

## ОТЗЫВ

**официального рецензента на диссертационную работу Исабаева Ержана Арынгазыевича на тему: «Новые ингибиторы и коагулянты на основе фосфорорганических веществ и активированного алюминия для предотвращения солеотложения и очистки воды», представленную на соискание ученой степени доктора философии (PhD) по специальности 6D072100 – химическая технология органических веществ**

Одним из приоритетных направлений развития науки является разработка новых материалов со специальными свойствами различного практического назначения. Особое внимание приобретают материалы, используемые в качестве реагентов для ингибирования солеотложений, создающих большие трудности при разработке и эксплуатации нефтяных месторождений. Немаловажную роль при этом играют и экологические аспекты, требующих получения ингибиторов, обладающих наибольшей эффективностью и не создающих больших экологических нагрузок.

Большой интерес в этом плане вызывают фосфорорганические соединения – производные  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот, обладающих широким спектром действия, среди которых можно выделить ингибирование процессов солеотложения и коррозии. Однако, многие из них проявляют ряд недостатков при использовании в условиях казахстанских месторождений. Поэтому возникает необходимость создания адаптированных к местным условиям новых производных этого класса соединений.

Разработка и бурение нефтяных скважин сопровождается расходом большого количества воды, что в свою очередь, приводит к образованию производственных стоков, содержащих значительные количества нефти, буровой шлам и отработанные буровые растворы. Такого рода стоки после механической очистки подвергаются обработке коагулирующими реагентами, наиболее распространенными из которых являются алюмосодержащие.

В связи с вышесказанным **актуальность темы** диссертационной работы **Исабаева Ержана Арынгазыевича «Новые ингибиторы и коагулянты на основе фосфорорганических веществ и активированного алюминия для предотвращения солеотложения и очистки воды»**, посвященной разработке новых  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот путем конденсации гибкоцепных ароматических диаминов, альдегидов фосфористой кислотой и ее эфирами для ингибирования солеотложения при нефтедобыче, а также создание и испытание новых активированных сплавов алюминия в качестве эффективных коагулянтов, не вызывает сомнений.

Диссертационная работа имеет **тесную связь с общенаучными и общегосударственными программами**, т.к. выполнялась в соответствии с планами научно-технической программы КазНУ им. К.И. Сатпаева «Научно-техническое обоснование инноваций химического кластера в области создания новых материалов и технологий для повышения эффективности и экологической

устойчивости промышленного производства» (№ проекта 2018/BR053630, Договор № 259 от 28.03.2018 г. с КН МОН РК, 2018-2020 г.г.), проекта по грантовому финансированию «Водородная энергетика активированных сплавов металлов в решении сложных экологических проблем» (№ проекта 2018 AP0513541, Договор № 110 от 05.03.2018 г. с КН МОН РК, 2018-2020 г.г.), а также в рамках хозяйственных договоров: «Разработка комплексной экологически безопасной технологии 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 30.03.2017 г.).

В диссертационной работе в соответствии с поставленными задачами проведены комплексные исследования и получены следующие **основные научные результаты**:

1 Реакцией аминометилфосфорилирования гибкоцепных ароматических диаминов и альдегидов фосфористой кислотой и ее производными осуществлен теоретически обоснованный синтез новых фосфорорганических соединений –  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот. Выявлены оптимальные условия реакции, ее механизм и различными методами физико-химического анализа (ИК спектрометрии с Фурье преобразованием,  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектрометрии, масс-спектропии, ТГ/ДСК анализа) с использованием приборов последнего поколения установлено их строение;

2 Методом  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектрометрии проведен мониторинг синтеза  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот, позволивший изучить кинетику процесса и определить оптимальные для допустимого превращения фосфористой кислоты в конечный продукт время и температуру;

3 На модельных водно-солевых растворах изучена ингибирующая со­леотложение активность разработанных реагентов в сравнении с промышленно-производимыми ингибиторами со­леотложения. Установлено, что по данному параметру они обладают сопоставимыми значениями. Изучено влияние полученных соединений на механизм образования кристаллов и их морфологию методом сканирующей электронной спектроскопией. Выявлено, что они проявляют кристаллоразрушающее действие;

4 Проведены испытания ряда активированных реагентов  $\text{CaO}$  на пластовых водах нефтяных месторождений Западного Казахстана, выбран наиболее эффективный. Осуществлен комплексный физико-химический анализ пластовых вод до и после обработки коагулянтом  $\text{CaO}$ -85. Показано, что активированные сплавы  $\text{CaO}$  с водой обладают хорошими адсорбирующими свойствами и могут быть рекомендованы к использованию для очистки воды на предприятиях нефтедобычи;

5 Разработана оптимальная технологическая схема получения новых  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот на основе гибкоцепных ароматических диаминов.

Полученные Е.А. Исабаевым научные результаты полностью удовлетворяют требованиям п.п. 2, 5, 6 «Правил присуждения ученых степеней».

Результаты, выводы и заключения, сформулированные в диссертационной работе, являются **обоснованными и достоверными**, поскольку подтверждаются совокупностью полученных экспериментальных данных и их интерпретацией с привлечением современных знаний в областях, близких к тематике исследований, а также применением современных методов физико-химического анализа (ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, электронно-сканирующая микроскопия, термическая рентгенография).

**Степень новизны** научных положений, выводов и заключения, сформулированных в диссертации, подтверждается опубликованием основных результатов в 1 научном журнале, рекомендованном Комитетом по контролю в сфере образования и науки, и 2 зарубежных журналах, входящих в базу данных «Scopus» и ClarivateAnalytics (Thomson Reuters), получением 2 инновационных патентов РК. При этом:

➤ Выводы 1, 2 являются новыми, т.к. впервые аминометилфосфорилированием гибкоцепных ароматических диаминов и альдегидов фосфористой кислотой и ее производными осуществлены синтезы новых фосфорорганических соединений –  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот. Выявлены оптимальные условия их получения, использованием комплекса современных физико-химических методов установлено их строение и изучена ингибирующая активность этих соединений в процессах солеотложения;

➤ Выводы 3, 4 являются новыми, поскольку впервые методом  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектроскопии проведен мониторинг синтеза  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот, изучена кинетика и проведен расчет кинетических параметров, определены оптимальные время и температура, для допустимого превращения фосфористой кислоты в конечный продукт. Установлены кристаллоразрушающие свойства этих соединений;

➤ Выводы 5, 6 являются новыми, т.к. впервые проведен комплексный физико-химический анализ пластовых вод нефтяных месторождений Западного Казахстана. Показано, что для предотвращения образования минеральных солей на нефтеперерабатывающем и нефтетранспортирующем оборудовании не следует допускать смешение карбонатных и сульфатных вод. Проведены испытания коагулянтов на пластовых водах нефтяных месторождений Западного Казахстана, проведен сравнительный физико-химический анализ пластовых вод до и после обработки коагулянтами. Показано, что активированные сплавы  $\text{CaO}$  с водой являются прекрасными адсорбентами и могут быть использованы для очистки воды на предприятиях нефтедобычи;

➤ Вывод 7 является новым, поскольку впервые разработана оптимальная технологическая схема получения новых  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот из гибкоцепных ароматических диаминов.

Докторант демонстрирует комплексный подход к решению поставленных задач, начиная с выбора объектов исследования, с последующим созданием на их основе новых  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот, установлением основных закономерностей их получения, изучением строения и основных свойств, испытанием коагулянтов на пластовых водах Западного Казахстана и выбором из них наиболее эффективного и, заканчивая разработкой технологии проведения процесса аминотилфосфорилирования гибкоцепных ароматических диаминов. Такой системный подход свидетельствует о **внутреннем единстве** полученных результатов и органичном сочетании всех разделов диссертационной работы, а также положений и выводов, сформулированных на их основе.

Диссертационная работа Е.А. Исабаева направлена на решение актуальной проблемы, имеющей теоретическое и прикладное значение в области химической технологии органических веществ. **Теоретическая значимость** работы заключается в теоретическом обосновании метода аминотилфосфорилирования гибкоцепных ароматических диаминов и альдегидов фосфористой кислотой и ее производными с образованием на их основе новых  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот, установлении различными методами физико-химического анализа их строения, выявлении ингибирующей активности, кристаллоразрушающего свойства. **Практическая значимость** полученных результатов определяется разработкой ингибиторов солеотложения – новых  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот, и технологии их получения; новых коагулянтов – активированных сплавов алюминия, для очистки пластовых вод нефтяных месторождений Западного Казахстана.

Диссертационная работа Исабаева Е.А. представляет собой комплексное, завершённое исследование в области химической технологии органических веществ. Она хорошо оформлена, имеет большой объем, все эксперименты выполнены очень тщательно и хорошо описаны. Литературный обзор соответствует тематике диссертации, изложен в логической последовательности. На основании его анализа автором сделан вывод о целесообразности поиска новых ингибиторов солеотложения в ряду  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот.

По полученным докторантом результатам **опубликованы** 14 работ, в том числе 1 научная статья в издании, рекомендованном Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, и 2 – в журналах, входящих в базу данных Scopus и ClarivateAnalytics, тезисы 9 докладов международных конференций, 2 инновационных патента РК. В публикациях **достаточно полно отражены** основные положения, результаты, выводы и заключения диссертационной работы.

**Аннотация** полностью **соответствует** содержанию диссертации.

По содержанию работы имеются незначительные **замечания**:

1. В работе показано, что общая минерализация уменьшается после обработки пластовых вод активированными сплавами алюминия. Однако нет объяснений этому явлению. В качестве рекомендации было бы уместным представить механизм действия коагулянтов.

2. Автором произведен расчет константы скорости и энергии активации реакции конденсации 4,4'-(пропан-2,2-диилбис(4,1-фенилен)бис(окси)дианилина и фосфористой кислоты, используя уравнение Аррениуса. Однако, несмотря на

то, что приводится график зависимости  $\ln k_r$  от обратной температуры, не рассчитана энергия активации по тангенсу угла наклона графическим методом, что позволило бы сравнить энергии активации процесса, рассчитанные двумя способами.

3. В работе имеются грамматические и стилистические ошибки, опечатки неудачные выражения, указанные диссертанту в личной беседе.

Однако указанные недостатки не затрагивают основные положения, выводы и результаты диссертационной работы.

Исходя из выше изложенного, диссертационная работа «Новые ингибиторы и коагулянты на основе фосфорорганических веществ и активированного алюминия для предотвращения солеотложения и очистки воды» по своей актуальности, научной новизне, важности для теории и практики, объему экспериментальных исследований полностью соответствует требованиям раздела 2 «Правил присуждения ученых степеней» Комитета по контролю в сфере образования и науки РК, а ее автор – Исабаев Ержан Арынгазыевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора философии (PhD) по специальности 6D072100 – химическая технология органических веществ, за решение приоритетной задачи: создание новых  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот и технологии их получения, исследование их структуры и свойств, выявление эффективных коагулянтов для очистки пластовых вод нефтяных месторождений Западного Казахстана.

Официальный рецензент: заведующий лабораторией синтеза и физикохимии полимеров АО «Институт химических наук им.А.Б. Бектурова», доктор химических наук, профессор

*М.Б. Умерзакова* – М.Б. Умерзакова

11 апреля 2019 г.



