

## АНДАТПА

6D072100 - «Органикалық заттардың химиялық технологиясы»  
мамандығы бойынша философия докторы (PhD) диссертациясы

Исабаев Ержан Арынғазыұлы

### **Фосфорорганикалық заттар және белсендірілген алюминий негізіндегі суды тазарту мен тұзды қатпарлардың пайда болуын алдын алу үшін жаңа ингибиторлар мен коагулянттар**

#### **Жұмыстың жалпы сипаттамасы.**

Жұмыс икемді-тізбекті ароматикалық диаминдердің альдегидтер, фосфор қышқылы және оның туындыларымен конденсациясы арқылы жаңа фосфорорганикалық заттар –  $\alpha$ -аминофосфон қышқылдары мен олардың эфирлерін әзірлеуге, сонымен қатар, оларды тұзды қатпарлардың пайда болуын алдын алу үшін жаңа ингибиторлар ретінде қолдану мүмкіндігін зерттеуге арналған.

Белсендірілген алюминий балқымаларын алу және оларды жер асты, техникалық және ағынды суларды тазарту үшін коагулянттар ретінде қолдану әдістерін әзірлеу.

Батыс Қазақстан жер асты суларын кешенді физика-химиялық талдау.

**Зерттеу тақырыбының өзектілігі.** Қазіргі уақытта Қазақстан Республикасында әлемнің көптеген елдеріндегі сияқты ірі мұнай кенорындары дамудың соңғы кезеңіне көшті. Өндіруі тұздар мен парафиндердің қатпарлануымен, тұрақты эмульсиялар түзілуімен, жоғары газ факторы, механикалық қоспалардың көп мөлшері және өндірілген өнімнің жоғары коррозиялық белсенділігімен сипатталатын көмірсутекті шикізаттың қиын өндірілетін қорлары пайдаланылады.

Мұнай кен орындарын игеру мен пайдаланудағы тұзды қатпарлардың түзілуі жеткіліксіз зерттелген күрделі мәселе болып табылады. Бейорганикалық тұздардың қатпарлары, әсіресе ұңғымалық сорғы қондырғыларында, мұнай өндірудің барлық өңірлерінде кездеседі және жөндеу жұмыстарының уақытын айтарлықтай қысқартып, ұңғымалардың жұмыссыз күйін жоғарылатып, мұнай өндіру көрсеткішінің төмендеуіне, техника - экономикалық көрсеткіштердің нашарлауына, өндіріс құнын жоғарлатуына әкеледі. Бейорганикалық тұздар қатпарларының түзілуі тұзды ерітінділердің қанығып кеткен ерітінділердің болуымен және бірге немесе кезектесіп жүретін кристалл түзілу, өсуі және тұзды тұңбаның қайтадан кристалдануы арқылы жүретін жаппай кристаллизация ретінде қарастырылады [1]. Мұнай кен орындарын игеру және пайдалану кезінде тұзды қатпарлардың түзілуі тұздың мынадай түрлерінің басым болуымен жүзеге асады: кальцит -  $\text{CaCO}_3$ , гипс -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ангидрит -  $\text{CaSO}_4$ , барит -  $\text{BaSO}_4$ , баритоцестин -  $\text{Ba}(\text{Sr})\text{SO}_4$ , галит -  $\text{NaCl}$ . Кен орындарын игерудің соңғы кезеңдерінде күкіртті тұздардың, негізінен, темір сульфидінің кендері пайда

болады. Жалпы алғанда, тұзды шөгінділер мономинералды емес және минералды және органикалық бөліктерді қамтитын күрделі петрографиялық құрамымен сипатталады. Тұз қабаттарының құрылымы бойынша микро- және ұсақ кристалды тұнба түзілімдері, құрылымында көмірсутектер мен ірі кристалды тұнба қосылыстары бар әртүрлі кристаллизация дәрежесі бар тығыз қабатталған қатпарлары бөлінеді [2].

Қазіргі уақытта мұнай компаниялары өндірісті қарқындату стратегиясын белсенді түрде жүргізіп жатыр, бұл ұңғыма қысымын төмендетуге және қарқынды газсыздандыруға, ұңғыманың түбіне тұзды тұндырудың басталуына алып келеді. Суды тұзды қатпарлардың түзілуін алдын алатын реагентпен өңдеу ең тиімді және қолжетімді болып табылады, себебі ол елеулі салымдар қажет етпейді және реагенттерді дайындау мен тарату қондырғылары өте қарапайым, әрі сенімді жұмыс істейді. Реагенттер арасында айтарлықтай үлесті тиімді тұзды қатпарлардың ингибиторлары органофосфонаттар (ОФ) құрайды. Алайда, көптеген ингибиторлар қазақстандық кен орындарында қолданылған кезде бірнеше кемшіліктер бар екенін атап өткен жөн. Олардың көпшілігі шетелдермен салыстырғанда тұздар құрамы жоғары болатын жер асты суларымен нашар үйлеседі. Көпшілігі антифризбен бірге қолданыла алмайды, сондықтан төмен температурада оларды пайдалануға болмайды. Реагенттер әрдайым аралас құрамды қатпарларға қатысты универсалды әрекет ете алмайды [3].

Осы уақытта қоршаған орта аспектілері де маңызды орын алады, бұл жыл сайын ағынды су құрамындағы ингибиторлардың көлемі бойынша қойылатын талаптарды күшейтеді, бұл жоғары тиімділікке ие және үлкен экологиялық тұрғыдан қауіпсіз реагенттер өндірісін талап етеді. Бұл рөлде коагулянттар қолдану мүмкіндігі туындайды.

Мұнай кен орындарын игеру кезінде үлкен мөлшерде мұнайы бар өнеркәсіптік ағынды сулар түзіледі. Маңызды суды тұтынатын мұнай бұрғылау құрамында бұрғылау шламы мен ерітіндісі бар ағынды сулардың пайда болуына алып келеді. Суды мұнайдан тазарту кезінде ұсақ түйіршіктер мен эмульсияларды бөліп алу үшін, механикалық тазалау кезеңінен өткен су ағындары коагуляциялық реагенттердің әректіне ұшырайды. Коагулянттар көмегімен мұнай эмульсиясының фаза тұрақтылығы бұзылады. Эмульсиядан мұнай бөлшектерін максималды бөлу үшін ең алдымен коагулянтты қоспалардың енгізілуі арқылы коллоидты бөлшектердің тұрақсыздануы талап етіледі [4].

Олардың ең көп тарағаны алюминий бар реагенттері болып табылады [5,6].

Коагуляция - суды алдын-ала өңдеудің негізгі әдістерінің бірі - электростатикалық басылу күштері дисперсті фазасының бөлшектері арасындағы молекулалық тартылу күштерінің артықшылығын сипаттайтын физикалық-химиялық процестердің күрделі жиынтығы. Ластаушы тұндырғыш заттардың «механикалық тұтқындалуы» немесе жаңа кинетикалық тұрақсыз фаза жүйесінде пайда болуының салдарынан жүретін процесті коагуляция ретінде оңайлатылған қарастыру процесс құбылыстарының жиынтығын толығымен көрсете алмайды. Коагуляция процесінің тиімділігін арттыру үшін

химиялық өндірісте өндіру және жұмыс істеу принциптері бірдей, бірақ суды өңдеу процестерінің нәтижелеріндегі әр түрлі дәрежесіне байланысты заманауи коагулянттардың бірнеше түрлері ұсынылады. Демек, белгілі жағдайға байланысты қандай да бір коагулянтты таңдауға және алынған тазартылған судың сапасын болжауды жасауға мүмкіндік беретін зерттеулер жүргізу қажет [7].

Осылайша, оларды ағынды сулардың сапасына қойылатын неғұрлым қатал талаптарға жауап беретін, құрамында ауыр металдары болмайтын, тиімділігі жоғары тұз қатпарларының ингибиторлары мен коагулянттарын әзірлеу қазіргі таңда өзекті мәселе болып табылады.

Зерттеудің мақсаты мен міндеттері

Жұмыстың мақсаты болып икемді тізбекті ароматты диаминдер негізіндегі жаңа тұз қатпарларының ингибиторларын, сондай-ақ жер асты, айналу және сарқынды сулардың коррозиялық белсенділігін төмендету мен тазалау үшін жаңа коагулянттар әзірлеу табылады.

Осы мақсатқа жету үшін келесі міндеттер анықталды:

- икемді тізбекті ароматты аминдер, альдегидтер мен фосфор қышқылдары, сондай-ақ оның аналогтары негізінде жаңа фосфорорганикалық қосылыстарының синтезі. Реакцияның оңтайлы жағдайларын анықтау, синтезделген реагенттердің құрылымын қазіргі заманғы кешенді физика-химиялық әдістердің көмегімен қарастыру;
- фосфорорганикалық қосылыстар синтезін бақылау және процестің кинетикалық параметрлерін анықтау;
- модельдік тұзды су ерітінділері бойынша әзірленген реагенттердің тұз қатпарларын алдын алу ингибиторлары ретінде белсенділігін зерттеу және өндірісте қолданыс тапқан ингибиторлармен салыстыру;
- сканерлеуші электрондық микроскопия әдісінің көмегімен жаңа реагенттердің кристалдану механизміне және олардың морфологиясына әсерін зерттеу;
- Батыс Қазақстандағы мұнай кен орындарының жер асты суларын кешенді физика- химиялық зерттеу;
- Белсендірілген алюминий балқымалары негізінде жаңа коагулянттар алу және оларды Батыс Қазақстанның жер асты сулары үшін сынау;
- жаңа фосфорорганикалық реагенттерді алудың технологиялық сызбасын жасау.

Зерттеу объектілері икемді тізбекті ароматикалық диаминдер, кетондар, фосфор қышқылы және оның туындыларының негізіндегі фосфорорганикалық қосылыстары болып табылады. Индий, галлий және қалайы металдарымен белсендірілген алюминий балқымалары.

Зерттеудің тақырыбы  $\alpha$ -аминофосфон қышқылдарын, белсендірілген алюминий балқымаларын өндіру процестері, сондай-ақ әзірленген реагенттерді жер асты, қалдықты және қайта өңделген суларды тазарту процестері болып табылады.

Зерттеу әдістемесі.

Зерттеу әдістемесі конденсацияның түрлі әдістерін алу мен тұз қатпарларын алдын алатын ингибиторларды сынау процестерін талдау үшін ғылыми-техникалық тәсілге негізделген.

ИҚ,  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -спектроскопия, масс-спектроскопия, СЭМ, ДСК, энергия дисперсті рентгендік спектроскопия, ТГ/ ДСК сияқты заманауи физика-химиялық әдістермен ингибиторлардың, белсендірілген алюминий балқымалары және резервуардың активті қорытпаларын жер асты сулары зерттелді. Синтезделген тұз қатпарларын алдын алу үшін алынған заттардың ингибиторлық белсенділігін тексеру.

Диссертацияның ғылыми жаңалығы:

- алғаш рет теориялық негізделген және эксперименттік түрде жаңа фосфорорганикалық қосылыстар -  $\alpha$ -аминофосфон қышқылдарының икемді тізбекті ароматты диаминдердің, кетондардың, фосфор қышқылының және оның туындыларының аминотетилфосфорилизациясы арқылы синтезі жүргізілді. Реакцияның оңтайлы жағдайлары анықталып, олардың құрылымы Фурье түрлендіруі бар ИҚ-,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектрометрия, масс-спектроскопия, ТГ / ДСК талдауымен және т.б. заманауи физика-химиялық әдістермен анықталды;

- алғаш рет  $\alpha$ -аминофосфон қышқылдарының синтезі бақыланды және процестің кинетикалық параметрлері анықталды;

- алғаш рет тұзды су ерітінділері үлгісінде алынған реагенттердің тұзды қатпарларды алдын алу тиімділігі зерттеліп және олардың өндірісте шығарылатын ингибиторлармен салыстырмалы талдауы жүргізілді;

- алғаш рет сканерлеуші электронды спектроскопия әдісімен алынған реагенттердің кристалдану механизмі мен олардың морфологиясына әсері зерттелді;

- алғаш рет Батыс Қазақстанның жерасты суларының кешенді физика-химиялық талдау жүргізілді;

- алғаш рет жаңа коагулянттар алынды және олар Батыс Қазақстанның жер асты сулары үшін сыналды;

- алғаш рет жаңа  $\alpha$ -аминофосфон қышқылдарын икемді тізбекті ароматты диаминдерден алу үшін оңтайлы технологиялық сызба әзірленді.

Алынған деректердің сенімділігі заманауи және сенімді жабдықтарды (ИҚ,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  - спектроскопия, масс-спектроскопия, СЭМ, ДСК, энергия дисперсті рентген спектроскопия, ТГ / ДСК талдау) пайдалана отырып эксперименттерді бірнеше рет қайталау нәтижелерімен расталады. Сканерлеуші электрондық микроскопия әдісі кристалдық үлгілердің пішіні мен мөлшерін бағалауға мүмкіндік береді, ал энергия дисперсті рентген спектроскопия олардың құрамын сәйкестендіруді қамтамасыз етеді. Алынған нәтижелердің сенімділігіне түрлі әдістермен алынған нәтижелерді салыстыру арқылы қол жеткізілді. Зерттеу нәтижелері 0,25-0,5 дәлдік класы бар қазіргі заманғы жабдықтармен және талдау әдістерімен, сондай-ақ зерттеу нәтижелерінің қайталанытындығымен дәлелденді.

Мемлекеттік ғылыми бағдарламалар жоспарымен байланысы. Бұл диссертация ғылыми-техникалық бағдарламаларға сәйкес жүзеге асырылады:

«Научно-техническое обоснование инноваций химического кластера в области создания новых материалов и технологий для повышения эффективности и экологической устойчивости промышленного производства». Проект нөмірі 2018/BR053630. Келісім шарт № 259, 28.03.2018 ж.

«Водородная энергетика активированных сплавов металлов в решении сложных экологических проблем». Проект нөмірі 2018/AP0513541. Келісім шарт №110, 5 наурыз 2018 ж.

«Разработка комплексной экологически безопасной технологии утилизации промышленных отходов нефтепереработки ТОО «АНПЗ», деметаллизации и очистки от серы тяжелых нефтей и нефтепродуктов с использованием водородной энергетике ЭАВ нового поколения». Келісім шарт № 359-18, 19.04.2018 ж.

«Услуги по определению возможности применения способов удаления АСПО нефти в прудах дополнительного отстоя ТОО «АНПЗ»». Келісім шарт №943-17, 2017 ж.

«Разработка способа химического разрушения донных отложений в мазутных резервуарах ТОО «ПНХЗ»». Келісім шарт №15146.06, 30 наурыз 2017 ж.

Қорғауға қатысты негізгі ережелер:

- минералданған жер асты, айналымдағы және сарқынды суларда тұз катпарларын алдын алу үшін икемді тізбекті ароматты диаминді кетондармен, фосфор қышқылымен, оның туындыларымен конденсациялау арқылы алынған жаңа  $\alpha$ -аминофосфон қышқылдарын әзерлеу және синтездеу;

- Фурье түрлендіргіші бар ИҚ-,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР- спектроскопия, масс-спектрометрия, ТГ / ДСК талдау және т.б. сияқты әдістер арқылы  $\alpha$ -аминофосфон қышқылдарының құрылымын анықтау;

-  $\alpha$ -аминофосфон қышқылдарының синтезін бақылау және оған негізделген процестің кинетикасын есептеу;

- су тұзды модельдік ерітінділері бойынша алынған реагенттердің тұз катпарларын ингибирлеу тиімділігі және оларды өнеркәсіптік өндірілген ингибиторлармен салыстырмалы зерттеу;

- алынған қосылыстардың кристалдардың түзілу механизмі мен олардың морфологиясына әсерін сканирлеуші электронды спектроскопия әдісімен анықтау;

- Батыс Қазақстан жер асты суларының кешенді физика-химиялық талдауы;

- жаңа коагулянттар алу және оларды Батыс Қазақстанның жер асты суларына сынақтар жасау;

- икемді тізбекті ароматты диаминдер негізінде жаңа  $\alpha$ -аминофосфон қышқылдарын алудың технологиялық сызбасы.

Жұмыстың теориялық және практикалық маңыздылығы.

Жұмыстың теориялық маңыздылығы  $\alpha$ -аминофосфон қышқылдарын синтездеу әдістерін жасау, ИҚ, ІН-, ЗІР- ЯМР спектроскопия мен масс-спектроскопия әдістерімен алынған реагенттердің ұұрылымын анықтау.

Жұмыстың практикалық маңыздылығы жана  $\alpha$ -аминофосфон қышқылдарының синтезі және оларды масштабты ингибиторлар ретінде қолдану болып табылады. Батыс Қазақстанның жер асты суларын тазарту үшін белсендірілген алюминий балқымаларын алу және оларды коагулянттар ретінде пайдалану.

Диссертациялық жұмыстың нәтижелерін тексеру.

Диссертациялық жұмыстың нәтижелері келесідей ғылыми конференциялар мен симпозиумдарда баяндалды және талқыланды: Халықаралық конгресс - 6<sup>th</sup> International Congress "Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety - Toxicology and Ecology Issues". (3-10 мамыр, 2015 ж., Гераклион, Крит, Греция); - Халықаралық Сәтбаев оқулары «Қазақстанның жаңа экономикалық саясатын жүзеге асырудағы жас ғалымдардың рөлі мен орны». Сәуір, 2015, Алматы, Қазақстан; - Халықаралық конгресс - 7<sup>th</sup> International Conference «Biomaterials and Nanobiomaterials Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues». (8-15 мамыр, 2016. Гераклион, Крит, Греция; - «Химия және химиялық инженерия саласындағы жоғарғы білім мен ғылымның заманауи мәселелері» (Алматы: аль-Фараби атындағы ҚазҰУ); - Ғылыми- тәжірибелік конференция "Жобалаудағы жетістіктер: болашаққа көзқарас». – ЖШС НИПИ "Каспиймұнайгаз"-2016 ж сәуір, Атырау, Қазақстан; – Халықаралық конференция - Химия мен химиялық технология бойынша Халықаралық Беремжанов съезі, 9-10 желтоқсан 2016, Алматы, Қазақстан; - Халықаралық конференция - International workshop on UK research collaboration with Kazakhstan "Utilization and treatment of wastes arising from mining activities, oil and other industries" Newton-Al-Farabi. – 2016, Алматы, Қазақстан; - Халықаралық конгресс - Congress "Société Française de Génie des Procédés" (12-13 шілде 2017 ж. Нанси, Франция); - Халықаралық Сәтбаев оқулары «Қалыпты мәселелердің инновациялық шешімі: инженерия мен технология, 2018, Алматы, Қазақстан; - Халықаралық ғылыми- тәжірибелік конференция «Химиялық және биохимиялық инженерия саласында жоғары білім беру мен ғылымның заманауи трендтері », 13-14 қыркүйек 2018, Алматы, Қазақстан.

Жарияланымдар.

Диссертация қорытындысы бойынша 14 мақала жарияланды.

Исабаев Е.А. зерттеулерінің негізгі нәтижелері ҚР Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті мақұлдаған тізімнен 1, Қазақстан Республикасының Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті мақұлдаған мақалаларға теңестірілген Қазақстан Республикасының 2 инновациялық патенттері, «Scopus» дерекқорына енгізілген журналда 1 мақаласы, «Thomson Reuters» дерекқорына енгізілген журналда 1 мақаласы, 9 халықаралық конференциялардың тезистеріне, соның ішінде шет елдерде өткені - 3.

Автордың қосқан жеке үлесі.

Диссертация тақырыбы бойынша әдебиеттерді шолу және талдау жүргізілді, тәжірибелік зерттеулер, алынған нәтижелерді талдау, оларды түсіндіру және талқылау.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс 4 бөлімнен, қорытындыдан, 148 атаудан тұратын пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс 110 беттен тұрады, оның ішінде 36 сурет және 14 кесте бар.

## АННОТАЦИЯ

Диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D072100 – «Химическая технология органических веществ»

Исабаев Ержан Арынгазыевич

### **Новые ингибиторы и коагулянты на основе фосфорорганических веществ и активированного алюминия для предотвращения солеотложения и очистки воды**

#### **Общая характеристика работы.**

Настоящая работа посвящена разработке и синтезу новых фосфорорганических веществ –  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот и их эфиров путем конденсации гибкоцепных ароматических диаминов с альдегидами, фосфористой кислотой и ее производными и изучению возможности применения их в качестве ингибиторов солеотложения.

Получение активированных сплавов алюминия и разработка способов применения их в качестве коагулянтов для очистки пластовых, технических и отстаивных вод.

Комплексный физико-химический анализ пластовых вод Западного Казахстана.

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время в Республике Казахстан и во многих других странах мира большинство крупных нефтяных месторождений Казахстана вступили на завершающую стадию разработки. В условиях эксплуатации находятся залежи с трудноизвлекаемыми запасами углеводородного сырья, добыча которого осложнена отложением солей, парафинов, образованием стойких эмульсий, высоким газовым фактором, значительным количеством механических примесей, повышенной коррозионной активностью добываемой продукции.

Солеобразование в разработки и эксплуатации нефтяных месторождений является сложнейшей проблемой и еще остается недостаточно изученной. Отложения неорганических солей, особенно в скважинном глубинно-насосном оборудовании, встречаются практически во всех регионах добычи нефти и существенно снижают межремонтный период работы, и увеличивают простои скважин, что приводит к уменьшению дебита нефти, ухудшению технико-экономических показателей, удорожанию себестоимости добычи. Процесс отложения неорганических солей рассматривается как массовая кристаллизация, обусловленная наличием пересыщенных солями растворов и включающие этапы зародышеобразования, роста кристаллов и перекристаллизации солевого осадка, которые могут протекать поочередно, либо одновременно [1]. При разработке и эксплуатации месторождений нефти солевые отложения происходят с преобладанием следующих типов солей: кальцита –  $\text{CaCO}_3$ , гипса –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ангидрита –  $\text{CaSO}_4$ , барита –  $\text{BaSO}_4$ , баритоцелестина –  $\text{Ba}(\text{Sr})\text{SO}_4$ ,



галита - NaCl. На поздних стадиях разработки залежей проявляются отложения сульфидных солей, главным образом, сульфида железа. В целом осадки солевых отложений не являются мономинеральными и имеют сложный петрографический состав, включающий как минеральную, так и органическую часть. По структуре солевых отложений выделяются микро- и мелкокристаллические осадки, плотные слоистые осадки с различной степенью кристаллизации с включением углеводородов и крупнокристаллические осадки [2].

В настоящее время нефтяными компаниями активно проводится стратегия интенсификации добычи, которая приводит к снижению забойного давления и интенсивной дегазации, способствует смещению области начала отложения солей ближе к забою скважины. Реагентная обработка воды для предотвращения солеотложений является наиболее эффективной и доступной, поскольку не требует значительных капитальных вложений, а узлы приготовления и дозирования реагентов достаточно просты и надежны в эксплуатации. Значительную долю в этом производстве составляют органофосфонаты (ОФ) – эффективные ингибиторы солеотложений. Однако следует отметить, что многие ингибиторы имеют ряд недостатков при использовании в условиях казахстанских месторождений. Большинство их плохо совместимы с пластовыми водами, в которых содержание солей значительно выше, чем на месторождениях ряда зарубежных стран. Многие несовместимы с антифризами и, следовательно, не могут быть использованы в условиях низких температур. Не всегда препараты обладают универсальностью действия в отношении отложений смешанного состава [3].

Немаловажную роль в последнее время играют и экологические аспекты, с каждым годом повышаются требования по содержанию ингибиторов в сбрасываемых сточных водах, что требует получения реагентов, обладающих наибольшей эффективностью и не создающих больших экологических нагрузок. Считается в этой роли могут выступать коагулянты.

При разработке нефтяных месторождений образуются производственные сточные воды, содержащие большое количество нефти. Бурение нефтяных скважин, при котором расходуются значительные количества воды, является источником получения стоков, в которых содержится буровой шлам и отработанные буровые растворы. Для выделения мелких частиц взвесей и эмульсий при очистке воды от нефти водные стоки, прошедшие стадию механической очистки, подвергаются воздействию коагулирующих реагентов. С помощью коагулянтов нарушается стабильность нефтяной эмульсионной фазы. Для обеспечения максимального выделения частиц нефти из тонкой эмульсии, в первую очередь требуется дестабилизация коллоидных частиц с помощью введения коагулирующих добавок [4].

Наиболее распространенными из них являются алюмосодержащие реагенты [5,6]

Коагуляция - один из основных методов предварительной очистки воды - является сложной совокупностью физико-химических процессов, которые

характеризуют превышение силами молекулярного притяжения между частицами дисперсной фазы сил электростатического отталкивания. Упрощенные представления о коагуляции, как о «механическом захвате» загрязнений осаждающимися хлопьями или как о следствии появления в системе новой кинетически неустойчивой фазы, не позволяют в полной мере отразить всей совокупности явлений процесса. Для повышения эффективности процесса коагуляции химической промышленностью предлагаются новые реагенты, которые зачастую представляют собой целые семейства современных коагулянтов, производство и принцип действия которых одинаковы, но результаты процесса обработки воды, которыми могут различаться. Следовательно, также необходимы исследования, на основании которых можно будет выбирать тот или иной коагулянт в зависимости от определенных условий и делать прогноз качества получаемой осветленной воды [7].

Таким образом, актуальным является создание эффективных ингибиторов солеотложения и коагулянтов, не содержащих тяжелых металлы, что дает возможность использовать их даже при ужесточении требований к качеству сточных вод.

#### **Цель и задачи исследования**

Целью работы является создание новых ингибиторов солеотложения на основе гибкоцепных ароматических диаминов, а также нового поколения коагулянтов для очистки и понижения коррозирующей активности пластовых, оборотных и сточных вод.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- синтез новых фосфорорганических соединений на основе гибкоцепных ароматических аминов, альдегидов и фосфористой кислоты, а также ее аналогов. Определение оптимальных условий реакции, установление строения синтезированных реагентов комбинированным использованием современных физико-химических методов;
- проведение мониторинга синтеза фосфорорганических соединений и определение кинетических параметров процесса;
- изучение ингибирующей солеотложения активности разработанных реагентов на модельных водно-солевых растворах и сравнительный анализ их активности с промышленно-производимыми ингибиторами;
- исследование влияния новых реагентов на механизм формирования кристаллов и их морфологию методом сканирующей электронной микроскопии;
- комплексный физико-химический анализ пластовых вод нефтяных месторождений Западного Казахстана;
- получение новых коагулянтов на основе активированных сплавов алюминия и испытания их на пластовых водах Западного Казахстана;
- разработка технологической схемы получения новых фосфорорганических реагентов.

**Объектами исследования являются** фосфорорганические соединения из гибкоцепных ароматических диаминов, кетонов, фосфористой кислоты и ее

производных. Сплавы алюминия, активированные металлами индием, галлием и оловом.

**Предметом исследования** являются процессы производства  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот, активированных сплавами алюминия, а также процессы очистки и водоподготовки пластовых, сточных и оборотных вод с применением разработанных реагентов.

**Методы исследования.**

Методология исследования базируется на научно-техническом подходе к анализу процессов получения различными методами конденсации и испытание ингибиторов солеотложения.

Исследование ингибиторов, активированных сплавов алюминия и пластовых вод современными физико-химическими методами: ИК-,  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии, масс-спектроскопии, СЭМ, ДСК, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ТГ/ДСК анализа. Тестирование ингибирующей активности синтезированных ингибиторов солеотложения.

**Научная новизна** диссертации заключается:

- впервые теоритически обоснован и экспериментально осуществлен синтез новых фосфорорганических соединений –  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот путем аминотилфосфорилирования гибкоцепных ароматических диаминов, кетонов, фосфористой кислотой и ее производными. Выявлены оптимальные условия реакции и установлено их строение комбинированным использованием современных физико-химических методов - ИК-спектрометрией с преобразованием Фурье,  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - ЯМР- спектрометрии, масс-спектроскопии, ТГ/ДСК анализа и др.;

- впервые осуществлен мониторинг синтеза  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот, и определены кинетические параметры процесса;

- впервые изучена ингибирующая солеотложения активность разработанных реагентов на модельных водно-солевых растворах и сравнительное изучение их с промышленно-производимыми ингибиторами солеотложения;

- впервые изучено влияния полученных соединений на механизм образования кристаллов и их морфологии методом сканирующей электронной спектроскопией;

- впервые проведен комплексный физико-химический анализ пластовых вод Западного Казахстана;

- впервые получены новые коагулянты и испытаны на пластовых водах Западного Казахстана;

- впервые разработана оптимальная технологическая схема получения из гибкоцепных ароматических диаминов новых  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот.

**Обоснованность и достоверность** полученных данных подтверждены результатами неоднократного повторения экспериментов с применением наиболее современного и надежного оборудования (ИК-,  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -спектроскопия, масс-спектроскопия, СЭМ, ДСК, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, ТГ/ДСК анализ). Метод сканирующей электронной микроскопии

позволяет оценить формы и размеры образцов кристаллов, а энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия обеспечила идентификацию их состава. Достоверность разработанных научных положений осуществлялась сравнением результатов, полученных различными методами. Результаты исследования подтверждены использованием современного оборудования, имеющих класс точности 0,25-0,5, и методов анализа, а также воспроизводимостью результатов исследований.

**Связь работы с планом государственных научных программ.** Данная диссертация выполняется согласно научно-технических программ, а также хозяйственных договоров:

«Научно-техническое обоснование инноваций химического кластера в области создания новых материалов и технологий для повышения эффективности и экологической устойчивости промышленного производства». Номер проекта 2018/BR053630. Договор № 259 от 28.03.2018 г.

«Водородная энергетика активированных сплавов металлов в решении сложных экологических проблем». Номер проекта 2018/AP0513541. Договор №110 от 5 марта 2018 г.

«Разработка комплексной экологически безопасной технологии утилизации промышленных отходов нефтепереработки ТОО «АНПЗ», деметаллизации и очистки от серы тяжелых нефтей и нефтепродуктов с использованием водородной энергетике ЭАВ нового поколения». Договор № 359-18 от 19.04.2018 г.

«Услуги по определению возможности применения способов удаления АСПО нефти в прудах дополнительного отстоя ТОО «АНПЗ»». Договор №943-17 от августа 2017 г.

«Разработка способа химического разрушения донных отложений в мазутных резервуарах ТОО «ПНХЗ»» Договор №15146.06 от 30 марта 2017

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- разработка и синтез новых  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот, полученных конденсацией ароматических гибкоцепных диаминов, с кетонами и фосфористой кислотой и ее производными для ингибирования солеотложения высокоминерализованных пластовых, оборотных и сточных вод;

- установление строения  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот методами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием модели,  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -ЯМР-спектроскопии, масс-спектроскопии, ТГ/ДСК анализа и др;

- мониторинг реакции синтеза  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот и расчет кинетики процесса на его основе;

- ингибирующая солеотложения активность разработанных реагентов на модельных водно-солевых растворах и сравнительное изучение их с промышленно-производимыми ингибиторами солеотложения;

- влияние полученных соединений на механизм образования кристаллов и их морфологии методом сканирующей электронной спектроскопии;

- комплексный физико-химический анализ пластовых вод Западного Казахстана;

- получение новых коагулянтов и их испытания на пластовых водах Западного Казахстана;
- технологическая схема получения новых  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот на основе гибкоцепных ароматических диаминов.

### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Теоретическая значимость работы заключается в разработке методов синтеза  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот, установлении методами ИК-,  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -ЯМР-спектроскопии и масс-спектроскопии строения новых  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот.

Практическая значимость работы заключается в синтезе новых  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот и в использовании их в качестве ингибиторов солеотложения. Получение активированных сплавов алюминия и их применение в качестве коагулянтов для очистки пластовых вод Западного Казахстана.

### **Апробация результатов диссертационной работы.**

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных конференциях и симпозиумах: - Международный конгресс - 6<sup>th</sup> International Congress "Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety - Toxicology and Ecology Issues". (3-10 мая, 2015 г., Гераклион, Крит, Греция); - Международные Сатпаевские чтения «Роль и место молодых ученых в реализации новой экономической политики Казахстана». Апрель, 2015, Алматы, Казахстан; - Международный конгресс - 7<sup>th</sup> International Conference «Biomaterials and Nanobiomaterials Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues». (8-15 мая, 2016. Гераклион, Крит, Греция; - «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии» (Алматы: КазНУ им аль-Фараби); - Научно-практическая конференция "Новые достижения в проектировании: взгляд в будущее". - ТОО НИПИ "Каспиймунайгаз"-2016 г апрель, Атырау, Казахстан; – Международная конференция - Международный Беремжановский съезд по химии и химической технологии, 9-10 декабря 2016, Алматы, Казахстан; - Международная конференция - International workshop on UK research collaboration with Kazakhstan "Utilization and treatment of wastes arising from mining activities, oil and other industries" Newton-Al-Farabi. – 2016, Алматы, Казахстан; - Международный конгресс - Congress "Société Française de Génie des Procédés" (12-13 июля 2017 г. Нанси, Франция); - Международные Сатпаевские чтения «Инновационные решения традиционных проблем: инженерия и технология, 2018, Алматы, Казахстан; - Международная научно-практическая конференция «Современные тренды высшего образования и науки в области химической и биохимической инженерии», 13-14 сентября 2018, Алматы, Казахстан.

### **Публикации.**

По результатам диссертации опубликовано 14 работ.

Основные результаты исследования Исабаева Е.А. изложены в 1 статье в изданиях из перечня, утвержденных Комитетом по контролю в сфере

образования и науки Республики Казахстан, 2 инновационных патента РК приравненных к статьям утвержденных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Республики Казахстан, 1 статье в журнале входящих в базу данных «Scopus», 1 статье в журнале входящий в базу данных «Thomson Reuters», 9 тезисов докладов в международных конференциях, в том числе, 3 тезиса в странах дальнего зарубежья.

**Личный вклад автора.**

Осуществлен обзор и анализ литературы по тематике диссертации, проведены экспериментальные исследования, анализ полученных результатов, их интерпретация и обсуждение.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из 4 разделов, заключения, списка использованных источников из 149 наименований. Работа изложена на 110 страницах, включает 36 рисунков и 14 таблиц.

## ANNOTATION

Theses for the degree of Doctor of Philosophy (PhD) in the specialty  
6D072100 – «Chemical technology of organic substances»

Yerzhan A. Issabayev

### **New inhibitors and coagulants based on organophosphate and activated aluminum to prevent scaling and water purification**

#### **General description of work**

This paper is devoted to the development and synthesis of new organophosphorus substances -  $\beta$ -aminophosphonic acids and their esters by condensation of flexible-chained aromatic diamines with aldehydes, phosphorous acid and its derivatives, and the possibility of using them as scaling inhibitors.

Production of activated aluminum alloys and development of methods for their use as coagulants for the purification of reservoir, industrial and sewage waters.

Comprehensive physico-chemical analysis of reservoir waters of Western Kazakhstan.

#### **Relevance of the research topic**

Currently, in the Republic of Kazakhstan and in many other countries of the world, most of the large oil fields in Kazakhstan have entered the final stage of development. Under operating conditions, there are deposits with hard-to-recover reserves of hydrocarbon raw materials, the extraction of which is complicated by the deposition of salts, paraffins, the formation of stable emulsions, high gas factors, a significant amount of mechanical impurities, increased corrosive activity of the products.

Salinity in the development and exploitation of oil fields is a complex problem and is still not well understood. Deposits of inorganic salts, especially in wellbore downhole pumping equipment, are found in almost all regions of oil production and significantly reduce the turnaround time of work, and increase downtime of wells, which leads to a decrease in oil production, deterioration of technical and economic indicators, the cost of production. salts is considered as mass crystallization, due to the presence of solutions supersaturated with salts and including the stages of nucleation, crystal growth and recrystallization of the salt precipitate, which can proceed alternately or simultaneously [1]. During the development and exploitation of oil deposits, salt deposits occur with the predominance of the following types of salts: calcite —  $\text{CaCO}_3$ , gypsum —  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , anhydrite —  $\text{CaSO}_4$ , barite —  $\text{BaSO}_4$ , baritocestin —  $\text{Ba}(\text{Sr})\text{SO}_4$ , halite —  $\text{NaCl}$ . In the later stages of the development of deposits, deposits of sulfide salts, mainly iron sulfide, appear. In general, the sediments of salt deposits are not monomineralic and have a complex petrographic composition,

including both mineral and organic parts. According to the structure of salt deposits, micro- and fine-crystalline precipitates, dense layered precipitates with various degrees of crystallization with the inclusion of hydrocarbons and coarse-crystalline precipitates are distinguished. [2].

Currently, oil companies are actively pursuing a strategy to intensify production, which leads to a decrease in bottomhole pressure and intensive degassing, contributes to the displacement of the onset of salt deposition closer to the bottom of the well. Reagent water treatment to prevent scaling is the most effective and affordable, since it does not require significant capital investments, and the preparation and dispensing units of reagents are quite simple and reliable in operation. Organophosphonates (RP), an effective scaling inhibitor, make up a significant share of this production. However, it should be noted that many inhibitors have several disadvantages when used in Kazakhstani fields. Most of them are poorly compatible with reservoir waters, in which the salt content is significantly higher than in the fields of several foreign countries. Many are incompatible with antifreeze and therefore cannot be used at low temperatures. The preparations do not always possess universality of action with regard to sediments of mixed composition [3].

An important role has recently been played by environmental aspects, with each year increasing requirements for the content of inhibitors in the discharged wastewater, which requires the production of reagents that are most effective and do not create large environmental loads. Coagulants may be considered in this role.

During the development of oil fields, industrial wastewater is formed, containing a large amount of oil. Oil drilling, which consumes significant amounts of water, is a source of effluent that contains drill cuttings and waste drilling mud. To separate fine particles of suspensions and emulsions during the purification of water from oil, water effluents that have passed the stage of mechanical purification are exposed to coagulating reagents. With the help of coagulants, the stability of the oil emulsion phase is disrupted. To ensure maximum separation of oil particles from a thin emulsion, first of all, destabilization of colloidal particles through the introduction of coagulating additives is required [4].

The most common of these are aluminum-containing reagents [5,6].

Coagulation - one of the main methods of pre-treatment of water - is a complex set of physico-chemical processes that characterize the excess of the forces of molecular attraction between particles of the dispersed phase of electrostatic repulsion forces. Simplified notions of coagulation, as a “mechanical capture” of contaminants by precipitating flakes, or as a consequence of the appearance of a new kinetically unstable phase in the system, do not fully reflect the totality of the process phenomena. whole families of modern coagulants, the production and operation principle of which are the same, but the results of the water treatment process, which could vary. Consequently, research is also needed on the basis of which it will be possible to choose a particular coagulant depending on certain conditions and to make a prediction of the quality of the clarified water obtained [7].



Thus, it is urgent to create effective scale inhibitors and coagulants that do not contain heavy metals, which makes it possible to use them even with stricter requirements for wastewater quality.

### **The purpose and objectives of the study**

The aim of the work is to create new scale inhibitors based on flexible-chain aromatic diamines, as well as a new generation of coagulants for cleaning and reducing the corrosive activity of reservoir, circulating and waste waters.

To achieve this goal, the following tasks were defined:

- synthesis of new organophosphorus compounds based on flexible chain aromatic amines, aldehydes and phosphorous acid, as well as its analogues. Determination of the optimal reaction conditions, determination of the structure of the synthesized reagents by the combined use of modern physicochemical methods;
- monitoring the synthesis of organophosphorus compounds and determining the kinetic parameters of the process;
- study of the inhibitory scaling activity of the developed reagents on model water-salt solutions and a comparative analysis of their activity with industrial-produced inhibitors
- study of the effect of new reagents on the mechanism of crystal formation and their morphology using scanning electron microscopy;
- a comprehensive physico-chemical analysis of the formation waters of oil fields in Western Kazakhstan;
- obtaining new coagulants based on activated aluminum alloys and testing them in the reservoir waters of Western Kazakhstan;
- development of the technological scheme for obtaining new organophosphorus reagents.

### **The objects of study are**

organophosphorus compounds from flexible chain aromatic diamines, ketones, phosphorous acid and its derivatives. Aluminum alloys activated by indium, gallium and tin metals.

### **Subject of study**

are the processes of production of  $\alpha$ -aminophosphonic acids activated by aluminum alloys, as well as the processes of purification and water treatment of reservoir, waste and circulating waters using the developed reagents.

## Research methods

The research methodology is based on a scientific and technical approach to the analysis of the processes of obtaining various methods of condensation and the testing of scale inhibitors.

Investigation of inhibitors, activated alloys of aluminum and formation waters by modern physicochemical methods: IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - NMR spectroscopy, mass spectroscopy, SEM, energy dispersive X-ray spectroscopy, TG/DSC analysis. Testing the inhibitory activity of the synthesized scale inhibitors.

### The scientific novelty of the thesis is:

- for the first time it was theoretically substantiated and experimentally carried out the synthesis of new organophosphorus compounds -  $\alpha$ -aminophosphonic acids by aminomethylphosphorylation of flexible-chain aromatic diamines, ketones, phosphorous acid and its derivatives. The optimal reaction conditions were revealed and their structure was determined by the combined use of modern physicochemical methods - IR spectrometry with Fourier transform,  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR spectrometry, mass spectroscopy, TG/DSC analysis, etc.;

- For the first time, the synthesis of  $\alpha$ -aminophosphonic acids was monitored, and the kinetic parameters of the process were determined;

- For the first time, the inhibitory scaling activity of the developed reagents on model water-salt solutions and their comparative study with industrial scale inhibitors was studied;

- for the first time, the effects of the compounds obtained on the mechanism of crystal formation and their morphology were studied by scanning electron spectroscopy;

- For the first time, a comprehensive physico-chemical analysis of the reservoir waters of Western Kazakhstan;

- for the first time, new coagulants were obtained and tested on the reservoir waters of Western Kazakhstan;

- for the first time, an optimal technological scheme was developed for the production of new  $\alpha$ -aminophosphonic acids from flexible-chain aromatic diamines.

### Validity and authenticity

The obtained data are confirmed by the results of repeated repetition of experiments using the most modern and reliable equipment (IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -spectroscopy, mass spectroscopy, SEM, DSC, energy dispersive X-ray spectroscopy, TG/DSC analysis). The method of scanning electron microscopy allows us to estimate the shapes and sizes of crystal samples, while energy dispersive X-ray spectroscopy provided identification of their composition. The reliability of the developed scientific provisions was carried out by comparing the results obtained by various methods. The

results of the study are confirmed by the use of modern equipment with an accuracy class of 0.25-0.5, and methods of analysis, as well as reproducibility of research results.

### **Communication work with the plan of state scientific programs.**

This thesis is carried out according to scientific and technical programs, as well as economic agreements:

“Scientific and technical substantiation of innovations in the chemical cluster in the field of creating new materials and technologies for increasing the efficiency and environmental sustainability of industrial production”. Project number 2018 / BR053630. Contract No. 259 of March 28, 2018

"Hydrogen energy activated alloys of metals in solving complex environmental problems." Project number 2018 / AP0513541. Contract No. 110 dated March 5, 2018

“Development of an integrated environmentally safe technology for utilization of industrial waste from oil refining of the “Atyrau refinery” LLP, demetallization and sulfur removal of heavy oils and petroleum products using the new generation of EAV hydrogen energy”. Contract No. 359-18 dated 04.19.2018

"Services for determining the possibility of using methods for removing oil from the ARPD in the ponds of additional sludge" Atyrau refinery" LLP. Contract No. 943-17 of August 2017

“Development of a method for chemical destruction of bottom sediments in fuel oil tanks of “Pavlodar oil chemistry refinery” LLP Contract No. 15146.06 of March 30, 2017

### **The main provisions for the defense:**

- development and synthesis of new  $\alpha$ -aminophosphonic acids obtained by condensation of aromatic flexible-chain diamines with ketones and phosphorous acid and its derivatives to inhibit the scaling of highly mineralized reservoir, circulating and waste waters;

- determination of the structure of  $\alpha$ -aminophosphonic acids by means of Fourier transform infrared spectroscopy models,  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopy, mass spectroscopy, TG/DSC analysis, etc;

- monitoring the synthesis of  $\alpha$ -aminophosphonic acids and calculating the kinetics of the process based on it;

- scaling inhibitory activity of the developed reagents on model water-salt solutions and their comparative study with industrial-produced scale inhibitors;

- influence of the obtained compounds on the mechanism of crystal formation and their morphology by scanning electron spectroscopy;

- complex physico-chemical analysis of stratal waters of Western Kazakhstan;

- obtaining new coagulants and their testing on the reservoir waters of Western Kazakhstan;

- technological scheme for obtaining new  $\alpha$ -aminophosphonic acids based on flexible-chain aromatic diamines.

## **Theoretical and practical significance of the work**

The theoretical significance of the work lies in the development of methods for the synthesis of амино-aminophosphonic acids, the establishment by the methods of IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopy and mass spectroscopy of the structure of the new амино-aminophosphonic acids.

The practical significance of the work lies in the synthesis of new  $\alpha$ -aminophosphonic acids and in their use as scale inhibitors. Production of activated aluminum alloys and their use as coagulants for the purification of formation waters of Western Kazakhstan.

## **Testing the results of the thesis**

The results of the thesis were reported and discussed at scientific conferences and symposia: - International Congress - 6<sup>th</sup> International Congress "Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety - Toxicology and Ecology Issues". (3-10 мая, 2015 г., Heraklion, Crete, Greece); - International Satpayev readings "The role and place of young scientists in the implementation of the new economic policy of Kazakhstan." April 2015, Almaty, Kazakhstan; - International Congress - 7<sup>th</sup> International Conference «Biomaterials and Nanobiomaterials Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues». (8-15 May, 2016. Heraklion, Crete, Greece; - «Modern problems of higher education and science in the field of chemistry and chemical engineering» (Almaty: Al-Farabi Kazakh National University); - Scientific-practical conference "New achievements in design: a look into the future". - International Satpaev readings "Scientific heritage of Shakhmardan Essenov", 2017, Almaty: KazNRTU - International Beremzhanovsky Congress on Chemistry and Chemical Technology, December 9-10, 2016, Almaty, Kazakhstan; - International Conference - International workshop on UK research collaboration with Kazakhstan "Utilization and treatment of wastes arising from mining activities, oil and other industries" Newton-Al-Farabi. – 2016, Almaty, Kazakhstan; - International Congress - Congress "Société Française de Génie des Procédés" (July 12-13, 2017 Nancy, France); - International Satpayev's Readings "Innovative Solutions to Traditional Problems: Engineering and Technology, 2018, Almaty, Kazakhstan; - International scientific and practical conference "Modern trends of higher education and science in the field of chemical and biochemical engineering", September 13-14, 2018, Almaty, Kazakhstan.

## **Publications**

According to the results of the thesis 14 works were published.

The main results of the study Isabaeva E.A. are set out in 1 article in publications from the list approved by the Committee on Control in the Field of Education and Science of the Republic of Kazakhstan, 2 innovative patents of the Republic of Kazakhstan equal to the articles approved by the Committee on Control in Education

and Science of the Republic of Kazakhstan, 1 article in the journal of the database “Scopus”, 1 article in the journal included in the database “Thomson Reuters”, 9 abstracts in international conferences, including 3 abstracts in foreign countries.

### **Personal contribution of the author**

A review and analysis of the literature on the topic of the thesis was carried out, experimental studies, analysis of the obtained results, their interpretation and discussion were carried out.

### **The structure and scope of the thesis**

The thesis work consists of 4 sections, conclusion, list of references from 149 titles. The work is presented on 110 pages, includes 36 figures and 14 tables.