

6D073900 – «Мұнайхимиясы» мамандығы бойынша философия ғылымдарының докторы (PhD) ғылыми дәрежесін алуға арналған диссертациялық жұмысқа

АҢДАТПА

КУСАИНОВА ГУЛЬСАРА КАСЫМХАНОВНА

Мұнай кәсіпшілік технологияларында қолдануға арналған винил мономерлері негізіндегі жаңа биоцидтік флокулянттар

Диссертациялық жұмыстың негізгі мақсаты – мұнай кәсіпшілік технологияларында қолдануға болатын винил мономерлері негізінде жаңа полимерлік беттік-активті заттар (поли-БАЗ) синтездеу. Бұл қосылыстар мұнайхимиялық шикізаттың терең өңделуін қамтамасыз етіп, оның қосымша құнды өнімдерге айналу мүмкіндігін кеңейтеді.

Синтезделген поли-БАЗ мұнай өндіру және өңдеу кәсіпорындарында пайда болатын өндірістік және табиғи ағынды суларды құрамындағы ұсақ дисперстік ластаушы бөлшектерден тазарту үшін флокулянт ретінде қолдануға болады. Сонымен қатар, оларды микробиологиялық коррозияны тудыратын сульфаттоқсыздандырғыш және тиондық бактериялардың өсуін тиімді тежейтін биоцидтік қосылыстар ретінде пайдалануға мүмкіндік туады.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Қазіргі таңда мұнай өнеркәсібі тек жанармай өндірумен ғана шектелмей, әртүрлі салада кеңінен қолданылатын көп функционалдық химиялық өнімдер алуға мүмкіндік беретін ғылыми-техникалық прогрестің маңызды бөлігіне айналып отыр. Мұнай өнімдерінен алынатын мономерлер негізінде жаңа полимерлік беттік-активті заттар (поли-БАЗ) синтездеу қолжетімді тиімді флокулянттар, құрылымтүзгіштер, биоцидтер және дисперстік жүйелердің тұрақтылығын реттеуге мүмкіндік беретін полимерлік қосылыстар алуға, соның арқасында олардың ассортиментін кеңейтуге жол ашады. Бұның өзі шетелдік (импорттық) поли-БАЗ-дарды отандық өнімдермен алмастыруға мүмкіндік береді.

Қазіргі таңда табиғи және өндірістік ағын суларды зиянды механикалық қоспалардың ұсақ дисперстік бөлшектерінен тазалау және металл, темір-бетон қондырғыларын микробиологиялық коррозиядан қорғау өнеркәсіптің күрделі экологиялық мәселелерінің бірі болып саналады. Сонымен қатар, мұнай өндіру мен өңдеу процестерінде толық шешімін таппаған тағы бір маңызды мәселе – ол пайдаланылған сазбалшықтық бұрғылау ерітінділерінің, бұрғылау ағын суларының және шламдардың құрамындағы қатты қалдықтарды бөліп алу. Өйткені, бұрғылау қалдықтары 4-қауіптілік класына жатады. Сондықтан, пайдаланылған бұрғылау ерітінділерін алдын ала өңдемей теңізге төгу немесе жер асты су қоймаларына (шлам шұңқырларына) жинау қоршаған ортаға орасан зор зиян келтіреді.

Поли-БАЗ бұрғылау ерітінділерінің реологиялық (тиксотропиялық) қасиеттерін реттеуге, құрамынан зиянды қатты бөлшектерді бөліп алуға және

микробиологиялық коррозияны тежеуге мүмкіндік береді. Бұл, өз кезегінде, ұңғымалардың өнімділігін арттыруға және құрал-жабдықтардың коррозиялық тозуын тежеуге септігін тигізеді.

Осы тұрғыдан қарағанда, қолжетімді мұнайхимия өнімдерінен алынатын мономерлер негізінде синтезделетін полимерлік беттік-активті заттар ерекше қызығушылық тудыруда. Оның себебі, мұндай қосылыстар өзінің құрылымдық ерекшеліктеріне (дифильдік қасиеттеріне) байланысты бір мезгілде бірнеше функция атқара алады: олар сазбалшықты бұрғылау ерітінділерінен қатты қалдықтарды бөліп алуға, бұрғылау ерітінділерінің реологиялық қасиеттерін реттеуге, ағын суларды ластаушы заттардың ұсақ дисперстік бөлшектерінен флокуляциялау арқылы тазартуға және микробиологиялық коррозияны тудырушы микроорганизмдердің өсуін тежеуге мүмкіндік береді.

Жалпы алғанда, зерттеліп отырған полимерлік қосылыстарды мұнайхимия мен мұнай-газ өнеркәсібінде қолдану – экологиялық қауіпсіздікті қамтамасыз етумен қатар, ресурстарды тиімді пайдалануға және жергілікті шикізат қорының әлеуетін арттыруға бағытталған өзекті ғылыми-тәжірибелік міндет болып табылады.

Зерттеу жұмысының мақсаты. Мұнайхимия өнімдері негізіндегі винил мономерлерінің туындыларын пайдалана отырып, бойында флокуляциялық және биоцидтік қасиеттер бар жаңа полимерлік беттік-активті заттар синтездеу, оларды өндіру және қолдану технологияларын ұсыну, сондай-ақ олардың физика-химиялық, беттік, флокуляциялық және биоцидтік қасиеттерін зерттеу арқылы мұнай кәсіпшілік технологияларында тиімді қолдану мүмкіндігін негіздеу.

Жұмыстың міндеттері:

Алға қойылған мақсатқа жету үшін мынадай міндеттер жүзеге асырылды:

- құрамында қажетті функциональдық топтар бар өндірістік мономерлерді пайдалана отырып, радикалдық сополимеризациялау әдісі арқылы мұнай өндіру және өңдеу саласында қолдануға болатын, мольдік құрамы әртүрлі жаңа тиімді полимерлік беттік-активті заттар синтездеу, олардың функциональдық және мольдік құрамын заманауи (элементтік анализ, ИҚ- және ЯМР-спектроскопия, кондуктометрлік титрлеу) әдістер арқылы анықтау; сополимеризация реакциясының шығымына әртүрлі факторлардың әсерін анықтау;

- синтезделген сополимерлердің әртүрлі температуралық және химиялық ортада тұрақтылығын қамтамасыз ететін беттік және термогравиметриялық қасиеттерін анықтау, сонымен бірге бұрғылау және мұнай кәсіпшілік қондырғылары мен құбырларының микробиологиялық коррозиясын азайтуға мүмкіндік беретін биоцидтік қасиеттерін анықтау;

- синтезделген поли-БАЗ-дардың флокуляциялық және демульгаторлық қасиеттерін зерттей отырып, оларды пайдаланылған сазбалшықты бұрғылау ерітінділерін тау жыныстарынан және өндірістік

суларды зиянды дисперстік бөлшектерден тазалау, сонымен бірге шикі мұнайды сусыздандыру мақсатында пайдалану мүмкіндіктерін негіздеу;

- Aspen Hysys компьютерлік модельдеу бағдарламасы арқылы синтезделген жаңа полимерлік беттік-активті заттарды өндіру және мұнайөнеркәсіп технологияларында флокулянт ретінде қолданудың негізгі технологиялық сызба-нұсқасын әзірлеу және процестің болжамды материалдық-энергетикалық балансын есептеу және мұнайкәсіпшілік технологияларында биоцидтік және деэмульсациялық қасиетке ие флокулянт ретінде қолдану мүмкіндігін негіздеу.

Зерттеу нысандары: N-[3-(метакрилоиламино)пропил]үшметиламмоний хлориді, N,N-диметилакриламид, итакон қышқылы және синтезделген жаңа полимерлік беттік-активті заттар – [(3-метакрилоиламино)пропил]үшметил аммоний хлориді мен N,N-диметилакриламидінің (ТМАПМАХ-ДМАА) сополимері және [(3-метакрилоиламино)пропил]үшметил аммоний хлориді мен итакон қышқылының (ТМАПМАХ-ИҚ) сополимері.

Зерттеу пәні: мұнай кәсіпшілік химиясы, полимерлер химиясы, коллоидтық химия. Қолданбалы зерттеулер.

Зерттеу әдістері: Диссертациялық жұмыста қолжетімді өндірістік мономерлерді сулы ортада радикалдық сополимеризациялау арқылы бойында флокуляциялық және биоцидтік қасиеттер бар жаңа полимерлік беттік-активті заттар синтезделді. Синтездеп алынған полимерлік БАЗ-дардың элементтік, функционалдық және мольдік құрамдары мен құрылысы ИҚ-, ¹H-ЯМР-, ¹³C-ЯМР-спектроскопия, элементтік анализ, термогравиметриялық талдау, потенциометрлік және кондуктометрлік титрлеу сияқты заманауи әдістер көмегімен анықталады. Ал бактерицидтік (биоцидтік) қасиеттері «Микробиология және вирусология Ғылыми-өндірістік орталығы» ЖШС-де (Алматы қ.) сульфаттотықсыздандырғыш (СТБ) және *Thiobacillus ferrooxidans* тиондық (ТБ) бактериялардың өсуін тежеу қабілетін анықтау арқылы дәлелденеді. Поли-БАЗ-дардың беттік және флокуляциялық қасиеттері коллоидтық және беттік химия саласындағы заманауи әдістер (турбидиметрия, ерітінділердің беттік керілуін және адсорбция шамасын өлшеу, электрокинетикалық талдау және т.б.) арқылы анықталды.

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы:

1. Мольдік құрамын, беттік-активтік және биоцидтік қасиеттерін бастапқы қоспадағы мономерлердің салыстырмалы мөлшерін өзгерту арқылы реттеуге болатын катиондық поли-БАЗ – [(3-метакрилоиламино) пропил]үшметил аммоний хлоридінің N,N-диметилакриламидпен (ТМАПМАХ-ДМАА) сополимері және амфолиттік поли-БАЗ – [(3-метакрилоиламино) пропил]үшметил аммоний хлоридінің итакон қышқылымен (ТМАПМАХ-ИҚ) сополимері радикалдық сополимеризациялау реакциясы арқылы алынды.

2. ТМАПМАХ-ДМАА және ТМАПМАХ-ИҚ сополимерлерінің су-ауа фазааралық бөлу бетіндегі адсорбциясы зерттеліп, сополимерлер поли-БАЗ екендігі дәлелденді. Синтезделген катиондық және амфолиттік сополимерлердің бойында биоцидтік қасиеттер бар екендігі, яғни *Thiobacillus*

ferrooxidans тиондық (ТБ) бактериялардың және сульфаттотықсыздандырғыш бактериялардың (СТБ) өсуін тежейтіндігі анықталды. Мұның өзі аталмыш қосылыстарды микробиологиялық коррозияға қарсы биоцидтік қосылыстар ретінде қолдануға мүмкіндік береді.

3. Синтездеп алынған жаңа поли-БАЗ-дарға флокуляциялық қасиет тән екендігі және олардың флокуляциялық қабілетін сополимерлер макромолекулаларының гидрофильдік-липофильдік балансын (мольдік құрамын) өзгерту арқылы реттеуге болатындығы анықталды. Бұл аталмыш сополимерлерді мұнайкәсіпшілік технологияларында пайдаланылған сазбалшықтық бұрғылау ерітінділерін, ағын суларды құрамындағы дисперстік бөлшектерден тазалау мақсатында қолдануға жол ашады.

4. Aspen HYSYS компьютерлік бағдарламасы көмегімен сополимерлерді өндіру және флокулянт ретінде қолдану процестерінің технологиялық сызба-нұсқалары жасалды. Процестердің материалдық-энергетикалық балансы есептеліп, өндіру және мұнайөнеркәсіп технологияларында флокуляциялау процесін жүргізудің тиімділігі мен өнеркәсіпке енгізуге жарамдылығы ғылыми тұрғыда негізделді.

Алынған деректердің негізділігі мен нақтылығы. Алынған зерттеу нәтижелерінің негізділігі мен нақтылығына күмән келтіруге болмайды, өйткені олар полимерлер химиясы, коллоидтық және беттік химия саласындағы заманауи әдістер (радикалдық сополимеризациялау реакциясы, ИҚ-, ЯМР- спектроскопия, кондуктометрия, турбидиметрия, ерітіндінің беттік керілуін өлшеу, Гиббс теңдеуі арқылы адсорбция шамасын есептеу, Майо-Льюис және Файнмен-Росс теңдеулері арқылы сополимеризация реакциясының кинетикасын зерттеу, электрокинетикалық потенциалды өлшеу (Z-сайзер) және т.б.) арқылы алынған. Сонымен бірге, алынған тәжірибелік мәндер осы саладағы әдебиттерде жарияланған соңғы мәліметтермен салыстыра отырып талданған. Зерттеулер барысында сертификатталған әдістемелер мен МемСТ қолданылды. Пайдаланылған құрылғылар мен материалдар нормативтік құжаттардың талаптарына сай келеді.

Зерттеу тақырыбының ғылыми зерттеу жұмыстарының жоспарымен және әртүрлі мемлекеттік бағдарламалармен байланысы

Диссертациялық зерттеу жұмыстары Қазақстан Республикасының Ғылым және Жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландырған АР14870286 «Жаңа полимерлік биоцидтік қосылыстар: синтездеу және қасиеттерін зерттеу» ғылыми жобасы (2022-2024 жж.) шеңберінде жүргізілді.

Қорғауға ұсынылатын диссертациялық зерттеудің негізгі қағидалары:

1. Мольдік құрамын, беттік-активтік және биоцидтік қасиеттерін бастапқы қоспадағы мономерлердің салыстырмалы мөлшерін өзгерту арқылы реттеуге болатын катиондық поли-БАЗ – [(3-метакрилоиламино) пропил]үшме-тил аммоний хлоридінің N,N-диметилакриламидпен (ТМАПМАХ-ДМАА) сополимері және амфолиттік поли-БАЗ – [(3-метакрилоиламино) пропил] үшметил аммоний хлоридінің итакон

қышқылымен (ТМАПМАХ-ИҚ) сополимері радикалдық сополимеризациялау реакциясы арқылы алынды.

2. Жаңа поли-БАЗ-дардың биоцидтік қасиеттері зерттеліп, олардың *Thiobacillus ferrooxidans* және сульфаттотықсыздандырғыш бактериялардың өсуін тежейтін биоцидтік қасиеттері екендігі дәлелденді.

3. Синтезделген сополимерлер мұнайкәсіпшілік технологияларында биоцидтік және деэмульсациялық қасиетке ие флокулянт ретінде қолдануға болады. Олардың флокуляциялық қабілетін сополимерлер макромолекулаларының гидрофильдік-липофильдік балансын (мольдік құрамын) өзгерте отырып реттеуге болады.

4. Aspen HYSYS компьютерлік модельдеу бағдарламасы арқылы флокулянттарды өндіру және олардың көмегімен ағын суларды тазалау процестерінің технологиялық сызба-нұсқалары жасалды және материалдық-энергетикалық балансы есептелді. Мұнайөндіру және мұнайөндеу өнеркәсіптік технологияларында флокуляциялау процесін жүргізудің тиімділігі мен өнеркәсіпке енгізуге жарамдылығы ғылыми тұрғыдан негізделді.

Зерттеу нәтижелерінің практикалық маңыздылығы. Зерттеу барысында синтезделген поли-БАЗ – ТМАПМАХ-ДМАА және ТМАПМАХ-ИҚ сополимерлерінің көпфункционалдық қасиеттері олардың өндірістік жағдайларда практикалық қолдану аясын кеңейтеді. Атап айтқанда, алынған поли-БАЗ үлгілерін:

- өндірістік және ағынды суларды тазарту саласында ұсақ дисперстік ластаушы бөлшектерді тиімді тұндыру үшін тиімді флокулянттар ретінде;
- микробиологиялық коррозияны тудыратын СТБ және ТБ бактерияларының өсуін тежейтін биоцидтік қосылыстар ретінде;
- мұнай және газ өндірісінде, нақтырақ айтқанда, сазбалшықтық бұрғылау ерітінділерінің құрылымын тұрақтандыру, тиксотропиялық қасиетін реттеу, металл және металл-бетон қондырғыларының микробиологиялық коррозиясын тежеу және қашаудың тиімділігін арттыру мақсатында қолданылуға болады.

Бұл қосылыстарды қолдану өндірістік процестердің экологиялық қауіпсіздігін арттырып қана қоймай, реагенттердің жалпы шығынын азайтуға, олардың ассортиментін кеңейтуге, қолданылатын заттардың кешенді әсерін қамтамасыз етуге, сондай-ақ шетелдік баламалардан тәуелділікті төмендетуге мүмкіндік береді.

Сонымен қатар, зерттеу нәтижелері отандық мұнайхимия және мұнай-газ салалары үшін жаңа буынды реагенттер технологиясын жасауға, оларды өндірістік қолжетімді шикізат негізінде өндіру мүмкіндіктерін негіздеуге және отандық ғылыми-техникалық базаны дамытуға бағытталған нақты қадам болып табылады.

Алынған поли-БАЗ қосылыстарын нақты технологиялық процестерде сынау нәтижелері олардың өндірістік қолдануға жарамдылығын және тиімділігін көрсетіп отыр, бұл болашақта оларды өнеркәсіптік деңгейде өндіру мен коммерцияландыруға негіз бола алады.

Диссертация нәтижелерінің апробациясы

Диссертацияның негізгі нәтижелері төменде көрсетілген ғылыми конференцияларда жарияланды:

Satbayev International Conference 2023, 12 сәуір 2023 жыл, Алматы қаласы, Satbayev University;

Satbayev International Conference 2024, 12 сәуір 2024 жыл, Алматы қаласы, Satbayev University.

Баспасөз беттерінде жариялануы. Диссертациялық жұмыс бойынша 7 жұмыс, оның ішінде Scopus мәліметтер базасына кіретін «ES Materials and Manufacturing» (Q2, процентиі 92%) журналында 1 мақала, «Engineered Science» (квартілі Q1, процентиі 96%) журналында 1 мақала; ҚР ҒЖБ министрлігінің «Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті» ұсынған «Қазақстан химиялық журналында» 1 мақала; халықаралық ғылыми конференцияларда 2 баяндаманың материалдары мен тезистері түрінде жарияланды. Жаңа полимерлік биоцидтік қосылыстарды синтездеу әдістеріне Қазақстан Республикасының 2 өнертабысқа патенті алынды.

Автордың жеке үлесі. Диссертант зерттеу тақырыбы бойынша баспасөз беттерінде жарияланған мақалаларды оқып, әдеби шолу жасады, жұмыстың тәжірибелік бөлімін орындауға қатысты, физика-химиялық зерттеу әдістерін таңдап алды, зерттеу жұмыстарын жүргізді, алынған тәжірибелік мәндерді талдауға және қорытындылар жасауға қатысты. Тәжірибелік мәндерді баспасөз беттерінде жариялауға атсалысты.

Диссертациялық жұмыстың құрылымы және көлемі. Диссертациялық жұмыс кіріспеден, 3 тараудан, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертация 119 беттен, 27 кестеден, 41 суреттен тұрады. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 116 дереккөзден құралған.