

8D07108 – «Жаңа органикалық және полимерлі материалдарды синтездеу мен өндірудің негізгі процестері» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін ұсынылған диссертацияның

АҢДАТПАСЫ

Әкімбек Арайлым Өтегенқызы

ЖОҒАРЫ КҮКІРТТІ МҰНАЙДЫ ТЕРЕҢ ЭВТЕКТИКАЛЫҚ ЕРІТКІШТЕР АРҚЫЛЫ БИОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯЛАУ

Отыннан күкіртті жоюдың жаңа технологияларын әзірлеудің өзектілігі экологиялық талаптардың күшеюімен байланысты. Еуропалық Одақ елдерінде және Жапонияда бензин мен дизель отынындағы күкірт мөлшері 10 ppm-нен, ал АҚШ-та 15 ppm-нен аспауға тиіс. Сонымен қатар, Қазақстанда өндірілетін кейбір мұнай түрлеріндегі күкірттің мөлшері массасы бойынша 1,6-2,2 %-ға дейін жетеді, бұл белгіленген нормалардан бірнеше рет жоғары. Бұл қазақстандық мұнайдың халықаралық нарықтағы бәсекеге қабілеттілігін төмендетіп, елдің экспорттық әлеуетін шектейді. Қазақстанның ауыр мұнайларындағы күкіртті қосылыстардың жоғары мөлшері отын сапасын нашарлатады, жабдықтардың коррозиясын туғызады және SO₂ шығарындыларына әкеледі, бұл экологияға теріс әсер етеді. Қолданыстағы өнеркәсіптік технологиялар күкірттің жеңіл түрлерін тиімді жоюды қамтамасыз еткенімен, олар жоғары шығындарды талап етеді, атап айтқанда: жоғары температуралар (300-ден 400 °C-қа дейін) мен қысым (2-8 МПа), сутекті және қымбат катализаторларды пайдалану, тотықтырғыштарды артық мөлшерде қолдану, өнімдерді бөлу сатылары, регенерация және еріткіш шығындарын бақылау. Мұндай факторлар ауыр мұнайларды өңдеу кезінде олардың экономикалық тиімділігін төмендетеді. Осыған байланысты көмірсутек матрицасын барынша аз бұза отырып, күкіртті селективті түрде жоюға қабілетті, экологиялық тұрғыдан неғұрлым қауіпсіз және экономикалық жағынан негізделген баламалы десульфуризация әдістерін әзірлеу өзекті бағыт болып табылады. Перспективалы тәсілдердің бірі – микроорганизмдердің оңтайлы жағдайларда органикалық қосылыстар құрамындағы күкіртті селективті тотықтыру қабілетіне негізделген биодесульфуризация. Осы жұмыста мұнай мен мұнай өнімдерін биодесульфуризациялау технологиясын қоректік орталар құрамындағы терең эвтектикалық еріткіштермен және күкірт тотықтырушы микроорганизмдердің өсуін ынталандыратын, сондай-ақ органоқүкіртті қосылыстардың биожетімділігін арттыратын оңтайлы режиммен үйлестіре қолдану ұсынылады. Мұндай тәсіл экологиялық қауіпсіздікті, технологиялық тиімділікті және әзірленген технологияны қолданыстағы мұнай өңдеу схемаларына интеграциялау мүмкіндігін үйлестіреді. Бұл оның Қазақстанның жоғары күкіртті мұнайларын терең десульфуризациялау мәселесін шешудегі

жоғары өзектілігін айқындайды және тұрақты даму мақсаты 7 – «Қолжетімді және таза энергия» талаптарына сәйкес келеді.

Зерттеу мақсаты. Қазақстанның ауыр жоғары күкіртті мұнайларын синтезделген терең эвтектикалық еріткіштер негізінде және оларды десульфуризациялық жүйелер құрамына енгізу арқылы биодесульфуризация үдерісін қарқындату мен оңтайландыруға бағытталған химия-технологиялық биодесульфуризацияны әзірлеу және негіздеу.

Зерттеу міндеттері:

1 Терең эвтектикалық еріткіштерді синтездеу және оларды сипаттау, сондай-ақ ауыр, жоғары күкіртті мұнайды биодесульфуризациялау кезінде оқшауланған және коллекциялық микроорганизмдердің өсуі мен метаболикалық белсенділігіне олардың әсерін бағалау.

2 Қазақстанның жоғары күкіртті шикі мұнай үлгілерінен микроорганизм штаммдарын бөліп алу және зерттеу. Аэробты процестер арқылы оқшауланған штаммдардың культуральды-технологиялық қасиеттерін анықтау.

3 Жоғары күкіртті мұнайды өңдеу кезінде терең эвтектикалық еріткіштердің және микроорганизмдердің десульфуризациялық белсенділігін зерттеу және олардың күкіртті қосылыстардың тотығу-тотықсыздану процестеріндегі рөлін анықтау.

4 Терең эвтектикалық еріткіштер мен микроорганизмдерді бірлесіп қолдану кезінде мұнайды десульфуризациялау тиімділігін зерттеу.

Осы зерттеу аясында терең эвтектикалық еріткіштер тек көмекші реагенттер ретінде ғана емес, сонымен қатар екі жақты әсерді қамтамасыз ететін әдіснаманың негізгі элементтері ретінде қарастырылады:

– десульфуризациялық ортадағы жағдайларды модификациялау арқылы оқшауланған және коллекциялық микроорганизмдердің өсуі мен метаболикалық белсенділігін ынталандыру;

– мұнай матрицасындағы органокүкіртті қосылыстардың биокаталитикалық ыдырауы үшін олардың қолжетімділігін (биожетімділігін) арттыру.

Терең эвтектикалық еріткіштерді осылайша микроорганизмдермен біріктіре қолдану химиялық және биотехнологиялық тәсілдердің артықшылықтарын үйлестіріп, ауыр жоғары күкіртті мұнайларды десульфуризациялаудың анағұрлым тиімді және экологиялық қауіпсіз технологияларын әзірлеуге мүмкіндік береді.

Зерттеу әдістері. Зерттеулер келесі әдістерді қолдануға негізделді:

– мұнай үлгілеріндегі күкірт қосылыстарын сапалық және сандық талдауға арналған жалын-иондау детекторы (GC-MS FID Agilent 7890B) бар газ хроматографиясы;

– мұнай сынамаларынан күкіртті десульфуризациялау қабілетіне ие микроорганизмдердің штаммдарын оқшаулау және оларды морфологиялық, мәдени және биохимиялық белгілерді пайдалана отырып сәйкестендіру үшін оқшаулау мен өсірудің микробиологиялық әдістері;

- спектрофотометриялық әдіс (Jenway 7315) – 600 нм толқын ұзындығында оптикалық тығыздықты (D_{opt}) өлшеу арқылы оқшауланған бактериалды дақылдардың өсуіне ауыр металдардың әсерін бағалау үшін;
- микроорганизмдерді генетикалық идентификациялау – 16S rRNA генінің нуклеотидтік тізбегін талдау негізінде;
- терең эвтектикалық еріткіштерді (ТЭЕ) синтездеу – берілген молярлық қатынастарда керекті композициялар алу үшін;
- биодесульфуризация бойынша эксперименттік зерттеулер – лабораториялық жағдайда күкірткұрамды қосылыстарды жою тиімділігін бағалау және процестің технологиялық параметрлерін оңтайландыру үшін;
- энергодисперсиялық рентгенфлуоресценттік талдау – «Спектроскан S» рентгенфлуоресценттік энергодисперсиялық анализаторын қолдана отырып, ТЭЕ негізіндегі биодесульфуризациялық жүйедегі күкірттің массалық үлесін анықтау үшін.

Қорғауға мынадай ережелер шығарылады:

1. Алынған терең эвтектикалық еріткіштердің құрамы: бетаин:глицерин (Bet+Gly) (1:2), лимон қышқылы:глицерин (CA+Gly) (1:4), тетрабутиламмоний хлориді:сүт қышқылы (TBAC+La) (1:2), холин хлориді:этиленгликоль (ChCl+EG) (1:2), тетрабутиламмоний бромиді:изопропанол (TBAB+isopropanol) (1:2).

Мұнайды мұнай және күкіртті десульфуризациялау қабілетіне ие микроорганизмдермен колонизациялау нәтижелері, олардың культуральдық және технологиялық қасиеттерін анықтау, сондай-ақ белсенді микроорганизм штамдарын 16S rRNA ген фрагментінің нуклеотидтік тізбегін талдау негізінде генетикалық сәйкестендіру; ауыр металдардың оқшауланған микроорганизмдердің өсуіне әсерін спектрофотометрлік талдау ($\lambda=600$ нм) арқылы бағалау.

Бетаин:глицерин (Bet+Gly) (1:2) және лимон қышқылы:глицерин (CA+Gly) (1:4) негізіндегі терең эвтектикалық еріткіштерді жергілікті микроорганизм штамдары *B. cereus* (SFN-2) және *B. thuringiensis* (SFN-3) арқылы мұнайды десульфуризациялауда қолдану нәтижесінде десульфуризация деңгейі 82,35 %-ға жеткен, ал SFN-1, H-1, H-4, F-1, F-2, E-1 және H-2 штамдарын қолданғанда күкіртті қалпына келтіру қабілеті байқалған.

4. Бетаин:глицерин (Bet+Gly) (1:2) және лимон қышқылы:глицерин (CA+Gly) (1:4) негізіндегі терең эвтектикалық еріткіштердің құрамын жергілікті күкіртті тотығатын микроорганизмдер *B. cereus* (SFN-2), *B. thuringiensis* (SFN-3) және коллекциялық микроорганизмдер *P. aeruginosa* B-5807, *Rh. erythropolis* AC-1039, *P. putida* B-1827-пен бірге қолдану нәтижесінде мұнайды биодесульфуризациялау процесінде күкіртті 96,3 %-ға дейін жою мүмкіндігі анықталды.

Алынған нәтижелердің ғылыми жаңалығы.

Бірінші рет:

– терең эвтектикалық еріткіштерді (ТЭЕ) десульфуризациялық қоректік жүйелер құрамында оқшауланған және коллекциялық микроорганизмдер үшін қолдану мүмкіндігі анықталды;

– ауыр жоғары күкіртті мұнайларды биодесульфуризациялау үдерістерін қарқындату терең эвтектикалық еріткіштерді десульфуризациялық жүйелер құрамында пайдалану арқылы жүзеге асырылды.

Алғаш рет ТЭЕ-нің қоректік ортаға енгізілуі келесілерді қамтамасыз ететіні көрсетілді:

– десульфуризациялық ортаның қалыптасуы;

– мұнай- және күкіртті десульфуризациялау қабілетіне ие микроорганизмдердің өсу жылдамдығы мен метаболикалық белсенділігінің физика-химиялық жағдайларды оңтайландыру есебінен айтарлықтай артуы.

Каражанбас кен орны мұнайларын кешенді зерттеу нәтижелері алғаш рет ТЭЕ қолдану биомасса мөлшерінің артуына, десульфуризацияға қатысатын ферменттік жүйелердің белсенділігінің жоғарылауына, сондай-ақ биокаталитикалық ыдырауға ұшырайтын күкіртқұрамды қосылыстар спектрінің кеңеюіне ықпал ететінін көрсетті. Алынған нәтижелер әзірленген тәсілдің мұнайды күкірттен терең тазартудың экологиялық қауіпсіз және энергия тиімді технологияларын дамыту үшін жоғары әлеуетке ие екенін дәлелдейді.

Жұмыстың практикалық маңыздылығы.

Ұсынылған терең эвтектикалық еріткіштерді қолданатын биодесульфуризация әдісі жоғары күкіртті мұнайларды тазарту үдерістерінің тиімділігін арттырудың жаңа мүмкіндіктерін ашады. ТЭЕ қосу мұнай матрицасының өзін өзгертпейді, бірақ күкіртті десульфуризациялау қабілетіне ие микроорганизмдердің өсуі мен белсенділігі үшін оңтайлы жағдай жасайды. Бұл өз кезегінде микроорганизмдердің күкіртқұрамды қосылыстарға қолжетімділігін жеңілдетеді және олардың биокаталитикалық ыдырауын жеделдетеді.

Мұндай тәсіл келесі артықшылықтарды қамтамасыз етеді: – энергия шығындарын азайту;

– агрессивті реагенттерді қолданбай, қоршаған ортаға түсетін теріс әсерді минималдау;

– мұнайды күкіртті органикалық қосылыстардан жоғары деңгейде тазарту қабілетін сақтау.

Алынған нәтижелер жоғары күкіртті ауыр мұнайларды химиялықбиотехнологиялық десульфуризациялау негізінде макродеңгейде қолданылатын күкіртті жою технологияларын әзірлеу үшін пайдаланылуы мүмкін.

Автордың жеке үлесі, жарияланымдары және жұмыстың практикалық нәтижелерін сынақтан өткізу.

Автордың жеке үлесі ғылыми әдебиет деректерін талдау және сыни бағалау, эксперименттік зерттеулер жүргізу, физика-химиялық және биотехнологиялық талдау әдістерін қолдану, алынған нәтижелерді жүйелеу және интерпретациялау арқылы негізделген ғылыми қорытындыларды қалыптастырудан тұрады.

Жұмысты апробациялау. Диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелері халықаралық Scopus деректер базасында индекстелетін рецензияланатын ғылыми журналдарда жарияланған. Heliyon журналында, Q1 квартилі, процентиі 83 %:

Akimbek A.O., Jamalova G.A., Yernazarova A.K., Kaiyrmanova G.K., Yelikbayev B.K., Pagano M.C., Zazybin A.G., Rafikova K.S. Biodesulfurization of high-sulfur oil from the Karazhanbas field of Kazakhstan with deep eutectic solvents. Heliyon, 2025, Volume 11, Issue 2, 30 January 2025, e41877. DOI: 10.1016/j.heliyon.2025.e41877. (**Scopus, WoS**).

Сонымен қатар, зерттеу нәтижелері халықаралық және ұлттық ғылыми форумдарда апробациядан өтті: **Frontier Symposium of Engineered Science**, 23-29 маусым 2024 ж., Астана, Қазақстан. *Biodesulfurization of high-sulfur oil from the Karazhanbas field by Deep Eutectic Solvents*. Авторлары: Akimbek A.O., Jamalova G.A., Rafikova Kh.S., Yernazarova A.K., Yelikbayev B.K., Kaiyrmanova G.K., Pagano M.C., Islam S., Nauryzova S., Kerimkulova A., Selenova B. (ауызша баяндама).

Сонымен қатар, Scopus және Web of Science халықаралық деректер базаларында индекстелетін Environmental Monitoring and Assessment (Q3) және ChemistrySelect (Q3) рецензияланатын ғылыми журналдарында жарияланған екі мақалада автор бірлескен автор ретінде қатысқан. Аталған мақалалар тақырыптық тұрғыдан жақын басқа ғылыми жобалар аясында орындалған және автордың сабақтас ғылыми бағыттардағы зерттеу белсенділігін көрсетеді.

1. CiteScore журналына (Scopus, 2025) журнал квартилі Q2, процентиі 73 %. Uzcan F., Joldybayeva S., **Akimbek A.**, et al. A very simple and sensitive pelargonic acid based liquid phase microextraction of erythrosine from food and water samples. Environmental Monitoring and Assessment, 197, 569 (2025). DOI: 10.1007/s10661-025-13954-2. (**Scopus, WoS**).

ChemistrySelect журналында, журнал квартилі Q3, процентиі 45 %. Uğur Işık, Khadichakhan Rafikova, Nermin Meriç, Remziye Güzel, Aygul Kerimkulova, **Arailym Akimbek**, Veysi Okumuş, Feyyaz Durap, Cezmi Kayan, Murat Aydemir. Half-sandwich ruthenium (II) and iridium (III) complexes of imidazole based phosphinite ligands: antioxidant and antibacterial activities as well as electrochemical properties. ChemistrySelect, Volume 9, Issue 6, February 12, 2024, e202304785. DOI: 10.1002/slct.202304785. (**Scopus, WoS**).

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс кіріспеден (9 бет), 3 тараудан (158 бет), қорытындыдан (3 бет) және 507 атаудан тұратын пайдаланылған әдебиеттер тізімінен (37 бет) тұрады. Жалпы көлемі 208 бет компьютерлік мәтін, оның ішінде 38 кесте және 70 сурет келтірілген.