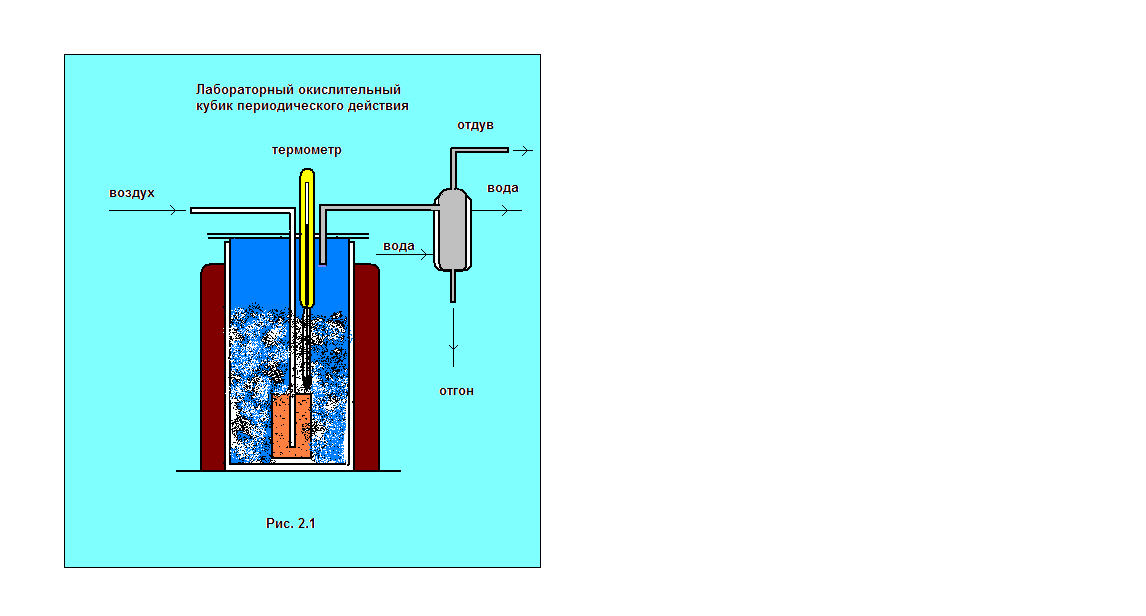
Лабораторный кубик (рисунок 2) представляет собой термоизолированный аппарат с регулируемым электрообогревом. Во внутреннюю часть аппарата вставляется стальной стакан, в котором происходит собственно окисление. Стакан оборудован крышкой, на которой крепятся: штуцер для подачи воздуха на окисление, барботер, штуцер для вывода отгона и газов окисления и термометр.

Затемненную вакуумную фракцию каражанбаской нефти (410-550°С) наливают в стакан. Рабочий объем продукта в стакане не должен превышать 70% его геометрического объема. Стакан закрывают крышкой, оборудованной перечисленными приспособлениями, и включают электрообогрев.

В данном эксперименте в качестве катализатора селективного окисления парафиновых углеводородов добавлена калийная соль 0,5% марганцевой кислоты в расчете на двуокись марганца.

При достижении температуры продукта в стакане 140-150ºC вводится воздух. Оптимальный рабочий расход воздуха 1 л/кг сырья в минуту. Расход, подаваемого на окисление, регулируют ротаметром. С момента подачи воздуха на окисление начинают отсчет времени течения процесса, продолжительность реакции 4 часа.

Газы окисления и отгон через верхний штуцер, сообщающийся с зоной сепарации аппарата, выводят в сепаратор, охлаждаемый водой. Сконденсированный отгон выводят с низа сепаратора, а несконденсировавшиеся пары и газы выводят в вытяжную вентиляцию.



**Рис. 2- Лабораторный окислительный кубик периодического действия**

Далее окисленную затемненную вакуумную фракцию (10%) и 90% каражанбаского гудрона окисляли в лабораторном кубике при 240-260°С при скорости подачи воздуха 1 л/кг∙мин.

По истечении первых двух часов окисления отбирают специальным пробоотборником пробу для определения температуры размягчения окисляемого продукта. Следующий отбор пробы для анализа отбирают также через 2 часа. В зависимости от интенсивности процесса окисления, пробу для анализа следует отбирать через иные промежутки времени, позволяющие достаточно достоверно построить кинетику течения процесса. Если значение показателя «температура размягчения» приближается к требуемому значению, отбор проб для испытаний проводят через каждые 15-20 минут.

При значении показателя «температура размягчения» на 2-3ºC ниже требуемого заданием на работу значения, подачу воздуха на окисление прекращают, электрообогрев кубика отключают.

После остывания битума в кубике до 100-120ºC битум из кубика сливают и разливают в специальные формы для проведения полного комплекса испытаний.

**Результаты и обсуждение.** При**** окислении были отобраны пробы и проведен качественный анализ полученного битума (таблица 1).

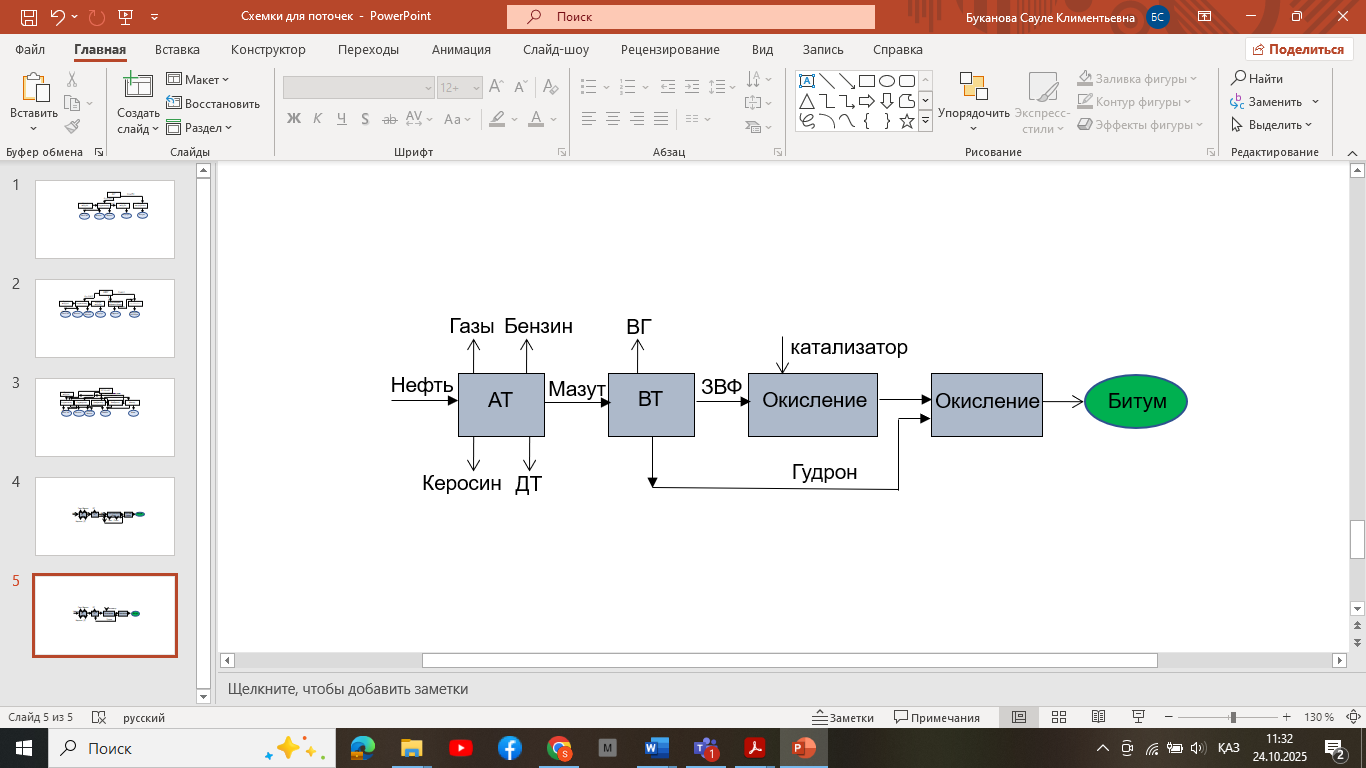
**Таблица 1 - Результаты испытаний образца нефтяного битума, полученного**

**в условиях лаборатории**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Наименование показателей, единицы измерения** | **СТ РК 1373** | **Образец** | **Методы испытания** |
| Глубина проникания иглы, 0,1 мм при 25°С  0ºC | 71-100  22 | 111  22 | СТ РК 1226 |
| Температура размягчения по кольцу и шара, ºC | 45 | 43 | СТ РК 1227 |
| Растяжимость, см при  не менее 25ºC  0ºC | 75  3.8 | более 150  4,3 | СТ РК 1374 |
| Температура хрупкости по Фраасу, ºC | не выше  -18 | - 19 | СТ РК 1229 |

Из данных таблицы 1 следует, что в результате данной работы был получен дорожный битум co следующими технологическими характеристиками: пенетрацией при 25°С-111 мм; температурой размягчения 45°С; дуктильностью при 25°С более 150 см и температурой хрупкости минус 19°С, что соответствует СТ РК 1373 на марку битума БНД 70/100.

На основании проведенных исследований, рассмотрена возможность использования данного метода [1222222] с целью получения требуемых эксплуатационных характеристик битумов (рисунок 3).



**Рис. 3 - Предлагаемая схема замены традиционного компаундирования каталитическим окислением**

В таблице 2 приведена сравнительная характеристика технологических схем получения битума БНД 70/100.

**Таблица 2 - Сравнительная характеристика схем**

| **Показатель** | **Схема «переокисление-разбавление»** | **Каталитическое окисление с KMnO₄** |
| --- | --- | --- |
| Стадии | окисление + компаундирование | Каталитическое окисление |
| Температурный режим | 240-260°C + последующее разбавление | 140-260°C в присутствии катализатора |
| Катализаторы | отсутствуют | KMnO₄ (0,5%) |
| Энергозатраты | высокие | ниже на 10–15% |
| Продолжительность цикла | 5–6 часов | 4 часа |
| Необходимость компаундирования | Да | Нет |

Полученные экспериментальные данные показывают, что каталитическая добавка перманганата калия (0,05-0,1 %) существенно влияет на направление и скорость процессов окисления тяжёлых нефтяных остатков Каражанбасской нефти. Анализ показателей качества готовых битумов (таблицы 1-2) подтверждает, что применение KMnO₄ позволяет оптимизировать условия окисления и сформировать сбалансированное соотношение смолистых и асфальтеновых компонентов, что проявляется в повышении температуры размягчения, снижении температуры хрупкости и стабилизации показателей растяжимости.

В традиционном термоокислительном процессе без катализатора наблюдаются параллельные реакции деструкции и поликонденсации, что приводит к образованию избыточного количества твёрдых смол и ухудшению коллоидной стабильности битума   
[4, 8].

Введение небольшого количества перманганата калия обеспечивает контролируемое протекание окислительных реакций. Ионы Mn⁷⁺, переходя в состояние Mn⁴⁺, ускоряют стадии дегидрирования и образования полярных функциональных групп (карбоксильных, гидроксильных, карбонильных), способствуя формированию устойчивой асфальто-смоло-асфальтеновой структуры.

Динамика изменения физико-механических свойств подтверждает влияние катализатора на механизм структурообразования. На начальных стадиях окисления ионы Mn⁷⁺ выполняют роль инициаторов цепных радикальных реакций, а образующийся MnO₂ формирует каталитически активную поверхность, на которой протекают реакции конденсации смол в асфальтены. Таким образом, катализатор одновременно выполняет функции ускорителя и структурообразующего агента.

Сравнение с литературными данными показывает, что каталитическая активность перманганата калия сопоставима с FeCl₃, H₃PO₄ и NiO, однако его применение обеспечивает улучшение качества продуктов окисления. При этом достигается высокая степень окисления без побочных реакций, таких как образование кокса, что подтверждает высокую селективность катализатора по отношению к насыщенным углеводородным фрагментам. Это является значительным преимуществом для тяжёлых нефтяных остатков Каражанбасской нефти, богатых парафиновыми структурами.

Каталитическая схема окисления не только улучшает физико-химические свойства битума, но и обеспечивает существенный ресурсосберегающий эффект.

В целом анализ показывает, что каталитическое окисление с использованием небольшого количества KMnO₄ приводит к формированию стабильной коллоидной структуры битума с оптимальным соотношением асфальтеновой и смолистой фаз. Полученные результаты подтверждают эффективность применения перманганата калия в качестве катализатора окисления тяжёлых нефтяных остатков и обеспечивают стабильные эксплуатационные характеристики готового продукта.

**Выводы.** В ходе проведённых исследований изучено влияние предварительного каталитического окисления парафинсодержащей затемнённой фракции Каражанбасской нефти и последующего совместного окисления с гудроном Каражанбасской нефти на формирование структурно-механических и физико-химических свойств полученного окисленного битума.

В качестве катализатора на стадии предварительной обработки сырья до основного процесса окисления использовался перманганат калия (KMnO₄). Такой подход позволил целенаправленно регулировать соотношение смолисто-асфальтеновых соединений и исключить необходимость стадии «избыточного окисления-разбавления», характерной для традиционных схем.

Использование KMnO₄ в качестве катализатора способствует протеканию реакций частичного окисления парафиновых соединений, что, в свою очередь, обеспечивает образование устойчивых асфальтено-смолистых структур. В результате достигается оптимальное соотношение между коллоидно-дисперсной и гелеобразной фазами, повышающее термическую стабильность и пластичность готового продукта.

Физико-химические показатели полученных битумов-глубина проникания иглы, температура размягчения, растяжимость и температура хрупкости-находятся в оптимальном диапазоне и соответствуют требованиям СТ РК 1373-2013 для битумов марки БНД 70/100. Результаты лабораторных испытаний подтверждают, что применение каталитической стадии обеспечивает более высокий уровень структурной однородности и стабильности битумов.

Установлено, что предварительное каталитическое окисление затемнённой фракции повышает технологическую гибкость процесса, что позволяет регулировать структуру и свойства битума в широких пределах без существенных изменений температуры и продолжительности окисления. Таким образом, предложенный подход обеспечивает стабильность качества готового продукта.

Практическая значимость результатов заключается в том, что предложенный метод может быть внедрён на действующих битумных заводах без значительных изменений технологического оборудования, что делает процесс привлекательным для модернизации отечественного производства дорожных битумов и повышения его ресурсной эффективности.

Полученные битумы характеризуются улучшенными эксплуатационными свойствами, что особенно важно для континентального климата Казахстана и его дорожных условий. Применение каталитически окисленных битумов может способствовать увеличению прочности асфальтобетонных покрытий и снижению затрат на их ремонт и содержание.

Разработка научно-технических основ промышленного внедрения каталитических технологий окисления гудронов на отечественных нефтеперерабатывающих заводах представляется целесообразной и позволит повысить конкурентоспособность и качество казахстанских дорожных материалов.

**Литература**

1. Как в Казахстане планируют решать проблему дефицита битума.URL:

URL: <https://www.inform.kz/ru/kak-v-kazahstane-planiruyut-reshat-problemu-defitsita-bituma-6a3972>.- Дата обращения: 07.09.2025.

2. Аналитический отчет по рынку битума в Республике Казахстан [Электронный ресурс]. URL: <https://ccx.kz/analytical-report-bitumen-market>.- Дата обращения: 16.09.2025.

3.Djimasbe R., Galiullin E.A., Varfolomeev M.A., et.al. Experimental study of non-oxidized and oxidized bitumen obtained from heavy oil//Sci. Rep. -2021.-Vol.11(1).-P.1-10. DOI 10.1038/s41598-021-87398-2.

4.Тлехусеж М.А., Дубиненко Н.А. Влияние химических процессов производства строительных битумов на их свойства//Научные труды КубГТУ. -2024. -№ 2.- C.50-58. DOI [10.26297/2312-9409.2024.2.4](http://dx.doi.org/10.26297/2312-9409.2024.2.4).

5. Khusnutdinov I.,  Goncharova I.,  Safiulina A. Extractive deasphalting as a method of obtaining asphalt binders and low-viscosity deasphalted hydrocarbon feedstock from natural bitumen//[Egyptian Journal of Petroleum](https://www.sciencedirect.com/journal/egyptian-journal-of-petroleum).-2021.-Vol. 30(2).-P.69-73. [DOI 10.1016/j.ejpe.2021.03.002](https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2021.03.002).

6.Кутьин Ю.А., Теляшев Э.Г. Битумы и битумные материалы. Нормативы, качество, технологии / Ю.А. Кутьин, Э.Г. Теляшев. ГУП ИНХП РБ. -2018.- 272 c. ISBN 978-5-902159-56-8.

7. Abbasov V.M., Efendieva L.M., Cherepnova Yu.P., Nasibova G.G., et al. Commercial Production of Bitumen via Oxidation of Vacuum Residue over Iron Catalysts/Petroleum Chemistry. -2025.-Vol**.** 65(3). - P.298-303. DOI 10.1134/S0965544125600596.

8. Грудников И.Б. Нефтяные битумы. Процессы и технологии производства / И.Б. Грудников.-Уфа: ГУП ИНХП РБ. -2015.- 288 c. ISBN 978-5-902159-51-3.

9.Евдокимова Н.Г., Прозорова О.Б., Буканова С.К. Совершенствование технологии производства окисленных битумов как способ повышения эффективности энергосбережения //Нефть и газ. - 2015. - №1. - С. 43-52.

10. Лю Инчжоу, МалгаждароваН.С., Онгарбаев Е.К., Тлеуберды Е., Акказин Е.А.,Умбеткалиев К.А. Исследование влияния хлористого железа на свойства окисленных битумов. - 2016.

URL: <https://www.rusnauka.com/18_NPN_2016/Chimia/8_213557.doc.htm>.- Дата обращения: 16.09.2025.

11. Онгарбаев Е.К., Жамболова А.Б., Тилеуберди Е. и др. Окисление тяжелых нефтяных остатков в присутствии катализаторов и модификаторов // Горение и плазмохимия.-2019. -№17.-С.47-56. DOI [10.18321/cpc286](https://doi.org/10.18321/cpc286)

12. Абилхайров А.И., Шамбилова Г.К., Буканова С.К., Карабасова Н.А., Кайрлиева Ф.Б., Наурызбаева А.Д., Сакипова Л.Б., Имангалиева Ф.Б. Способ получения окисленного битума: патент на полезную модель №10821. Казахстан, опубл. 04.07.2025.

**References**

1. Kak v Kazahstane planirujut reshat' problemu deficita bituma.URL:

URL: https://www.inform.kz/ru/kak-v-kazahstane-planiruyut-reshat-problemu-defitsita-bituma-6a3972.- Data obrashhenija: 07.09.2025.[in Russian]

2. Analiticheskij otchet po rynku bituma v Respublike Kazahstan [Jelektronnyj resurs]. URL: https://ccx.kz/analytical-report-bitumen-market.- Data obrashhenija: 16.09.2025.[in Russian]

3.Djimasbe R., Galiullin E.A., Varfolomeev M.A., et.al. Experimental study of non-oxidized and oxidized bitumen obtained from heavy oil//Sci. Rep. -2021.-Vol.11(1).-P.1-10. DOI 10.1038/s41598-021-87398-2.

4.Tlehusezh M.A., Dubinenko N.A. Vlijanie himicheskih processov proizvodstva stroitel'nyh bitumov na ih svojstva//Nauchnye trudy KubGTU. -2024. -№ 2.- C.50-58. DOI 10.26297/2312-9409.2024.2.4.[in Russian]

5. Khusnutdinov I.,  Goncharova I.,  Safiulina A. Extractive deasphalting as a method of obtaining asphalt binders and low-viscosity deasphalted hydrocarbon feedstock from natural bitumen//[Egyptian Journal of Petroleum](https://www.sciencedirect.com/journal/egyptian-journal-of-petroleum).-2021.-Vol. 30(2).-P.69-73. [DOI 10.1016/j.ejpe.2021.03.002](https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2021.03.002).

6.Kut'in Ju.A., Teljashev Je.G. Bitumy i bitumnye materialy. Normativy, kachestvo, tehnologii / Ju.A. Kut'in, Je.G. Teljashev. GUP INHP RB. -2018.- 272 c. ISBN 978-5-902159-56-8.[in Russian]

7. Abbasov V.M., Efendieva L.M., Cherepnova Yu.P., Nasibova G.G., et al. Commercial Production of Bitumen via Oxidation of Vacuum Residue over Iron Catalysts/Petroleum Chemistry. -2025.-Vol**.** 65(3). - P.298-303. DOI 10.1134/S0965544125600596.

8. Grudnikov I.B. Neftjanye bitumy. Processy i tehnologii proizvodstva / I.B. Grudnikov.-Ufa: GUP INHP RB. -2015.- 288 c. ISBN 978-5-902159-51-3. [in Russian]

9.Evdokimova N.G., Prozorova O.B., Bukanova S.K. Sovershenstvovanie tehnologii proizvodstva okislennyh bitumov kak sposob povyshenija jeffektivnosti jenergosberezhenija //Neft' i gaz. - 2015. - №1. - S. 43-52. [in Russian]

10. Lju Inchzhou, MalgazhdarovaN.S., Ongarbaev E.K., Tleuberdy E., Akkazin E.A.,Umbetkaliev K.A. Issledovanie vlijanija hloristogo zheleza na svojstva okislennyh bitumov. - 2016.

URL: https://www.rusnauka.com/18\_NPN\_2016/Chimia/8\_213557.doc.htm.- Data obrashhenija: 16.09.2025. [in Russian]

11. Ongarbaev E.K., Zhambolova A.B., Tileuberdi E. i dr. Okislenie tjazhelyh neftjanyh ostatkov v prisutstvii kataliz[in Russian]atorov i modifikatorov // Gorenie i plazmohimija.-2019. -№17.-S.47-56. DOI 10.18321/cpc286.

12. Abilhajrov A.I., Shambilova G.K., Bukanova S.K., Karabasova N.A., Kajrlieva F.B., Nauryzbaeva A.D., Sakipova L.B., Imangalieva F.B. Sposob poluchenija okislennogo bituma: patent na poleznuju model' №10821. Kazahstan, opubl. 04.07.2025. [in Russian]

***Сведения об авторах***

Буканова СК.- старший преподаватель Атырауского университета нефти и газа им. Сафи Утебаева, Атырау, Казахстан, e-mail: [sauleshik81@mail.ru](mailto:sauleshik81@mail.ru);

Шамбилова Г.К.- д.х.н., профессор Атырауского университета нефти и газа им. Сафи Утебаева и Атырауского университета им. Х. Досмухамедова, Атырау, Казахстан, e-mail: [shambilova\_gulba@mail.ru](mailto:shambilova_gulba@mail.ru);

Абилхайров А.И.- к.х.н., ассоциированный профессор Атырауского университета нефти и газа им. Сафи Утебаева, Атырау, Казахстан, e-mail: [a.abilkhayrov@mail.ru](mailto:a.abilkhayrov@mail.ru);

БукановаА.С.- к.т.н., профессор Атырауского университета нефти и газа им. Сафи Утебаева,Атырау, Казахстан, e-mail: [bukanova66@mail.ru](mailto:bukanova66@mail.ru);

Кайрлиева Ф.Б.- к.т.н., старший преподаватель Атырауского университета нефти и газа им. Сафи Утебаева,

Атырау, Казахстан, e-mail: [kairliyeva.fazi@mail.ru](mailto:kairliyeva.fazi@mail.ru);

Нургалиев Н.У.-к.х.н., ассоциированный профессор, Казахский университет технологии и бизнеса им. К.Кулажанова, Астана, Казахстан, e-mail: nurgaliev\_nao@mail.ru.

***Information about the authors***

Bukanova S.R.- Senior Lecturer, Safi Utebayev Atyrau oil and gas university,Atyrau, Kazakhstan, e-mail: [sauleshik81@mail.ru](mailto:sauleshik81@mail.ru);

Shambilova G.K.- Doctor of Chemical Sciences, Professor, Safi Utebayev of Atyrau oil and gas university and H. Dosmukhamedov University, Atyrau, Kazakhstan, e-mail: [shambilova\_gulba@mail.ru](mailto:shambilova_gulba@mail.ru);

Abilkhaiev A.I.- Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Safi Utebayev Atyrau oil and gas university, Atyrau, Kazakhstan, e-mail: [a.abilkhayrov@mail.ru](mailto:a.abilkhayrov@mail.ru);

Bukanova A.S.- Candidate of technical Sciences, Professor, Safi Utebayev Atyrau oil and gas university, Atyrau, Kazakhstan, e-mail: [bukanova66@mail.ru](mailto:bukanova66@mail.ru);

Kairlieva F.B.- Candidate of technical Sciences, Senior Lecturer, Safi Utebayev Atyrau oil and gas university, Atyrau, Kazakhstan, e-mail: [kairliyeva.fazi@mail.ru](mailto:kairliyeva.fazi@mail.ru);

Nurgaliyev N.U.- Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, K.Kulazhanov Kazakh University of Technology and Business, Astana„ Kazakhstan e-mail: nurgaliev\_nao@mail.ru.

МРНТИ 61.35.29

**АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЗОЛЫ-УНОСА В ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРИМЕРЕ ОТХОДОВ ЭНЕРГЕТИКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

**1С.С. Маусумбаев**[C:\Users\admin\Desktop\иконка (1).png](file:///C:\Users\Admin\AppData\Roaming\Microsoft\Word\0009-0005-2010-9227)**,1М.А. Елубай**[C:\Users\admin\Desktop\иконка (1).png](file:///C:\Users\Admin\AppData\Roaming\Microsoft\Word\0000-0002-6209-5215)**,1Д.Т. Толегенов**[C:\Users\admin\Desktop\иконка (1).png](file:///C:\Users\Admin\AppData\Roaming\Microsoft\Word\0000-0001-8242-0655)**,1С.Р.Масакбаева**[C:\Users\admin\Desktop\иконка (1).png](file:///C:\Users\Admin\AppData\Roaming\Microsoft\Word\0000-0001-8668-472X)**,**

**2Г.С. Айткалиева**[C:\Users\admin\Desktop\иконка (1).png](file:///C:\Users\Admin\AppData\Roaming\Microsoft\Word\0000-0001-9872-6317)

**1***Торайгыров университет, Казахстан,*

**2***Сатпаев университет,Казахстан*

Корреспондент-автор: [www.dika-92@mail.ru](http://www.dika-92@mail.ru)

В данной статье авторами рассматриваются современные методы анализы и перспективы применения золы-уноса в получении керамических изделий. Авторы исследовали золошлаковые отходы (ЗШО) ТЭЦ и ГРЭС, их физико-химические и физико-механические свойства, а также полученных на основе них образцов керамических материалов.

Как известно, в настоящее время более 80 % всех работающих теплоэлектроцентралей (ТЭЦ) и гидроэлектростанций (ГРЭС) в мире работают все еще на угле. Применение угля как источника топлива на ТЭЦ и ГРЭС связано все еще большими запасами угольных месторождений. Это говорит о том, что ежегодно увеличиваются объемы складируемых золошлаковых отходов (ЗШО). С увеличением объемов шламохранилищ увеличиваются территории и бассейны для складирования образуемых золы-уноса и ЗШО. Данная проблема касается и для нашей страны, где основная проблема состоит в их утилизации и вторичном использовании.

В ходе выполнения научно-исследовательской работы авторами были получены результаты физико-химических и физико-механических свойств образцов керамических изделий и сделаны выводы о перспективах использования золы-уноса в качестве добавочного агента в состав керамической массы. В ходе исследований были подобраны оптимальные составы сырьевых материалов на основе золы-уноса для получения образцов композиционных изделий.

**Ключевые слова:** керамические материалы,зола-уноса, теплоэлектроцентрали, золошлаковые отходы, гранулометрический анализ, сканирующая электронная микроскопия, керамическая масса.

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ЭНЕРГЕТИКА ҚАЛДЫҚТАРЫ МЫСАЛЫНДА КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАРДЫ АЛУДА КҮЛ-ТАСЫҒЫШТЫ ҚОЛДАНУ ПЕРСПЕКТИВАСЫН ТАЛДАУ**

**1С.С. Маусумбаев, 1М.А. Елубай, 1Д.Т. Төлегенов, 1С.Р. Масакбаева, 2Г.С. Айткалиева**

1*Торайғыров университеті, Павлодар, Қазақстан,*

2*Сәтпаев университеті, Алматы, Қазақстан,*

e-mail: www.dika-92@mail.ru

Бұл мақалада авторлар керамикалық бұйымдарды өндіруде күлді жоюдың қазіргі заманғы әдістері мен перспективаларын қарастырады. Авторлар ЖЭО мен ГРЭС күл-қож қалдықтарын, олардың физика-химиялық және физика-механикалық қасиеттерін, сондай-ақ олардан алынған керамикалық материалдардың үлгілерін зерттеді.

Қазіргі уақытта әлемдегі барлық жұмыс істейтін жылу электр орталықтарының (ЖЭО) және су электр станцияларының (СЭС) 80% - дан астамы әлі де көмірмен жұмыс істейтіні белгілі. ЖЭО мен СЭС-те көмірді отын көзі ретінде пайдалану көмір кен орындарының әлі де үлкен қорларымен байланысты. Бұл жыл сайын жиналатын күл-қож қалдықтарының көлемі артып келе жатқанын көрсетеді. Шлам қоймаларының көлемінің ұлғаюымен пайда болған күл-тасығыштарды және күл-қож қалдықтарын сақтауға арналған аумақтар мен бассейндер ұлғаяды. Бұл мәселе біздің еліміз үшін де қатысты, мұнда негізгі мәселе оларды кәдеге жарату және қайталама пайдалану болып табылады.

Ғылыми-зерттеу жұмыстарын орындау барысында авторлар керамикалық бұйымдар үлгілерінің физика-химиялық және физика-механикалық қасиеттерінің нәтижелерін алды және күл-қоқысты керамикалық массаның құрамына қосымша агент ретінде пайдалану перспективалары туралы қорытынды жасады. Зерттеу барысында композициялық бұйымдардың үлгілерін алу үшін күлге негізделген шикізаттың оңтайлы құрамы таңдалды.

**Негізгі сөздер:** керамикалық материалдар, күл-тасы, жылу электр орталықтары, күл-қож қалдықтары, гранулометриялық талдау, сканерлеуші электронды микроскопия, керамикалық масса.

**ANALYSIS OF THE PROSPECTS FOR THE USE OF FLY ASH IN THE PRODUCTION OF COMPOSITE MATERIALS USING THE EXAMPLE OF ENERGY WASTE IN THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

**1S.S. Maussumbayev, 1M.A. Yelubay, 1D.T. Tolegenov, 1S.R. Masakbayeva, 2G.S. Aitkaliyeva**

**1***Toraigyrov University, Pavlodar, Kazakhstan,*

**2***Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,*

e-mail: www.dika-92@mail.ru

In this article, the authors consider modern methods of analysis and prospects for the use of fly ash in the production of ceramic products. The authors investigated ash and slag waste Thermal power plants and GRES, their physico-chemical and physico-mechanical properties, as well as samples of ceramic materials obtained on the basis of them.

As you know, currently more than 80% of all operating thermal power plants (CHP) and hydroelectric power plants (GRES) in the world are still coal-fired. The use of coal as a fuel source at thermal power plants and GRES is still associated with large reserves of coal deposits. This indicates that the volume of stored ash and slag waste is increasing annually. With an increase in the volume of sludge storage facilities, territories and basins for storing the generated fly ash and waste water are increasing. This problem also applies to our country, where the main problem is their disposal and recycling.

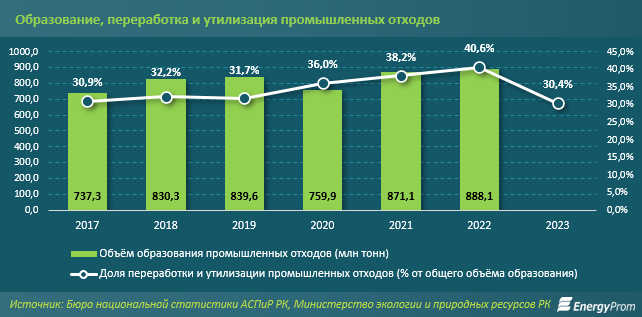
In the course of the research, the authors obtained the results of the physico-chemical and physico-mechanical properties of ceramic product samples and drew conclusions about the prospects of using fly ash as an additive agent in the composition of ceramic mass. During the research, optimal compositions of raw materials based on fly ash were selected to obtain samples of composite products.

**Keywords:** ceramic materials, fly ash, thermal power plants, ash and slag waste, granulometric analysis, scanning electron microscopy, ceramic mass.

**Введение.** Несмотря на стремительное развитие современных технологий в энергетической отрасли, уголь все же остается во всем мире одним из основных источников энергии. Разумеется, как и любой другой вид энергетических ресурсов, добыча и использование угля наносит вред окружающей среде. Как известно, процесс сжигания угля сопровождается производством, так называемых, шлаковых отходов [1].

В настоящее время, развитие отрасли по производству керамических изделий напрямую связано с непрерывной модернизацией существующих технологий (процессов), освоением производства новых материалов, использованием отходов местных производств в качестве сырьевых и добавочных материалов, повышением экономичности и снижением энергоемкости действующих производств. Тенденция к истощению природных ресурсов для производства стеновой керамических изделий способствовала выявлению качественного сырья из отходов теплоэнергетических производств. Поэтому одним из перспективных направлений, как утверждают авторы [2], является использование золы гидроудаления от сжигания каменного угля на тепловых электростанциях (ТЭС) в качестве одного из основного топливосодержащего сырья. По мнению авторов, наработанная практика научных исследований и промышленного использования золошлаковых смесей из отвалов ТЭС в производстве эффективных стеновых глинозольных изделий показала не только пригодность химико-минералогического состава сырья, но и возможность энергосбережения при термической обработке [2].

**Материалы и методы.** В последние года в Казахстане резко уменьшилась доля переработки и утилизации промышленных отходов. По информации Бюро национальной статистики АСПиР РК (рисунок 1), в 2022 году в стране было образовано 888,1 млн тонн различного производственного мусора - на 20,5% больше, чем в 2017-м. В целом в стране накоплено около 32 млрд тонн промышленных «хвостов» [3].



**Рис. 1 - Анализ образования, переработки и утилизации промышленных отходов в Казахстане [3]**

Как известно, в Казахстане имеется значительное количество тепловых электрических станций. Каждый год увеличивается количество золошлаковых отходов (ЗШО), образующихся на ТЭЦ, ГРЭС, в котельных. Топливно-электроэнергетический комплекс является одним из основных «загрязнителей» окружающей природной среды. Ухудшение экологической обстановки небезосновательно связано с загрязнением атмосферы. Ежегодный выход золы и золошлаковых смесей в Казахстане при сжигании углей составляет более 17 млн т, а в золоотвалах накоплено более 300 млн тонн отходов золы (рисунок 2) [4].

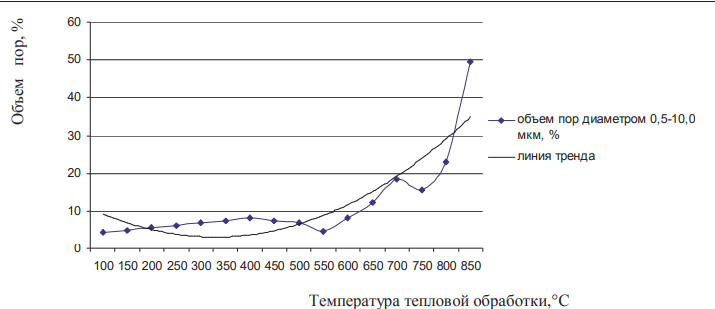


**Рис. 2 - Образование золошлаковых отходов в областях Республики Казахстан [4]**

Как утверждают авторы [4], из золошлаковых отходов, вырабатываемых ТЭЦ, в Казахстане перерабатывается около 8% золы (менее 1,9 млн тонн) на исследовательско-производственном уровне. Если использование ЗШО останется на этом уровне, то к 2030 году объём накопленных отходов достигнет 1 млрд тонн [3]. Конечно же, это очень низкий показатель переработки для накопленных энергетических отходов. Поэтому переработка ЗШО в экологически безопасные строительные материалы остается весьма актуальной проблемой и для нашей страны.

Так, авторы [5] изучили экологические аспекты применения золы от сжигания осадка сточных вод в производстве стеновой керамики, где авторами изучены влияние золы от сжигания осадка сточных вод на химический состав керамического кирпича. Также учеными [5] проведена оценка эффективности методов снижения концентраций тяжелых металлов в строительной керамике.

Немаловажным фактором и критерием для керамических изделий является еще одно их свойство – морозостойкость. В работе [6] авторы показывают возможность применения пылей газоочистки производства ферросплавов (ПГПФ) и жидкого стекла в качестве основных компонентов сырьевой смеси для изготовления материала полусухого прессования, обладающего повышенной морозостойкостью. Как отмечают авторы, важно, что с повышением температуры до 850 0С существенно возрастает количество промежуточных пор (рисунок 3). Таким образом, развитая микропористость черепка предопределяет не только снижение теплопроводности, но и повышение морозостойкости стеновых изделий [6].

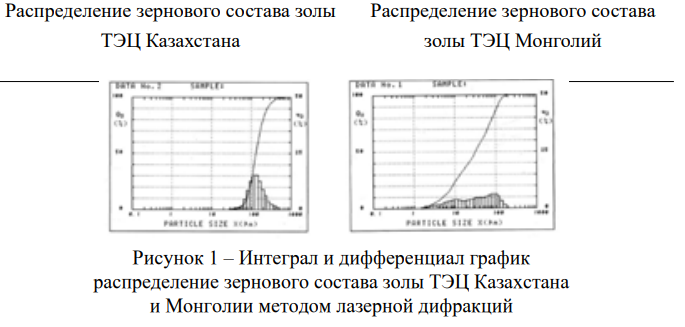


**Рис. 3 - Зависимость объема пор диаметром 0,5-10,0 мкм от температуры тепловой обработки материала на основе ПГПФ и жидкого стекла [6]**

Авторы [7] отмечают, что работа тепловых электрических станций Казахстана характеризуется значительным количеством накопленных золошлаковых отходов. Установлено, что хранение золошлаков вызывает весьма существенное воздействие на окружающую среду в зоне их расположения. Поэтому весьма актуальным является решение вопросов снижения нагрузки на окружающую среду путем разработки технологий утилизации золошлаков и использования их в дорожном строительстве. Учеными разработана технология получения битумо - золошлакового вяжущего для покрытия оснований автодорог и определены ее основные параметры. Определено также, что применение золошлаков в качестве вяжущего для асфальтового покрытия позволит повысить эксплуатационные характеристики дорожного покрытия [7].

Конечно же, применение промышленных отходов в самой материалоемкой отрасли, например – в производстве керамического кирпича может решить многие задачи. К их числу можно отнести: экономия природного сырья, утилизация многотоннажных отходов, снижение экологической напряженности, а самое главное - расширение номенклатуры керамических изделий. Известно, что качество керамических изделий определяются свойствами применяемого сырья. В работе [8] авторами приведены сведения об изменение свойств природного сырья для производства керамического кирпича. Установлено, что разнообразное техногенное сырья может являться хорошим дополнением к природному сырью при производстве керамического кирпича.

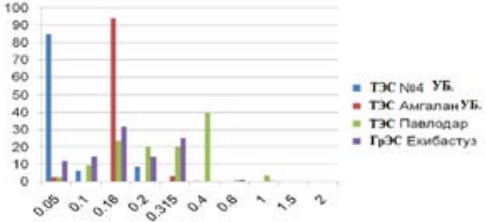
В одном из исследований учеными был определён зерновой состав и возможность использования золошлаковых отходов тепловых станций г. Павлодара, г. Екибастуза, ТЭС №4 и Амгалан г. Уланбатыр (Монголия) [8]. Зерновой состав определён методом лазерной дифракции (LSM24) при помощи прибора сит электрического виброгрохота ВГ 028М (рисунок 4).



**Рис. 4 - Интеграл и дифференциал график распределение зернового состава золы ТЭЦ Казахстана и Монголии методом лазерной дифракций [9]**



**Рис. 5 - Интеграл график распределения зернового состава золы ТЭС Казахстана и Монголии методом сит виброгрохот ВГ 028М [9]**



**Рис. 6 - Интеграл график распределения зернового состава золы ТЭС Казахстана и Монголии методом сит виброгрохот ВГ 028М [9]**

В результате опытов учеными установлено, что максимальная прочность конструктивных ячеистых бетонов с содержанием менее 0,05 мм - 84,7 % и менее 0,2 мм - 93,8 % мелким зерновым составом летучей золы теплоэлектростанций №4 и Амгалан г. Уланбатыр. Летучая зола теплоэлектрической станций Экибастуза имеет более крупный зерновой состав и меньшую плотность, соответствует требованиям стандарта газобетона (рисунки 5- 6) [9].

Согласно ГОСТ 25818-91 [10] золы по виду сжигаемого угля подразделяют на:

- антрацитовые, образующиеся при сжигании антрацита, полуантрацита и тощего каменного угля (А);

- каменноугольные, образующиеся при сжигании каменного, кроме тощего, угля (КУ);

- буроугольные, образующиеся при сжигании бурого угля (Б).

Золу-уноса в зависимости от химического состава подразделяют на типы:

- кислые (К) - антрацитовые, каменноугольные и буроугольные, содержащие оксид кальция до 10 %;

- основные (О) - буроугольные, содержащие оксид кальция более 10 % по массе [10].

Применяемая в данной исследовательской работе зола-уноса представляет собой отход от сжигания Экибастузских углей Павлодарских тепловых электростанций [11].

Исследование золы-уноса с Павлодарской ТЭЦ и Аксуской ГРЭС состояло из следующих стадий:

- подготовка образцов;

- обжиг материалов;

- определение физико-механических свойств обожженных композиционных материалов;

- определение физико-химических свойств обожженных композиционных материалов.

Анализ исходной золы-уноса с Павлодарской ТЭЦ и Аксуской ГРЭС осуществлялось следующими методами:

- пробоподготовка;

- рентгенофлуоресцентный анализ;

- инфракрасная Фурье-спектроскопия;

- рентгенофазовый анализ;

- гранулометрический анализ;

- сканирующая электронная микроскопия (CЭМ).

*Пробоподготовка*

Перед проведением лабораторных исследований образцы были предварительно высушены до постоянной массы в сушильном шкафу UT-4603 (Xieli International Trading Co., Китай) при температуре 100 °C. Для проведения фазового анализа образцы измельчались до фракции ≤ 0,5 мм, тогда как для проведения силикатного анализа до фракции ≤ 15 мкм.

*Рентгенофлуоресцентный анализ*

Перед проведением анализа проба высушивалась при температуре 105 °С в течение 1 часа, затем прокаливалась при 1000 °С в течение 2,5 часов, после чего смешивалась с флюсом (66,67 масс.% тетрабората лития; 32,83 масс.% метабората лития и 0,5 % лития бромистого) в соотношении 1:9 (общий вес смеси составляет 5 г.). Смесь плавилась в платиновых тиглях в индукционной печи Lifumat-2,0-Ox (Linn High Therm, Германия). Полученные таким образом стекла анализировались на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL-9900-XP (Thermo Electron Corporation, США). Для построения градуировочных графиков использовались следующие стандартные образцы состава горных пород: 313, Му-1, Му-3, Счт-1, Сду-1, Сг-1а, Сг-2, Сг-3. Сгд-1, Сгх-1, Сгхм-2, Сгхм-3, Си-1, Снс-1, Снс-2, Ст-1, а также химреактивы MgO (осч), Al2O3 (чда), SiO2 (чда), CaSO4 (чда), CaO (чда), TiO2 (чда), Cr2O3 (чда), Fe2O3 (осч). Погрешность определения не превышает таковую для второйкатегории точности по ОСТ 41-08-212-82.

*Инфракрасная Фурье-спектроскопия*

Инфракрасные (ИК) спектры были получены на ИК-Фурье спектрометре FT-801 (Simex, Россия) с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и подложки с кристаллом ZnSe при разрешении 4 см-1 и количестве сканов, равным 50. Образцы исследовались в виде порошка массой около 250 мг, предварительно измельчённые до 50 мкм на дисковом истирателе ИД-65.

*Рентгенофазовый анализ*

Рентгеновские дифрактограммы получены на дифрактометре ДРОН-8 (НПП «Буревестник», Россия). При проведении съёмки использовалась рентгеновская трубка с медным анодом. После проведения съемки были получены цифровые рентгенограммы с изображением пиков, показывающих интенсивность отражения рентгеновских лучей от плоских сеток структур минералов под различными углами (2Θо).

*Гранулометрический анализ*

Гранулометрический (зерновой) анализ производился на лазерном анализаторе частиц Ласка-ТД (Биомедицинские системы, Россия). Было выполнено измерение трех образцов подготовленных суспензий (λ от 650 до 670нм, Р <10мВт.).

*Сканирующая электронная микроскопия (CЭМ)*

СЭМ-изображения были получены на аналитическом сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA с энергодисперсионным микрозондом (TESCAN, Чехия) в широком диапазоне увеличений от 2 до 1000000 крат. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе пучка 1400 pA и рабочем расстоянии 10 мм в условиях высокого вакуума (10⁻⁴ Па).

Исходными сырьевыми материалами для получения образцов служили тугоплавкая глина Кемертузского месторождения, что находится в 120 км от г. Павлодара и зола-уноса с Павлодарской ТЭЦ-1 и Аксуской ГРЭС-1. Исходное глинистое сырье по огнеупорности и по содержанию оксида (таблица 1), согласно ГОСТ 9169–2021 [12], относится к группе тугоплавких и полукислых видов глин. Зола-уноса, согласно ГОСТ 25818–2017 [10], относится к типу кислых зол, что подтверждается содержанием основного оксида кальция, содержание которого в золе составляет до 10 % масс. (таблица 1).

Начальным этапом работы была стадия подготовки сырьевых материалов, где исходное глинистое сырье и зола-уноса проходили стадии измельчения на планетарной мельнице YXQM-1L, где глина измельчалась до прохода через сито размером 40 мкм, а исходная зола-уноса – 20 мкм. После стадии измельчения и прохождения через ситовый анализатор ZDS-200 исходные сырьевые материалы смешивались в различных пропорциях в зависимости от общей массы сырья. Аналогом служила проба из 100% массы глинистого сырья. Далее глина отбиралась в количестве от 90 до 70%, которая служила связующим агентом в растворе. Содержание исходной золы-уноса же, которая является добавкой в растворе, составляла от 10 до 30% от общей массы загружаемого сырья.

Подготовленная масса увлажнялась водой, объем которой составлял 15-20 мл. Образцы прессовали по полусухому методу прессования. Композиционные материалы получали в виде таблеток и цилиндров, которые прессовались на гидравлическом прессе AutoMeister 20т T0901F, сила прессования которой составляла 1,5 т. После процесса прессования полученные образцы проходили стадии естественной сушки, если была необходимость, то образцы проходили стадии искусственной сушки в сушильном шкафу до 100 0.

Следующим этапом данной научной работы был обжиг композиционных материалов. Полученные образцы в виде таблеток и цилиндров разделили на 3 части и, поместив в капсели, проводили процесс обжига при 1000–1100 0С с шагом в 50 0С. Процесс обжига проводили 10 часов с выдержкой 2 часа при максимальной температуре обжига материалов.

После процесса обжига обожженные образцы проходили через следующую стадию определения физико-механических свойств обожженных композиционных материалов, где в лабораторных условиях определялись основные физико-механические свойства керамических материалов:

- воздушная и огневая усадки;

- водопоглощение;

- огнеупорность;

- прочность на сжатие.

**Результаты и обсуждение.** Результаты полученных физико-механических свойств обожженных образцов керамических материалов представлены в таблице 1. Как видно из таблицы 1, глина с содержанием 100% служит эталоном для образцов с добавкой золы-уноса.

**Таблица 1 – Результаты физико-механических свойств керамических материалов**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Шифр состава** | **Планируемый фазовый состав, %** | | **Температура обжига, оС** | **Свойства** | |
|  | глина | добавки |  | водопоглощение, % | прочность на сжатие, МПа |
| 1 | 100 | 0 | 1000 | 12,8 | 74,4 |
|  |  |  | 1050 | 12,0 | 65,7 |
|  |  |  | 1100 | 10,6 | 103,1 |
| 3 | **90** | **10 (зола)** | 1000 | 13,0 | 61,7 |
|  |  |  | 1050 | 12,0 | 90,2 |
|  |  |  | 1100 | 11,6 | 125,6 |
| 4 | **80** | **20 (зола)** | 1000 | 13,8 | 51,8 |
|  |  |  | 1050 | 12,1 | 68,3 |
|  |  |  | 1100 | 11,6 | 81,6 |
| 5 | **70** | **30 (зола)** | 1000 | 14,4 | 59,2 |
|  |  |  | 1050 | 12,7 | 63,7 |
|  |  |  | 1100 | 13,2 | 75,5 |

На рисунках 7-8 показаны графические результаты показателей водопоглощения и прочностные свойства обожженных образцов керамических материалов на основе золы-уноса. Как видно из рисунка 7 показатели водопоглощения при увеличении температуры обжига образцов уменьшаются.

Однако, стоит отметить, что при увеличении концентраций золы-уноса в составах от 10 до 30%, показатели водопоглощения заметно увеличиваются. Выполнив анализ графиков изменения прочностных свойств образцов керамических материалов при концентрациях от 10 до 30% из рисунка 8 видно, что показатели прочности при сжатии образцов значительно уменьшаются, что в конечном итоге влияет на качество получаемого керамического материала. Поэтому можно сделать вывод, что керамическая масса состава «глина-зола» концентрации 90:10% является оптимальным составом для приготовления образцов керамических материалов.

**Рис. 7 - Показатели водопоглощения обожженных образцов на основе золы-уноса**

**Рис. 8 - Показатели прочности при сжатии образцов на основе золы-уноса**

Результаты анализа химического состава образцов используемого минерального сырья представлены в таблице 2. Соответствующие образцам спектры инфракрасного нарушенного полного внутреннего отражения представлены на рисунке 9. Как видно из таблицы 2, образцы изученной золы ГРЭС, золы ТЭЦ 1 и глины имеют преимущественно алюмосиликатный состав.

Условные обозначения: ППП – потери при прокаливании.

**Таблица 2 - Химический состав образцов используемого минерального**

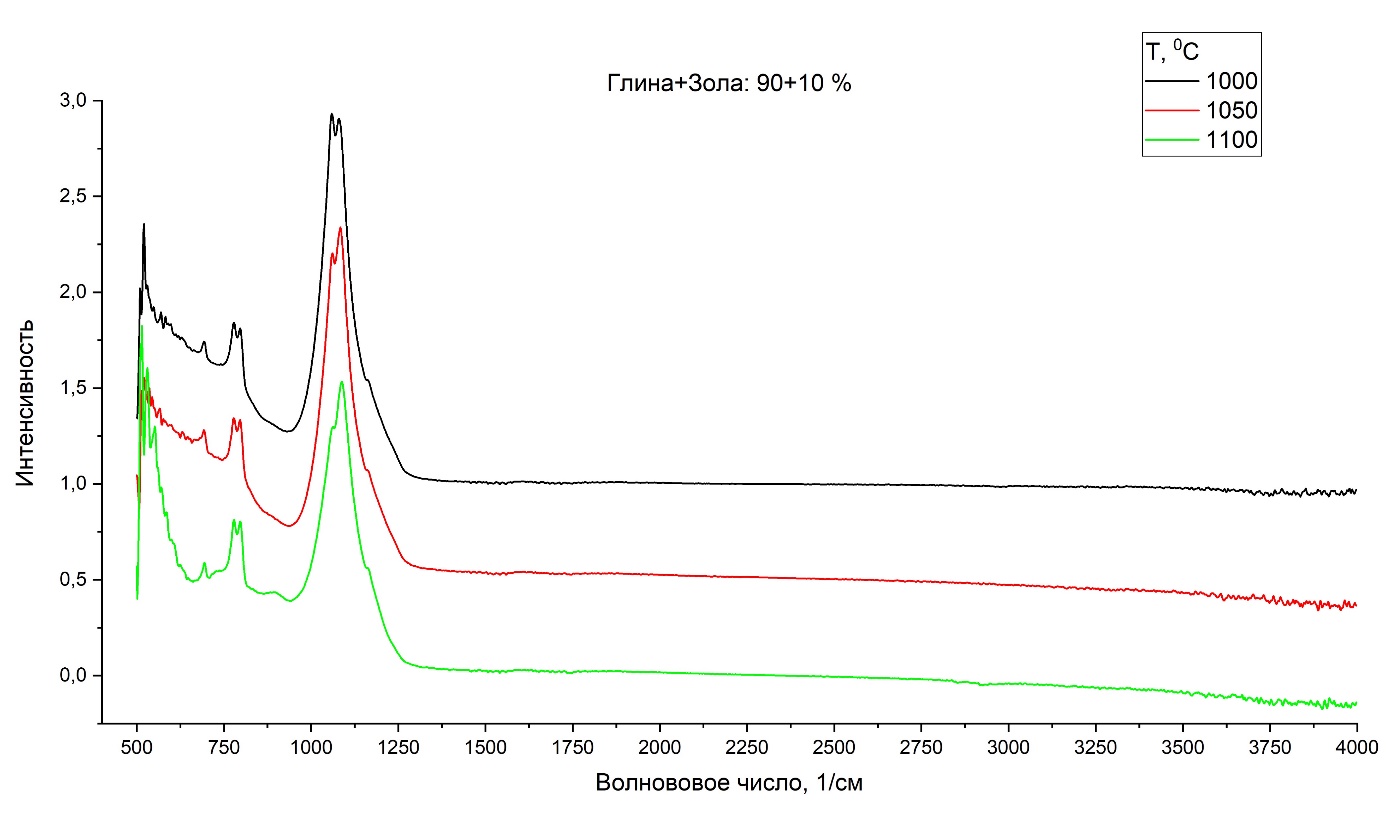
**сырья (в мас.%)**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Наименование образца** | **SiO2** | **TiO2** | **Al2O3** | **Fe2O3** | **MnO** | **MgO** | **CaO** | **Na2O** | **K2O** | **P2O5** | **NiO** | **ППП1** |
| Зола ГРЭС | 58,62 | 1,19 | 27,92 | 3,86 | 0,07 | 0,37 | 1,04 | 0,40 | 0,55 | 0,37 | 0,01 | 4,00 |
| Зола ТЭЦ 1 | 51,93 | 1,14 | 25,98 | 11,84 | 0,23 | 0,77 | 2,15 | 0,55 | 0,44 | 0,46 | <0,01 | 2,72 |
| Глина | 58,71 | 1,46 | 21,91 | 3,72 | 0,02 | 0,46 | 1,28 | 0,26 | 0,92 | 0,05 | 0,01 | 8,80 |

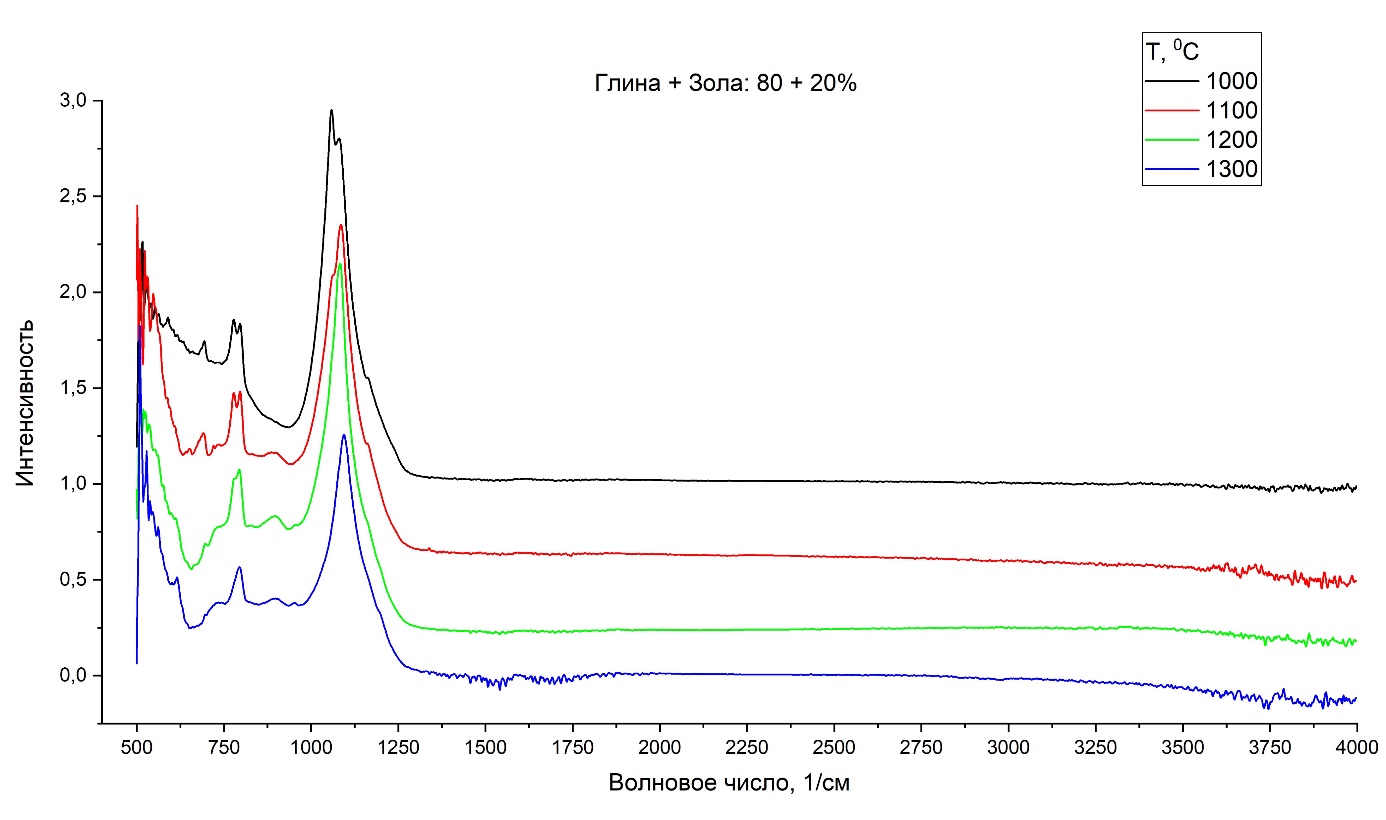
На полученных ИК спектрах исследуемых образцов (рисунок 9) отмечается широкая интенсивная полоса поглощения 950-1100 см-1, которая обусловлена валентными колебаниями Al–O–Si и Si–O–Si [13-15], тогда как пики в интервале 670-690 см−1 соответствуют симметричному валентному колебанию Si–O [16].

ИК-спектры проб регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ФТ-805 производства Симекс. Спектрометр был оборудован приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с кристаллом селенида цинка. Измерения проводили в режиме накопления с числом сканов не менее 50. Спектральный диапазон составлял от 500 до 4000 см–1 с шагом 4 см–1. Перед каждым измерением образцов проводили оценку фонового спектра приставки. Затем на поверхность кристалла помещали порошковую пробу под высоким давлением. После каждого снятия спектра образца кристалл очищали смоченной в ацетоне ватой. Интерпретация наблюдаемых полос ИК-Фурье спектроскопии проводилась на основе представленных данных [17, 18, 19].

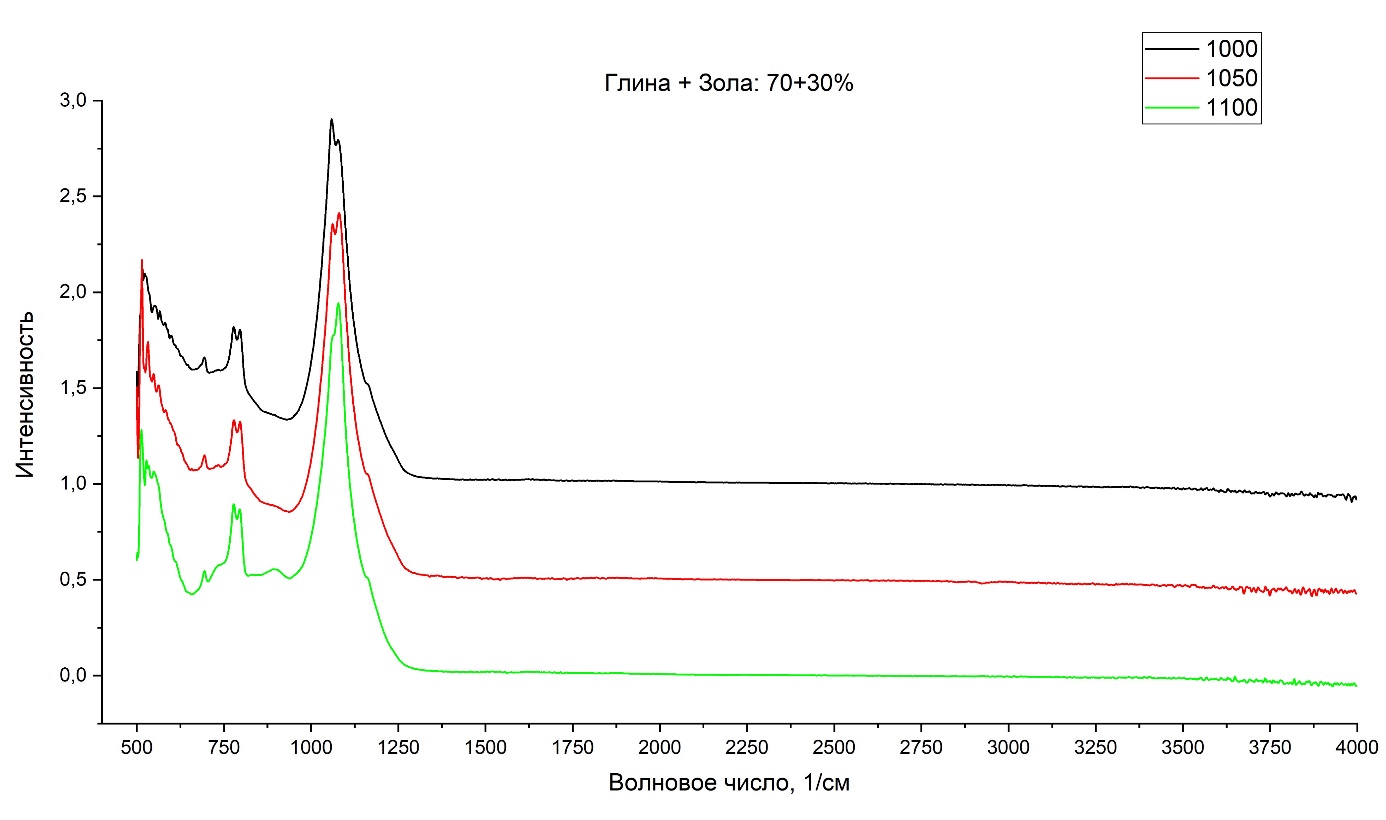
В случае смесей «тугоплавкая глина+зола-уноса» составов 90:10%, 80:20%, 70:30% (рисунок 9-11) наблюдаются следующие максимумы поглощения в диапазонах от 650 до 1200 см-1 и в диапазоне от 3600 до 4000 см-1. В области 3600-4000 см-1, наблюдаются невыраженные полосы на уровне шума, что говорит о практически полной дегидратации кристаллической структуры исходной глины в ходе температурной обработки. В диапазонах от 650 до 1200 см-1 наблюдаются полосы поглощения в зависимости от состава смесей, которые можно отнести согласно литературным данным к характерным для колебания связи Si-O в тетраэдрах SiO4 и связи Al-O (как в тетраэдрах AlO4 , так и в октаэдрах AlO6). В силу схожего физико-химического состава золы к составу глины, общий характер изменений полос поглощения в целом соответствует чистой обожжённой глине, также наблюдается сдвиг полос 1057-1087 см-1 в область 1058-1080 или 1058-1083 в зависимости от добавки золы. В целом, в диапазоне от 650-1200 см-1, по мере повышения температуры обжига, наблюдается снижение интенсивности ряда полос наблюдается снижение интенсивности ряда полос 693, 893, 954 см-1, а также сдвиг полос поглощения 1058-1087, что свидетельствует об изменении кристаллической структуры и частичной аморфизации оксида кремния.



**Рис. 9 - Ик-спектры смеси «глина-зола» состава 90/10%**



**Рис. 10 - Ик-спектры смеси «глина-зола» состава 80/20%**



**Рис. 11 - Ик-спектры смеси «глина-зола» состава 70/30%**

**Выводы.** Выполнив физико-химический анализ сырьевых материалов образцов керамических материалов глинистого сырья и золы-уноса с ТЭЦ и ГРЭС выявлено, что высокое содержание SiO2 в двух видах золы указывает на возможность ее использования в производстве силикатных строительных материалов, а также строительной керамики. Помимо высокого содержания оксидов Al2O3 и SiO2, образцы золы отличаются низким содержанием CaO (менее 2,2 %). Золу ТЭЦ-1 отличает сравнительно большое содержание Fe2O3 (11,84 %) в сравнении с золой ГРЭС, что обусловлено различиями процессов горения, источников и составов сжигаемого угля. Результаты физико-механических свойств образцов керамических материалов, полученных на основе золы-уноса с различными комбинациями показали возможность определиться с оптимальными составами керамических масс. На основе анализов полученных физико-механических свойств составы смеси «глина-зола-уноса» в соотношении 90:10% являются оптимальным составом керамической массы для получения образцов керамических изделий.

***Финансирование.*** *Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант АР23486826 «Разработка композиционных керамических материалов на основе техногенных отходов»).*

**Литература**

1. Тлеуов А. А., Нишанова З. Н., Колесников А. С., Макулбекова Г. О. Золошлаки тепло-электро станций как опасные отходы техносферы // Качественное экологическое образование и инновационная деятельность - основа прогресса и устойчивого развития: Сборник статей VII международной научно-практической конференции, Саратов, 28-30 марта 2024 года. – Саратов: Саратовский государственный университет генетики, биотехнологии и инженерии им. Н.И. Вавилова, 2024. - С. 238-242

2. Гусев Е.В., Сергиенкова А.А.,Таламаев Д. С. Использование золоотвалов ТЭС в производстве стеновой глинозольной керамики // Развитие методов прикладной математики для решения междисциплинарных проблем энергетики : Материалы I Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Ульяновск, 06-07 октября 2021 года. - Ульяновск: Ульяновский государственный технический университет, 2021. - С. 124-129.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 3. Казахстан откатился назад в вопросах переработки промышленных отходов. 2024 URLhttps://energyprom.kz/articles-ru/industries-ru/kazahstan-otkatilsya-nazad-v-voprosah-pererabotki-promyshlennyh-othodov/. - Дата обращения: 15.07.2025  4. Нурпеисова М. Б., Естемесов З. А., Бек А. А., Жунусова Г. Е. Использование вторичного сырья в производстве строительных материалов // Труды университета. - 2024. - № 2(95). - С. 114-122. DOI [10.52209/1609-1825\_2024\_2\_114](https://doi.org/10.52209/1609-1825_2024_2_114). |  |  |  |

5. Голдаева А.В., Дидоренко А.А., Шахов С.А. Экологические аспекты применения золы от сжигания осадка сточных вод в производстве стеновой керамики // Химия и жизнь: Сборник XVIII Международной научно-практической студенческой конференции, Новосибирск, 16 мая 2019 года. - Новосибирск: Издательский Центр "Золотой колос", 2019. - С. 234-237.

6. Лохова Н.А., Н. Боева В.С., Либеровская В. Микропоризованные керамические стеновые изделия на основе пыли газоочистки производства ферросплавов / Н.А. Лохова, // Системы. Методы.Технологии. -2012. - № 3(15). - С. 114 -118.

7. Нурпеисова М. Б., Естемесов З. А., Федотенко Н. А., Габбасов С. Г. Технология утилизации и использования золошлаковых отходов для обеспечения экологической безопасности региона // Устойчивое развитие горных территорий. - 2023.-Т.15(3) 3(57).-С. 631-639.

[DOI 10.21177/1998-4502-2023-15-3-631-639](https://doi.org/10.21177/1998-4502-2023-15-3-631-639).

8. Беккалиев, Н. М., Шакешев, Б. Т., Чумаченко, Н. Г. Использование вторичных ресурсов для производства строительных материалов // Вестник Западно-Казахстанского инновационно-технологического университета. - 2021. - Т. 19(3). - С. 10-13.

9. Такибай Ш. Т., Саканов К.Т., Данзандорж С. Влияния разновидной зерновой состав золы ТЭС для формирования структуры и прочности газобетона // Наука и техника Казахстана. - 2019. - № 4. - С. 42-49.

10. ГОСТ 25818–2017 Золы-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия. Взамен ГОСТ 25818-91. Дата введения в действие: 01.03.2018. - M.:Межгосударствен-

ный стандарт. Стандартинформ, 2017. <https://www.status-grunt.ru/upload/bases/26.pdf.-> Дата обращения: 15.07.2025

11. Толегенов Д.Т., Елубай М.А., Кулумбаев, Н. К. [и др.] Определение технологических свойств техногенных отходов предприятий энергетики и металлургии Павлодарского региона // Наука и техника Казахстана. - 2022. - № 1. - С. 208-219. DOI [10.48081/IHOZ7105](https://doi.org/10.48081/IHOZ7105).

12. ГОСТ 9169-2021. Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация. – Взамен ГОСТ 9169-75: Дата введения в действие: 01.04.2022. - М.: Межгосударственный стандарт. Российский институт стандартизации. - 2021.

<https://internet-law.ru/gosts/gost/75778/>.- Дата обращения: 15.07.2025.

13. Zhang W., Dong C., Huang P., Sun Q., Li M., Chai J. Experimental study on the characteristics of activated coal gangue and coal gangue-based geopolymer// Energies. - 2020.- Vol.13(10):2504.

DOI  [10.3390/en13102504](https://www.mdpi.com/1996-1073/13/10/2504).

14 Kasprzhitskii A., Lazorenko G., Khater A., Yavna V. Mid-Infrared Spectroscopic Assessment of Plasticity Characteristics of Clay Soils// Minerals. - 2018.-Vol.8(5):184. [DOI 10.3390/min8050184](https://doi.org/10.3390/min8050184).

15. Lazorenko G., Kasprzhitskii A., Yavna V. Comparative Study of the Hydrophobicity of Organo-Montmorillonite Modified with Cationic Amphoteric and Nonionic Surfactants//Minerals. - 2020.- Vol.10(9): 732. DOI [10.3390/min10090732](https://doi.org/10.3390/min10090732).

16. Sun Z., Wang X., Jia S., Liang J., Ning X., Li C. Fabrication of pollution-free coal gangue-based catalytic material utilizing ferrous chloride as activator for efficient peroxymonosulfate activation //Int. J. Coal Sci. Technol. -2024.- 11(1). [DOI 10.1007/s40789-023-00659-5](https://doi.org/10.1007/s40789-023-00659-5).

17. Chukanov, N. V., Chervonnyi, A. D. Infrared spectroscopy of minerals and related compounds// Springer. - 2016. - DOI:[10.1007/978-3-319-25349-7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-25349-7).

# 18 Madejová, J., Gates, W. P., Petit, S. Chapter 5- IR spectra of clay minerals // Developments in clay science. - 2017.-Vol. 8.- P. 107-149. DOI 10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9.

19. База данных ПО «Zair 3.5.», Симекс, Новосибирск. – <https://old.simex-ftir.ru/product_1.html>

**References**

**1. Tleuov A. A., Nishanova Z. N., Kolesnikov A. S., Makulbekova G. O. Zoloshlaki teplo-jelektro stancij kak opasnye othody tehnosfery // Kachestvennoe jekologicheskoe obrazovanie i innovacionnaja dejatel'nost' - osnova progressa i ustojchivogo razvitija: Sbornik statej VII mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii, Saratov, 28-30 marta 2024 goda. – Saratov: Saratovskij gosudarstvennyj universitet genetiki, biotehnologii i inzhenerii im. N.I. Vavilova, 2024. - S. 238-242. [in Russian]**

**2. Gusev E.V., Sergienkova A.A.,Talamaev D. S. Ispol'zovanie zolootvalov TJeS v proizvodstve stenovoj glinozol'noj keramiki // Razvitie metodov prikladnoj matematiki dlja reshenija mezhdisciplinarnyh problem jenergetiki : Materialy I Vserossijskoj nauchno-tehnicheskoj konferencii s mezhdunarodnym uchastiem, Ul'janovsk, 06-07 oktjabrja 2021 goda. - Ul'janovsk: Ul'janovskij gosudarstvennyj tehnicheskij universitet, 2021. - S. 124-129. [in Russian]**

**3. Kazahstan otkatilsja nazad v voprosah pererabotki promyshlennyh othodov. 2024 URLhttps://energyprom.kz/articles-ru/industries-ru/kazahstan-otkatilsya-nazad-v-voprosah-pererabotki-promyshlennyh-othodov/. - Data obrashhenija: 15.07.2025. [in Russian]**

**4. Nurpeisova M. B., Estemesov Z. A., Bek A. A., Zhunusova G. E. Ispol'zovanie vtorichnogo syr'ja v proizvodstve stroitel'nyh materialov // Trudy universiteta. - 2024. - № 2(95). - S. 114-122. DOI 10.52209/1609-1825\_2024\_2\_114. [in Russian]**

**5. Goldaeva A.V., Didorenko A.A., Shahov S.A. Jekologicheskie aspekty primenenija zoly ot szhiganija osadka stochnyh vod v proizvodstve stenovoj keramiki // Himija i zhizn': Sbornik XVIII Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj studencheskoj konferencii, Novosibirsk, 16 maja 2019 goda. - Novosibirsk: Izdatel'skij Centr "Zolotoj kolos", 2019. - S. 234-237. [in Russian]**

**6. Lohova N.A., N. Boeva V.S., Liberovskaja V. Mikroporizovannye keramicheskie stenovye izdelija na osnove pyli gazoochistki proizvodstva ferrosplavov / N.A. Lohova, // Sistemy. Metody.Tehnologii. -2012. - № 3(15). - S. 114 -118. [in Russian]**

**7. Nurpeisova M. B., Estemesov Z. A., Fedotenko N. A., Gabbasov S. G. Tehnologija utilizacii i ispol'zovanija zoloshlakovyh othodov dlja obespechenija jekologicheskoj bezopasnosti regiona // Ustojchivoe razvitie gornyh territorij. -2023.-T.15(3) 3(57) .-S. 631-639.**

**DOI 10.21177/1998-4502-2023-15-3-631-639. [in Russian]**

**8. Bekkaliev, N. M., Shakeshev, B. T., Chumachenko, N. G. Ispol'zovanie vtorichnyh resursov dlja proizvodstva stroitel'nyh materialov // Vestnik Zapadno-Kazahstanskogo innovacionno-tehnologicheskogo universiteta. - 2021. - T. 19(3). -S. 10-13. [in Russian]**

**9. Takibaj Sh. T., Sakanov K.T., Danzandorzh S. Vlijanija raznovidnoj zernovoj sostav zoly TJeS dlja formirovanija struktury i prochnosti gazobetona // Nauka i tehnika Kazahstana. - 2019. - № 4. - S. 42-49. [in Russian]**

**10. GOST 25818–2017 Zoly-unosa teplovyh jelektrostancij dlja betonov. Tehnicheskie uslovija. Vzamen GOST 25818-91. Data vvedenija v dejstvie: 01.03.2018. - M.: Mezhgosudarstven-**

**nyj standart. Standartinform, 2017. https://www.status-grunt.ru/upload/bases/26.pdf.- Data obrashhenija: 15.07.2025. [in Russian]**

**11. Tolegenov D.T., Elubaj M.A., Kulumbaev, N. K. [i dr.] Opredelenie tehnologicheskih svojstv tehnogennyh othodov predprijatij jenergetiki i metallurgii Pavlodarskogo regiona // Nauka i tehnika Kazahstana. - 2022. - № 1. - S. 208-219. DOI 10.48081/IHOZ7105. [in Russian]**

**12. GOST 9169-2021. Syr'e glinistoe dlja keramicheskoj promyshlennosti. Klassifikacija. – Vzamen GOST 9169-75: Data vvedenija v dejstvie: 01.04.2022. - M.: Mezhgosudarstvennyj standart. Rossijskij institut standartizacii. - 2021. [in Russian]**

13. Zhang W., Dong C., Huang P., Sun Q., Li M., Chai J. Experimental study on the characteristics of activated coal gangue and coal gangue-based geopolymer// Energies. - 2020.- Vol.13(10):2504.

DOI  [10.3390/en13102504](https://www.mdpi.com/1996-1073/13/10/2504).

14 Kasprzhitskii A., Lazorenko G., Khater A., Yavna V. Mid-Infrared Spectroscopic Assessment of Plasticity Characteristics of Clay Soils// Minerals. - 2018.-Vol.8(5):184. [DOI 10.3390/min8050184](https://doi.org/10.3390/min8050184).

15. Lazorenko G., Kasprzhitskii A., Yavna V. Comparative Study of the Hydrophobicity of Organo-Montmorillonite Modified with Cationic Amphoteric and Nonionic Surfactants//Minerals. - 2020.- Vol.10(9): 732. DOI [10.3390/min10090732](https://doi.org/10.3390/min10090732).

16. Sun Z., Wang X., Jia S., Liang J., Ning X., Li C. Fabrication of pollution-free coal gangue-based catalytic material utilizing ferrous chloride as activator for efficient peroxymonosulfate activation //Int. J. Coal Sci. Technol. -2024.- 11(1). [DOI 10.1007/s40789-023-00659-5](https://doi.org/10.1007/s40789-023-00659-5).

17. Chukanov, N. V., Chervonnyi, A. D. Infrared spectroscopy of minerals and related compounds// Springer. - 2016. - DOI:[10.1007/978-3-319-25349-7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-25349-7).

# 18 Madejová, J., Gates, W. P., Petit, S. Chapter 5- IR spectra of clay minerals // Developments in clay science. - 2017.-Vol. 8.- P. 107-149. DOI 10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9.

**19. Baza dannyh PO «Zair 3.5.», Simeks, Novosibirsk. –** <https://old.simex-ftir.ru/product_1.html>**. [in Russian]**

***Сведения об авторах***

Маусумбаев С.- докторант, НАО «Торайгыров университет», Павлодар, Казахстан,

e-mail:[sabit\_mausumbaev@mail.ru](mailto:sabit_mausumbaev@mail.ru);

Елубай М.- кандидат химических наук, профессор, НАО «Торайгыров университет», Павлодар, Казахстан, e-mail: [yelubay.m@tou.edu.kz](mailto:yelubay.m@tou.edu.kz);

Толегенов Д.- научный сотрудник, НАО «Торайгыров университет», Павлодар, Казахстан, e-mail: [www.dika-92@mail.ru](http://www.dika-92@mail.ru);

Масакбаева С.- кандидат химических наук, НАО «Торайгыров университет», Павлодар, Казахстан, e-mail: [sofochka184@mail.ru](mailto:sofochka184@mail.ru);

Айткалиева Г.- доктор PhD, ассоциированный профессор НАО «Сатпаев университет», Алматы, Казахстан, e-mail: [gulzat\_slyashevna@mail.ru](mailto:gulzat_slyashevna@mail.ru).

***Information about the authors***

Maussumbayev S.- Doctoral student, "Toraigyrov University" NCJSC, Pavlodar, Kazakhstan, е- mail:[sabit\_mausumbaev@mail.ru](mailto:sabit_mausumbaev@mail.ru);

Yelubay M. - Candidate of Chemical Science, Professor «Toraighyrov University» NCJSC, Pavlodar, of Kazakhstan, е-mail: [yelubay.m@tou.edu.kz](mailto:yelubay.m@tou.edu.kz);

Tolegenov D. - researcher, «Toraighyrov University» NCJSC, Pavlodar, of Kazakhstan, е-mail: [www.dika-92@mail.ru](http://www.dika-92@mail.ru)

Masakbayeva S.- Candidate of Chemical Sciences, НАО «Торайгыров университет», Павлодар, Казахстан, e-mail: [sofochka184@mail.ru](mailto:sofochka184@mail.ru);

Aitkaliyeva G.- doctor PhD, associate professor NAO"Satpayev University", Almaty, Kazakhstan, e-mail: [gulzat\_slyashevna@mail.ru](mailto:gulzat_slyashevna@mail.ru).