

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы на тему:

«Новые поверхностно-активные вещества на основе модифицированных отходов полиэтилентерефталата для нефтепромысловой химии»

представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D073900 – Нефтехимия

Мерекенова Асем Кайратбековна

Цели и задачи исследований. Целью работы является разработка научных основ создания и синтез новых реагентов химического действия взаимодействием бисгидроксиэтилтерефталата с полиоксиэтиленсорбитанмоноолеатом, фосфорилирующими агентами, а также бисгидроксиэтилтерефталамида с полифосфорной кислотой. Изыскание путей практического применения полифункциональных реагентов.

В связи с поставленными целями были определены следующие задачи:

- синтез новых поверхностно-активных веществ на основе мономеров ПЭТ (полиэтилентерефталат), полученных методом химической переработке бытовых отходов полиэтилентерефталата;
- исследование физико-химических свойств разработанных поверхностно-активных веществ (ПАВ);
- установление структуры и механизма образования новых ПАВ;
- практическое использование новых реагентов в качестве деэмульгатора водонефтяной эмульсии, ингибиторов коррозии и солеотложения.

Методы исследования. При выполнении исследований использовались современное оборудование, имеющие класс точности 0,25-0,5. Методы анализа осуществлялись по ГОСТ и трехкратной воспроизводимостью результатов исследований.

Исследование продуктов гликолиза и аминолиза, синтезированных ПАВ проводилось современными физико-химическими методами: ИК-спектроскопии, ТГ/ДСК, ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - ЯМР спектроскопии.

Поверхностное натяжение водных растворов неионогенных ПАВ измерялось методом отрыва кольца (Дю-Нуи) на тензиометре фирмы Kruss.

Исследование коррозионной защиты проводилось с применением потенциостата «Autolab PGSTAT 302 N».

Исследование морфологии образующихся кристаллов образцов твердых осадков солей CaCO_3 и CaSO_4 проводили с применением метода сканирующей электронной микроскопией JEOL JSM-6490LV.

Основные положения (доказанные научные гипотезы и другие выводы, являющиеся новыми знаниями), выносимые на защиту:

- новые поверхностно-активные вещества полученные конденсацией бисгидроксиэтилтерефталата с полиоксиэтиленсорбитанмоноолеатом.

Доказательство строения продуктов конденсации методами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразователем, а также ^1H -, ^{13}C - ЯМР-спектроскопии, ^1H - ^1H -ЯМР-спектроскопией;

- новые поверхностно-активные вещества полученные путем фосфорилированием бисгидроксиэтилтерефталата и бисгидроксиэтилтерефталамида фосфорилирующими агентами, доказательство строения продуктов методами ИК-, ^1H -, ^{31}P -, ^{13}C -, ^1H - ^1H - ЯМР спектроскопией;

- результаты испытаний эфира полиоксиэтиленсорбитанамоноола бисгидроксиэтилтерефталата в качестве деэмульгатора аномально стойких водонефтяных эмульсий;

- результаты испытаний применения эфиров фосфорных кислот в качестве ингибиторов коррозии и солеотложения.

Описание основных результатов исследования.

Впервые осуществлены исследования по изысканию путей и возможностей комплексного использования и применения бытовых отходов полиэтилентерефталата. Сделано заключение о том, что экономически целесообразна химическая модификация отходов ПЭТ.

Доработан и экспериментально осуществлен процесс деполимеризации ПЭТ этиленгликолем и моноэтаноламином, с образованием бисгидроксиэтилтерефталата (БГЭТ) и бисгидроксиэтилтерефталамида (БГЭТА). Структура и состав БГЭТ, БГЭТА доказаны методами ИК-, ^1H -, ^{13}C - ЯМР спектроскопией.

Впервые теоретически обоснован и экспериментально осуществлен синтез нового поверхностно-активного вещества (ПАВ) в основе которого лежит реакция этерификации БГЭТ полиоксиэтиленсорбитанмоноолеатом. Изучен состав и структура нового реагента методами спектрометрических исследований : ИК, ^1H -, ^{13}C ЯМР. Предложен и обоснован механизм процесса, основанный на кинетических параметрах реакции этерификации. Изучена деэмульгирующая активность ПАВ при разрушении водонефтяной эмульсии месторождения Узень скважина № 5857, показано что по степени разрушения водонефтяной эмульсии разработанный деэмульгатор не уступает лучшему промышленному аналогу. С целью уменьшения времени отстоя и увеличения степени деэмульсации разработаны композиционные составы для разрушения образцов нефтяных эмульсий на основе синтезированного ПАВ и промышленного деэмульгатора Рандем 2208 . Показано, что новый композиционный состав (в соотношении 1:3 и 1:4) позволяет уменьшить время отстоя до 20 минут и увеличить степень деэмульсации до 90%.

Впервые теоретически обоснован и экспериментально осуществлен синтез новых фосфорорганических соединений – эфиров фосфорных кислот в основе которого лежат реакции фосфорилирования БГЭТ и БГЭТА полифосфорной кислотой, ортофосфорной кислотой и фосфорным ангидридом. Предложен и обоснован механизм процесса. Структура и состав

фосфорорганических реагентов доказаны с использованием современных физико-химических методов анализа: ИК-, ^1H -, ^{31}P , ^{13}C -спектроскопии, COSY (^1H - ^1H) двумерная гомоядерная корреляционная спектроскопия.

Изучено влияние эфиров фосфорной кислоты БГЭТ на коррозионно-механическое разрушение образцов пластин марки ст.3 в различных температурных интервалах, а также разрушение электрода марки ст.3 под действие проводящего электрического тока. Показано что, максимальный защитный эффект при методе гравиметрических испытаний составляет 85%, при концентрации ингибитора 200 ppm, а эффективность защитного действия при методе электрохимических испытаний составляет 70,9%, при концентрации ингибитора 200 ppm.

Изучена ингибирующая активность разработанных эфиров фосфорной кислоты БГЭТ и эфиров фосфорной кислоты БГЭТА на модельных водно-солевых растворах. Установлено, что ингибиторы обладают комплексными действиями по отношению к карбонатным и сульфатным отложениям. Методом сканирующей электронной микроскопии, изучена морфология кристаллов до и после обработки ингибиторов, показано что ингибиторы обладают комплексобразующими свойствами, и способны встраиваться в поверхности зародышей кристаллизации, в следствие чего прекращается рост кристаллов.

Обоснование новизны и важности полученных результатов.

Ежегодно во всем мире образуется около 2 млрд. тонн твердых бытовых отходов (ТБО), из них 12 % составляют полимерные отходы, прогнозируется что к 2050 году количество ТБО будет увеличено до 3 млрд, тонн. В тоже время в Казахстане согласно данным опубликованным Комитетом по статистике МНЭ РК на 2018 год образовано порядка 4,319 млн тонн ТБО . При этом прогнозируется, что количество ТБО будет увеличено до 8 млн. тонн к 2025 году.

Захоронение отходов на полигонах по прежнему является основным методом размещения ТБО.

Среди полимерных отходов основной удельный вес занимает полиэтилентерефталат (ПЭТ) - 30 %, далее полиэтилен высокой плотности и полиэтилен низкой плотности - 17 %, полипропилен - 15 %, полистирол - 9 %, поливинилхлорид - 6 % и прочие карбо- и гетероцепные полимеры - 23 %.

Переработка полимерных отходов это самый ресурсосберегающий путь, который позволяет улучшить состояние окружающей среды, получать различные продукты, в том числе исходные мономеры, которые экономят первичное сырье, так как переработанные полимеры значительно дешевле исходного сырья на 40-90% в зависимости от типа полимера.

По данным статистических исследований степень переработки пластических масс в мире распределяется следующим образом

полиэтилентерефталат - 19,5%, полиэтилен высокой плотности - 10%, полиэтилен низкой плотности - 5%, полипропилен -1 %, полистирол -1 %, а отходы поливинилхлорида не перерабатываются. ПЭТ в отличие от других полимерных материалов достаточно легко поддается методами химической переработки, литья под давлением, экструзии, выдувного формования, термоформования, в связи с чем отходы полиэтилентерефталата самые перерабатываемые во всем мире.

Бытовые отходы ПЭТ являются не только источником ценного сырья для производства но и представляют собой серьезную экологическую угрозу для окружающей среды. Вывозимые на мусорные полигоны полимерные отходы не подвергаются коррозии и деструкции в естественных условиях, служат источником загрязнения воздушной среды, а продукты неполного распада пластиковых материалов попадая в грунтовые воды, оказывают прямое воздействие на почвенный покров, что приводит к непригодности использования значительных площадей. Таким образом, вопрос безопасной и высокоэффективной переработки бытовых отходов ПЭТ требует неотлагательного решения.

В связи с вышеизложенным, разработка научных основ создания и синтез новых реагентов химического действия на основе продуктов деполимеризации бытовых отходов полиэтилентерефталата станет важным ключом в решении данных вопросов.

Новизной диссертационного исследования являются разработанные способы синтеза новых реагентов комплексного действия с регулируемыми свойствами путем конденсации бисгидроксиэтилтерефталата (БГЭТ) с полиоксиэтиленсорбита-моноолеатом, а также способы этерификации БГЭТ и бисгидроксиэтилтерефталамида (БГЭТА) фосфорилирующими агентами. Предложенные пути практического применения разработанных реагентов и осуществлена оценка их в качестве деэмульгаторов, ингибиторов коррозии и солеотложения.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам.

Данная диссертация выполнялась согласно хозяйственным договорам:

- «Разработка способа химического разрушения донных отложений в мазутных резервуарах ТОО «ПНХЗ»» договор №15146.06 от 30 марта 2017 г.;
- «Услуги по определению возможности применения способов удаления АСПО нефти в прудах дополнительного отстоя ТОО «АНПЗ»». договор №943-17 от августа 2017 г.;
- «Проведение экспериментальных лабораторных исследований и опытных промышленных испытаний метода термохимического воздействия активированными сплавами на объектах нефтедобычи АО «Эмбаунайгаз»». договор №888-105 от 20.07.2015.

Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации

Личный вклад автора заключается в непосредственном выполнении экспериментальной части работы, анализе, обобщении и интерпретации полученных экспериментальных данных.

По теме диссертационной работы опубликовано 15 работ, включая 2 статьи в международных рейтинговых изданиях входящих в базы данных «Scopus» и «Web of science», 1 статья в изданиях из перечня, утвержденного Комитетом по контролю в сфере образования и науки Республики Казахстан, 5 инновационных патента РК, приравненных к статьям утвержденных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Республики Казахстан, 5 тезисов докладов на международных конференциях, в том числе, а также 2 тезиса докладов в странах дальнего зарубежья.

Результаты были представлены и обсуждены на международных научно-практических конференциях:

- Труды Международных Сатпаевских чтений "Роль и место молодых ученых и реализации новой экономической политики Казахстана", 2015, Алматы: КазНТУ;

- Труды Международные Сатпаевские чтения "Конкурентоспособность технической науки и образования", посвященной 25-летию независимости Республики Казахстан, 2016, Алматы: КазНТУ;

- Труды международной конференции студентов и молодых ученых "Эл Фараби Әлемі" 2016;

- 7th International Confrence. "Biomaterials and nanoboimaterials: Recent advances safety-toxicology and ecology issues, 2017, Heraklion, Crete;

- VII International workshop "Specialty polymers for environment protection, oil industry, bio-nanotechnology and medicine", 2017, Almaty;

- 8th International Confrence. "Biomaterials and nanoboimaterials: Recent advances safety-toxicology and ecology issues, 2018, Heraklion, Crete,

- I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры» , 2019, Москва.