

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті

ӘОЖ 677.21:66.066.3-032.32

Қолжазба құқығында

ОТАРБАЕВ НҰРЛЫБЕК ШЫРЫНБЕКҰЛЫ

**Мақта гудронын өңдеудегі жанама өнімдер негізінде мұнайдың
деэмульсация реагенттерін алу технологиясын әзірлеу**

6D072100 - Органикалық заттардың химиялық технологиясы
философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесші:

химия ғылымдарының докторы,
профессор
Надилов К.С.

М.Әуезов атындағы ОҚУ

Шетелдік ғылыми кеңесші:

техника ғылымдарының
докторы, профессор
Капустин В.М.

И.М.Губкин атындағы

Мұнай және газ (ҒЗИ) РМУ

Қазақстан Республикасы
Шымкент, 2020

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	4
АНЫҚТАМАЛАР	5
БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	7
КІРІСПЕ	8
1 АНАЛИТИКАЛЫҚ ШОЛУ	13
1.1 Мұнайды дайындауда мұнай эмульсиясын бұзу проблемасының қазіргі жағдайын талдау	13
1.2 Су-мұнай эмульсияларын бұзу үшін деэмульгаторлар әсерінің тиімділігі	18
1.2.1 Су-мұнай эмульсияларының деэмульгаторларын қолдану тиімділігінің критерилері	18
1.2.2 Реагенттердің деэмульгирлеуші белсенділігін бағалау	22
1.2.3 Композициялық деэмульгаторларды қолданудың артықшылықтары мен перспективтері	25
1.2.4 Мұнайды өндірістік дайындауға арналған деэмульгаторлар композициясының құрамын оптимизациялау	37
1.3 Май қышқылдарын оксиэтилдеудің технологиялық сызба-нұсқасы	38
1.4 Май қышқылдарын алудың теориясы мен тәжірибесі	44
1.5 Аналитикалық шолудың қорытындылары	48
2 РЕАГЕНТ-ДЕЭМУЛЬГАТОРЛАРДЫ АЛУ ҮШІН ШИКІЗАТТАРДЫ, НЫСАНДАР МЕН ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІН ТАҢДАУ	50
2.1 Зерттеудің бағытын таңдау, оны негіздеу, есептерді шешу әдістері және оларды салыстырмалы бағалау	49
2.2 Зерттеу нысандары	50
2.3 Зерттеулерді жүргізетін әдістемелер мен қондырғылар таңдау	52
2.3.1 Гудронның сабындануы	52
2.3.2 Сабындану санын, сабынның мөлшері мен бос май қышқылдарының мөлшерін анықтау	53
2.3.3 Май қышқылдарының экстракциясы	55
2.4 Май қышқылдары қоспасын анықтау	57
2.5 Деэмульгатор синтезі	58
2.5.1 Реагенттің деэмульгирлеуші қабілетін анықтау	60
2.6 Мұнайдағы су мен тұздарды анықтау	62
3 МАҚТА ГУДРОНДАРЫН ӨНДЕУДЕГІ ҚОСАЛҚЫ ӨНІМДЕРДІҢ НЕГІЗІНДЕ МҰНАЙДЫ ДЕЭМУЛСАЦИЯЛАУ РЕАГЕНТТЕРІН АЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЖАСАУ	65
3.1 Дистилляция гудронынан бастапқы май қышқылдарын бөліп алу	65

3.1.1	Гудронды сабындау процесіне әсер ететін негізгі факторлардың механизмі мен кинетикасын зерттеу	68
3.2	Сабындалған гудроннан май қышқылдарының қоспасын бөліп алу	74
3.3	Май қышқылдарын экстракциялау	76
3.3.1	Араластырғыш-тұндырғыш экстракторда май қышқылын экстракциялау	77
3.4	Шикі мұнайды сусыздандыруға арналған реагенттерді алу	78
3.4.1	Май қышқылдарын оксиэтилдеу	78
3.4.2	Оксиэтилдеу процесінің негізгі параметрлерін таңдау	82
3.4.3	Алифатикалық спирттермен май қышқылдарын этерификациялау	89
3.4.4	Реагентті деэмульгаторларды алу және зерттеу	91
3.4.5	Оксиэтилденген май қышқылдары негізіндегі мұнайды терең сусыздандыру мен тұзсыздандыруға арналған құрам	92
3.4.6	Май қышқылы эфирлерінің негізіндегі су-мұнай эмульсияларын бұзуға арналған комплексті әсер ететін композициялық құрам	93
3.5	Экономикалық тиімділігін есептеу және мұнайды эмульсациялау үшін алынған реагенттерді сынау	109
	ҚОРЫТЫНДЫ	114
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	116
	ҚОСЫМШАЛАР	136

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕ

Диссертациялық жұмыста келесідей стандарттарға сілтемелер жасалынды:
Қазақстан Республикасының 18.02.2011 жылғы №407-IVЗРК «Ғылым туралы» заңы;

ҚР ЖМББС 5.04.034-2011. Қазақстан Республикасының жалпыға міндетті білім беру стандарты. Жоғары оқу орнынан кейінгі білім. Докторантура. Негізгі ережелер (№1080 2012 жылдың 23 тамызында енгізілген өзгерту).

№ 127 2011 жылдың 31 наурызындағы ғылыми дәрежені беру ережесі.

МЕСТ 7.1-2003. Библиографиялық жазба. Библиографиялық сипаттама. Құрастырудың жалпы талаптары мен ережелері.

ЕСТ 18-114-73. Госсипол шайыры.

Р МЕСТР 50346-92. Этилен тотығы және ионогенді емес беттік-активті заттардың қоспасы негізінде алынған ионогенді емес беттік-активті заттар. Лайлану температурасын анықтау.

МЕСТ 13979.11-83. Мақта шроттары мен күнжаралары. Бос госсиполды анықтау әдісі.

МЕСТ 25.916-83. Екіншілік материалдық ресурстар. Терминдер мен анықтамалар.

МЕСТ 24026-80. Зерттеулік сынақтар.Тәжірибені жоспарлау. Терминдер мен анықтамалар.

ҚР СТ 2.1-2000. Электронды өлшеу құралдары. Терминдер мен анықтамалар, қателіктерді өрнектеу әдістері және сынақты жүргізудің жалпы ережелері.

Р МЕСТ 52677-2006. Өсімдік майлары, жануар майлары мен олардың өңделген өнімдері. Май қышқылдарының трансизомерлерінің массалық үлестерін анықтау әдістері.

Р ЕМ МЕСТ 14110-2010. Қатты және сұйық майлардың туындылары. Май қышқылдарының метилді эфирлері (FAME). Метанолдың мөлшерін анықтау.

Р ХСҰ МЕСТ 5508-2010. Өсімдік пен жануарлардың қатты және сұйық майлары. Газды хроматографиямен май қышқылдарының метилді эфирлерін (FAME) анықтау.

МЕСТ 14103-2008. Қатты және сұйық майлардың туындылары. Май қышқылдарының метилді эфирлері (FAME). Линолен қышқылының метилді эфиірі мен эфирлерінің мөлшерін анықтау.

Р МЕСТ 51483-99. Газды хроматография әдісімен жеке май қышқылдарындағы метилді эфирлердің массалық үлесін анықтау әдісі.

Р МЕСТ 51483-99, МЕСТ 30418-96. Өсімдік майлары. Май қышқылдарның құрамын анықтау әдістері.

АНЫҚТАМАЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі терминдерге сәйкес анықтамалар қолданылған:

Мақта гудроны – негізінен соапстоктардан май қышқылдарын дистилляциялау процесінде майды бөліп алуда түзілетін, құрамында 52%-дан 64%-ға дейін шикі май қышқылдары, госсипол мен оның түрленулерінің конденсациясы мен полимерлену өнімдері бар, қарақошқыл түстен қара түске дейін болатын біркелкі тұтқыр-ақпа масса.

Синергия - екі немесе одан да көп факторлардың өзара іс-қимылының жиынтықтаушы әсері, олардың әрекеті әрбір жеке компоненттің қарапайым сомасы түріндегі әсерінен әлдеқайда басым түсетіндігімен сипатталады.

Шикізат базасы өнеркәсібінің органикалық синтезі – өсімдіктер мен жануарлардан алынатын шикізаттар, қатты жанғыш қазбалар, мұнай және табиғи газ.

Мұнай – молекулалық массасы әртүрлі күрделі көмірсутек қоспаларынан және басқа да химиялық қосылыстардан тұратын, өзіндік иісі бар табиғи майлы жанғыш сұйықтық.

Мұнайды сусыздандыру – деэмульгаторларды – әртүрлі БАЗ қолданып, сулы-мұнай эмульсиясын бұзу (бөлу), олар фазалардың бөліну шекарасында адсорбцияланып, мұнайдағы диспергирленген су тамшыларының (глобулаларын) бұзылуына ықпал етеді.

Госсипол - 2,2'-ди-3-метил-5-изопропил-1,6,7-үшокси-8-нафтальдегид, күрделі, сары түсті органикалық, жоғары молекулалық қосылыс, мақта майын әртүрлі қаныққан түстен қара-қоңыр түске дейін бояйды.

ОМҚ (полиоксиэтиленалканоаттар) - $\text{RCOO} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ жалпы формуласының қосылыстары, мұндағы R-алкил, алкенил C_7 және одан да жоғары, $n \geq 1$.

Деэмульгаторлар – тұрақты эмульсиялардың беттік адсорбциялық пленкасын (жұқа қабықшасын) бұзатын заттар.

Этиленоксид (оксиран, 1,2-эпоксиэтан, этилен тотығы) – түссіз газ немесе өзіндік эфирлі иісі бар сұйықтық.

Май қышқылдары – өсімдік және жануар майларының құрамында этерифицирленген түрде болатын, ашық тізбекті алифатикалық бір негізді карбон қышқылдары. Қаныққан және қанықпаған болып бөлінеді.

Эмульсия – бірі екіншісіне ұсақ тамшылар (глобулалар) түрінде диспергирленген, өзара ерімейтін (немесе өте нашар еритін) екі сұйықтықтардың қосылысы. Мұнай өндіргенде түзілетін эмульсиялар – дисперстік фазаның мөлшері салыстырмалы түрде жоғары дисперсті жүйелер (74 көлем. % дейін). Концентрленген эмульсияларда диспергирленген тамшылардың диаметрі 0,1 мкм-ден 300 мк дейін болады.

Диспергирлеу – бір сұйықтықты екіншісімен араластыру процесі, бір сұйықтықты екіншісіне диспергирлеу нәтижесінде эмульсия түзіледі.

Өнімнің сапасы (МЕСТ 15467-79) – бұл қолданылу мақсатына сәйкес белгілі қажеттіліктерді қанағаттандыруға жарамдылығын білдіретін өнім қасиеттерінің жиынтығын.

Өнімнің қасиеті – бұл өнімді жасау, пайдалану немесе тұтыну барысында көрінетін өнімнің объективті ерекшелігі.

Эмульсиялардың түрлері. Эмульсиялар түзу типті – полярсыз сұйықтықтардың полярлы сұйықтықтағы эмульсияларына (судағы мұнай) және кері типтегі – полярлы сұйықтықтардың полярсыз сұйықтықтағы эмульсияларына (мұнайдағы су) бөлінеді.

Су-мұнай эмульсияларының түзілуі – өзара бәсекелес екі процесс – диспергирлеу (су тамшыларының түзілуі, ыдырауы) және коалесценция (бірігуі, нығаюы).

Оксиэтилдеу – құрамында қозғалмалы сутегі атомдары (карбон қышқылдары, спирттер) бар заттармен этилен немесе пропилен тотығының қосылып, әрі қарай полимерленетін β – оксиэтил туынды түзетін реакция.

Этерфикация – қышқылдар мен спирттердің өзара әрекеттесуінен күрделі эфирлердің түзілу реакциясы.

Мұнайдың деэмульсациясы – мұнай эмульсияларының мұнай мен суға ыдырауы және қабаттанып бөлінуі.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

МГ – мақта гудроны
МС - мақта соапстогы
ГМҚ - гудронның май қышқылдары
БАЗ – беттік - активті заттар
ИЕБАЗ - ионогенді емес БАЗ
С/М – гидрофильді мұнайлы эмульсия: «судағы мұнай»
М/С – гидрофобты мұнайлы эмульсия : «мұнайдағы су»
ЭЛТҚ - электрлі тұзсыздандыратын қондырғы
ТЭК – техника-экономикалық көрсеткіштер
ОЭС – оксиэтилденген спирттер
МҚ – май қышқылдары
ОЭМҚ – оксиэтилденген май қышқылдары
ХТС – химия-технологиялық сызбалар
ММБ - молекулалық-массалық бөлу
ОЗ – органикалық заттар
БЗ – бейорганикалық заттар
СЕЗ – суда еритін заттар
ГОЭМҚ – гудронның оксиэтилденген май қышқылдары
ГЭМҚ – гудронның этерифицирленген май қышқылдары
ГЛБ – гидрофильді-липофильді баланс
ТҚЗ - тоқыма-қосалқы заттары
РПА - роторлы-пульсациялық аппарат
АШПШ – асфальтшайырлыпарафинді шөгінділер
рН – ерітіндінің сутектік көрсеткіші
С – концентрация
ПЭГ - полиэтилендігликольдер
САЫҚ - суды алғашқы ығыстыру қондырғылары
АСЖҚ - алғашқы су жинайтын қондырғысы
МДОП - мұнайды даярлайтын орталық пункті
СХ - сұйықтықтық хроматография
МКДҚ - Мұнайды комплексті дайындау қондырғысы
ГМҚЭ - гудрон май қышқылдарының эфирлері
ММТ - молекулалы-массалық таралуы

КІРІСПЕ

Диссертациялық зерттеудің жалпы сипаттамасы. Диссертацияда мақта гудрондарын өңдеудің жанама өнімдері негізінде мұнайды деэмульгирлеу реагенттерін алудың жаңа технологиясын жасау және ұңғымалық өнімді дайындау процесінің технологиясын жеделдетуге мүмкіндік беретін парафинді мұнайды сусыздандыру мен тұзсыздандыруға арналған тиімді реагенттерді алу мәселелері қарастырылады.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Қазақстанның мұнайлы кен орындарының мұнай ұңғымаларын пайдалану ең алдымен мұнайды мейлінше көп өндіруге бағытталған, бұл қазіргі таңда қиын өндірілетін қор үлестерінің артуына және белсенді мұнай қоры үлесінің төмендеуіне әкеп соқтыруда. Бір қатар кен орындарыда мұнаймен қатар 90% дейін табиғи беттік-активті заттармен (БАЗ) және шайырлармен тұрақталған тұрақты су-мұнай эмульсиясын түзетін су өндіріледі. Осы уақытқа дейін мұнай өндіру саласындағы күрделі мәселе коррозиямен күресу тұрақты су-мұнай эмульсияларының түзілуімен және парафинді шөгінділермен күресу болып табылады. Бұл құбылыстар ұңғымалардан мұнай өндіруді айтарлықтай қиындатады, мұнай өндіретін қондырғылардың, құбыр желілері коммуникациясының жұмысына кері әсерін тигізеді.

Әсіресе бұл мәселе Оңтүстік-Торғай шөгінді алабындағы Құмкөл, Ақшабұлақ кен орындары үшін өзекті, онда жоғары парафинді мұнай өндіріледі [1]. Мұндай эмульсиялардың тұрақтылығы жоғары болғандықтан, оларды тек реагенттердің – деэмульгаторлардың көмегімен ғана бұзуға болады. Қазіргі таңда қолданыстағы деэмульгаторлардың кең ассортиментіне қарамастан, оларды тәжірибе жүзінде қолдану үнемі жақсы нәтиже бере бермейді. Өндіріс жағдайында қолданылатын деэмульгаторлардың көпшілігі шеттен әкелінген және ең бастысы өте қымбат екендігін айта кету керек. Мұның барлығы нәтижесінде өндіру кезінде де, өңдеу кезінде де, кәсіпорында мұнайды дайындауда да, оның өзіндік құнынына қатты әсер етеді. Соңғы жылдары импорттық компоненттер қолданылған композициялық деэмульгаторлардың ассортименті едәуір артқан. Дегенмен, импорттық құрамаларының бағасының қымбаттығы олардан жасалған композициялардың бағасын шарықтатады. Деэмульгаторлар бағасы айтарлықтай қымбат болғандықтан, реагенттедің тиімділігін арттыру есебінен олардың шығынын азайту мәселесі өте өзекті [2].

Екіншілік ресурстар мен қалдықтарды қолдану өнімнің өзіндік құнын төмендетуде өте маңызды. Өсімдік майларын өңдеу процесінен алынатын екіншілік ресурстардың негізгі құраушылары соапстоктар мен гудрондар май қышқылдарының дистилляттары болып табылады. Біздің жұмыстарымызда жоғарыда айтылған мәселелер мақта соапстогының (МС) май өндірісінің жанама өнімін қолдану есебінен және оладың негізінде құрамы мен функционалдық мақсаты әртүрлі БАЗ қолдану әдісімен композициялық деэмульгаторларды алу үшін олардан бастапқы қосылыстарды бөліп алу есебінен шешіледі [3].

«Мұнайдағы су» түріндегі кері эмульсиялардың пайда болуымен күресудің қолданыстағы әдістерін талдау ең көп қолданылатын және перспективалы химиялық әдістер екенін көрсетеді. Жаңа демульгаторларды құрудың тиімді бағыттарының бірі әртүрлі құрылымдардың беттік белсенді заттарын біріктіру болып табылады, бұл бастапқы компоненттердің белгілі бір жиынтығы болған кезде әртүрлі қасиеттері бар композициялар алуға мүмкіндік береді [4]. Бұл әдіс реагенттердің маңызды сипаттамаларын кеңейтуге және олардың функционалды әрекеттерін кеңейтуге мүмкіндік береді [5-8].

Зерттеудің мақсаты мен міндеттері:

Жүргізілген зерттеулердің мақсаты мақта гудрондарын өңдеудің жанама өнімдері негізінде мұнайды деэмульгирлеу реагенттерін алудың жаңа технологиясын жасау және ұңғымалық өнімді дайындау процесінің технологиясын қарқындалтуға мүмкіндік беретін парафинді мұнайды сусыздандыру мен тұзсыздандыруға арналған тиімді реагенттерді алу мәселелері қарастырылады.

Алға қойған мақсатқа қол жеткізу үшін келесі мәселелер шешілді:

- мұнайды тасымалдау мен өңдеуге дайындауда мұнай эмульсияларын бұзу мәселелерінің күйін талдау;
- май қышқылдары дистилляциясы гудронын фракциялау әдістерін жасау, жеке фракциялардың құрамын және олардың деэмульгирлеу әсерлерінің химиялық реагенттерді синтездеуге қолданылу мүмкіндіктерін анықтау;
- олефин тотықтарымен оксиэтилдеу арқылы, сондай-ақ алифатты спирттермен этерификациялау жолы арқылы мақта гудронының май қышқылдары негізінде деэмульгирлеуші әсері бар химиялық реагенттерді алу;
- деэмульгаторлардың тиімділігін арттыру әдістерін негіздеу, шикі мұнайды сусыздандыру барысында синергетикалық әсер беретін реагенттерді – кешенді әсер ететін деэмульгаторларды алу және зерттеу;
- деэмульгаторларды алудың экономикалық тиімділігін есептеу және өндіріс жағдайында деэмульгирлеу әсері бар алынған реагенттерді өндірістік тәжірибе-сынақтан өткізу.

Зерттеу нысандары. Зерттеудің негізгі нысандары: мақта гудрондары; этилен тотығы (оксиді); натрий гидроксиді; зертханалық жағдайда алынған сулы-мұнай эмульсиялары, сондай-ақ Құмкөл, Ақшабұлақ, Ащысай кен орындарынан алынған ұңғымалық өнімдер; гудрондардан алынатын май қышқылдары; гудрон дистилляциясының май қышқылдары негізінде «ГОЭМҚ» және «ГЭМҚ» реагенттері, сондай-ақ шетелдік тауарлық Dissolvan 4411 және Проксанол 305 деэмульгаторлары; метил, этил және изопропил спирттері алынды.

Зерттеу пәні. Ұңғымалық өнімді дайындау жағдайында парафинді мұнайды сусыздандыру мен тұзсыздандыру үшін реагент алу және олардың тиімділігін зерттеу.

Зерттеу әдістері. Берілген диссертациялық жұмыс зерттеулерінің тәжірибелік базасы – алынған өнімдер мен жартылай дайын өнімдердің (фабрикаттардың) бастапқы шикізаттарының қасиеттерін анықтайтын

зерттеудің физикалық, физика-химиялық, химиялық әдістерін қамтиды. Қолданылған әдістер: сабындану; экстракция; газды-сұйықтықтық хроматография; инфрақызыл спектроскопия; капиллярлы вискозиметрия әдісі; Дина-Старк әдісі, сондай-ақ эмульсиялық суды анықтауға арналған центрифугалау әдісі.

Диссертациялық жұмыстың ғылыми жаңалығы:

- май қышқылдары гудронын фракциялау әдісі жасалды, бөлініп алынған фракциялардың құрамы анықталды, сумұнайлы эмульсияны бұзу үшін олардың деэмульгирлеу әсерлерінің химиялық реагенттерді синтездеуге қолданылу мүмкіндіктері көрсетілді;

- гудронның сабындану процесіне негізгі факторлардың әсер ету механизмі зерттелді, органикалық майлардан су фазасына май қышқылдарының диффузия процесін сипаттайтын теңдеу алынды, бейтараптандырудың лимиттелетін сатысы және гудронның модельдік үлгілері үшін реакциялық фазасы анықталды, араластырғыш-тұндырғыш экстракторда және роторлы - пульсациялық аппаратта май қышқылдарын бензинді экстракциялау процестерінің технологиясы оптимизацияланды;

- мақта гудронынан алынған май қышқылдарын оксиэтилдеу мен этерификациялау процестері жүргізілді, процесті жүргізудің қағидалық әдісі ғылыми негізделді, оксиэтилденген және этерификацияланған май қышқылдарын алу процестерінің технологиялық сызба-нұсқалары жасалды;

- деэмульгирлеуші әсері бар химиялық реагенттер алынды, шикі мұнайды сусыздандыратын реагенттер – деэмульгаторлардың құрамы зерттелді, деэмульгаторлардың түрлері мен олардың қоспаларының құрамы оптимизацияланды, синергетикалық әсер беру үшін комплексті әсері бар деэмульгаторлардың жаңа құрамдарын жасау қағидалары негізделді.

Жұмыстың тәжірибелік маңызы.

- май қышқылдары дистилляциясының мақта гудронынан май қышқылын бос күйінде бөліп алу және сабындалу әдісі жасалды, ол өнеркәсіптік органикалық және мұнай-химиялық синтездің шикізаттық базасын кеңейтуге мүмкіндік берді, сабындалу және май қышқылдары дистилляциясының мақта гудронынан май қышқылын бос күйінде бөліп алу процестерінің оптималды параметрлері анықталды, ол соңғы өнімді алуға мүмкіндік берді;

- оксиэтилдеу мен этерификациялау әдістерімен жаңа химиялық реагенттер – деэмульгаторлар алынды, ол ұнғымалық өнімнің тоннасына – 35-40 г/т реагент шығындағында деэмульгирлеуші қасиет көрсетеді және мұнайдағы судың жалпы мөлшері 0,5-0,7% дейін, тұздар 40-60 мг/л дейін азаяды;

- гудронның оксиэтилденген май қышқылдары (ГОЭМК) мен гудрон май қышқылдарының эфирлерінен (ГМКЭ) алынатын жаңа реагенттер – деэмульгаторлар алынып, зерттелді;

- өндіріс жағдайында деэмульгирлеуші әсері бар алынған реагенттерге тәжірибелік-өндірістік сынақтар жүргізілді, ол жеткілікті мөлшерде шикі мұнайды сусыздандыруға және тұзсыздандыруға мүмкіндік берді;

- мұнайды сусыздандыруға арналған деэмульгаторларды алудың экономикалық тиімділігі есептелді.

Қорғауға ұсынылатын негізгі нәтижелер:

- Гудрон дистилляциясынан бастапқы май қышқылдарын бөлу, гудронды сабындау процесіне негізгі факторлардың әсер ету кинетикасы мен механизмін зерттеу;

- араластырғыш - тұндырғыш экстракторда май қышқылдарын экстракциясы;

- гудронның май қышқылдарын оксиэтилдеу және этерификациялау жолымен шикі мұнайды сусыздандыруға арналған реагенттерді алу;

- оксиэтилденген май қышқылдар негізінде мұнайды терең сусыздандыру және тұзсыздандыруға арналған композициялық құрамды алу;

- сумұнайлы эмульсияларды бұзу үшін май қышқылдарының эфирлерінің негізінде кешенді әсері бар композициялық құрам;

- мұнайды деэмульгирлеу үшін алынған реагенттерді жүргізілген сынау нәтижелері мен экономикалық тиімділікті есептеу.

Жұмыстың ғылыми-зерттеу бағдарламаларымен байланысы.

Диссертация жұмысы М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті Мұнай өңдеу және мұнайхимиясы және Мұнай-газ ісі кафедрасында НИР Б-11-03-05 «Мұнай және газ өндірісін қарқындалу әдістерін әзірлеу және жетілдіру, мұнай-газ өндіру жабдықтарын жобалау және есептеу», сонымен қатар тақырып бойынша мақсатты қаржыландыру № 0181: «Май өнеркәсібінің қалдықтарынан мұнайгаз саласына арналған жаңа тиімді материалдарды алу технологиясын жасау» мемлекеттік бюджеттік ғылыми-зерттеу бағдарламасының тақырыптары аясында орындалды

Жұмыстың талқылануы. Диссертацияның зерттеу нәтижелері мен негізгі ережелері халықаралық және республикалық конференцияларға шығарылып, баяндалды: III international conference “Industrial technologies and engineering”. ICITE-2016, october 28-29, M.Auezov South Kazakhstan state university. Shymkent, Kazakhstan 2016. P. 38-41; Труды Международной научно-практической конференции «Ауэзовские чтения -15: Третья модернизация Казахстана – Новые концепции и современные решения» посвященной 120-летию М.О.Ауэзова, Шымкент, 2017, С.203-205; IV International conference “Industrial technologies and engineering”. ICITE-2017, October 26-27 M.Auezov South Kazakhstan State University. Shymkent, Kazakhstan, 2017. P. 141-147; IV international conference «Industrial technologies and engineering». ICITE-2017, October 26-27, 2017, M.Auezov South Kazakhstan state university. Shymkent, Kazakhstan. P. 147-152; Труды Международной научно-практической конференции «Ауэзовские чтения-16: «Четвертая промышленная Революция: Новые возможности модернизации Казахстана в области науки, образования и культуры». Шымкент, 2018, Т.6.-С.77-81; Научный центр «Олимп», Сборник материалов XXXVII Международной научно-практической конференции: «Actual scientific research 2018», г.Москва. 27 апреля 2018г. С. 112-114; Вестник Государственного университета имени Шакарима города Семей № 4(84) 2018.

C.57-64; Журнал «Нефть и газ», г. Алматы. 2018. 4 (106), С.78- 87; Materiy XV Międzynarodowej naukowo-praknycznej konferencji, “Strategiczne pytania światowej nauki – 2019”, 07-15 lutego 2019 roku, po sekcjach: Biologiczne nauki. Ekologia. Medycyna. Fizyczna kultura i sport. Chemia I chemiczne technologie. Volume 9, Przemysl, Nauka i studia. – 52 s. P. 28-34; V International scientific practical conference «Industrial technologies and engineering», dedicated to the 75th anniversari of M.Auezov South Kazakhstan state university and 90th anniversari jf academician Sultan Tashirbayevich Suleimenov holding within 4.0 industrial revjlution. ICITE-2018, Volume I, 28 november, Shymkent-2018, - P. 175-181; Патент на изобретение №3290. Опубликовано 14.11.2018.; Вестник Казахстанско - Британского технического университета, Алматы № 4 (47) 2018. С. 7-13; Материал за XV Международна Научна практична конференция, 15-22 юли 2019 г. Динамиката на съвременната Наука – 2019, Volume 5 София, «Бял ГРАД-БГ ОДД» 2019. – С.11-16; Материал за XV Международна Научна практична конференция, 15-22 юли 2019 г. Динамиката на съвременната Наука – 2019, Volume 5 София, «Бял ГРАД-БГ ОДД» 2019. – С.17-22; News of the academy of sciences of the republic of Kazakhstan. Kazakh national research technical university. named after K. I. Satpayev. series of geology and technical sciences. 4 (436) july – august 2019 the journal was founded in 1940 published 6 times a year Almaty, nas rk. p. 70-78; Indonesian Journal of Cemistri 2019 №19 (4),P. 959 – 966; Қазақстан мұнайының 120 жылдығына арналған «ҚАЗАҚСТАН МҰНАЙЫ: ӨТКЕНІ, БҮГІНГІ ЖӘНЕ БОЛАШАҒЫ» Халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясының материалдар жинағы. С.Утебаев атындағы Атырау мұнай және газ университеті, 2019 ж. 189-193б.; Industrial Technology and Engineering, № 3(32) 2019. M.Auezov South Kazakhstan state university. Shymkent, Kazakhstan. P.63-70.

Жарияланымдар туралы мәліметтер. Диссертацияның негізгі ережелері, нәтижелері, қорытындылары мен түйіндері 18 баспа жұмыстарында баяндалған, оның ішінде, Scopus дерекқорына кіретін Халықаралық ғылыми баспаларда -2; ҚР БҒМ БҒБК ұсынылған журналдарда - 3; Халықаралық конференциялардың материалдарында -12 мақала жариянған және 1 патент алынған.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс 142 бетте баяндалды, мазмұнында 35 сурет, 20 кесте бар. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 277 әдебиетті құрайды. Диссертациялық жұмыстың мазмұны кіріспеден, әдеби шолудан, зерттеу материалдары мен әдістерінен, зерттеу нәтижелерінен және оларды талқылаулар мен қортындыдан тұрады.

1 АНАЛИТИКАЛЫҚ ШОЛУ

1.1 Мұнайды дайындауда мұнай эмульсиясын бұзу проблемасының қазіргі жағдайын талдау

Заманауи өндірістердің экономикалық тиімділігін жоғарылатуға бағытталған өнеркәсіптік органикалық химияны, сондай-ақ мұнайхимиясын дамытудың ең маңызды бағыты химиялық технологиялар болып табылады: қол жетімді және арзан шикізатқа негізделген жаңа технологиялық процестерді жасау; параметрлерді оптимизациялау, жоғары іріктемелі катализаторлар мен аппаратураларды таңдау есебінен процестердің іріктемелігін жоғарылату; қымбат шикізаттарды қолданбайтын синтез әдістеріне көшу; өндіріс сатыларының санын қысқарту, яғни өнімдерді синтездеудің анағұрлым тиімді әдістерін жасау; агрегаттардың пайдалы әсер коэффициенттерін арттыру және әсіресе, екіншілік энергоресурстарды және энергияны үнемдейтін технологиялық сызба-нұсқаларды қолдану есебінен энергияны үнемдеу. Сондықтан проблеманың қазіргі жағдайын талдай отырып, деэмульгатор өндірісінің оптималды технологиясын таңдау техника-экономикалық көрсеткіштері жақсы заманауи технология жасауға мүмкіндік береді [9,10].

Органикалық синтез өнеркәсібінің шикізаттық базасы келесі шикізат көздерінен тұрады: өсімдіктер мен жануарлардан алынатын шикізаттар, қатты жанғыш қазбалар, мұнай мен табиғи газ [11]. Өсімдіктер мен жануарлардан алынатын шикізаттардың ерекшелігі жаңғыртылатындығында. Тағамдық өнімдер мен орманға деген сұраныс әлемдік нарықта жоғары болғандығы соншалықты, олар химиялық шикізат ретінде шексіз мөлшерде қол жетімді емес. Соңғы жылдары адамға пайдалы материалдарды алу үшін перспективалы шикізат ретінде ауыл шаруашылығы көп тонналы жаңғыртылатын қалдықтарына деген қызығушылық бірден артқан [12,13]. Сондықтан, өндірістің оптималды технологиясын таңдау үшін бірнеше маңызды факторларды ескеру керек.

Бірінші орында, алға қойған мақсатқа сәйкес, қол жетімді және арзан шикізаттарды таңдау керек. Өсімдіктер мен жануарлардан алынатын шикізат көздері – майлар болуы мүмкін, олар C_{16} және C_{18} аралас май қышқылдарынан тұрады. Көбіне майлардың түзілуіне стеарин, пальмитин (гексадекан), олеин, линолен қышқылдары қатысады. 1300-ден астам әртүрлі табиғи майлардың болатындығы белгілі, оларды бір-бірінен құрамы мен физика-химиялық қасиеттеріне қарай ерекшеленетін, шығу тегіне байланысты өсімдік және жануар майлары деп бөледі [14]. Өсімдік майлары тамақ өнеркәсібінде, пленка түзгіштер өндірісінде, сабын, беттік-активті заттар (БАЗ) алу үшін, дәрілік препараттар дайындау үшін қолданылады. Дегенмен, ол өндірістерде түзілетін қалдықтарды да жоғары экономикалық тиімділікпен бір қатар бағалы өнімдер өндіру үшін де пайдалануға болады. Өсімдіктер мен жануарлардан май қышқылдарды өнеркәсіпте майларды гидролиздеу арқылы, яғни жоғары қысымда $200-225^{\circ}\text{C}$ дейін сумен қыздыру арқылы (реактивсіз әдіс) немесе сульфокышқылдарды қосып, қалыпты қысымда қыздыру арқылы (Твитчел

катализаторы немесе Петров контакты) алады. Май қышқылдарын (МҚ) алу үшін сондай-ақ, соапстоктарды пайдаланады, ол - өсімдік майларын сілтімен рафинациялауда түзілетін және құрамында сабындардың (бос МҚ сілтімен бейтараптау өнімдері), майлардың сулы ерітінділері, фосфор қосылыстары (фосфолипидтер), бояғыш заттар, маханикалық қосылыстар және т.б. бар жанама өнім [15]. МҚ алудың басқа көзі – фосфатидтер немесе фосфолипидтер болуы мүмкін, олар да өсімдік майлары өндірістерінің жанама өнімдері болып табылады. Ең перспективтісі май қышқылдары (госсипол шайыры) дистилляциясы гудрондарының МҚ – мақта майын өңдеу өндірісінің қалдықтарын қолдану, олардың гудрондағы мөлшері 50-60% жетеді. Дистилляция гудрондарын (дистилляцияның кубтық қалдықтарын) утилизациялау проблемасы өзекті екендігін және шешуді қажет ететіндігін айта кету керек, оған қоса оларды деэмульгаторлар синтезі үшін пайдалану тиімді. Қазіргі таңда БАЗ өндірісі үшін қолданылатын шикізаттар қымбаттылығына, алу қиындығына (C_{13} - C_{15} , C_{10} - C_{16} фракцияларын бөліп алу), құрамының біркелкі болмауына байланысты қол жетімсіз. Сондықтан, бастапқы өнімдері ретінде басқа көздерден алынатын май қышқылдары қоспаларын қолдануға әрекеттер жасалған [16].

Екінші маңызды фактор – деэмульгаторлар синтезінің ең перспективті әдістерін жасау болып табылады, оның екі негізгі түрі бар: ионогенді емес және ионобелсенді (катионо- және анионобелсенді) БАЗ. Синтетикалық (жасанды) БАЗ әлемдік өндірісі 2013 жылы 25 миллион тоннаны құрады, оның ішінде ионобелсенді - 35%, ионогенді емес – 65%. 1970 жылмен салыстырғанда БАЗ өндірісі 4 миллион тоннаны құраған: оның ішінде анионобелсенді БАЗ – 64% және катионобелсенді БАЗ - 7%, ионогенді емес БАЗ - 29% болған, яғни ионогенді емес БАЗ өндірісі айтарлықтай артқан, ал ионобелсенді БАЗ өндірісі азайған. Биохимиялық ыдырағыштығына қойылатын талаптар бұл қатынасты АҚШ-та да, Еуропада да оксиэтилденген спирттердің пайдасына қарай өзгертеді, бірақ оксиэтилденген алкилфенолдар төменгі дәрежеде болса да, өзінің маңыздылығын сақтап отыр. Соңғы тұжырым алкильдік тобы тармақталған оксиэтилденген алкилфенолдарға тиісті, ал алкильдік тобы түзу аддуктардың болса биохимиялық ыдырағыштығы қанағаттанарлық. Дегенмен, реагент-деэмульгаторлардың әртүрлі топтарының бір қатар пайдалы қасиеттері де, сондай-ақ кемшіліктері де болатындығын айта кету керек. Мысалы, кейбір реагенттер таза суды бөліп алуды қамтамасыз етеді, бірақ эмульсиялар жылдам бұзылмайды. Басқа реагенттер эмульсияны тез бұзғанымен, кәріз суында мұайөнімдері көп болады. Реагенттердің көпшілігі механикалық қоспаларды жеткілікті дәрежеде тиімді бөлмейді [17]. Сондықтан, соңғы онжылдықта қосылып синергетикалық әсер көрсететін бірнеше жеке қоспалардан құралған композициялар жасалуда [18]. Композицияның сандық және сапалық құрамы эмпирикалық әдіспен анықталады. Мұндай әдіс көптеген эмульсиялар үшін тиімді деэмульгаторларды алуға мүмкіндік береді. Композицияның құрамына сулағыш, ыдыратқыш, коагулянттық қасиеттері бар БАЗ енгізілуі мүмкін. Соңғы жылдары деэмульгаторларды жасаудың жаңа бағыты композицияларды

қолдану болып табылады, оларда катионобелсенді БАЗ үлесі артып келеді. Деэмульгаторлардың тиімділігін оларды жоғарымолекулалы полиэлектролиттермен бірге қолдану арқылы арттыруға болады, олар судағы кальцидің, магнийдің ерігіштігін арттырады. Деэмульгаторлардың тиімділігін оларды жоғары молекулалы полиэлектролиттермен бірге қолдану арқылы да арттыруға болады, олар кальций, магний тұздарының суда ерігіштігін арттырады, тұздар мен механикалық қоспалардың микрокристаллдарымен әрекеттесе отырып, оларды ірі агрегаттарға біріктіреді және сол арқылы оларды мұнайдан бөліп алуды жеңілдетеді. Полиэлектролиттер дегеніміз – молекулалық массасы 5000 мыңнан бірнеше миллиондарға дейінгі полимерлер. Ұсынылып отырған деэмульгаторлардың үлкен ассортиментінің негізінде әмбебап реагент жасалмады. Бұл өндірілетін мұнайдың қасиеттеріне (мұнайдың құрамы, физика-химиялық және коллоидты-химиялық қасиеттері, жер қабатындағы судың минерализациясы, механикалық қоспалардың құрамы мен мөлшері, мұнайдың суланғандығы, температура), оны өндіру технологиясының саналуандығына байланысты. Мұның барлығы реагент-деэмульгаторларға деген әр аймақтың өзіне тән талаптарын білдіреді және барлық аймақ үшін әмбебап реагент-деэмульгатордың көмегімен мұнайды сусыздандыруға мүмкіндік бермейді, оған қоса, көптеген факторлар бір кен орнынан екіншісіне ауысқанда ғана емес, сондай-ақ нақты бір нысанда белгілі бір уақыт аралығында әртүрлі болады. Бүгінге дейін әр нақты мұнай эмульсиясына арналған композицияға компоненттерді таңдау қағидасы бекітілмеген. Композицияларды жасаудың нақты жасалған әдістемелері жоқ – барлығы эмпирикалық әдіспен жүзеге асырылады [19-21]. Сондықтан технологияны таңдау үшін алдымен синтездейтін БАЗ түрін тандап алу қажет. Әдебиеттердегі мәліметтерге жүргізілген талдаулардың негізінде және таңдалған шикізат – май қышқылдарын ескеріп, қоспада синергетикалық әсер көрсететін, құрамында бірнеше жеке қосылыстар болатын композициялар жасау мақсатында ионогенді емес БАЗ алуға шешім қабылданды.

Ионогенді емес беттік-активті заттар (ИЕБАЗ) жоғары полярлы бейтарап топқа қосылған ұзын гидрофобты алкильді топтардан тұрады. Гидрофобты топ сулы ерітіндіге «ене» алуы үшін полярлы топ жеткілікті дәрежеде гидрофильді болуы тиіс. Ионогенді емес беттік-активті заттардың жалпы формуласы: $R-X(CH_2CH_2O)_nH$. Мұнда: R – алкиль; X – оттегінің, азоттың, күкірттің атомы немесе $-COO-$, $-CONH$, $-C_6H_4O-$ функционалды тобы болуы мүмкін [22]. Құрамында жылжымалы сутегі (қышқылдар, спирттер, фенолдар, аминдер) бар көптеген қосылыстар этилен оксидімен (тотығымен) конденсациялана отырып, ИЕБАЗ алуға әкеп соғады. Ең кең тараған ИЕБАЗ бірі оксиэтилденген май қышқылдары болып табылады, оларды этилен оксидін (тотығын) тиісті май қышқылдарына қосу арқылы алады. Оксилдеу (тотықтыру) реакциясы жақсы зерттелген және өнеркәсіптік органикалық синтезде кеңінен қолданылады [23]. Жоғарыда айтылып өткен мәліметтер бойынша, негізгі нұсқа ретінде мақта гудронынан бөлініп алынған май қышқылдарын оксиэтилдеу әдісін таңдаймыз. Аталмыш шикізатты қолданатын процесс алғаш рет жүзеге асырылатын

болады, сондықтан әдебиеттердегі бар мәліметтердің негізінде осы реакцияның жүру кинетикасы мен механизмінің негізгі заңдылықтарын анықтау керек және сол мәліметтердің негізінде май қышқылдары үшін реакцияны жүзеге асыру жағдайын алдын-ала моделдеу керек.

Оксиэтилденген май қышқылдары (полиоксиэтиленалканоаттар) – бұл жалпы формуласы $\text{RCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ қосылысының техникалық атауы екендігін айта кету керек, мұндағы R-алкил, алкенил C_7 және одан жоғары, $n \geq 1$. Оксиэтилденген май қышқылы (МК) ерігіштігі мен қату температурасы R-радикалының мәні мен оксиэтильді топтардың санына байланысты болады. Оксиэтилденген май қышқылдарын (ОЭМК) этиленоксидтің әсерімен немесе МК полиэтиленгликольдармен этерификациялау арқылы алады. Бірінші жағдайда реакцияны $120\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ температурада және $0,196\text{-}0,686\text{ МПа}$ қысымда (KOH , NaOH , CH_3ONa , R_3N) негіздерінің қатысуымен жүргізеді; реакция этиленоксидпен қышқыл комплекстерін немесе оның тұздарының қышқылдарын түзу арқылы жүреді. Жанама өнімдер – май қышқылдарының полигликольді эфирлері, этиленгликольдің моно және диэфирлері, полиэтиленгликольдер. Катализаторлар ретінде мұнда әдетте үшіншілік аминдер қолданылады, бұл тек моноэфир (оның реакциялық ортадағы мөлшері $90\text{-}98\%$) түзілу сатысында жанама өнімдердің түзілу жылдамдығын төмендетуге мүмкіндік береді. Негізгі өнеркәсіптік оксиэтилденген май қышқылдары: стеарокс - стеарин қышқылының полиоксиэтилен эфирлерінің қоспасы, $n \sim 6$, 90% негізгі заттан тұрады; қату температурасы $32\text{-}33\text{ }^\circ\text{C}$, ашық сары немесе ашық-қоңыр түсті шәрбәт немесе паста тәрізді масса. Стеарокс суда тұрақты эмульсия түзеді; судағы шекті-рұқсат етілген концентрациясы (ШРК) – $1,0\text{ мг/л}$ құрайды; Оксиэтилденген май қышқылдары (ОЭМК) – мұнай мен мұнай фракцияларының деэмульгаторы – синтетикалық май қышқылдарының полиоксиэтиленді эфирлерінің қоспасы, $n \sim 15$, 99% негізгі заттан тұрады; қоңыр түсті мазь тәрізді масса, суда, бензолда жақсы ериді, этил спиртінде, диэтилді эфирде, кермек суда нашар ериді, тұрақты эмульсия түзеді. Ионогенді емес БАЗ (ИЕБАЗ) құрамында жылжымалы сутегі атомы бар қосылыстармен этилен оксидін (тотығын) конденсациялау арқылы алады [23,б.250-252.]:



мұндағы: R және Y радикалдар.

Процесс $160 - 180\text{ }^\circ\text{C}$ температурада сілтінің немесе басқа катализатордың ($0,5 - 1,5\%$ масс.) қатысуымен қарқынды араластырылатын реакторда жүреді. *Оксиэтилдеу реакциясының* механизмі қышқылды және сілтілі катализаторлардың қатысуымен өзгеше болады. Оксиэтилдеу өнімдері көп мөлшерде полимергомологтардан тұрады. Қазіргі реагент – деэмульгаторлар негізінен, ионогенді емес беттік-активті заттар болып табылады. ИЕБАЗ – блоксополимерлерде – гидрофобты бөлігі Оксиэтилдеу өнімдері көп

полимергомолонтардан тұрады. Қазіргі реагент - деэмульгаторлар негізінен ионогенді емес беттік-активті заттар (ИЕБАЗ) болып табылады. ИЕБАЗ - блоксополимерлерде гидрофобтық бөлігі пропилен оксидін (тотығын) тізбекті қосу арқылы алынған полипропилен-гликольді тізбектерден тұрады. Блоксополимерлердің синтезінде сутегінің жылжымалы атомдары бар әртүрлі бастапқы заттарды – төмен молекулалы гликольдерді (этиленгликоль, пропиленгликоль), этилендиаминді, глицеринді қолданады, оларға біртіндеп алкилендердің оксидтерін (тотықтарын) қосады. Барлық ионогенді емес БАЗ гидрофильдік құрамы этилен оксидін сутегінің жылжымалы атомының орнына байланысты гидрофобты құраушысына біртіндеп қосу арқылы алынған полиэтиленгликольді тізбектерден тұрады [23,б.320-321].

Этилен оксиді (этиленоксид) циклды жәй эфирлерге жатады. Заттың құрылымдық формуласы: $\begin{matrix} & & \text{O} & & \\ & \diagdown & & / & \\ \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH}_2 & & \end{matrix}$. Үш мүшелі эпоксидті циклдың кернеулігі салдарынан этилен оксиді мен басқа да ұқсас қосылыстардың реакциялық қабілеті жоғары болады. Жәй температура мен қысымда этилен оксиді газ тәрізді күйде болады. Төмен температураларда этилен оксиді өзіне тән эфирлі иісі бар жеңіл ұшқыш түссіз сұйықтық түрінде болады (қайнау температурасы - 10,7°C; қату температурасы – 113,3°C); сумен 7 H₂O молекуласы бар гидрат түзеді (балқу температурасы 12,8°C). Оның молекулалық салмағы – 44,054 г/моль құрайды. Этилен оксиді сумен барлық қатынаста араласады, ауамен жарылғыш қоспалар түзеді. Этилен оксиді инсектицидтік және бактерицидтік қасиеттерге ие. Этилен оксидінің -1°C-тағы диэлектрлік өткізгіштігі – 13,9 құрайды. Дипольдік моменті 1,88 – 1,91 D тең. Этилен оксиді – ең реакциялық қабілетті органикалық қосылыстардың бірі. Кернеулі үш мүшелі эпоксидті циклдың жеңіл ажырауының арқасында этилен оксиді құрамында жылжымалы сутегі атомы бар заттарды қосып ала отырып, β – оксиэтил туындыларды түзеді, сондай-ақ полимерлей алады. Этилен оксиді көптеген көп тонналы химиялық өнімдер мен аралық қосылыстарды алу үшін қолданылады. Этилен оксиді – жылдық өндіру көлемі 21 млн. жуық, өнеркәсіптік органикалық синтездің ең ірі көп тонналы аралық өнімдердің бірі. Оның көп бөлігі (80% жуық) тұрмыстық шараушылықта өте маңызды этиленгликоль мен оның жәй және күрделі моноэфирлерін, этаноламиндерді және олардың туындыларын алатын, су, спирттер, карбон қышқылдары, фенолдар, аминдер мен оларды туындылары тәрізді құрамында жылжымалы сутегі атомы бар заттарға моно қосу өнімдерінің өндірісіне жұмсалады. Монооксиэтилдеу өнімдері технологиясының техника-экономикалық көрсеткіштерін жетілдіру қажет тұрғысында біртіндеп полиоксиэтилдеу үлесін төмендету есебінен селективтілікті арттыру мәселесі өте маңызды болып табылады. Сонымен қатар, оксиэтилдеумен қатар көбінесе селективтілікті төмендететін басқа да қосалқы реакциялар жүреді. Моноқосып алу өнімінің шығымы бірқатар факторлардың жиынтығына байланысты: бастапқы заттың табиғатына, катализдің түріне, процесстің температурасына, бастапқы қосылыстардың мольдік қатынасына [24, 25].

1.2 Су-мұнай эмульсияларын бұзу үшін дезэмульгаторлар әсерінің тиімділігі

1.2.1 Су-мұнай эмульсияларының дезэмульгаторларын қолдану тиімділігінің критерилері

Өндірісте өндірілетін шикі мұнай «мұнайдағы су» кері типтегі эмульсия түрінде болады. Онымен бірге ұңғымадан көмірсутекті ілеспелі газ шығарылады. Өндірістік су-мұнай эмульсияларында қабаттағы минерализацияланған судың мөлшері бірнеше пайыздан 90-98% дейінгі аралықта болады. Жоғары суланған ұңғымаларды эксплуатациялаудың тиімділігі табысқа жету ниетімен анықталады. Су-мұнай эмульсияларынан бөлініп алынатын су жер бетіндегі сулардың тұщы суымен бірге қыртыстық қысымды ұстап тұру жүйесінде қолданылады. Су-мұнай эмульсияларынан бөлініп алынатын қажетсіз компоненттер – қыртыстық жыныстардан, минералды тұздардың кристалдары мен желміру өнімдерінен тұратын механикалық қоспалар болып табылады. Мұнай өңдейтін кәсіпорындар өңдеуге қабылдайтын мұнайға – судың, хлорлы тұздардың қалдықтық мөлшері, хлорорганикалық қосылыстардың мөлшері және т.б. бойынша шектеулер қояды. Бұл қосылыстардың мұнайда болуын негізінен құрамында органикалық байланысқан хлоры бар, өндірістерде рұқсат етілмеген химреагенттерді қолданумен байланысты деп есептейді [26]. Тауарлық мұнайдың сапасына қойылатын қатаң талаптар мұнайды біріншілік және екіншілік өңдейтін қондырғыларды пайдалану уақытын барынша ұзарту мен сенімділікті қамтамасыз ету қажеттілігімен байланысты [27]. Мұнайды дайындау дәрежесі бойынша қолданыстағы нормативтер МЕСТ Р 51858-2002 сай келеді [28]. Су-мұнай эмульсияларын ұзақ қыздыру арқылы оларды ішінара бұзуға (қатпарлауға) болады, бірақ та негізгі көрсеткіштер бойынша өндірілген мұнайды тауарлық сапаға дейін тіпті ұзақ уақыт тұндыру және қолданыстағы резервуарларды булау арқылы да жеткізу мүмкін емес. Сусыздандыру мен тұзсыздандыру (соңғысы әсіресе қыртыстық суды жоғары минерализациялауда 150-250 г/л өте маңызды) сатыларынан тұратын мұнайды өндірістік дайындау процесін қарқындату үшін органикалық немесе сулы-органикалық еріткіштердегі беттік-активті заттардың композициясы түріндегі дезэмульгаторларды қолданады. Барлық заманауи өнімділігі жоғары сусыздандыру мен тұзсыздандыру процесстерінде міндетті түрде тиімділігі жоғары дезэмульгаторларды қолданып, мұнайды қыздыру жүзеге асырылады [29]. Қыздырудың тиімділігі - дайындаудағы өндірістік циклдың берілген гидродинамикалық параметрлері бойынша және уақыты мен температурасы бойынша нормаға сәйкес мұнайды алуды қамтамасыз ететін, кәсіпорындағы технологиялық қондырғыларда бар нақты реагенттің көмегімен су-мұнай эмульсиясын дезэмульгирлеу кинетикасына сәйкес бағаланады. Авторлардың жұмыстарында [30,31] мұнайды өндірістік дайындау саласындағы техника мен технология жөніндегі мәселелер кеңінен қарастырылған. Осы күнге дейін әр мұнай кен орындарының өзіндік ерекшеліктерін қанағаттандыратын әмбебап

әдіс жоқ. Ұңғымалардан өндірілген өнімдерді дайындау әдістері тек жеке таңдалады және көбіне ол кен орындарындағы мәселелерді комплексті шешуге мүмкіндік беретін әдістер таңдалады. Мұнайды дайындау - тиімді деэмульгаторды таңдауды да және аппаратуралық жабдықтауды жетілдіруді де қамтиды. Деэмульгаторды таңдауда реагенттің физика-химиялық қасиеттерінің мұнай эмульсиясының ерекшеліктерімен және зерттеу кезіндегі дайындықтың техника-технологиялық деңгейімен оптималды үйлесуін анықтайды. Деэмульгаторды дайындауда Зертханалық та, тәжірибелік-өндірістік сынақтардың да нәтижелеріне сүйенеді [32]. Бүгінгі күнге дейін мұнай эмульсияларын сусыздандыруға арналға көптеген деэмульгатор реагенттердің түрлері белгілі. Дегенмен де мұнайды сапалы сусыздандыру мәселесі өзектілігін жойған жоқ. Құрамында белсенді негіз ретінде алкилен оксидтерінің (тотықтарының) блоксополимерлері бар, деэмульгациялау тиімділігі едәуір жоғары реагент-деэмульгаторлар бар [32,б.154]. Бұл, тәжірибеде тереңде сусыздандыру мен тұзсыздандыруда бұл деэмульгаторлар парафинді тұтқырлығы жоғары мұнайларға қолдануда онша тиімді емес [33]. Деэмульгаторлардың заманауи композициялары – бұл бірнеше беттік-активті реагенттерден тұратын, бинарлы көп компонентті қоспалар. Мұндай деэмульгаторлар аддитивті, синергетикалық немесе антогонистік қасиеттер көрсетуі мүмкін – барлығы композициядағы БАЗ құрылымы мен қатынасына, қасиеттеріне байланысты [34]. Композицияда анионобелсенді және ионогенді емес деэмульгаторлар кездесе, синергетикалық әсер байқалады. Бұл жұмыста [32,б.164-166], қоспаның құрамына кіретін зат әртүрлі қасиеттегерге ие болса, яғни гидрофильно – липофильді балансы (ГЛБ) әртүрлі болса немесе сулағыш, жуғыш зат болып, диспергатор немесе эмульгатор болып заттардың әртүрлі классына жатса ғана синергетикалық әсер күтіледі деп қарастырылады. Жұмыста [35] Дисолван 4490, Проксанол 1861, Проксамин-385, ОП-10, Сульфанола НП, Сульфанола НП-3, натрий олеаты деэмульгаторларының деэмульгациялау тиімділігі мен коллоидно-химиялық қасиеттері зерттелді. Анионобелсенді БАЗ ерітінділерін ионогенді емес БАЗ ерітінділерімен араластырғанда мицеллотүзудің шекті концентрациясының нүктесінде ионогенді емес БАЗ молекулаларының концентрациясы 1,5-2 есеге төмендейтіндігі анықталған. Сонымен қатар, ионогенді емес БАЗ деэмульгирлеуші қасиеті сақталады. [36,37] жұмыстарда жаңа композициялық деэмульгаторларды жасауда түрлі реагенттер мен химиялық заттарға кең ауқымды зерттеулер жүргізілді. Жеке де және түрлі қоспалармен жиынтық түрінде де су-мұнай эмульсияларына әсер ету тиімділігін анықтау мақсатында, белгілі отандық және импорттық деэмульгаторларға, сулағыштарға, жуғыш және тоқыма-қосалқы заттарына (ТҚЗ) салыстырмалы зерттеулер жүргізілді. Жұмыста [32,б.234] әртүрлі классты реагенттердің деэмульгациялау да, сулағыш-жуғыш та тиімділіктері зерттелді: Дисолван 4411, Проксанол-305, Проксанол-353, Проксанол-355, Дипроксамин-157, Реапон-4В, Просанол-303, Доуфакс, СВ-101, СВ-102, СВ-104П, СВ-105-12, СВ-133, СВ-1129, СВ-1147, СВ-1226, Сульфанола, МЛ-72, МЛ-80, СМС «Лотос», ПЭГ-4, ПЭГ-9, ПЭГ-

13, ПЭГ-35, ПЭГ-68, Синтанол ЭС-3, Синтанол АЛМ-10, ОС-20, Оксанол ЦС-100, Стеарокс-6, Стеарокс СП-9, Лаурокс-9, Олеокс-5, Олеокс-7. Автор БАЗ суландырғыш қасиетін оның құрамымен және құрылымымен байланыстырады. Сондай-ақ оксиэтилденген синтетикалық майлы спирттердің сулағыш қасиеті жоғары емес деген пікірлер де бар. Керісінше оксиэтилденген синтетикалық май қышқылдарды суландырғыш заттардың қатарына жатқызу ұсынылады. Молекулалық массасы артқан сайын полигликольдер суландырғыш қасиетінен айырылады, яғни гликольдерден алынған блоксополимерлердің құрамында жоғары молекулалы полиэтилендігликольдердің (ПЭГ) болғаны тиімсіз. [38] Жұмыста құрамында механикалық қоспаларының мөлшері жоғары мұнайға арналған деэмульгаторлардың суландырғыш та, жуғыш та қасиеттерге ие екендігі анықталған. Суландырғыш қатты бөлшектерді мұнайдан сулы фазаға шығаруға мүмкіндік береді. Ал жуғыш агент су тамшысынан эмульгациялайтын пленканы ығыстырады. Кейбір зерттеушілер тұрақты аралық қабатты бұзғанда шешуші рольді тиісті еріткіштердің әсеріне береді. Еріткіштердің өздері эмульсияларды бұзбайды, бірақ композицияның құрамына кіре отырып, оң нәтиже бере алады [39, 40].

2000 жылдардың басында жүргізілген деэмульгаторлардың қасиеттерін зерттеу бойынша жүргізілген жұмыстар мұнайды дайындауда импорттық деэмульгаторлардың көпшілігі ресейлік деэмульгаторларға қарағанда тиімдірек екендігін көрсетті [41]. Импорттық деэмульгаторлардың шығыны шамамен 80-100 г/т құрайды, ал отандық реагенттер – 250 г/т дейін барады [42-44]. Жаңа реагент-деэмульгаторлардың ассортиментін кеңейтуге қатысты мәселелер қазірге дейін бар. Біздің еліміздің ғалымдары қазіргі таңда беттік-белсенділігі мен коллоидтық қасиеттері жоғары реагенттерді алу мақсатымен деэмульгаторлар синтезімен үлкен қызығушылықпен айналысады. Осы күнге дейін парафинді (балауызды) мұнайды дайындауда қолданылатын деэмульгаторлар тиімділігі бойынша қойылатын талаптарды толық қанағаттандырмайды. Жаңа, анағұрлым тиімді реагенттерді алу мақсатында жаңа зерттеулер жүргізу қажеттілігі туындайды. Өндірістік эмульсияларды, тұрақтандырылған механикалық қоспаларды бұзудың заманауи мәселелері деэмульгаторларға қосымша талаптар қоюда. Осы мақсатпен, мұнай өңдеу мен мұнайхимиясының белгілі БАЗ – өнімдерінің басым көпшілігі композициялық құрамдардың компоненттері ретінде қолданылады. Дегенмен, олар мұнай өнімдерінің құрамы мен қасиеттері үнемі өзгеріп отыратындықтан тиімді бола бермейді, бұл ашылғанынан бері ұзақ уақыт қолданылып келе жатқан кен орындарына қолдануда олардың әмбебап еместігін көрсетеді. Бұдан, деэмульгирлеуші құрамдардың ассортиментін кеңейту қажеттілігі туындайды. Сонымен қатар, мұнайдың физика-химиялық және реологиялық қасиеттерінің айтарлықтай өзгеруінен, пайдалану кезеңінің соңғы сатысына көшкен кен орындарына ұңғыма өнімдерін өндіру, жинау, дайындау және тасымалдау жүйелерінде заманауи техника-технологиялық тәсілдерді жасау мен енгізу қажет [32,б.246-249].

Қолданыстағы нормативтерге сәйкес, мұнайды мұнай өңдейтін зауыттарға жеткізу үшін оның құрамында су 0,1% -ден және хлорлы тұздар - 40 мг/л аспаса кондиционды деп есептеледі [45]. Айтылып өткен мұнайға және сәйкесінше дайындалған мұнайдың сай болуын қамтамасыз ететін реагенттерге қойылатын талаптармен қатар, жаңа реагенттерді жасауда өте маңызды және тиімсіз деэмульгаторларға емес, басқа талаптарды қанағаттандыратын, кең тараған және кеңінен қолданылатын талаптар да қарастырылады. Деэмульгатордың негізгі тұтынушылық қасиетіне – оның деэмульгациялайтын белсенділігіне қосымша және ілеспелі ретінде – антикоррозиялық белсенділігі, өндірілген мұнайдың құрамында болатын механикалық қоспаларды шая алу қасиеті, майлы фазадан мұнайды дайындау процесінде түсетін қоспалар (технологиялық қондырғылардың коррозия өнімдері), бактерицидтік белсенділік тәрізді қасиеттер қарастырыла алады. Деэмульгаторға қойылатын талаптардың қатарын кеңейтуде әрқайсысының интегралды сапа критерилерін жинақтау үшін және ең тиімдісін таңдау үшін белгілі бір математикалық процедураларды тарту қажет. Осы мақсатта Харрингтонның қажеттілік функциясын қолдануға болады [46], ол критерилердің қажеттілік мәндерінің лингвистикалық бағалары мен сандық интервалдар арасындағы сәйкестікті анықтайды. Деэмульгатордың ілеспелі қасиеттерінің D қажеттілігінің жалпыланған функциясының алынған мәні келтірілген сандық шкала бойынша да интерпретацияланады (1 кесте).

Кесте 1 – Критерийлер мәндерінің қажеттілік (D) бағасы және деэмульгаторларға арналған сандық интервалдар

Өте жақсы	1,00 ÷ 0,80	Деэмульгатордың әр ілеспелі қасиеті келтірілген шкалаға сәйкес d_i қажеттіліктің дербес функциясымен сипатталуы мүмкін. Ілеспелі қасиеттердің жалпыланған сапа критеріі деэмульгаторларды тестілеуде әр қасиеттің d_i қажеттіліктің дербес функциясының туындысынан орташа геометриялық мән ретінде есептелуі мүмкін.
Жақсы	0,80 ÷ 0,63	
Қанағаттанарлық	0,63 ÷ 0,37	
Нашар	0,37 ÷ 0,20	
Өте нашар	0,20 ÷ 0,00	

Деэмульгаторлар тиімділігінің жалпыға ортақ критерилері [27,б.94]:

- сол кәсіпорында мұнайды дайындаудың жүзеге асырылып отырған технологиялық сызба-нұсқасында бөлінген уақыттан аспайтын, мүмкіндігінше аз уақытта максималды су бөлуі;

- деэмульгатордың «іске қосылу» бастапқы температурасының төмен болуы, әсіресе, егер мұнай жинау мен мұнай дайындау аумағының технологиясында суды алғашқы ығыстыру қондырғыларында (САЫҚ) су-мұнай эмульсияларын қыздыру қарастырылмаса немесе қиындау болса;

- тауарлық мұнайды сусыздандыру мен тұзсыздандыру тереңдігінің терең болуы [47];

- механикалық қоспалар бойынша да және қалдықтық мұнай өнімдері бойынша да қаттық (қыртыстық) қысымның тұрақтылығын сақтау үшін жүйеге берілетін су сапасының жоғары болуы;

- деэмульгатордың кату температурасының төмен болуы, әдетте минус 45°C жоғары емес;

- деэмульгатордың фазааралық шекарада мұнай өңдеу процесінде майлы фаза бөлген асфальтендер, тау жынысының компоненттері түріндегі механикалық қоспалар, технологиялық қондырғылардың коррозия өнімдері мен әртүрлі кен орындарының қыртыстық суларының сәйкессіздігінің салдарынан жинақталған су-мұнай эмульсиясынан тұнбаға түсетін басқа да бейорганикалық бөлшектер тәрізді қажетсіз аралық қабаттарды түзбеуі және жинақтамауы;

- мұнайды өндіру, дайындау және тасымалдау процестерінде қолданылатын басқа да химреагенттері бар деэмульгаторлардың үйлесушілігін;

- реагенттерде мұнай өңдейтін зауыттарда мұнайды екіншілік өңдеу процестерінде катализаторларға нұқсан келтіретін хлорорганикалық компоненттердің болмауы;

- ілеспелі тұтынушылық қасиеттерінің болуы: антикоррозиялық белсенділік, жоғары күшті қасиеті, бактерицидтік қасиеттері;

- деэмульгатордың дұрыс балансы, оның оптималды мөлшерлері мен оның тиімділігі, яғни сапасы қолданыстағы нормативтерге сәйкес болғанда 1 т мұнайды дайындауға минимум шығыны [48].

Соңғы жылдары су-мұнай эмульсияларын бұзу процесіне тиімді әсер ететін жаңа тәсіл кең қолданыс тапты. Әсіресе бұл пайдаланудың соңғы сатысындағы кен орындары ұңғымаларының өнімдеріне қатысты, онда су-мұнай эмульсияларының тұрақтылығы бір уақытта едәуір жоғарылағанда мұнай ұңғымаларынан алынатын өнімнің қасиеттері айтарлықтай өзгереді [49-51]. Эмульсияны бұзудың жаңа тәсілі беттік-активтізаттары (БАЗ) мен жаңа қоспаларды компаундирлеу арқылы әртүрлі бағыттағы қоспалары бар деэмульгаторлардың модифицирленген өндірістік үлгілері қолдануға негізделген. Композициялық деэмульгаторларға соңғы пайдалану сатысындағы кен орындарында эмульсияларды тиімді бұзуға қажетті деэмульгирлеуші, суландыратын және жуғыш қасиеттер қатар беріледі [52, 53].

Қыртысқа айдалатын суға да қойылатын қажетті талаптар бар: құрамында көп мөлшерде механикалық қоспалар мен темір қосылыстары болмауы керек; күкірт сутегі, көмірқышқыл газдары мен органикалық қоспалар (балдырлар, бактериялар) болмауы керек; қыртыс сұйықтықтарына химиялық инертті болуы керек [53, б.73-75].

1.2.2 Реагенттердің деэмульгирлеуші белсенділігін бағалау

Реагенттердің деэмульгирлеуші белсенділігін тестілеудің көптеген әдістері бар, оларды тиісті бейінді салалық институттар жасайды. Өзіндік тестілеу әдісі деэмульгаторларды жасаушыларда болады. Деэмульгаторларды тұтынушылар – мұнай өндіруші компаниялар зертханаларда өздерінің әдістері бойынша

деэмульгациялау белсенділігін анықтайды. Негізгі айырмашылықтар төмендегіше [54]:

1. Мөлшерленетін (дозаланатын) реагенттің формасы: а) мұнайды мұнай өндірістік дайындауға жеткізілетін реагентпен бірдей тауарлық формасы; б) 1-ден 10% дейінгі концентрациясы әртүрлі тауарлық формасының сұйылтылған толуолды-изопропанольды ерітінділері.

Тауарлық формасын қолданатын әдістеме ең тиімді болып саналады. Мұндай тандау - деэмульгаторлардың толуол-изопропанолда сұйылтылған ерітінділерін қолдану су-мұнай эмульсиясы көлемінде нақты деэмульгатордың белсенді негізін үлестірудің кинетикалық сипатын өзгертуі (нашарлатуы немесе жақсартуы) мүмкін екендігімен. Сұйылтылған реагентті қолдану дұрыс болатын жалғыз жағдай – деэмульгаторларды аз мөлшерде (5-10 г/т) қолдану қажет болғанда.

2. Тұндыру сипаты: а) статистикалық, б) динамикалық (баяу араластыру арқылы), в) аралас (статистикалық тұндыру, қабаттанған судың деңгейін жазу, эмульсияны жеңіл араластыру, статистикалық тұндыру және қайта қабаттанған судың деңгейін жазу және т.б.).

Реагенттердің деэмульгациялау белсенділігін бағалау үшін реагенттермен (деэмульгаторлармен, коррозия ингибиторларымен және асфальтты-шайырлы-парафинді шөгінділердің ингибиторларымен) өңделмеген, шикі мұнай эмульсиясынан сынама алады. Егер деэмульгатор және басқа химреагенттер мұнай жинау жүйесіне эмульсияны жинау нүктесінен кейін берілген жағдайда бұл мүмкін болады. Сынама алу әдетте алғашқы су жинайтын қондырғыға (АСЖҚ) алынады жеткізбей сынама алғыштар арқылы алынады, немесе ол болмаған жағдайда оның орына технологиялық манометрлердің ойықтарын пайдаланады [54,б.12-18]. Өңделмеген су-мұнай эмульсиясын реагент берілгенге дейін жинау мүмкін болмаған жағдайда, алғаш суды жанау қондырғысына кіреберісте деэмульгаторды беруді уақытша тоқтатады, сұйықтықтың белгілі шығыны мен құбыр қиылыстарынан алдында мөлшерленген деэмульгаторды су-мұнай эмульсиясының ағынымен толығымен шығарады. Деэмульгаторды мөлшерлеу қондырғысын қою мүмкін болмаған жағдайда эмульсия сынамаларын тікелей ұңғымалардан жинауға тура келеді, соның негізінде қажетті көлемнің біріктірілген эмульсиясын жасайды, онда эмульсияның бастапқы сынамалары сұйықтық бойынша олардың дебитіне пропорционалды алынған. Алынған эмульсияның сулану дәрежесі өндірістік су-мұнай эмульсиясының нақты сулану дәрежесіне сәйкес келуі керек [55]. Қарқынды араластырғанда эмульсияны кимелеу (қайта ыдырату) қаупі болады, мұнай фазасында таралған су глобулаларының дисперстілігі олардың өндірістік эмульсиясындағы дисперстілігінен жоғары болса, онда зертханалық тәжірибеде өнеркәсіптік жағдайдағы мөлшерлеумен салыстырғанда деэмульгатордың үлкендеу мөлшерін пайдалануды талап етеді. Мұнайды өндіру жағдайында эмульсияның сулылығы жоғары болғанда (80-98%) және қабаттанғаннан кейін оны қайта қалпына келтіру мүмкін болмаған жағдайда кинетикалық тәжірибе «су / мұнай» қатынасы сақталып, су және мұнай фазаларына жеке-жеке

модельдік тұндырғыштарды толтырумен алмастырылады, содан соң тұндырғыштарға реагенттер мөлшерленіп қосылады да, тұндырғыштың ішіндегіні қарқынды шайқайды, сосын оны берілген температурада су моншасына тұндыруға қояды. Реагенттің тиімділігін Дина-Страк әдісі бойынша қалдықтық суға жүргізілген мұнай сынамаларын талдау нәтижелері бойынша анықтайды [56]. Егер тұрақты эмульсия алынса, оны бос сынамаға бір тұндырғыш және салыстыру реагенттеріне бір тұндырғыш қосылған сыналатын реагенттің саны (немесе бір реагенттің мөлшері) бойынша алынған модельдік тұндырғыштарға құяды. Реагенттердің тауарлық формаларын мөлшерлеуді хроматографиялық микрошприцпен МШ-10 жүргізеді, шприцке деэмульгаторды алғанда реагент бағанында үзіліс болмау керек және эмульсиясы бар тұндырғышқа деэмульгаторды мөлшерлеу алыдында инені ұқыппен фильтрлегіш қағазбен сүрту керек. Мөлшерленетін деэмульгатордың көлемін келесі формуламен есептейді:

$$v_{дэ} [мкл] = \frac{0,001 \cdot V_{отст} [мл] \cdot (1 - \alpha) \cdot \rho_{нефть}^{20} \cdot D [г/м]}{\rho_{дэ}^{20}} \quad (2)$$

мұнда $v_{дэ}$ – модельдік тұндырғышқа мөлшерленетін деэмульгатордың көлемі, мкл; $V_{отст}$ – модельдік тұндырғыштың көлемі, мл; α – бірліктің үлесімен өрнектелген мұнай эмульсиясының сулылығы (жеке тәжірибеден анықталады); $\rho_{мұнай}^{20}$ – мұнайдың тығыздығы, $\rho_{дэ}^{20}$ – 20 °С –ғы мұнай мен деэмульгатордың (тауарлық форма) тығыздығы, г/см³, сәйкесінше; D – өндірістік немесе зертханалық тәжірибеде берілетін деэмульгатордың мөлшерлемесі, мұнайдың г/т берілген; 0,001 – сандық коэффициент, келтірілген әртекті өлшем бірліктердің қатынасында қолданылатын сәйкестендіруші [27,б.96-98].

Сулылығы α деэмульгаторларды кинетикалық сынақтан өткізер алдында су-мұнай эмульсиясын өлшегіш центрифугалық пробиркада (10 мл) тиімді деэмульгатордың «соққы» мөлшерін қосып, шайқап, су моншасында қыздырып (60-70°С шекті су бөлінгенге дейін), сосын центрифугалау арқылы анықталады. Деэмульгатор көлемін оңай есептеу үшін жеңілдетілген формуланы қолдануға болады:

$$v_{дэ} [мкл] = 0,001 \cdot V_{тунд} [мл] \cdot (1 - \alpha) \cdot D [г/м] \quad (3)$$

Бұл формула тығыздықтары $\rho_{мұнай} = \rho_{дэ}^{20}$ жуық болған жағдайда дұрыс болады.

Бөлінген судың деңгейін өлшеу нәтижелері кесте түрінде беріледі. Сынақ жүргізу хаттамасында бөлінген судың көлеміне (V , мл) бөлінген судың салыстырмалы пайызы, % бар бағаналар қосылуы мүмкін. Судың бөлінуін 98-100% көрсеткен модельдік тұндырғыштардан мұнай фазасының ортаңғы деңгейінен қалдықтық судың мөлшерін анықтауға сынамалар алады. Сынамалар алғаннан кейін модельдік тұндырғыштарды қарқынды шайқайды және уақыт бойынша судың бұрынғы деңгейінің қайта қалпына келу динамикасын белгілейді. Деэмульгатор тиімділігінің бұл критеріі тікелей «судағы май» эмульсиясын түзбейтін қасиетін бағалау тұрғысында өте

маңызды, бұл өнеркәсіптік жағдайда деэмульгаторды қолдануда тауарлық кепілдігі бар судың потенциалды сапасы туралы, сондай-ақ қарқынды гидродинамикалық әсерден кейін қаптанған эмульсиялардың фазааралық шекараларының бұрынғы деңгейін қайта қалпына келтіру қасиеті туралы жанама пікір айтуға мүмкіндік береді [27,б.104-106].

1.2.3 Композициялық деэмульгаторларды қолданудың артықшылықтары мен перспективтері

Ауыр мұнайдың әлемдік геологиялық ресурстары 700 млрд. т деп бағалануда, бұл кәдімгі мұнайдың әлемдік қорымен шамалас. Кәдімгі мұнайдан тұтқырлығы жоғары ауыр мұнайдың айырмашылығы соңғысы жоғары концентрленген ассоциацияланған дисперсті жүйелер болып саналады, бұл оны өндіруді ғана қияндатып қоймай, сонымен қатар оларды дайындау мен тасымалдауға да кері әсерін тигізеді. Құрамында асфальтты-шайырлы заттарының мөлшері сыни мәннен (35 % масс.) жоғар мұнайлардың орны ерекше. Мұнай мұнайларды өндіру, дайындау және тасымалдау арнайы технологияларсыз мүмкін емес. Сонымен қатар, өндіру қарқынын арттыру мәселесінде жүйелі тәсілдердің болмауы көбіне келесі сатыларда туындайтын қиыншылықтарға әкеп соғады, ал қолданылатын реагенттер көбіне бір-бірімен үйлеспейді. Сондықтан мұнайды өндіру, жинау және өңдеуге мұнайды дайындау мәселелерін комплексті қарастыру қажет [57]. Логистика мен экономика тұрғысынан, сондай-ақ тұтынушылардың талаптарын ескеріп, өндірілетін мұнайдан су фазасын мейлінше ертерек бөлу өте маңызды. Мысалы, қазіргі уақытта Оңтүстік-Торғайдағы (Қазақстан Республикасы) кен орнында мұнайдың сулануы 80% құрайды [58]. Сонымен барлық кен орындарында мұнайды өндірістік дайындау үшін көбіне батыс елдерінде өндірілген қымбат деэмульгаторлар қолданылады. Суды мұнайдан бөлуді ынталандыруға мүмкіндік беретін көптеген факторлар белгілі, бірақ тәжірибеде олардың біреуі де деэмульгаторларды қолданбай жеткілікті дәрежеде терең сусыздандыруға мүмкіндік бермейді. Кен орнын өңдеуге қарай эмульсияның «қартаю» процесі өзгереді, мұнайдың сулану көрсеткіші жоғарылайды, фаза айырықтарының қатынасы мен табиғи тұрақтандырғыштардың мөлшері өзгереді [59]. Мұндай жағдайларда жаңа деэмульгаторды таңдау қажет болады. Деэмульгаторлар композициясының компоненттері ретінде қолданылатын химиялық қосылыстардың қатары өте көп. Шетелдік өндірушілердің өз арсеналдарында молекулалық массасы бойынша, салыстырмалы ерігіштік көрсеткіштері бойынша және т.б. айырмашылықтары болатын, әр класстан бірнеше ондаған қосылыстарға дейін болады. Ресейде өнеркәсіп 90% -ға этилен мен пропилен оксидтері блоксополимерлерге ғана негізделеді, ал Қазақстанда тіпті бұл өндірістерде жоқ. Өндірістер мен өңдейтін зауыттарда мұнайды дайындауда деэмульгаторларға келесі негізгі талаптар қойылады: олардың деэмульгирлеуші белсенділігі максималды жоғары болуы тиіс, жеңіл биологиялық ыдырайтын (шіритін) (егер суда еритін болса), улы емес, арзан, қол жетімді болуы керек; бактерицидтік белсенділігі болмауы керек және

құбыржолдарын тат бастырмауы керек [60-62]. Реагент-деэмульгаторлардың әртүрлі топтарының бір қатар пайдалы қасиеттерімен ғана, түрлі кемшіліктері де болады. Мысалы, кейбір реагенттер таза суды бөліп алуды қамтамасыз етеді, бірақ эмульсиялар айтарлықтай тез бұзылмайды. Басқа реагенттер эмульсияларды тез бұзғанымен, сорғытылған судың құрамында көп мұнай өнімдері болады. Реагенттердің көпшілігі механикалық қоспаларды айтарлықтай тиімсіз бөледі [63-65].

Сондықтан соңғы онжылдықта құрамына бірнеше жеке қоспалар бар композициялар жасала бастады, олар қоспада синергетикалық әсер көрсетеді, себебі дәл солар мұнайды қажетті дәрежеде сусыздандыруды қамтамасыз етеді, онда қоспа компоненттерінің деэмульгациялау тиімділігі жеке компоненттердің әсерінен жоғары болады. Бірақ қазіргі уақытқа дейін әлемдік нарықта деэмульгаторларды жасау тәжірибесінің негізі - нақты кен орындарының су-мұнай эмульсияларына байланысты олардың құрамын эмпирикалық таңдау болып табылады. Соңғы жарты ғасырда, басқа технологиялардың басым көпшілігі түбегейлі өзгеріске ұшырады, осы жылдарда өнеркәсіптік өндірістерде деэмульгирлеуші әсері бар жаңа реагенттердің көптеп синтезделгеніне және жасалғанына қарамастан, композициялық деэмульгаторларды алу технологиясында айтарлықтай прогресс болмады. Нәтижесінде, сараптамалық бағалауларға сәйкес, деэмульгаторлардың орташа шығыны Ресей мен Қазақстан бойынша өткен ғасырдың ортасында да шамамен 100 г/т құрады. Ғылыми деңгейі төмен дәл осындай өндірістің тағы бір саланы мысалға келтіру қиын [66]. Дегенмен, күні кешегі уақытқа дейін композицияның сандық және сапалық құрамы тек эмпирикалық әдіспен анықталып келгендігіне қарамастан, ол көптеген эмульсиялар үшін тиімді деэмульгаторларды алуды қамтамасыз етіп келді. Композицияның құрамына әдетте сулағыштық, диспергаторлық, коагулянттық қасиеттері бар БАЗ қосылды. Әсіресе олардың ролі ауыр мұнайды дайындауда өте маңызды, себебі мұнай ұңғымаларының мұндай өнімдерін сусыздандыру мен тұзсыздандыруда белгілі реагенттер онша тиімді емес. Мұндай композициялар, негізінен құрамына кіретін жеке компоненттеріне тән қасиеттерден бөлек, олардың бірлескен әрекетінің нәтижесі болып табылатын бірқатар қасиеттердің жиынтығына ие болады. Бұл тәсіл реагенттердің ең маңызды деген ерекшеліктерін күшейтуге және олардың функционалдық әсерін кеңейтуге мүмкіндік береді. Композициялық деэмульгаторларды дамыту теориясы мен жасау тәжірибесіне Башкирцева Н.Ю. үлкен үлес қосты [67,68,69], оның алғашқы жұмыстарында Реапон-4В, дипроксамин-157-65М және полигликоль шайырынан тұратын композициялардың құрамына байланысты беттік-активті заттардың өзгеру заңдылықтары анықталған. Компоненттер қатынасының белгілі бір мөлшерінде мұнай эмульсияларын сусыздандыру барысында жасалған композициялық деэмульгаторлардың деэмульгациялау әсерінің синергизмі беткей кернеуінің және мицелл түзілім аумағында сулағыш әсерінің экстремалды өзгеруіне негізделген, эмульсиядағы суды бөлу динамикасы сулаудың тепе-теңдік бұрышын анықтау жылдамдығына байланысты. Теориялық алғы шарттарды

талдау нәтижесінде этилен мен пропилен оксидтерінің өндірістік ионогенді емес блоксополимерлері мен этиленгликоль өндірісінің қалдығы – полигликоль шайырының негізінде жаңа композициялық деэмульгаторлар жасалды, оларды мұнайды өндірістік дайындау процестерінде қолдану деэмульгирлеуші қасиеті жоғары және мұнай эмульсияларының тұтқырлығын төмендететін ресейлік реагенттердің ассортиментін кеңейтуге мүмкіндік береді. Кейінірек мұнайды өндіру, жинау және дайындау мәселелерін шешудің комплексті тәсілдерінің бірі барлық технологиялық сатыларда композициялық реагенттерді қолдану екендігі дәлелденді. Мұндай тәсілдің негізінде тұтқырлығы жоғары ауыр мұнайлардан және эмульсиялардан түзілген мұнайлы дисперсті жүйелердің коллоидты-химиялық қасиеті мен құрылымына химиялық реагенттердің әсерін зерттеу механизмі жатыр. Бұл кен орындарын қазу мен пайдаланудан бастап, дайын тауарлық мұнайды дайындау мен тасымалдауға дейінгі түрлі сатыларда қолданылатын реагенттердің үйлеспешілігімен байланысты кері салдарларды болдырмауға мүмкіндік береді. Башкирцева Н.Ю. докторлық диссертациясында автордың 1996 жылдан 2008 жылдар аралығындағы мұнайлы дисперсті жүйелердің құрылымдық-механикалық қасиеттеріне БАЗ мен олардың композицияларының әсерін, мицеллярлы және эмульсиялық жүйелердің түзілу ерекшеліктері мен олардың мұнайды ығыстыру барысында мұнай қыртыстарына әсерін, сондай-ақ ауыр тұтқырлығы жоғары мұнайларды дайындау мен тасымалдауда процестерінде композициялық БАЗ тиімділігін зерттеу жұмыстары баяндалған. Автор жұмыстарының нәтижесінде мұнайды өндіру, дайындау мен тасымалдау процестерінің тиімділігін жоғарылату мәселелерін шешуге ғылыми негізделген комплексті тәсіл жасап шығарылды. Мұнай компоненттерінің парафинді (балауызды) құрылымдардың тармақталуының артуы мен полиароматтық құрылымдарының жоғары конденсациялығы олардың молекулалық жылжымалылығын анықтайтындығы дәлелденді. Топтық компоненттердің салыстырмалы мөлшерімен үйлескенде бұл фактор құрылымдық-механикалық беріктігі жоғары мұнайлы дисперсті жүйе құрылымының қалыптасуында негізгі болып табылады. Жүргізілген теориялық және тәжірибелік зерттеулердің негізінде қыртыстардың мұнай беруін жоғарылатуға, асфальтты-шайырлы-парафинді шөгінділерді жоюға, ауыр тұтқырлығы жоғары мұнайларды дайындау мен тасымалдауға арналған ионогенді емес БАЗ негізінде композициялық құрамды қолданатын технологиялардың жиынтығы жасалып, енгізілді. БАЗ жуғыш әсері мен тұтқырлық параметрлерін реттеу есебінен қабатты әсермен қамтуға негізделген, минералданған суларға төзімді, «СМЭП» композициялық құрамы мен оксиэтилденген стеарин қышқылының негізінде мұнай беруді арттыру технологиясы жасалды. Башкирцева Н.Ю. жүргізген зерттеулерінің негізгі қорытындысы - композициялық ионогенді емес БАЗ қолдануға негізделген комплексті тәсіл кен орындарын пайланудың технологиялық циклдерінің әртүрлі сатыларында үйлеспейтін химиялық реагенттерді қолдану нәтижесінде өндірістік тәжірибеде туындайтын қиыншылықтарды болдырмауға және

мұнайды өндіруде айдау жүйесінен бастап, оны айдау мен тасымалдауға дейінгі барлық технологиялық тізбекті қарқындатуға мүмкіндік береді [36,б.250-280].

Реапон-4В және реагент-еріткіштердің негізіндегі композициялық деэмульгаторлардың құрамынан сулы ерітінділердің шеттік сулану бұрышының өзгеру заңдылығы зерттелді және компоненттер қатынасының белгілі бір мөлшерінде ауыр және тұтқырлығы жоғары мұнайларды сусыздандыру мен тұзсыздандыруда композициялық деэмульгаторлардың деэмульгирлеуші әсерінің синергизмі мицелл түзілім аумағында сулаушы әсерінің экстремалды өзгеруіне негізделгенді анықталды, ал эмульсиядағы суды анықтау динамикасы тепе-теңдік сулану бұрышын анықтау жылдамдығына байланысты. Деэмульгациялау әсері мен беттік-активті қасиеттердің заңдылықтарын зерттеу негізінде еріткіш-реагенттердің композициясындағы компоненттердің оптималды қатынасы анықталды және Реапон-4В негізіндегі тауарлық формалар жасалды. Мұнай эмульсияларын композициялық деэмульгаторлармен өндегенде оның тұтқырлығының төмендеуі жаңа композицияларды құбыршілік деэмульсация үшін қолдануға мүмкіндік береді [66,б.88-95].

Деэмульгаторларды қолдануда жиналған тәжірибе композициялық деэмульгаторларды қолдану қандай да бір қоспаны таза күйінде қолданғаннан бірнеше есе тиімдірек екендігін көрсетті, себебі қосылыстардың түрлі класстары әртүрлі функцияларды атқарады. Мысалға, сульфонаттардың суландырғыш қасиеті жоғары болады, оларды ескірген эмульсиялар мен өндірістік қабаттарды бұзу үшін қолдануға болады. Оларды қолданғанда тіпті жоғары концентрацияларда артық мөлшерлеу әсері болмайды. Шайырлар мен диэпоксидтер – бұл көпфункционалды реагенттер: олар су тамшыларының түзілуін тездетеді, қатты бөлшектерді гидрофилизациялайды және сонымен қатар су тамшыларының түзілуін тездетеді. Полиолдар су тамшыларының тез түзілуіне ықпал етеді, олар да жақсы гидрофилизациялайтын реагенттер болып табылады. Мысалы, мұнай эмульсияларын сусыздандыруға арналған тиімділігі жоғары реагенттерді жасау үшін перспективті қосылыс – полиоксиалкиленполиолдардың уретанды туындылары бола алады. 1980 жылдан бастап полиоксиалкиленполиолдардың уретанды туындылар саласындағы зерттеулер сызықты олигоуретандардың деэмульгирлеуші белсенділігі жоғары екендігін көрсетті. Бірақ, алынған нәтижелер құрамында молекулалық массасы 30-40% масс. этилен оксиді бар және оксипропиленді блогының массасы 5000 г/моль этиленгликоль блоксополимерлерінің негізіндегі сызықты олигоуретандардың синтезімен шектелді. Мұндай түрдегі реагенттер сусыздандырудың жоғары динамикасын қамтамасыз етеді, бірақ үнемі сусыздандырудың қажетті тереңдігіне қол жеткізе бермейді. Екінші жағынан, деэмульгаторлардың белсенді негіздерін синтездеу саласында алдыңғы жүргізілген жұмыстар құрамында екіден аса соңғы гидрофильдік топтары бар тармақталған деэмульгаторлар сызықты аналогтарына қарағанда біршама жоғары тиімділік көрсететіндігін көрсетті [70]. Сондықтан [71-72] жұмыстарда глицериннің блоксополимерлері негізінде синтезделген

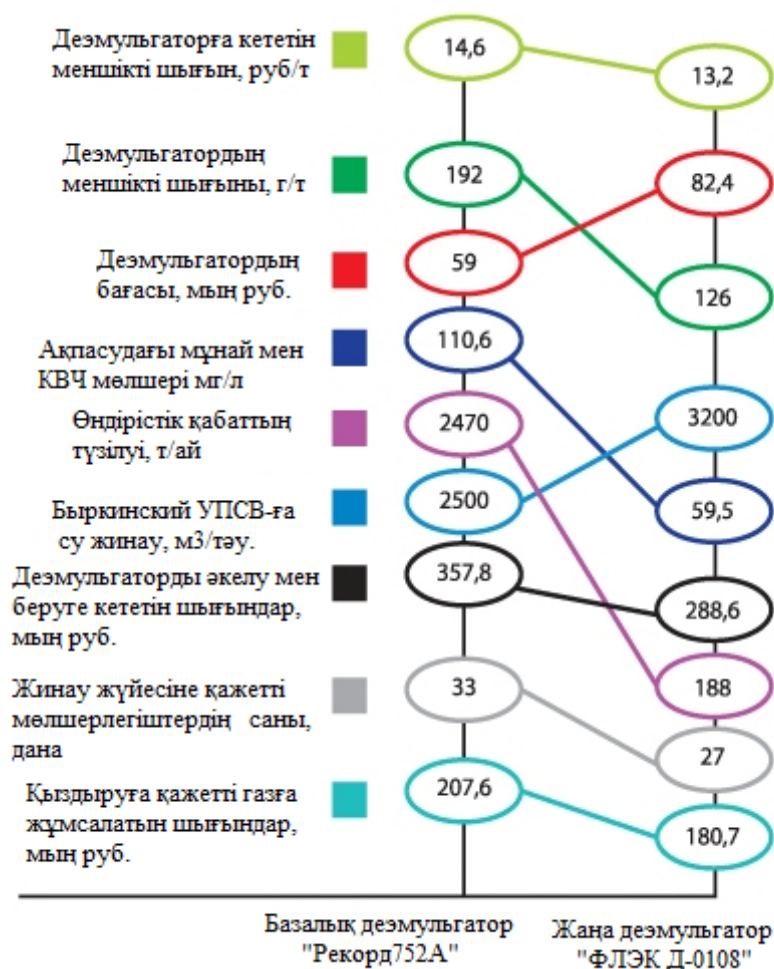
тармақталған олигоуретандар саласында тиімділігі жоғары деэмульгаторларға іздестірулер жүргізілді. Аталмыш реагентті қолдану тауарлық мұнайдағы судың мөлшерін 1,25%-дан 0,96% дейін және тұздарды 3837-ден 2941 мг/л дейін төмендетіп қана қоймай, тауар кепілдігі бар судың сапасын жақсартуға да мүмкіндік берді. Алкилен оксидтері мен диизоцианаттардың блоксополимерлерінің негізінде молекулалық массасы әртүрлі және олигомерлердің молекулаларындағы гидрофильдік және гидрофобтық құрамдарының қатынастарымен құрылымы сызықты және тармақты олигоуретандар синтезделді. Сызықты блоксополимерлердің негізіндегі қосылыстар құрамында этилен оксиді – 30% масс. Блоксополимерлер жоғары белсенділігімен ерекшеленетіндігі анықталды. Сызықтыға қарағанда тармақталған олигоуретандардың беттік және деэмульгациялау белсенділігі жоғары болатындығы және полиоксипропиленді блоктың молекулалық массасы – 4500 г/мольге дейін өсетіндігі анықталды. Құрамында 25% оксиэтиленді топтары бар қосылыстарға ең көп тиесілі болады. Олигоуретанды типтегі СТХ-ДП-11М деэмульгаторын ААҚ «Елабуганефть» Пенячинск кен орынының енгізу тауарлық мұнайдың құрамындағы су мен тұздың мөлшерін 23%-ға төмендетуге және тауар кепілдігі бар судың сапасын жақсартуға мүмкіндік берді [73].

Мұнайды дайындауға және тасымалдау мен өңдеуге арналаған комплексті әсері бар реагенттердің жаңа буынын жасауға ғылыми-негізделген тәсіл жасалды. Бұл зерттеулердің барысында алғаш рет жоспарланған қасиеттерінің жиынтығы бар полимерлік және олигомерлік реагенттерді алуда үлкен мүмкіндіктерді ашатын стирол қосылған малеин ангидриді, сонымен қатар полиоксиэтилен-сорбитантриолет қосылған малеин ангидриді сополимерін модификациялаудың катализдік әдіс жасалды. Жаңа реагенттер жоғары парафинді (балауызды) мұнайлардың су-мұнай эмульсияларында жоғары деэмульгациялау белсендігін көрсететіндігі тәжірибе жүзінде анықталды [74].

Композицияның оптималды құрамын таңдау – бұл күрделі, көп сатылы және қымбат процедура екендігін айта кету керек: ең тиімді деген компоненттерді тандап алу қажет, олардың үйлесімділігін, қатынасын анықтау қажет, таңдалған құрам су мен мұнай фазаларын тез бөлуді қамтамасыз ету үшін, мұнай фазасында қалдық судың мөлшері төмен болуы үшін, бөлініп алынатын су фазасының сапасы жоғары болуы үшін, фазалар арасында анық шекара түзілуіне ықпал етуі үшін синергизмнің туындау мүмкіндігін анықтау керек. Мұнайдың физика-химиялық ерекшеліктерін және деэмульгатор компоненттерінің қасиеттерін білу тәжірибені жоспарлау сатысының өзінде-ақ компоненттердің санын едәуір азайтуға және нақты нысан үшін шешілетін мәселелердің ауқымын қысқартуға мүмкіндік береді.

Компоненттерді таңдау және жаңа деэмульгаторларды қолдану бойынша ЖШҚ «ФЛЭК» компаниясының үлкен тәжірибесі бар [59,б.43-46].

Олар жүргізген зерттеулерге сәйкес 1 суретте ресейлік кең тараған Рекорд 752А деэмульгаторына қарағанда «ФЛЭКД-010В» композициялық деэмульгаторын қолданудың артышқылықтары көрсетілген.



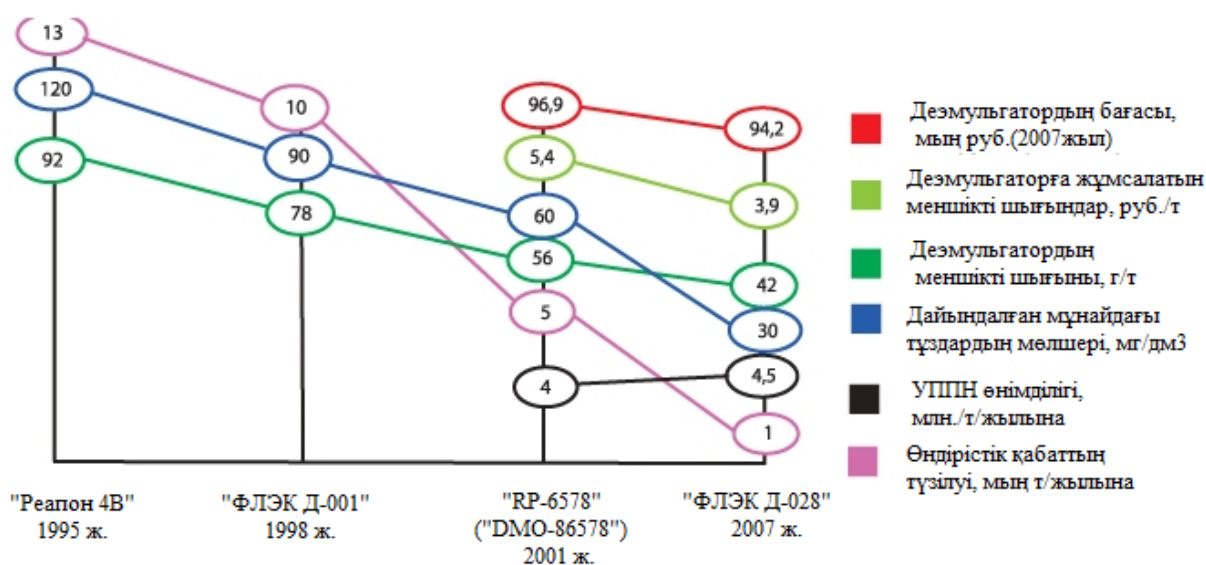
Сурет 1 – Бір компонентті (Рекорд 752А) және композициялық (ФЛЭК Д-0108) деэмульгаторлар әсерінің салыстырмалы тиімділігі

Келтірілген мәліметтерден композицияны қолданғанда меншікті және ағымдық шығындар – 10%-ға, ал деэмульгатордың шығыны - 45%-ға төмендейтіндігін, ал тұздардың мөлшері 2 еседен жоғары азайғандығын, шығарылатын судың сапасы артқандығын, өндірістік қабаттардың түзілуі 10 есе қысқарғанын көреміз. 2 суретте техника-экономикалық көрсеткіштерді жақсарту үшін ең оптималды құрамды анықтау мақсатында жаңа композициялық деэмульгаторларды тәжірибелік-өндірістік сынақтан өкізу нәтижелері көрсетілген. «ФЛЭКД-010В» және «ФЛЭКД-028» композициялық деэмульгаторларын енгізу нәтижесінде ЖШҚ «ЛУКОЙЛ-ПЕРМЬ» 10 млн. рубльден астам жылдық экономикалық пайда тапты. Ресейде шығарылған ФЛЭК Д 012 жәнеи УНИКЭМ деэмульгаторлары (ФЛЭК Д 012 негізіндегі композиция) ұңғымалық өнімдерді дайындаудың тиімді сапасын қамтамасыз ететіндігін көрсетті және «Газпромнефть-Ноябрьскнефтегаз» ААҚ орташа және ауыр мұнайын сусыздандыруға ұсынылады [75].

Жұмыста сызықты алкилбензосульфокышқылы (Na-ЛАБСК) мен карбоксиметилірленген оксиэтилденген нонилфенол (Нежеголь) негізіндегі

Нефтенол МД композициялық модифицирленген қоспасы қолданысқа енгізуге ұсынылды, оның беттік-активті қасиеттері зерттелді. Нефтенол МД және Дипроксамин 157 негізінде «Самаранефть» ААҚ қоқырлы (шлам) эмульсиясын сусыздандыруды қамтамасыз ететін тиімді композициялық реагент жасалды. [76-78]

Нефтенол МД-дың Дипроксамин 157-мен 3:1 қатынасында 0,5% концентрациясында 96%-ға дейін қоқырлы эмульсияның бұзылуына қол жеткізілді, мұнай қабатындағы судың қалдықтық мөлшері – 0,5% аз болды. Нәтижесінде Хурбет-Ист кен орнының тұтқыштық эмульсиясын, «Самаранефть» ААҚ қоқырлы эмульсиясын және Холмогорск кен орнының «Газпром нефть» ААҚ қоқырлы эмульсиясын тиімді бұзудың технологиялық сызба-нұсқасы жасалды.



Сурет 2 – Тәжірибелік сынақтарды жүргізу барсындағы деэмульгаторлардың тиімділігі

Қазақстандық ғалым Нурабаев Б.К. [79,80] ұңғымалар жұмысының тиімділігін жоғарылату мен мұнайды дайындауда, механикалық қоспаларды тиімді бөліп алу, оптималды тұзсыздандыруға ықпал ететін, су-мұнай эмульсиясын тиімді бөлетін заттардың негізінде ұңғымаларға арналған композицияларды таңдау экологиялық та, экономикалық та тұрғыдан өзекті мәселе екендігін көрсетті. Ол тұтқырлығы жоғары, жоғары парафинді (балауызды) Манғышлақ мұнайын дайындау мен тұзсыздандыруда кремний қышқылын қорғасын ионымен және фосфор қышқылымен белсендірудің оптималды жағдайы 0,2:1 қатынасында байқалатындығын анықтады. Бұл ретте, флокуляциялайтын қасиеттері 2 есе артады, ал БАЗ қосу суспензияның седиментация процесінің жылдамдығын 3 есе арттырады, бұл мұнай эмульсиясын тазарту деңгейін 2,7-ден 78% дейін жақсартады. Сондай-ақ ұңғымаларда мұнай қабаттарын бөлетін дайындалған сұйықтықтарды қолдану сұйықтықтың құрамына байланысты кеуекті арна арқылы мұнайды фильтрациялау жағдайын жақсартатындығы анықталды,

сонымен қатар ол беттік-активті полимер мен көбік түзгішті қолданып мұнайды дайындауда оны тұзсыздандыру көрсеткішін 98-99% дейін жеткізуге мүмкіндік береді. Нәтижесінде тұтқырлығы жоғары мұнайды тұзсыздандыру технологиясы жасалды және ұңғымалар жұмысының тиімділігін арттыруға арналған реагенттердің композициялық материалдары таңдалды, лайлылықтың анықталған өзгеру заңдылықтары негізінде мұнаймен қаныққан қалдықтарды утилизациялау технологиясы ұсынылды және мұнайдың топырақтағы уыттық көрсеткіші анықталды.

Деэмульгаторлардың көпфункционалды әсерінің қажеттілігі ең алдымен, мұнайды өндіру әдістерінің саналуандығына және өндірілетін мұнай құрамының күрделілігіне негізделеді. Мұнайды жинау, тасымалдау және дайындау жүйесінде реагенттерді қолдану ережелері олардың мұнай эмульсияларының реологиялық қасиеттеріне әсерін анықтауды қажет етеді. Жобаланған технология жағдайында дайындалатын мұнайдың нашар сапасы көптеген өндірістік нысандарда екіншілік мұнайдың эмульсиялық жүйелерінің туындауына әкеп соғады – бұл аралық эмульсиялық қабаттар, тұтқыштық және қоймалық мұнайлар, мұнай мұнай шламдары мен басқа да қалдықтар. Осы себепті тұрақты эмульсия түзе алатын, реологиялық күрделі мұнайларды сусыздандыру мен тұзсыздандыру процестерін қарқындалту және технологияны жетілдіру мақсатында ең тиімді деэмульгаторларды жасау мен іздестіру өте өзекті мәселе болып табылады, оны шешу тауармен қамсыздандыруға мұнайды қосымша мөлшерде жеткізуге және мұнай өндіретін аймақтардың экологиялық ахуалын жақсартуға мүмкіндік береді. Мұнайды дайындау саласында БАЗ жуғыштық әсерін сандық анықтау мен бағалау әдісі жасалды және беткі және шекаралық қабаттарда сулау құбылысы бірге жүргенде мұнайлы дисперсті жүйелерді бұзудағы бұл функцияның ролі ғылыми негізделді. Өндірістің әртүрлі салаларында қолданылатын бірқатар ең кең тараған деэмульгаторлар мен БАЗ беттік-активті қасиеттерінің жиынтығын зерттеу негізінде механикалық қоспалармен тұрақтанған тұрақты су-мұнай эмульсияларын тиімді бұзу үшін, реагенттердің композициялық қоспаларын қолдану қажеттігі анықталған, олардың біреуі дисперсті бөлшектерге қатысты сулау-жуу әсерін көрсетуі тиіс. Жаңа реагенттердің қасиеттері зерттеліп, синтезделді және оларды деэмульгаторлар ретінде де, құрамында механикалық қоспалары өте көп тұтқырлығы жоғары мұнайдың тұрақты эмульсиясын бұзуда композициялық қосылыстарды компоненттері ретінде де қолдануға болатындығы анықталды. Якутияның Иреляхский кен орны мен Иркутск облысының Жоғарғы Чонск кен орындарында мұнайды дайындау үшін өндірістік нысандарды орналастыру бойынша қолданылатын технологияларды тиімді жүзеге асыру мақсатында жасалған «РЭНТ» композициялық деэмульгаторын сынақтан өткізу және енгізу бойынша ұсыныстар техникалық шешімдерді жобаға дейін тексеру сатысында қолданылады. Жұмыстарда өндіріс ішінде мұнайды дайындау процестерінде ұңғыма өнімдерін деэмульгирлеуде мұнай эмульсияларына композициялық реагент-деэмульгаторлар мен механико-акустикалық немесе қысқа толқынды өңдеуді

бірге қолдану технологиясы жасалды және жетілдірілді. Нәтижесінде бір қондырғыдан жылына бір миллион рубльге дейін үнемдейтін мұнайды деэмульсация процесін қарқындатуға мүмкіндік беретін ұңғымаларының өнімдерін өндірістік дайындау мен жинау жүйесіне енгізудің технологиялық сызба-нұсқасы жасалды [82-84]. Афанасьева Е.С. [85] Новодмитриевск және Ильск кен орындарының шайырлармен тұрақталған мұнай эмульсиясын сусыздандырудың, сондай-ақ «Прибрежное» кен орнының газды конденсатының кинетикалық заңдылықтарын анықтады. Молекулалық массасы 5000 және 6000 жәй үш функционалды полиэфир – лапролдардың деэмульгациялау және олардың негізіндегі композициялар су – мұнай эмульсияларын бұзуда белсенділігінің жоғары екендігі анықталды. Су-мұнай эмульсияларын тұрақтандыру факторларын зерттеу нәтижелері деэмульсацияның тиімді әдісін таңдауда қолданыла алады. Бұл барынша жоғары тиімділікпен өңделетін мұнайдан су мен онда еріген тұздарды тазартуға мүмкіндік береді, сол арқылы әрі қарай өңдеуге жарамды қажетті сападағы өнім алынады. Сафина Л.Р. молекулалық массасы 100 000 жоғары мен блоксополимерлер негізіндегі олигоуретанды типті диметаллоцианидті катализаторларды, құрамында жоғары молекулалы фракциялары бар жәй полиэфирлер мен пропилен оксидін қолдану арқылы алынған пропилен оксидінің гомополимері негізіндегі жоғары молекулалы полиэфирлер мұнай эмульсияларын сусыздандырудың тазалығын қамтамасыз ететін деэмульгаторлар композициясының жаңа белсенді негізі ретінде ұсынуға болатындығын көрсетті. Катализаторлар қолданылатын жоғары молекулалы жәй полиэфирлердің өндіріс қондырғыларының қағидалық технологиялық сызба-нұсқасы ұсынылды [86].

Дегенмен, әзірге дейін ұсынылып жатқан деэмульгаторлардың көп ассортиментінің негізінде әмбебап композициялық реагент жасалмаған. Бұл өндірілетін мұнайдың қасиеттеріне (мұнайдың құрамы, физика-химиялық және коллоидты-химиялық қасиеттері, қыртыс суларының минерализациясы, механикалық қоспалардың құрамы мен мөлшері, мұнайдың сулануы, температура), оны өндіру технологияларының саналуандығына байланысты. Әр нақты мұнай эмульсиясы үшін композиция компоненттерін таңдаудың негізгі қағидалары анықталмаған, алайда бұл бағыттағы зерттеулер қарқындауда. Деэмульгаторлардың қасиеттері бойынша ақпараттардың толық жетіспеушілігінің салдарынан бірқатар жағдайларда мұнайды дайындау нысандарының жұмысында қиындықтар туындайды және оларды қолдануда күтілген нәтижеге болмайды. Технологиялық қызмет өкілдерінде деэмульгаторлардың қасиеттері бойынша қажетті мәліметтердің болмауы бір мұнайды дайындау нысанының өзінде қасиеттері ұқсас көптеген реагенттердің пайда болуына әкеп соқтырады, бұл технологиялық тұрғыдан да, экономикалық тұрғыдан да ақталмайды. Мұның барлығы өндірісте қолдану үшін деэмульгаторлардың қасиеттерін бағалауда және өндірісте қолданылатын деэмульгаторларды таңдауда методологиялық әдістің қажет екендігін талап етеді. Деэмульгаторлардың қасиеттерін біле отырып оларды қолдануды

оптимизациялау мұнайды дауындауға аз шығындалу арқылы біріктірілген технология аясында технологиялық мәселерді ең ұрыс жолмен шешуге мүмкіндік береді. Деэмульгаторларды тиімді қолдану сондай-ақ шығындарды азайту мақсатында да қолданылады, себебі мұнайды дайындауда деэмульгаторлардың өзіндік құнының үлесі айтарлықтай қомақты болады және шамамен 10% құрайды. Космачева Т.Ф. [87-89] мұнай эмульсиясына минерализацияланған суға қарағанда, тұщы сумен әсер етуде деэмульгаторлардың тиімділігі біршама төмен болатындығын анықтады, төмен температураларда деэмульгаторлардың тиімділігі белгілі бір дәрежеде флокуляциялық әсердің болуымен байланысты. Жүргізілген зерттеулердің негізінде мұнайды дайындау үшін қолданылатын деэмульгаторлардың сонымен қатар композициялық деэмульгаторлардың қасиеттері бойынша мәліметтер жинақталып, жүйелендірілді, әртүрлі қасиеттерінің (фенолдық саны, лайлану температурасы, беттік керіліс, су мен мұнай фазалары арасында бөлу, флокуляциялық әсер) бір-бірімен және деэмульгациялау әсерінің тиімділігі арасында өзара байланыстарының болатындығы көрсетілді. Деэмульгаторларды физика-химиялық қасиеттеріне байланысты қолдану салалары анықталды. Су-мұнай эмульсияларының қасиеттері мен кен орындарын жабдықтау жүйелерінің ерекшеліктеріне байланысты қасиеттері әртүрлі деэмульгаторларды қолдануды оптимизациялау негізінде мұнайды дайындау технологиясын жетілдіру бойынша ұсыныстар берілді [90,91].

Жоғары парафинді (балауызды) мұнайды өндірістік дайындау барысында олардың біршама тұрақтылығына байланысты, әсіресе шайырлы-асфальтенді заттардың мөлшері жоғары болған жағдайда қиыншылықтар туындайды. Осы себепті жоғары парафинді (балауызды) мұнайларды сусыздандыру мен тұзсыздандыру процестерін жетілдіру мақсатында ең тиімді деген деэмульгаторларды іріктеу өзекті мәселе болып табылады, оны шешу арқылы ұңғымалық өнімдерден мұнайдың қосымша мөлшерін өндіруге болады. Мұнайларды араластырғанда физика-химиялық қасиеттерінің аддитивті емес өзгеретіндігі анықталған [92,93], бұл су-мұнай эмульсияларын бұзу тиімділігін арттыру арқылы өндірістік дайындықта көмірсулардың қосымша мөлшерін өндіруге жол ашады. Өндірістік тәжірибеде оларды деэмульгатордың компоненті ретінде де, бастапқы мұнай шикізаты ретінде де тиімді араластыру қағидасын қолдану арқылы анықтауға болады. Тұтқырлықтың температуралық тәуелділіктеріне байланысты Оңтүстік Торғай кен орны мұнайының бір қатарынан 25-30°C температуралық аралықта парафин (балауыз) бөлетін фазалық ауысу байқалды. Арыс, Ақшабұлақ және Оңтүстік-Торғай ойығының Ащысай кен орындарының мұнайларын деэмульгирлеу тиімділігін арттыру әдісі жасалды, ол әдіс кен орныдарының эмульсияларын араластыруда оптималды қатынасты дұрыс таңдауға негізделген. «Құрамы-қасиеті» диаграммаларында қоспалардың 100%-дық демулсациялану облысы анықталды, мұндай Ақшабұлақ жеке эмульсиясы үшін байқалмайды (деэмульсация коэффициентінің максималды көрсеткіші – 64%). Деэмульсацияның дәл сондай параметрлерінде (шығын 150 г/т және

температура +50 °С) 2:1 массалық қатынаста қымбат шетелдік ЛР-6334 және ресейлік – Нефтенол реагентінің қоспасының композициялық деэмульгаторының қолдану арқылы Ащысай кен орны мұнайы деэмульсациясының тиімділігін арттыру әдісі ұсынылды. Ресейлік деэмульгатордың тиімділігі байқалғанда композициялық деэмульгатор әрекетінің синергетикалық әсері анықталды, оның әрекеті жеке алынған мұнайларда әлсіз байқалады. «Ай-дан-Мұнай» терминалында мұнайды дайындау ортарының өндірістік зертханасында ұсынылған әдістерді жүргізген сынақтардың нәтижесі сусыздандыру мен тұзсыздандыру тиімділігі артатындығын растады. Қоспаны сусыздандыру уақыты 7-ден (Ақшабұлақ мұнайының эмульсиясы) 3 сағатқа дейін қысқарды. Асфальтты-шайырлы заттарының мөлшері шекті мәннен жоғары мұнайлар ерекше орын алады, олар үшін ауыр тұтқырлығы жоғары мұнайларды өндіру, дайындау мен тасымалдау саласында жаңа технологиялық шешімдерді іздеу өзекті болып отыр, оның бірі комплексті әсер ететін химиялық реагенттерді жасау болып саналады. Ягудин Ш.Г. жұмыстарында [94,95] Зюзеевск кен орындарының түрлі деңгей жиектеріндегі мұнайлардың компоненттік, құрылымдық-топтық және көмірсутектік құрамы зерттелді. Зюзеевск кен орындарының мұнайлы жүйелерінің реологиялық қасиеттері мен тұрақтылықтарын зерттеу барысында анықталған синергетикалық әсердің негізінде комплексті әсер ететін «ИНГА-101» композициялық реагенті жасалды. Зюзеевск кен орындары ұңғымаларының өнімдерін жинау мен дайындау жүйесін талдау нәтижесі келесі ұсыныстар жасауға мүмкіндік берді: өндірілетін мұнайдың сулығын мен тұтқырлығын төмендету мақсатында мұнайды жинау мен дайындаудың аралас технологиясын қолдану тиімдірек, нақтырақ айтқанда, «ИНГА-101» композициялық реагентін тікелей ұңғымағаның түбіне мөлшерлеу (дозалау), сондай-ақ «ИНГА-101» реагентін топтық өлшеу қондырғыларына беру керек [96].

Мұнайды өңдеудің көпжылдық тәжірибесі көрсеткендей мұнайды өңдеуге дайындау мен мұнайды алғашқы өңдейтін қондырғылардың жабдықтарын коррозиядан (желміруден) қорғаудың әмбебап технологиясы болмайтынды, сондықтан мұнайды, әсіресе жоғары эмульсиялы мұнайларды дайындау бойынша қондырғыларын жобалауда нақты шикізатты өңдеуде конденсациялы-мұздатқыш қондырғыларды коррозиядан (желміруден) қорғау мен тұзсыздандыру технологиясы бойынша терең зерттеулер жүргізу қажет. Борина П.А. [97] жұмыстарында карбон мен девон мұнайлары мен олардың қоспаларының қасиеттері зерттелген. Зерттелетін мұнайлардың су-мұнай эмульсияларын бұзуға арналған әртүрлі деэмульгаторлардың тиімділіктеріне зерттеулер жүргізілді. карбон және девон мұнайлары мен олардың қоспаларын дайындау мен өңдеу процестеріне қолдануға жарамды құрамы оптималды оксиэтилденген фенолформальдегидді шайыр мен полигликоль композициясы түріндегі жаңа тиімді деэмульгатор жасалды. Сусыздандыру мен тұзсыздандыру процесінің регрессиясының теңдеуі түрінде математикалық модельдер жасалды, олардың көмегімен жабдықтарды таңдау мен процестің

технологиялық режимі параметрлерінің оптималды мәндері анықталды, оны жүзеге асыру үшін Нижнекамск МӨЗ жобаланған ЭЛОУ-АВТ-7 қондырғысына қолданылды [98].

Сондай-ақ, қалдықтық және қиын өндірілетін мұнай қыртыстарынан мұнай өндіруді жақсартудың тиімді деген және жаңа әдістерін сынақтан өткізу мен өндіріске енгізуге бағытталған тәжірибелік және өндірістік жұмыстар санының арту қарқынының күшеюі көптеген өндірістік нысандарда мұнай ұңғымаларының өнімдерін сусыздандыру мен тұзсыздандыру процестерінде проблемалардың шиеленісуіне әкеп соққандығын да айта кету керек. Дәстүрлі технологиялық қондырғылардың жарамсыздығынан, тиімді технологиялардың болмауынан немесе оларды уақытылы өндіріске енгізіп отырмағандықтан дайындалатын мұнайдың төмен сапасы екіншілік реттегі мұнайдың эмульсиялық жүйелерінің пайда болуы себебі болып табылады. Бұл аспектіде өндіріс орындарында мұнайды өндіруден бастап, тауарлық мұнайды тұтынушыларға жеткізгенге дейінгі барлық сатыларда, яғни ұңғыма өнімдерін жинау, тасымалдау мен дайындау жүйелерінде сапасыз өнімдердің түзілуі мен жиналуына жол бермейтін жетілдірілген реагенттік технологиялар мен заманауи аппараттарды жасау мен өндіріске енгізу өте өзекті болып отыр. Бұл проблемаларды шешу тұтқырлығы жоғары мұнайларды дайындайтын қондырғылардың қалыпты жұмыс жасауын қамтамасыз етіп қана қоймай, сонымен қатар тауарлық жеткізілімге мұнайдың қосымша мөлшерін қосуға және мұнай өндіретін аймақтардың экологиялық ахуалын жақсартуға мүмкіндік береді [99].

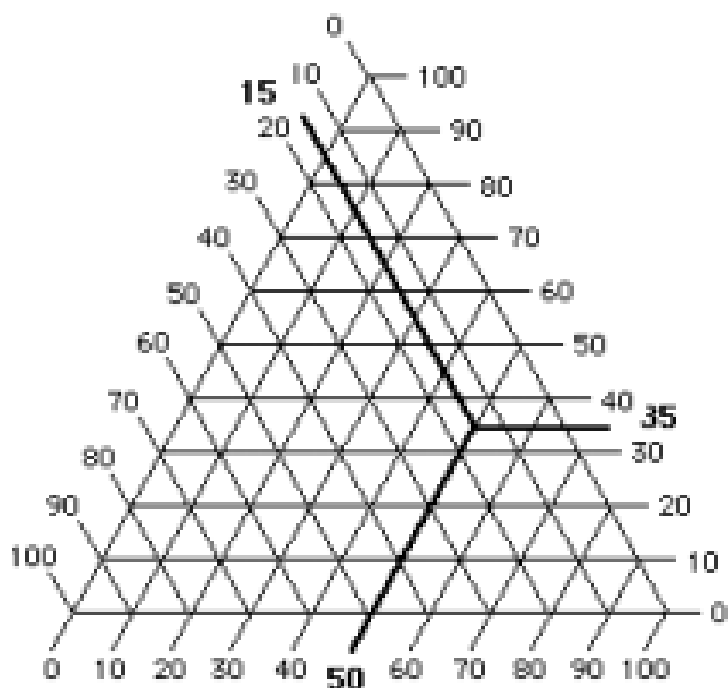
Сонымен, композициялық деэмульгаторларды жасау ауыр мұнайларды дайындау аспектісінде маңызды болып саналады, себебі мұнай ұңғымаларының мұндай өнімдерін сусыздандыру мен тұзсыздандыруда қолданыстағы реагенттер онша тиімді емес. Композициялар, негізінен, құрамына кіретін жеке компоненттердің қасиеттерімен қатар, олардың бірлескен әрекетінің нәтижесі болатын бір қатар қасиеттердің жиынтығына ие болады. Бұл тәсіл жеке реагенттердің ең маңызды ерекшеліктерін күшейтуге және олардың функционалдық әсерін кеңейтуге мүмкіндік береді. Деэмульгаторлардың копфункционалды әсерінің қажеттілігі ең алдымен, өндірілетін мұнай құрамдарының күрделілігіне және оларды өндіру әдістерінің саналуандығына негізделген. Деэмульсацияның тиімді әдісін таңдау мұнай өндіруде пайда болатын эмульсияның қасиеттері жайлы, сондай-ақ олардың тұрақтылығына әсер ететін факторлар жайлы білу керек. Бұл әр кен орындарындағы мұнай құрамының әртүрлі болатындығына, сондай-ақ уақыт бойынша өндіріліп жатқан мұнайдың физика-химиялық қасиеттері мен құрамының өзгеруінен туындайтын бір кен орнында мұнай өндіру процесінде орын алатын ерекшеліктерге байланысты. Мұның барлығы әр аймақ үшін өзіне тән реагент-деэмульгаторға деген талаптардың болатындығын білдіреді және мұнайды сусыздандыруды әр аймаққа арналған әмбебап, тіпті композициялық та реагент-деэмульгаторды қолдануға болмайды, оған қоса көптеген факторлар бір

кен орнынан екіншісіне ауысқанда ғана емес, сонымен қатар бір нысанның аумағында уақыт бойынша да өзгеріп отырады.

1.2.4 Мұнайды өндірістік дайындауға арналған деэмульгаторлар композициясының құрамын оптимизациялау

Алыс шетелдерде және Ресейде («Казаньоргсинтез» ААҚ, «Нижекамскнефтехим» ААҚ, «Киришинефтеоргсинтез» ААҚ (Кинеш), Волгоград «Химпром» ААҚ, Новочебоксар «Химпром» ААҚ) мұнай дайындау қолданысына арналған әртүрлі классты (ионогенді емес, анионды және катионды) БАЗ кең жиынтығы шығарылады. Түрлі «күймешелерде» пропилен оксиді (тотығы) мен этилен оксидінің (тотығының) блок-сополимерлері [100, 101] болып табылатын реагенттер ең көп таралған. Дәл сол БАЗ тиімділігі жоғары композициялық деэмульгаторларды жасау үшін бастапқы компоненттер ретінде де қолданыла алады. Деэмульгациялау белсенділігінде БАЗ жиі бинарлы қоспалары синергетикалық әсер көрсетеді. Олар негізінен, ең алғашқы болып анықталады және салыстырмалы түрде жеткілікті зерттелген [102]. Бірақ та, одан да жоғары синергетикалық әсерді БАЗ тернарлы қоспалардан күтуге болады. Жаңа композициялық деэмульгаторды іріктеп алуда өндірістік жағдайда өздерін тиімді жағынан көрсеткен салыстыру реагенттерін таңдайды. Барлық бақылау сынақ-тесттерде сұйытылмаған реагенттердің тауарлық формалары қолданылады, оларды хромотографиялық микрошприцпен мөлшерлейді. Мысал ретінде сулы-органикалық еріткіштегі 50%-ды ерітінділер түрінде алынған БАЗ үш түрінен (А, В, және С) тұратын деэмульгирлеуші құрамды оптимизациялау мәселесін шешуді келтірейік. БАЗ қосылыстар классы бойынша, гидрофильді-липофильдік балансы бойынша, орташа молекулалық массасы бойынша, 1%-ды сулы ерітінділердің лайлану температурасы бойынша және басқа да көрсеткіштері бойынша ерекшеленді. Алдымен жүргізілген тәжірибеде олар өздігінен қанағаттанарлық деэмульгациялау белсенділігін көрсетті. Бұл ерітінділер деэмульгаторлардың қоспалық композицияларын дайындау үшін таңдалған болатын. Қоспалы 3-компонентті құрамдарды Гиббс-Розебом үшбұрышымен түсіндірген ыңғайлы [103]. Тең қабырғалы үшбұрыштың үшы 3 суретте жеке компоненттерге немесе 50%-ды А, В және С ерітінділеріне сәйкес келеді. Бұл ретте $A + B + C = 1$ ((А, В және С бірліктерінің көлемдік немесе массалық үлестері) олардың 50%-дық ерітінділерін (үштік қоспада)) немесе $A + B + C = 100$ (егер үлес пайызбен өрнектелсе) нормаланған қатынастары орындалады. Үшбұрыштың қабырғалары үш бинарлы қоспаларға сәйкес келеді – АВ, АС және ВС. Үшбұрыштың ішіндегі нүкте үшкомпонентті жүйге сәйкес келеді. Үшбұрыш қабырғаларын белгілеуде мольдік, массалық үлестер, көлемдік үлестер, сондай-ақ мольдік немесе массалық пайыз қолданылады.

Қандай-да бір физика-химиялық қасиеттердің үш компонентті қоспаның



Сурет 3 - 3-компонентті жүйелерге арналған Гиббс-Розебома концентрациялық үшбұрышы

құрамына тәуелділігін графикалық кескіндеу үшін талданатын қоспаның қасиетіне сәйкес келетін үшбұрыштың жазықтығына перпендикуляр жаңа координата қосады. 3D-диаграмма осылай жасалады, онда қоспаның физика-химиялық қасиеті үстіңгі бетті білдіреді. Сол беттің жазықтықтарымен, параллель табандармен қиылысу проекциясы үшбұрыштың құрамына 2D-диаграмманы береді (изосызықтарды немесе қоспаның тұрақты құрамының сызықтарын (изоденстер, изорефрактылар, изобарлар – тұрақты тығыздық, тұрақты рефракция (немесе сыну көрсеткіштері) және тұрақты қысым сызықтары, сәйкесінше)). Деэмульгаторларды сынақтан өткізуде әдетте бірдей су бөлетін изосызықтарды қарастырамыз. Химиялық реагенттердің деэмульгациялау белсенділігі әдетте жеке нысандардан алынған эмульсия сынақтарынан да, нақты эмульсияларға сәйкес келетін пропорциялармен жасалған қоспалық эмульсияларынан да анықталады. БАЗ қоспа түріндегі үш компонентті деэмульгирлеуші композицияны дайындау алдында Statgraphics Plus [104] немесе Statistica [105] пакет жоспарларының стандартты кітапханасын қолданып, оларды дайындау жоспары таңдалады.

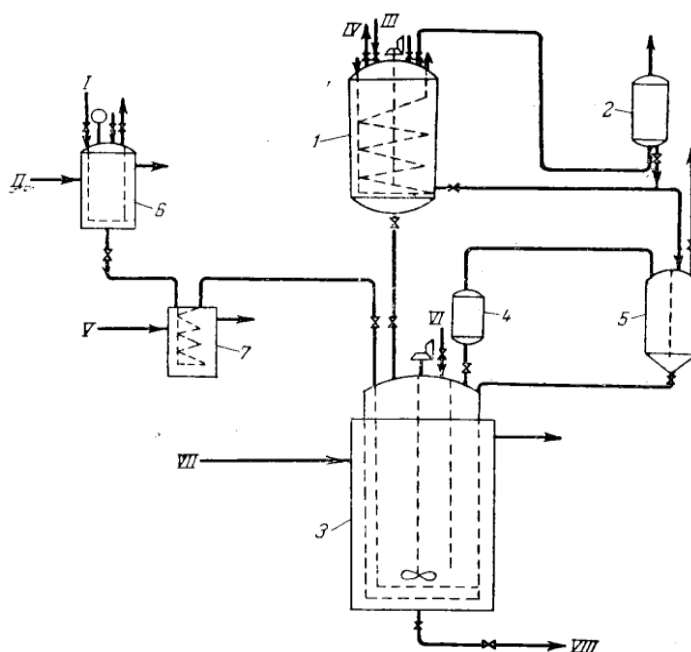
1.3 Май қышқылдарын оксиэтилдеудің технологиялық сызба-нұсқасы

4-6 суреттерде әртүрлі шикізаттардан алынған МҚ оксиэтилдеудің әртүрлі технологиялық сызба-нұсқалары бейнеленген [106-109]. Барлық сызба-нұсқаларда процесті жүргізу қағидасы бірдей екендігін айта кету керек, бірақ аппараттық жабдықтауда технологиялық айырмашылықтар бар. Этиленоксидті қосу реакциясын катализаторларды қосып қысыммен жоғары температурада жүргізеді, этилен оксидінің (тотығының) қажетті мөлшерін реакциялық қоспаға

біртіндеп аз мөлшерде қосады. Реакция басталғанда қосудың жеткілікті жылдамдығында өнімнің қажетті сапасын қамтамасыз ететін температураны ұстап тұрады. Реакция жылу бөлу арқылы жүреді (түрленген этилен оксидінің (тотығының) 1 моль-нен шамамен 92 кДж), сондықтан көп жағдайда сырттан жылу берудің қажеті болмайды, керісінше салқындату қажет болады. Қоспаны реакция аяқталғанға дейін тұрақты температурада ұстайды (қысым белгілі көрсеткішке дейін төмендегенше), сосын салқындатып, құйып алады [110-115].

4 суретте май қышқылдарын, майлы спирттерді және ксилит моноэфирлерін периодты сызба-нұсқа бойынша оксиэтилдеуге арналған технологиялық сызба-нұсқа көрсетілген.

Оксиэтилденген өнімді араластырғышпен, этилен оксидін (тотығын) беруге арналған барботермен және бумен қыздыруға немесе сумен салқындатуға арналған жейдемен жабдықталған реакторда 3 алады.



1 – май қышқылын кептіруге арналған аппарат; 2 – сілтіні өлшегіш; 3 – оксиэтилдеу реакторы; 4 – кері мұздатқыш; 5 – этилен оксидін аулағыш; 6 – сұйық этилен оксидін өлшегіш; 7 – иректүтік-буландырғыш.

Желілер: I – қоймадан алынған этилен оксиді; II – салқындатқыш қоспа; III – қышқылдар; IV – су буы; V – ыстық су; VI – азот; VII – ысытылған су; VIII – дайын деэмульгатор.

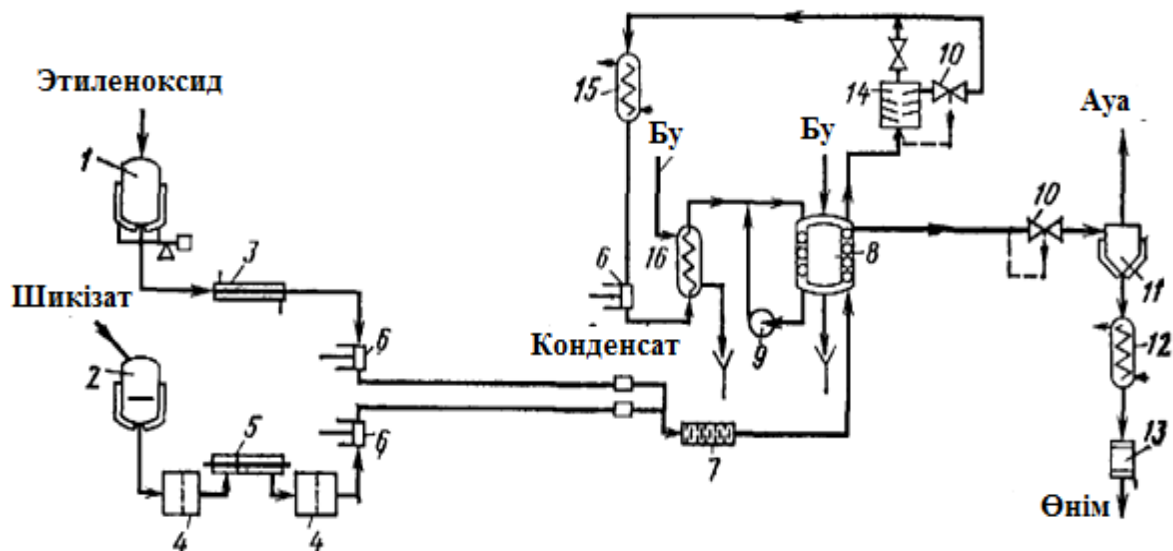
4 сурет – Оксиэтилденген МҚ өндірісінің технологиялық сызба-нұсқасы

Шикізат – май қышқылдарын дистилляциялаудың ашық көк түсті қалдықтарын 80-90° С дейін қыздырады және сусыздандырғышқа-1 жібереді, оған сондай-ақ ащы натрдың қажетті мөлшерін қосады. Сусыздандырғышта қоспаны қыздырады және суды вакууммен айдайды. Сілтiсi бар сусыз май қышқылын 3 атмосфералық жұмысшы қысымына және максималды температура 220°С есептелген реакторға жібереді. Синтезді 180-200° С

температурада жүргізеді, этилен оксидін (тотығын) процестің басынан аяғына дейін үздіксіз қосып отырады. Этилен оксидін (тотығын) қосу мен шығынын салқындататын өлшегіштің-6 көмегімен және реактордағы қысым бойынша бақылайды. Май қышқылдарына берілген мөлшерде этилен оксидін (тотығын) қосқаннан кейін оны беруді тотқатады. Алынған деэмульгаторды сосын 80° С дейін салқындатады және реакторды азотпен үрлеу арқылы дайын өнімге арналған ыдысқа құяды. Осылайша, деэмульгаторды (МҚОЭ) алады, оның сыртқы көрінісі – кара-қоңыр түсті парафинтәрізді масса, суда жақсы ериді [106,б.67-12].

Үздіксіз әдістер жоғары өнімділікке қол жеткізуге мүмкіндік береді, бірақ бөлінетін жылу температураны жоғарылатпауын және кез-келген кері реакцияларға ұшыратпауын қадағалау керек. Зерттеулер көлемі әртүрлі екі реакторда (қысымды трубка) жүргізілді: бірінші реакторда ұзындығы 15 м, ішкі диаметрі – 6мм және көлемі – 0,4 л жуық түтікше (трубка) болды; екінші реактор түтікшесінің (трубкасы) ұзындығы 12,5 м, ішкі диаметрі 9 мм және көлемі 0,8 л болды. Реакциялық түтікшелер (трубкалар) жоғары қысымды сумен толтырылған және жылуалмастырғыш қызметін атқаратын сосудта (ыдыс) болды. Әдіс жартылай өндірістік масштабқа дейін жеткізілді; оның сызба-нұсқасы 5 суретте көрсетілген. Оксиэтиленденетін зат және 0,05-1,0% сілтілі металл (катализатор) фильтр және ұсақтағыш қондырғы арқылы 100 – 120°С дейін қыздырғаннан кейін 5-10 МПа қысыммен піспекті сорғы арқылы араластыру камерасына жібереді, оған (өлшегіштен) салқындатылған этиленоксид қосады. Араластырудың басында 60-тан 80 °С дейін температура бекітіледі. Бастапқы заттың олефин оксидіне мольдік қатынасын реактордың тереңдігіне байланысты 1:1-ден 1:6 дейінгі аралықта сақтау керек. Қоспа реакторға келіп түседі, бірінші секцияның температурасы 170 – 240°С, екіншісінде – 240 – 390°С құрайды. Реакциялық жылуы буланатын сумен шығарылады, конденсатты қайта жоғары қысымды суы бар сосудқа (ыдысқа) айдайды. Қоспаның реакторда болу уақыты 10 – 80 с құрайды, максималды температураға жеткеннен кейін реакторда болу уақыты жалпы болатын уақыттың 5 – 30% тең. Реактордан шыққанда өнімді 100°С төмен жылдам суытады. Осылайша көлемі 0,8 л реакторды қолданғанда сағатына 100 – 120кг дейін өнім алуға болады [23,б.460-485].

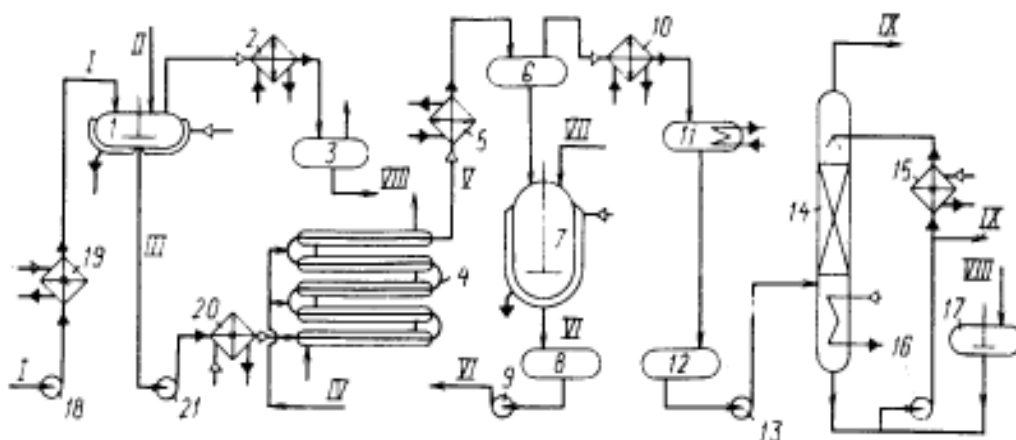
6 суретте оксиэтилдеу процесінің тәжірибелік-өндірістік қондырғысының технологиялық сызба-нұсқасы көрсетілген. Бұл сызба-нұсқа элементтік модульдік сызба-нұсқа негізінде жасалған. Модульдер ретінде белгіленген: катализаторлық қоспаны дайындау торабы, реакциялық торап, бейтараптау торабы және этиленоксидті сіңіру торабы. ХТС құрастырудың модульдік қағидасы өнімдердің кең ассортиментін өндіруге мүмкіндік беретін қолданыстық сенімділігі жоғары икемді жүйелерді жобалауға мүмкіндік береді. Өндірісте оксиэтилдеуді әдетте периодты әдіспен жүргізеді; үздіксіз жұмыс жасайтын қондырғылар өте сирек кездеседі. Жиі назар аударуды қажет ететін қоспалар – ацетальдегид пен су болып саналады. Біріншісі – бояйды, екіншісі –



1,2 - өлшегіштер; 3 - тұздықты тоңазытқыш; 4-фильтрлер; 5 - өлшегіш қондығы; 6-піспекті сорғы (насос); 7 -араластыру камерасы; 8- реактор; 9- циркуляциялық сорғы (насос); 10 - қысымды реттеуге арналған шұра; 11 - бөлгіш; 12 — тоңазытқыш; 13 — қабылдайтын ыдыс (сосуд); 14 – тамшы ажыратқыш; 15 — конденсатор; 16 — жылуалмастырғыш.

5 сурет – Оксиэтилдеудің үздіксіз процесінің технологиялық сызба-нұсқасы

полиэтиленгликоль түзеді [116-121]. Полиэтиленгликольдер сусыз өнімдерде нашар немесе мүлдем ерімейді және алынатын өнімді лайландырады. Сондықтан полиэтиленгликольдер мөлшерін мейлінше азайтуға тырысады [122-126]. Тазалығы 99,5% (масс.) кем емес, ацетальдегидтің - 0,010% (масс.) және судың - 0,02% (масс.) максималды мөлшері этиленоксид реализацияға шығарылады.



1 – араластырғыш, 2,5,10 – тоңазытқыштар, 3,6,8,11,12,17 – ыдыстар, 4 – трубкалы реактор, 7 – бейтараптағыш, 9,13,16,18,21 – сорғылар (насосы), 14 – абсорбер, 15,19,20 – қыздырғыштар.

Желілер: I — бастапқы шикізат; II — сілтінің бастапқы ерітіндісі; III — спирттік-катализаторлық қоспа; IV — этиленоксид; V — оксиэтилденген өнім; VI I — сірке қышқылы; VIII — сілтінің конденсациялық ерітіндісі; IX – дайын өнім.

Сурет 6 – Оксиэтилдеу процесінің технологиялық сызба-нұсқасы

Полиэтиленгликольдердің мөлшері төмен болуын қамтамасыз ету үшін оксиэтилдеу алдында әдетте этилен оксидін азот атмосферасында қыздыру арқылы суды бөліп алады. Периодты процестер үшін температура 120 - 220°C аралығында өзгеріп отырады және көбінесе 130 – 180°C құрайды (үздіксіз әдістер үшін температура одан да біршама жоғары болуы мүмкін) [127-133]. Бұл ретте реакцияның басталуы үшін анағұрлым жоғары температура қажет, ал реакция басталғаннан кейін оны төмендетеді. Температураны таңдау өнімнің керекті түсіне, жиілігіне тікелей байланысты болады. Реакция уақытын қысқарту үшін жоғары қысымда жұмыс жасайды: периодты әдістерде 0,25-тен 0,5 МПа дейін, ал үздіксіз әдістерде қысым көбіне 5 МПа жоғары болады [134-145]. Әдетте 0,01-1,5% көлемінде сілтілі катализаторларды қолданады (көбіне оксиэтилирленетін зат массасының 0,1-0,5%). Әсіресе, натрий метилатын, ұнтақ тәрізді күйдіргіш сілтілерді (NaOH және KOH), металлды натрийді қолданады. Қышқылды катализаторлар (BF₄ тәрізді) сирек қолданылады, олар біршама төмен температураларда жұмыс жасауға мүмкіндік береді, бірақ ондай жағдайда қосалқы өнімдердің – диоксан мен диоксаланнның мөлшерлері артады. Периодты өндірісте әдетте көлемі 2 – 5 м³, ал кейде одан да үлкен тат баспайтын болаттан жасалған аппараттарды қолданады. Олар көбінесе қыздыруға реактордың сыртында орналасқан жылуалмастырғыш арқылы өткізіп, қайта айналдырады. [146-153].

Үздіксіз өндірісте қысымы жоғары трубкалы аппараттарды қолданады. Периодты өндірісте оксиэтилирлейтін затты циркуляциялау арқылы сорғымен (насоспен) реакторға береді, сұйық этиленоксидті реакциялық аймаққа қажетті қысымды ұстап тұратындай жылдамдықпен қосады. Буланып жатқан этиленоксид бастапқы затпен реакцияға түседі және де бөлінетін жылуды шығару үшін (және сәйкесінше қажетті температураны ұстап тұру үшін) реакциялық қоспаны үнемі реакциялық аппараттың ыртында орналасқан жылуалмастырғыш арқылы циркуляциялап отырады [154-161]. Циркуляциялау жылдамдығы кең аралықта өзгеріп отырады және ең алдымен тұтқырлыққа байланысты болады. Реакторлағы сұйықтық ең көбі 1 – 10 мин. айдалады. Бұл әдістің артықшылығы төмендегіше [23,б.470-495]: а) қарқынды араластыру және реагенттердің жақсы қосылуы реакцияны жылдамдатады және қондырғының өнімділігін арттырады; б) процесті басқарудың ең жақсы мүмкіндігі және сәйкесінше қажетті температураны ұстап тұру, соның арқасында құрамы бойынша өнім біркелкі болады. Циркуляциясы бар периодты әдіс сонымен қатар әсер ету уақыты қысқа оксиэтилдеудің негізін қалайды [162-165]. Бұл жағдайда сұйық этиленоксид циркуляциялайтын ағынға белгілі-бір қатынаста циркуляциялайтын реакциялық қоспаға үздіксіз қосылып отыратындығын айта кету керек (этиленоксидті қосудың орнына будың

қысымы мен гидродинамикалық қысымның арасында белгілі бір қатынасты сақтағанда). Этиленоксид кенеттен әрекеттеседі, сондықтан сұйықтықтың бетіндегі парциалдық қысым елеместей аз. Этиленоксидтің қысқа уақыт аралығында түрленуінің салдарынан реакторда қысым жоғарыламайды (жоғары қысым азоттың шамадан тыс артық мөлшеріне байланысты болады). Соның арқасында, газды фазада қажетсіз жанама реакциялар айтарлықтай азаяды. Бөлінетін жылу үздіксіз жылуалмастырғышқа жіберіледі. Шикізаттың түріне байланысты сағатына 1 т астам этилен оксидін түрлендіруге болады [166-171]. Оксиэтилдеудің басқа периодты әдісі - «Prgess-Industria» фирмасының әдісі болып саналады: циркуляцияланып жатқан сұйықтықты этилен оксид қосатын реактордағы газды кеңістікке шашады. Фазалардың жанасу бетінің үлкен болуының арқасында процестің қарқындылығы жоғарылайды және операцияның уақыты 2,5-4 сағатқа дейін қысқарады. Оксиэтилдеудің периодты және төменде қарастырылатын үздіксіз процестерін жүргізудің қарқынды әдістерінің маңызды артықшылығы бөлінетін жылудың көп бөлігін технологиялық бу алуға утилизациялау мүмкіндігі болып табылады. Жылуды утилизациялау үшін реакторларды қайнап тұрған сулы конденсатпен немесе аралық жылутасушымен суытады [170-178]. Үздіксіз әдістер жоғары өнімділікке қол жеткізуге мүмкіндік береді, бірақ бөлінетін жылу температураның жоғарылатпауын және кез-келген жанама реакцияларды тудырмауын қадағалау керек. Алғашқы тәжірибелерде ішкі диаметрі 5 мм және ұзындығы 200 м, ұзындығы 4 м-ден бөліктерге бөлінген жоғары қысымды реакциялық түтікшелерді (трубкаларды) пайдаландық. Әр түтікше трубка жейдемен қапталды, онда қажетті температураны ұстап тұру үшін май циркуляцияланады. Соңғы зерттеулер әртүрлі көлемді екі реакторда (қысымды трубкалар). Осындай әдіспен көлемі 0,8 л реакторды қолданғанда сағатына 100 – 120 кг дейін өнім алуға болады. Түрлі бастапқы заттарды үздіксіз оксиэтилдеу туралы тағыда біршама мәліметтер бар. 1:1 қатынасында этиленоксид пен май қышқылы әрекеттескенде 80 – 90% моноэфир мен аз мөлшерде диэфир қатар алынды; полиэтиленгликольдер мүлдем түзілмеді. Периодты әдісте сілтілі катализаторлардың қатысуымен керісінше, 36% - моноэфирден, 50% - диэфир мен 14% - гликольден тұратын өнім алынды. Егер этиленоксидті көп қосу керек болса, бірнеше сатымен жүргізу керек, сонымен, бірақ та соңғы өнімнің құрамында моноэфирдің мөлшері азаяды. Этиленоксидті майлы спирттер мен алкилфенолдарға қосу реакцияларында максималды температураға тек реактордан шығарда болуы маңызды. Бұл алынатын өнімнің қажетсіз түстерге боялуын азайтады. Мұндай жағдайда максималды температура әдетте 250 – 290°C құрайды [179-184].

2 моль этиленоксидті 1 моль лаурил спиртіне қосқанда гомологтардың үлестері де автоклавта алынған өнімдегідей болды: 29% лаурил спирті, 14% лаурил спиртінің аддукті мен этиленоксид (1:1), 18% 1:2 аддукт және 15% 1:3 аддукт. Полиэтиленгликольдің мөлшері 1 – 2%; өнімділік 83 кг/сағ. тең болды. 2 моль этиленоксидті 1 моль екіншілік тетрадеканолға (изомерлерден тұратын қоспа) қосқанда максималды температура 280 – 340°C құрады, ал

полиэтиленголикольдің мөлшері – 10% дейін жетті. Өнімділік 57 кг/сағ. құрайды, өнімді бояу үнемі қажет бола бермейді [164,б.68-72]. Егер 4 моль этиленоксидті 1 моль майлы спиртке қосу керек болса, онда бірнеше сатылы реактормен жұмыс жасауға болады. Мұндай жағдайда жылуды шығару үшін және өнімді қарайтып жіберетін қызып кетуді болдырмас үшін екі немесе үш секциялы трубкалы реакторла қолданыда және әр секцияға этиленоксидтің тек жартысын құяды. 4 моль этиленоксидті 1 моль спирт пен алкилфенолға қосқанда да гомологтардың үлесі периодты әдістегідей болады. Соңғы уақытта оксиэтилденген алкилфенолдар мен кейбір басқа да аддукттарға қосуға арналған қосылыстар алынды. Қосылыстар – карбомиді бар тиісті аддукттардың қосындылары бензолды, пентанды немесе гександы кристаллдау арқылы алынды [185-187].

Сонымен, әдебиеттердегі мәліметтерді талдау нәтижесі қазіргі уақытта оксиэтилдеу процесін аппараттық-технологиялық жабдықтаудың альтернативті нұсқалары бар екендігін көрсетті. Олар процесі жүргізудің екі қағидалы әдістеріне негізделеді: гетерофазалы (газ – сұйықтық және газ – сұйықтық – қатты дене) және гомофазалы (сұйықтық - сұйықтық) жағдайларда. Жоғарыда айтылғандарды негізге ала отырып, этилен оксидімен әрекеттесу реакциясында олардың реакциялық қабілетін, май қышқылдарының дистилляция өнімі гудроннан бөлініп алынған оксиэтилденген май қышқылдарын алудың ең қолайлы әдісі - катализаторлар - R_3N типті қосылысы – үшіншілік аминдердің қатысуымен 0,2 – 0,7 МПа қысым мен 180 – 200°C температурада гомофазалы оксиэтилдеу болып табылады. Әрі қарай үлкейтілген зертханалық қондырғыларда заманауи әдістерге өту керек, әсіресе, газ тәрізді этиленоксидтің атмосферадағы протонодонорлы агенттің диспергациясы бар аппаратты жасауды жоспарлау керек [188-191].

1.4 Май қышқылдарын алудың теориясы мен тәжірибесі

Өндірістік масштабта синтетикалық май қышқылдарын қаныққан көмірсулардың (алкандардың) тотығу реакциясының нәтижесінде алады. Алкандарды май қышқылдарына дейін тотықтыру реакциясын жоғары температурада жүргізеді, өйткені қаныққан көмірсутектер қалыпты температурада химиялық реакцияға нашар түседі. Әдетте синтетикалық май қышқылдарын алатын шикізат ретінде керосинді және майлы дистилляттардың фракциялары, сондай-ақ қатты парафиндер (балауыздар) қолданылады. Өйткені парафиндер (балауыздар) негізінен қаныққан көмірсулардан, яғни қалыпты құрылымды алкандардан тұрады, сондықтан алкандар тотыққанда ең алдымен тармақталған тізбекті қаныққан карбон қышқылдары алынады. Өндірісте құрамына балку температурасы орташа парафин (балауыз) фракциясы кіретін, яғни молекуласында 12-ден 20 дейін көміртегі атомдары бар көмірсутектер тотықтырылады. Белгілі бір уақыт аралығында 110°C температурада балқытылған парафин (балауыз) арқылы ауа өткізеді. Сонымен қатар, мұнда калий перманганаты катализатор қызметін атқарады, ол химиялық реакцияға әсер етеді және дайын өнімнің құрамын жақсартады [192-197].

Май қышқылдары – өнеркәсіптің әртүрлі салаларында қолданылатын бағалы өнімдер [198,199]. Соңғы уақытта табиғи шикізат көздерінен жеке май қышқылдарын бөліп алу мен бөлудің тиімді әдістері дамуда, сондай-ақ табиғи липидтердің барлық негізгі түрлерін (аса күрделі липидтік комплекстерінен басқа) синтетикалық жолмен алу әдістері жасалған, құрылым күрделі модифицирленген липидтерді синтездеу тәсілдері табылды [200-207]. Зерттеулерде ең соңғы инструментальды әдістер қолданылады: ЯМР – және масс-спектрометрия, ТЖСХ (тиімділігі жоғары сұйықтықтық хроматография, ГЖХ-масс-спектрометриялық талдау, электронды парамагниттік және ядролық магнитті резонанс [208-222]. Майлардан қышқылдарды бөліп алу үшін және қышқылдар қоспасын айыру үшін әртүрлі әдістерді қолданады, мысалы, төмен температурада кристаллизациялауды, мочевиімен және циклды декстриндермен комплекстің түзілуі, қарсы ағымды экстракцияны және әртүрлі формалардағы хроматографияны және басқа да әдістерді [223-230].

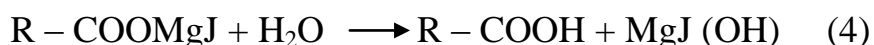
Майлардан құрылымы әртүрлі төртжүзден астам май қышқылдары анықталған, бірақ та олардың басым көпшілігі елеусіз өте аз мөлшерде болады. Майларда ең кең тараған қышқылдардың (майлардың негізгі қышқылдары) құрамына 12-ден 18 дейін көміртегі атомдары болады. Көптеген майлардың құрамына аз мөлшерде төмен молекулалы қышқылдар (C₂-C₁₀) кіреді. Құрамында 24 жоғары көміртегі атомдар бар қышқылдар балауыздарда болады. Өсімдік пен жануар майларының құрамындағы ең кең тараған май қышқылдар 2 кестеде көрсетілген [14,б.440-468].

Кесте 2 - Табиғи майлардан бөлініп алынған ең маңызды май қышқылдары

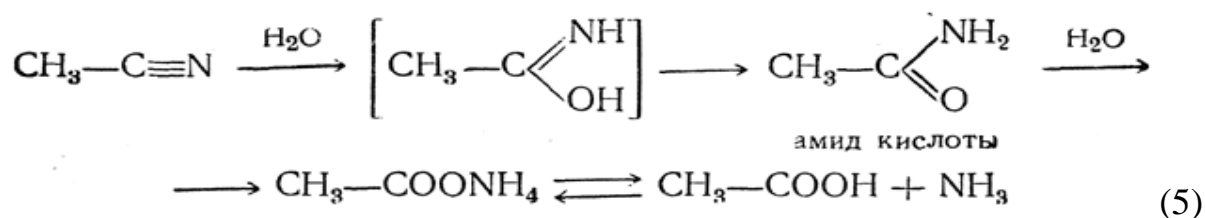
Май қышқылының атауы	Тізбектегі көміртегі атомдарының саны	Формула
Қаныққан (шекті) май қышқылдары		
Арахин	20	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH
Беген	22	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH
Каприл	8	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH
Каприн	10	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH
Капрон	6	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH
Мииссин	30	CH ₃ (CH ₂) ₂₈ COOH
Миристин	14	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
Монтан	28	CH ₃ (CH ₂) ₂₆ COOH
Пальмитин	16	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Стеарин	18	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
Церотин	26	CH ₃ (CH ₂) ₂₄ COOH
Қанықпаған (шекті емес) май қышқылдары		
Арахидон	20	CH ₃ (CH ₂) ₃ (CH ₂ CH=CH) ₂ (CH ₂) ₇ COOH
Линоль	18	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Линолен	18	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Олеин	18	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Леостеарин	18	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CHCH=CHCH=CH(CH ₂) ₇ COOH

Май қышқылдарын алу үшін көп мөлшерде тағамдық емес майларды қолданады, олардың жартысы ыдырайды немесе эмульгаторлар ретінде қолдану үшін сульфатталады. Май қышқылдарының қалған бөлігі стеарин мен майларды алу үшін фракциялауға ұшыратылады, соңғылары тоқыма мен жағармайлар өндірістерінде қолданылады [231]. Май қышқылдарын сондай-ақ, алюминидің белсенді тотығында сабынданбайтын заттардан бөліп алады, онда сосын оларды сусыз метанолдағы құрғақ хлорлы сутегінің ерітінділерімен метилирлейді. Бірақ та, ВНИИЖ зерттеулері көрсеткендей тотыққан майлардан бос май қышқылдарын осы әдіспен бөлгенде мақсаттық өнімді кейбір боялған полярлы өнімдерден бөлу қиын [232]. Бос май қышқылдары ерітіндіден ОН⁻ формада күшті негізді анионитпен петролейн эфирінде ерітіндіден сіңірілетіндігіне негізделген анағұрлым перспективті шешім ұсынылған болатын. Сіңірілген май қышқылдарын құрғақ хлорлы сутегінің метанолды ерітіндісінде алдын-ала десорбциялаусыз этерификациялады [233].

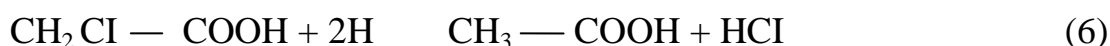
Бір негізді май қышқылдарын әртүрлі органикалық заттарды тотықтыру нәтижесінде алады. Көп жағдайларда сонымен қатар, молекулалардың ыдырауы жүреді және бастапқы тотықтырылатын затқа қарағанда молекуласында көміртегі атомы аз қышқылдар алынады [135,б.111-116]. Тек біріншілік радикалдары бар туындыларды тотықтыруда, сондай-ақ альдегидтерді тотықтыруда молекуласындағы көміртегі атомының саны дәл сонша қышқылдар алынады [15,б.164-190]. Май қышқылдарын сонымен қатар, металлорганикалық қосылыстарға көміртегінің қос тотығымен әсер ету арқылы да алуға болады (карбонирлеу реакциясы). Көбінесе бұл реакция үшін натрийорганикалық қосылыстар (Ванклин) мен аралас манийорганикалық қосылыстар (Гриньяр) қолданылады [126,б.225-280]. Бірінші жағдайда органикалық қышқылдардың натрийлі тұздары алынады, екіншісінде – органикалық және галоидосутекті қышқылдардың аралас магнийлі тұздары алынады; соңғысына сумен және минералдық қышқылмен әсер еткенде май қышқылдары алынады:



Синтез үшін цианды қосылыстардың немесе нитрил қышқылдарының сабындану реакциясын қолдануға болады. Мысалы:



Май қышқылдарын сондай-ақ, мысалға галоидалмастырылған қышқылдарды тотықсыздандыру арқылы да алуға болады:



Өсімдік текті және жануар текті шикізаттардан май қышқылдарын өнеркәсіпте майларды гидролиздеу арқылы алады, яғни оларды сумен жоғары қысымда 200-225°C дейін қыздыру арқылы (реактивсіз әдіс) немесе қалыпты қысымда сульфокышқылдармен қыздыру арқылы (Твитчел катализаторы немесе Петров контактісі) алады [158,б.88-120]. Май қышқылдарын алу үшін сондай-ақ, соапстоктарды – құрамында сабындардың сулы ерітінділері (бос май қышқылдарын сілтімен бейтараптау өнімдерінің), май, фосфор қосылыстары (фосфолипидтер), бояғыш заттар бар өсімдік майларын сілтілі рафинациялауда түзілетін жанама өнім [234-238]. Бос май қышқылдарын алудың басқа көзі – фосфатидтер немесе фосфолипидтер болып табылады, олар да өсімдік майлары өнеркәсіптерінің жанама өнімдері болап табылады [239, 240].

Жоғарыда көрсетіліп өткендей, МҚ алу көздерінің бірі – соапстоктар деп аталатын өсімдік майларын сілтілі рафинациялау өндірісінің қалдықтары болып табылады, олар органикалық қоспалар мен концентрленген сабынның сулы ерітінділері түрінде болады. Май қышқылдарын соапстоктардан бөліп алудың қолданыстағы технологиясы – сабынды күкірт қышқылымен ыдыратып, қышқыл сульфатты суларды бөліп алуға және бейорганикалық заттардан майлы фазаларды шаюға негізделген. Ыдырау процесінің жүру ерекшеліктері, күкірт қышқылының шығыны, өнім сапасының көрсеткіштері соапстоктардың құрамына байланысты [238,б.95-101].

Бос май қышқылдарын бөліп алу үшін қолданылатын әдістер келесі талаптарға сай болуы керек: бейтараптау үшін қолданылатын реагенттермен май қышқылдарының өзара әрекеттесуінің максималды іріктегіштігін негіздеу; реакцияның ең жоғары жылдамдығын қамтамасыз ету; түзілетін фазалардың жылдам және толық бөлінуіне ықпал ету; бейтараптаудан алынатын өнімдерден бейтарап майды мейлінше көп бөліп алуды қамтамасыз ету [241-244]. Бұл талаптарды сақтаудың қиындығы әртүрлі майлардың ұшацилглицериндердің құрамының біркелкі болмауымен, сондай-ақ ілеспелі липидтер құрамының кең ауқымда өзгеріп отыратындығымен түсіндіріледі. Бос май қышқылдарын бөліп алу тәжірибесінде ұзақ тәжірибе нәтижесінде қалыптасқан әдістерді қолданады, оларды екі топқа біріктіруге болады: бос май қышқылдарының сілті ерітінділерімен химиялық әрекеттесуіне негізделген - физика-химиялық әдістер; дистилляция немесе адсорбция әдістерімен бос май қышқылдарын бөліп алуға негізделген - физика-химиялық әдістер [199,б.180-220].

Бос май қышқылдарын бөліп алудың ең кең тараған әдістері – оларды сілті ерітінділерімен бейтараптау болып табылады. Процесті жоғары қысымда (2-3 МПа) және орташа температурада (30 – 50°C) жүргізеді [245-247]. Бірақ та мұндай әдістер қолданылатын қондырғыларының күрделілігіне және қолданылатын мембраналарды регенерациялауға көп еңбектің қажеттігіне байланысты кең қолданыс таппады. Сондай-ақ, перспективті бағыттардың бірі бос май қышқылдарын дистилляциялы бөлу процесін жасау мен жүргізу болып

табылады. Бос май қышқылдарын майдан дистилляциялы бөлудің қағидасы БМК өткір бумен қуылу қасиетіне негізделген. Бұл әдіс бос май қышқылдарын азоттың сумен негізгі орнаикалық қосылыстарының қоспасымен экстракциялауды қарастырады, ол азоттың негізгі органикалық қосылыстарының қайнау түктесінен төмен температурада экстракциялық орта ретінде қолданылады. Бұл технология қышқылдығы жоғары өсімдік майларын, жануар майлары мен гидрирленген майларды өңдеуде жақсы эффект береді [248].

1.5 Аналитикалық шолудың қорытындылары

1. Оңтүстік-Торғай ойпатымен қатар Қазақстандағы кен орындарынан өндірілетін мұнайдың басым бөлігі эмульсиялы болып табылады, Қызылорда облысында өндірілетін бір қатар мұнайлардың сулануы – 90% құрайды. Соңғы қолдану сатысындағы кен орындарында мұнайдың физика-химиялық және реологиялық қасиеттерінің біршама өзгеруінен ұңғыма өнімдерін өндіру, жинау және дайындау жүйесінде заманауи техника-технологиялық шешімдерді жасау мен енгізуді қажет етеді.

2. Мұнайды өңдеуге, сусыздандыру мен тұзсыздандыруға дайындауда негізінен импортталған реагент-деэмульгаторлар қолданылады, бұл мұнай өндірумен және өңдеумен айналысатын компаниялар үшін айтарлықтай қаржылық шығын болады. Сондықтан деэмульгирлеуші әсері бар химиялық реагенттерді алу мақсатында қолжетімді жергілікті шикізаттарды іздестіру өзекті және экономикалық тиімді шешім болып табылады.

3. Мақта майын өңдеудің жанама өнімдері – құрамында 60% дейін май қышқылдары бар вакуумды дистилляцияның гудрондары мұнайды сусыздандыратын химиялық реагент-деэмульгатордарды алу үшін негізгі шикізатты алудың құнды көзі болып табылады. Парафиндерден (балауыздардан) алынатын оксиэтилдеу үшін қолданылатын синтетикалық май қышқылдарына қарағанда дистилляция гудрондары май қышқылдары – деэмульгирлеуші әсері бар реагент алу үшін оксиэтилдеу мен этерификация үшін арзан шикізат көзі болып табылады.

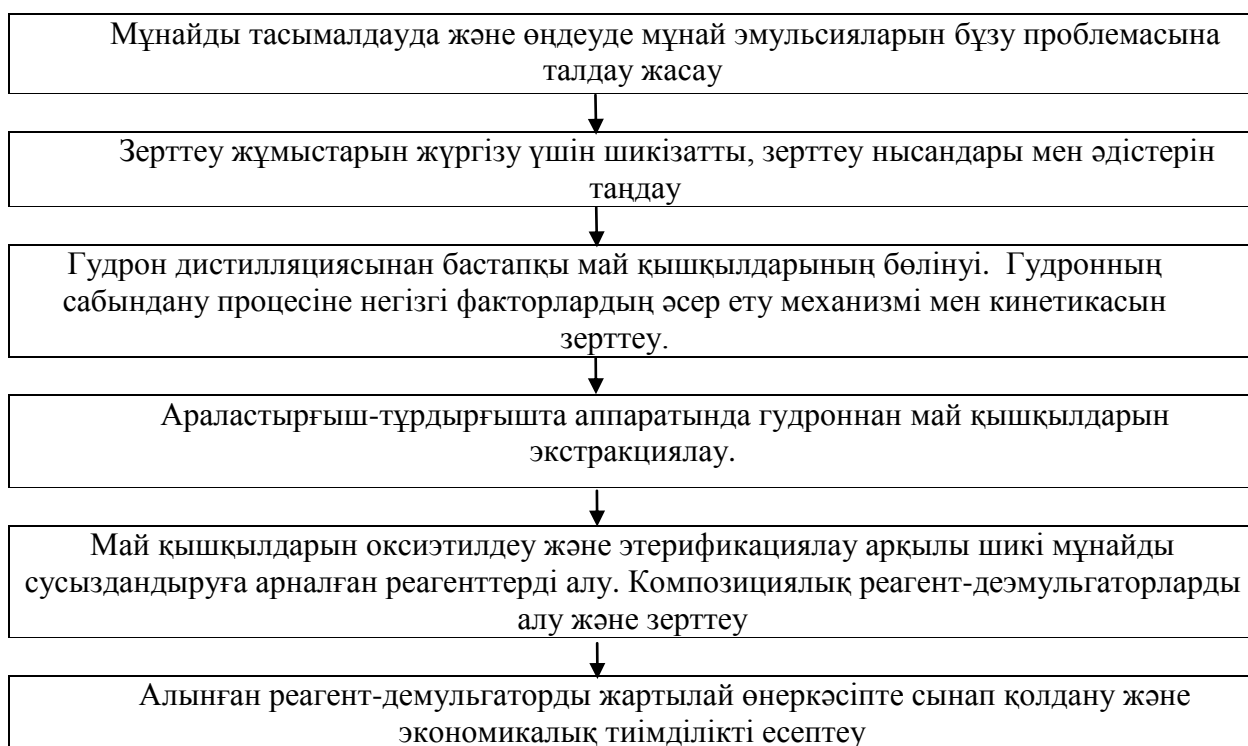
4. Құрамында қоспада синергетикалық әсер көрсететін бірнеше жеке қоспалар бар композицияларды алу перспективті болып саналады, себебі дәл солар қажетті дәрежеде мұнайды сусыздандыруды қамтамасыз ете алады және де компоненттер қоспасының деэмульгациялау тиімділігі жеке компоненттер әсерінен жоғары болады. Композициялық деэмульгаторларды жасау парафинді (балауызды) мұнайды дайындауда маңызды аспект болып саналады, себебі белгілі реагенттер мұнай ұңғымаларының мұндай өнімдерін суыздандыру мен тұзсыздандыруда онша тиімді емес. Бұл тәсіл жеке реагенттердің ең маңызды деген ерекшеліктерін күшейтуге және олардың функционалдық әсерін кеңейтуге мүмкіндік береді.

2 Реагент-деэмульгаторларды алу үшін шикізаттарды, нысандар мен зерттеу әдістерін таңдау

2.1 Зерттеудің бағытын таңдау, оны негіздеу, есептерді шешу әдістері және оларды салыстырмалы бағалау

Бұл бөлімде алынған өнімдер мен жартылай өнім фабрикаттардың қасиеттерін анықтайтын зертханалық және технологиялық қондырғылардан, зерттеу нысандары мен бағдарламаларынан, физика-технологиялық, химиялық зерттеу әдістемелерінен тұратын тәжірибелік зерттеу базасы анықталды. Тәжірибелік мәліметтердің растығы статистикалық әдістермен дәлелденген. Нәтижелердің растығына статистикалық бағалауды компьютерлік бағдарламаларды қолданып, қабылданған әдіс бойынша жүргізілді. Зерттеудің таңдалған әдістемелерін қолданғанда алынатын нәтижелердің сенімділігіне ерекше назар аударылды, бұл метрологиялық сынақтарды және белгілі ғылыми мәліметтермен нәтижелерді салыстыру жүргізуден байқалды.

Кестеде 3 - Диссертациялық жұмыс бойынша тапсырмаларды орындаудың құрылымы келтірілген.



Зерттеудің бағыты алға қойған мақсаттар мен міндеттерге сәйкес болды, оларды шешу үшін мұнайды тасымалдау мен өндеуге дайындауда мұнай эмульсиясын бұзу проблемасына талдау жүргізілді. Жоғарыда келтірілген мәліметтер негізінде май қышқылдары дистилляциясы гудронның фракциялау, жеке фракциялар құрамын анықтау әдістері жасалды және деэмульгирлеуші әсері бар химиялық реагенттерді синтездеу үшін оларды қолдану мүмкіншіліктері анықталды.

2.2 Зерттеу нысандары

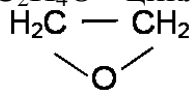
Зерттеу нысандарын таңдауда келесі талаптар ескерілді: алынатын шикізат жергілікті және қол жетімді болу керек. Өндіріс қалдықтарын пайдалану керек, бұл міндетті түрде келесі маңызды мәселе – мақсатты өнімнің өзіндік құнын төмендетуді шешуге септігін тигізеді. Қолданылатын әдістер технологиялы және өндірістік жағдайда жүзеге асырылатын болу керек. Қажетті құрамды мен касиеттерге ие реагент-деэмульгаторларды алуға арналған реагенттерді таңдауды дұрыс жүргізу қажет.

1. Май қышқылдары дистилляциясының гудроны (госсипол шайыры) – бұл кара-қоңырдан кара түске дейінгі біркелкі тұтқыр аққыш масса. Гудронның құрамында 52%-дан 64% дейін шикі МҚ мен олардың туындылары болады, қалған бөлігі – майды бөліп алу барысында түзілетін, аң алдымен, соапстоктардан МҚ дистилляциялау процесінде түзілетін госсиполдың конденсация мен полимеризация және оның түрлену өнімдерінің өнімдері. Госсипол шайырынан 12% азотқұрамды қосылыстар, 36 – 40% госсиполдың түрлену өнімдері анықталған. Бос май қышқылдарымен қатар, ди және триглицеридтер құрамындағы байланысқан май қышқылдары болады.

Біз жұмыс процесінде құрамы келесідей гудронды қолдандық: 98,29% - органикалық заттар; 1,71% - бейорганикалық заттар; 100% - эфирде еритін заттар; қышқылдық саны - 68,5 мг КОН тең; йодтық саны - 97 тең; сабындану саны - 200мг КОН/г тең; эфирлік саны - 135мг КОН тең; гидроксильдік саны - 91% тең; сабындану барысында бөлініп шығатын май қышқылдары - 64%; 38% - майлы емес заттар; 0,2165% - фосфор (P₂O₅ шаққанда); 8,78% - гудронның кальций тұздарындағы кальций.

Гудрон спирттерде, диоксанда, ацетонда, диэтил эфирінде, этиацетатта, дихлорэтанда, фенолда, пиридинде, өсімдік майында жақсы ериді. Гудронның балқу температурасы негізінен 100 – 214⁰С аралығында болады. Бұл гудрон – бұл құрамы бойынша күрделі қосылыстардың жиынтығы екендігімен түсіндіріледі, қосылыс тұрақсыз, тез тотығады. Сонымен қатар, гудронның құрамында токоферол изомерлерінің біршама мөлшері болады, олар сабындануда сабынбайтын бөлігіне жиналады. Экстракциялау кезінде токоферолдар уайт-спиртті сығындыға өтеді. Бастапқы шайырдағы (гудрондағы) олардың мөлшері - 50-60мг% құрайды. Кубтық қалдықта гудронның сабынбайтын бөлігінен спирттік экстракциялауда еріткішті айдағаннан кейін олардың мөлшері - 3000-3500мг% құрайды [249,250].

2. Этилен оксиді (тотығы) C₂H₄O циклды жәй эфирлерге жатады. Заттың



құрылымдық формуласы:

Үшмүшелі эпоксидті циклдың кернеулігінің салдарынан этилен оксиді (тотығы) мен соған ұқсас басқа қосылыстардың реакциялық қабілеті жоғары болады. Қалыпты температура мен қысымда этилен оксиді (тотығы) газ тәрізді күйде болады. Төмен температураларда этилен оксиді (тотығы) өзіне тән спецификалық эфирлі иісі бар жеңіл ұшатын түссіз сұйықтық күйінде болады (қайнау темп. – 10,7⁰С; қату темп. – 113,3⁰С); сумен Н₂О 7 молекуласы бар гидрат түзеді (балқу темп. -

12,8°C). Оның молекулалық салмағы – 44,054 г/моль құрайды. Этилен оксиді (тотығы) сумен барлық қатынаста араласады, ауамен жарылғыш қоспа түзеді. Этилен оксидінің (тотығы) инсектецидтік және бактериоцидтік қасиеті бар. Этилен оксидінің (тотығы) диэлектрлік өткізгіштігі -1°C-та – 13,9 құрайды. Дипольдік моменті 1,88 – 1,91 D тең. Этилен оксиді (тотығы) – реакциялық қабілеті жоғары органикалық қосылыстардың бірі. Кернеулі үшмүшелі эпоксидтік циклының оңай ажырауының арқасында этилен оксиді (тотығы) жылжымалы сутегі атомдары бар заттарды қосып ала алады және β – оксиэтилтуындыларды түзеді, сондай-ақ полимеризациялана алады [135,б.88-95].

3. Натрий гидроксиді (каустикалы сода, ащы натр) NaOH – ақ мөлдір емес масса, су буын мен ауадағы CO₂ қатты сіңіреді. Ащы (өткір) зат. Салыстырмалы молекулалық массасы NaOH - 39,97, тығыздығы - 2130 кг/м³, балқу температурасы - 328°C. Қатты күйдіреді. Гироскопиялы (ылғалсіңіргіш), ерігенде жылу бөледі. Бұл жұмыста гудронды сабындандыру үшін натрий гидроксиді (х.т.) қолданылды].

4. Сулымұнай эмульсиялары. Бұл жұмыста деэмульгаторлардың әрекет тиімділігі 2-10 мин бойы шамамен 3000 айн/мин айналу жиілігіндегі механикалық бұлғауыштар көмегімен алынған су мөлшері 40%-70% құрайтын жасанды сумұнайлы эмульсияларда зерттелді.

Эмульсияның сулы фазасы ретінде не ұңғымадан алынған минералды суды, не дистилден судағы NaCl 1% ерітіндісі қолданылатын оның үлгісі қолданылды. Эмульсияның мұнайлы фазасы ретінде тікелей Құмкөл кен орнының мұнайы қолданылды. Нәтижелердің бір бөлігі тағы Ащысай кен орны мұнайында алынды. Барлық жағдайда мұнай сынамасы арнайы деэмульгаторларды лабораториялық зерттеу үшін тиісті кен орнының мұнайды даярлайтын орталық пунктінде (МДОП) сол кен орнында мұнайды даярлауға қолданылатын деэмульгаторы жоқ мұнайды алды. Барлық жағдайда эмульсияны араластыру уақытын былай, яғни деэмульгаторды енгізбей, 1-1,5 сағат бойы эмульсиядан түсетін су нөлге жақын болатындай етіп таңдап алды.

5. Май қышқылдары. Алдында жүргізілген зерттеулер ең тиімдісі май қышқылдарын деэмульгатор синтезіне дайындау, нақтырақ айтқанда гудронның (госсипол шайырының) майлы бөлігінен экстракциялау арқылы алынған құрамындағы бөгде қоспалардың мөлшері 1,2-1,3% жуық шикі май қышқылдарын қолданатын нұсқа екендігін көрсетті [253].

6. Зерттелген деэмульгаторлар. 1) «ГОЭМК» және «ГЭМК» деп аталатын деэмульгирлеуші қасиеті бар дистилляция гудронының май қышқылдары негізінен алынған реагенттер; 2) Dissolvan 4411 және Проксанол 305 шетелдік тауарлық деэмульгаторлар.

Деэмульгаторлардың ерекшеліктері. Dissolvan 4411 – сары сұйықтық, 20°C температурада тығыздығы - 0,95 ± 0,02 г/см³, қату температурасы - 36°C, 20°C температурада тұтқырлығы - 25 мПа·с, 0°C температурада - 80 мПа·с, 20°C температурада - 400 мПа·с, рН мәні (20°C 1% дистилденген суда) – шамамен 9,0, тұтану температурасы - 11°C, тиімділігі (EQG әдісі) - стандартқа

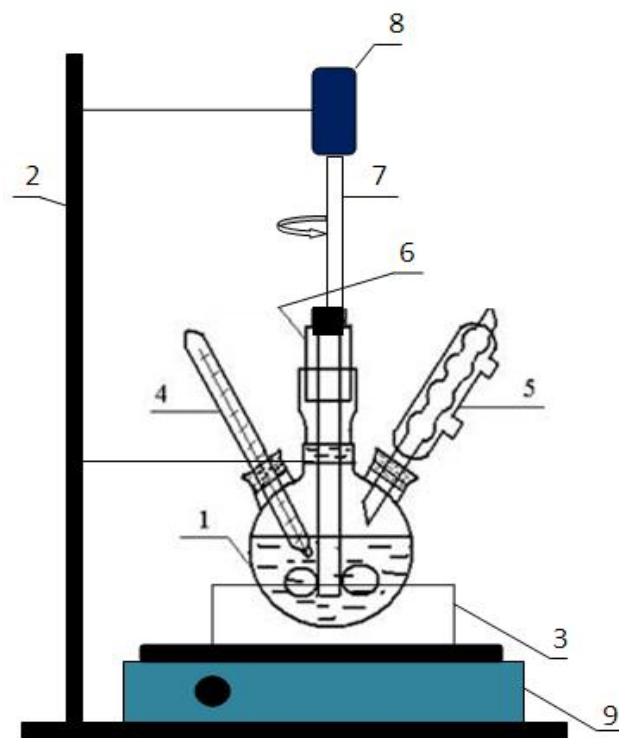
сәйкес келеді. Ерігіштігі (20°C-та): 10% суда - ериді, 50% суда - ериді, 10% метанолда - ериді, 50% метанолда - ериді, 10% керосинде - араласады, қабаттанады, 50% керосинде - араласады, қабаттанады. Проксанол 305 – ашық қоңыр түсті май тәрізді сұйықтық, тығыздығы - 1 036 г / см³, суда, керосинде нашар ериді, спирте, толуолда және басқа да органикалық еріткіштерде жақсы ериді. Лайлану температурасы 50-60°C [251].

Май қышқылдарын этерификациялау үшін қолданылатын алифатикалық спирттер. Метанол, (метилді, ағаштан жасалған спирт) формуласы - CH₃OH, жәй бір атомды спирт, түссіз улы сұйықтық. Молекулалық массасы – 32,04 г/моль, тығыздығы – 0,7918 г/см³, қайнау температурасы – 64,7°C. Метанол – бұл кез-келген қатынаста сумен және органикалық еріткіштердің басым көпшілігімен араласатын, біратомды спирттердің гомологиялық қатарының бірінші өкілі. Этанол (Формуласы - C₂H₅OH этилді біратомды спирт). Молекулалық массасы - 46,069 г/моль, тығыздығы – 0,7893 г/см³, қайнау температурасы – 78,4°C. Суда кез-келген қатынаста ериді [252].

2.3 Зерттеулерді жүргізетін әдістемелер мен қондырғылар таңдау

2.3.1 Гудронның сабындануы

Май қышқылы дистилляциясы гудронының құрамында 52-ден 64% шикі май қышқылы мен олардың туындылары болады, қалған бөлігі – майды бөліп алғанда, аң алдымен соапстоктардан МҚ дистилляциялау процесінде түзілетін госсиполды конденсациялау мен полимеризациялау және оның түрлену өнімдері. Концентрациясы 8-15% сілті ерітіндісімен, 20% жоғары сілтімен гудронның сабындалуы, сабындалған гудрон қоспасының мөлшері – 9-12%, 105-110°C температурада және процестің ұзақтығы – 120 минутта май қышқылдары тұздарының сабындалатын фракциясын, госсипол мен оның туындаларын алдық, оларды сосын күкірт қышқылымен өндегенде табиғи түрде бөлініп шығарды. Процесті жүргізу үшін гудронды сабындау мен эмульгатордың синтезі үшін қолданылған қондырғы пайдаланылды, оның сызба-нұсқасы 7 суретте көрсетілген. Техникалық таразымен колбаға 100 г гудроннан өлшеп салынды, колба электр пешінде су моншасына қойылып, араластыра отырып, қатты қыздырып жібермей қажетті температураға дейін қыздырылды. Сосын араластыра отырып, натрий гидроксидінің қышқылдық саны бойынша есептелген мөлшерін қосады. Қоспаның температурасын 20°C дейін арттырамыз, араластырғыштың айналу жиілігін азайтып, МҚ сабындану қабаты анық байқалғанша 10 минут араластырамыз. Содан соң, араластыру тоқтатылып, қоспа ротордың $n=50c^{-1}$ айналу жиілігінде 5 минут центрифугланады. Гудронның сабындалған (сулы) және сабындалбаған (органикалық) бөліктері бөлініп, өлшенгеннен кейін, талдауға жіберіледі [251,б.60-62].



1 – колба (реактор); 2 – штатив; 3 – су моншасы;
 4 – термометр; 5 – кері салқындатқыш; 6- бекітпе; 7– араластырғыш;
 8– электрқозғалтқыш; 9 – электроплиткасы

Сурет 7 – Гудронды сабындандыруға арналған зертханалық қондырғы

2.3.2 Сабындану санын, сабынның мөлшері мен бос май қышқылдарының мөлшерін анықтау

Сабындану санын анықтау. Сынамалар МЕСТ 7580 бойынша алынды. Тұз қышқылын МЕСТ 311 бойынша қолдандық, ерітіндінің концентрациясы (HCl)=0,5 моль/дм³ (0,5 н.), фенолфталеин (индикатор), спирттегі фенолфталеиннің массалық үлесі 1%, МЕСТ 24363 бойынша ректификацияланған этил спирті, МЕСТ 24363 бойынша «таза» калий гидрототығы, концентрациясы (KOH)=0,5 моль/дм³ (0,5 н.) спирттік ерітінді, МЕСТ 6709 бойынша дистильденген су.

Зерттелетін май қышқылдарының сынамаларын араластырып, фильтрациялайды. Калий гидрототығының спирттік ерітіндісін дайындау үшін спиртті алдын-ала келесі әдіспен тазартады. 1 дм³ этил спиртіне 10 г калий гидрототығы мен 5 г мырыш тозаңы қосылады, 2 сағат қайнатып, кері мұздатқыш арқылы айдайды. 35 г калий гидрототығын 20 см³ дистильденген суда ерітеді және 1 дм³ тазартылған этил спиртіні қосып, жабық колбада тұндыру үшін бір тәулікке қалдырады және тез жабық түсті шыныдан жасалған кішкене сауытқа (склянка) тұнбадан бөледі. 1-2 г бос май қышқылын сабындану үшін колбада өлшейді, өлшеудің нәтижесін граммен төртінші ондық санға дейін жазып отырады. Концентрациясы (KOH)=0,5 моль/дм³ калий гидрототығының спирттік ерітіндісінің - 25 см³ бюреткадан құйып алады.

Колбаны кері мұздатқышпен қосып, қатты қайнап тұрған су моншасына терең батырып, оқтын-оқтын колбаның ішіндегіні шайқап отырып 1 сағат қайнатады.

Алынған мөлдір ыстық сабынды ерітіндіге $0,5 \text{ см}^3$ фенолфталеин ерітіндісін қосады және бірден концентрациясы $(\text{HCl})=0,5 \text{ моль/дм}^3$ тұз қышқылының ерітіндісімен титрлейді. Дәл сондай әдіспен сыналатын сынамасыз ақырғы талдау жүргізіледі. Сабындану саны (X), мг КОН/г келесі формуламен есептеледі

$$X = \frac{28,055 \cdot F \cdot (V - V_1)}{m} \quad (6)$$

мұндағы 28,055 – калий гидрооксидінің массасы, концентрация $(\text{HCl})=0,5 \text{ моль/дм}^3$ тұз қышқылының 1 см^3 ерітіндісіне эквивалентті, мг; F – концентрациясы $(\text{HCl})=0,5 \text{ моль/дм}^3$ тұз қышқылы ерітіндісінің нақты концентрациясының номиналды концентрацияға қатынасы; V – соңғы (бақылау) сынаманы бейтараптауға кеткен концентрациясы $(\text{HCl})=0,5 \text{ моль/дм}^3$ тұз қышқылы ерітіндісінің көлемі, см^3 ; V_1 – сыналатын сынаманы бейтараптауға кеткен концентрациясы $(\text{HCl})=0,5 \text{ моль/дм}^3$ тұз қышқылы ерітіндісінің көлемі, см^3 ; m – гудронның массасы, г. [249,б.80-85]

Сабынның мөлшері мен бос май қышқылдарын анықтау. Гудрон сынамаларына талдау жүргізгенде жалпы май мен бос МҚ анықтаудың стандартты әдістемесін қолдану адекватты нәтиже алуға мүмкіндік бермейтіндігі анықталды, бұл тұрақты көлемді эмульсиялық қабаттың түзілуімен байланысты. Осы себепті жалпы май мен бос МҚ анықтаудың стандартты әдістері гудронға қолдануға ыңғайластырылды. Сілтімен өңдегеннен кейін гудрондағы сабын мен бос МҚ мөлшерін МЕСТ 5480-59 – Өсімдік майлары мен табиғи май қышқылдары модифицирленген әдісі бойынша анықтадық. ***Сабынды анықтау әдістері.*** Сапалық әдіспен сабынның жоқтығын анықтау үшін сиымдылығы 250 см^3 конусты колбаға алдын-ала 50 см^3 дистильденген суды фенолфталеиннің бірнеше тамшысын қосып қайнаттық (су түссіз болып қалуы тиіс), сосын 10 см^3 жуық сыналатын шайырды қосып, 5-10 минут қайнаттық. Біркелкі қайнау үшін колбаға кеуектастың (пемзанын) кесектерін немесе шыны капиллярлар салдық. Қайнатып болған соң колбаны ақ қағазға қойдық және оған тағы бірнеше тамшы фенолфталеин қостық. Шайырда сабын болмаса салқындатқаннан кейін колбаның төменгі қабаты түссіз болып қалды. Әдістің дәлдігі 0,02%. Сандық анықтау үшін конусты колбаға массасы 10 г зерттелетін майдың мөлшері салынады, оған 5 см массалық үлесі 95% этил спирті мен 30 см^3 бензин қосып, май толық ерігенге дейін шайқадық. Алынған сұйықтыққа $80-90^\circ\text{C}$ дейін қыздырылған 50 см^3 дистильденген су қосып, эмульсия түзілгенге дейін шайқадық, оған 5 тамшы метилен қызылын қосып, микробюретканың көмегімен концентрациясы $0,01 \text{ моль/дм}^3$ күкірт ерітіндісімен титрледік (титрлеудің басынан аяғына дейін сұйықтық ыстық болып тұруы тиіс). Титрлеуде қышқыл аз мөлшерде қосылып отырды: қарқынды араластыра отырып алғашында 3-4 тамшыдан, сосын 1 тамшыдан қосылды. Қышқылдың әр жаңа тамшысын қосып, сұйықтықты қатты араластырылғаннан кейін қоспа қабаттана бастайды және төменгі сулы қабаттың боялғандығын байқадық. Титрленетін сұйықтықтың сулы қабаты

аздап алқызыл түске боялғанда тиртлеуді тоқтатамыз. Осы колбада (жуылғаннан соң) спирттің, бензиннің және судың дәл сондай мөлшерімен, бірақ шайырсыз соңғы (бақылау) тәжірибе жүргіздік [220,б.40-65].

2.3.3 Май қышқылдарының экстракциясы

Зерттеу процесінде экстракцияның бірнеше сызба-нұсқалары мен әдістері қолданылды [15,б.220-224]. Төменде МҚ экстракциясы үшін қолданылған қондырғылардың негізгі сызба-нұсқалары келтірілген, әдістемелердің кейбір нұсқалары әрі қарай мәтінмен сипатталған.

1. Бір сатылы бір реттік экстракция – қарапайым әдіс, онда бастапқы ерітінді мен экстрагент араластырғышта араластырылады, сосын екі қабатқа – экстракт және рафинат қабаттарына бөлінеді. Бөліну әдетте тұрдырғыш-сепараторда орын алады. Бөліп алу дәрежесі экстрагенттің санын арттыру арқылы жоғарылайды. Периодты жұмыс жасайтын аппараттар ең алдымен аздаған мөлшерлерде және зертханалық тәжірибелерде қолданылады. Экстракцияны жүргізу жұмысында периодты жұмыс жасайтын зертханалық қондырғы қолданылды, оның сызба-нұсқасы 1 суретте көрсетілген. Экстракция процесінің тиімділігін анықтау үшін МҚ бөліп алу дәрежесін анықтады, ол келесі формуламен анықталады (1):

$$\alpha = \frac{A_c - A_p}{A_c} \cdot 100\%, \quad (7)$$

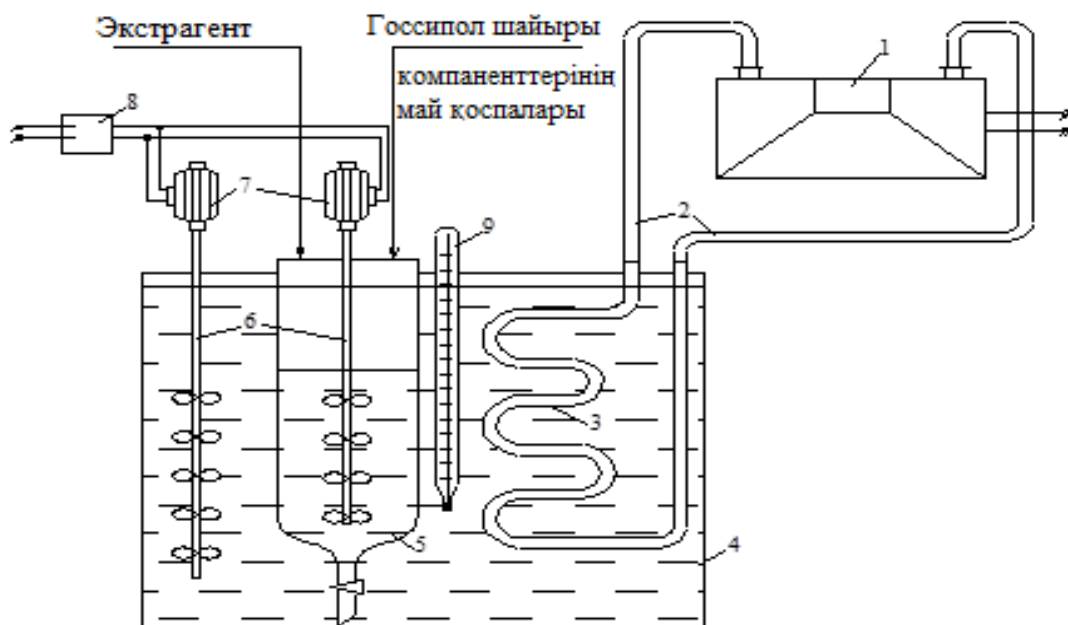
мұндағы α – экстракция процесінде МҚ бөліп алу дәрежесі;

A_c – бастапқы шикізаттағы МҚ концентрациясы, % (масс.);

A_p – алынған рафинаттағы МҚ концентрациясы, % (масс.).

Алғашқы іздестіру жұмыстарының процесінде экстракция араластырғышта экстрагентпен жүзеге асырылды, оның ролын бөлетін құйғы атқарды, госсипол шайыры компоненттерінің ылғал қоспасынан МҚ экстракциялауды органикалық еріткішпен қарқынды араластыру арқылы жүргіздік, сосын қоспаны тұндырдық және үстіңгі қабат – экстрагенттегі МҚ ерітіндісін МҚ еріткішті айдау әдісімен бөліп алу үшін қолдандық. Зертханалық көпсатылы экстракция экстракциялық колонналардың жұмысын имитациялайтын бір реттік экстракция циклдарының жүйесінде жүргізілді (8 сурет).

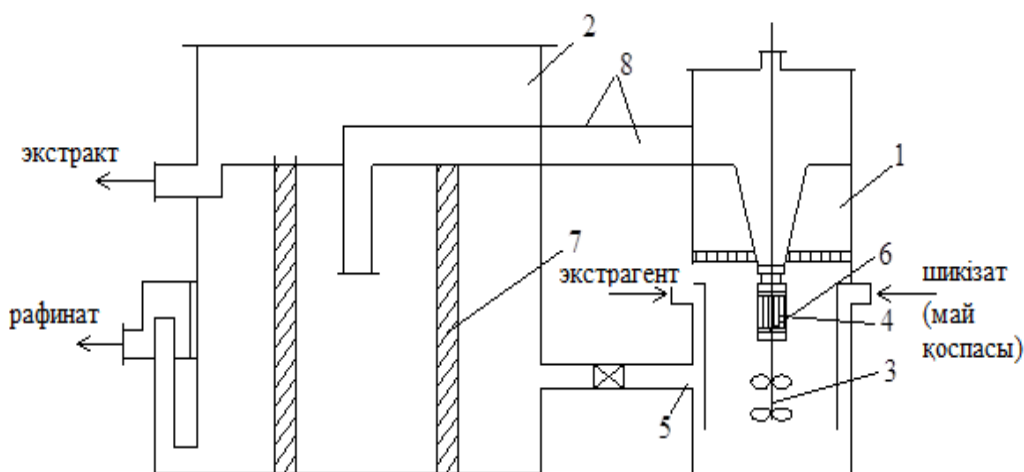
2. Екінші сатыда экстракциялау ережелерін оптимизациялау үшін процесс нақты жағдайда араластырғыш-тұндырғыш экстракторда жартылай өнеркәсіптік қондырғыда жүргізілді, ол бірнеше сатыдан тұрды, олардың әрқайсысында араластырғыш пен айырғыш болды. Араластырғышта сырттан энергияны жеткізу есебінен сұйық фазалардың біреуі дисперигирленеді де, дисперсиялық фаза түзіледі, ол басқа-біртегіс фазаға таралады. Айырғыш –



1 - термостат, 2 – шлангалар (құбыршектер) жүйесі, 3 – шыны иректүтік, 4 – жұмысшы ыдыс, 5 – бөлетін құйғы, 6 – қалақты араластырғыштар, 7 - электрқозғалтқыш, 8 – зертханалық трансформатор, 9 - эталонды термометр.

Сурет 8– Ылғалды қоспадан май қышқылдарын экстракциялауға арналған зертханалық қондырғының сызба-нұсқасы

тұндырғышта эмульсиялар рафинатқа және экстрактке бөлінеді. 9 суретте бір білікте бөлек араластыратын және тасымалдайтын қондырғылары бар араластыратын-тұндыратын экстрактордың сызба-нұсқасы көрсетілген.



1 - араластырғыш, 2 – тұндырғыш; 3 – қалақты араластырғыш, 4 – бағыттағыш қалақтар, 5 - құбыр-диффузор, 6 – өстік сорғы (насос), 7 – тыныштандырғыш қалқалар, 8 – тік төртбұрышты лоток.

Сурет 9 – Бір білікте жеке-жеке араластыратын және тасымалмайтын құралдары бар араластырғышты-тұндыратын экстрактордың сызба-нұсқасы

3. МҚ бөліп алу процесін қарқынлату үшін үшінші сатыда [253] әдістемесі бойынша жинақталған вибромагнитті экстрактор қолданылды.

2.4 Май қышқылдары қоспасын анықтау

Май қышқылдары қоспаларын хроматографиялық бөлуді екі әдіспен жүргіздік: 1. [254] әдісі бойынша сұйықтықтық хроматография (СХ) және 2. МЕСТ 30418-96 әдістемесі бойынша газ сұйықтықтық хроматография әдісімен. Госсипол шайыры компоненттерінің май қоспасындағы май қышқылдарының мөлшерін екі әдістің нәтижелері бойынша орташа арифметикалық көрсеткіші ретінде анықтадық.

Құрамның компоненттерін де МЕСТ Р 51486-99 бойынша қышқыл орта жағдайында этерификация (метилірлеу) реакциясының көмегімен МҚ МЭ алдын-ала түрлендіріп алғаннан кейін газсұйықтықтық хроматография әдісімен зерттедік. Алынған МҚ метилді эфирлерін хроматографиялау үшін «Zhimadzu» фирмасының GC-2014 модельді газсұйықтық хроматографиясын, сондай-ақ М. Әуезов атындағы ОҚМУ конструкциялы биохимиялық материалдардың аймақтық зертханасының **DANI Master GC, 2011 ж.** хроматографын қолдандық.

Модельдік жүйелер мен нақты шайырларда бос МҚ мөлшерін бақылау үшін МЕСТ 52110-2003 бойынша қышқылдық санын анықтау әдісін қолдандық. Реакциялық қоспаның рН мәнін АНИОН 4100 (дәлдік классы 0,05) рН-метрмен анықтадық. Тағамдық нысандардағы бос МҚ мөлшерін анықтаудың ең перспективті әдісі – рН-метрия әдісі болып табылады, ол зерттелетін жүйенің рН мәнін тікелей немесе жанама анықтау арқылы жүзеге асырылады.

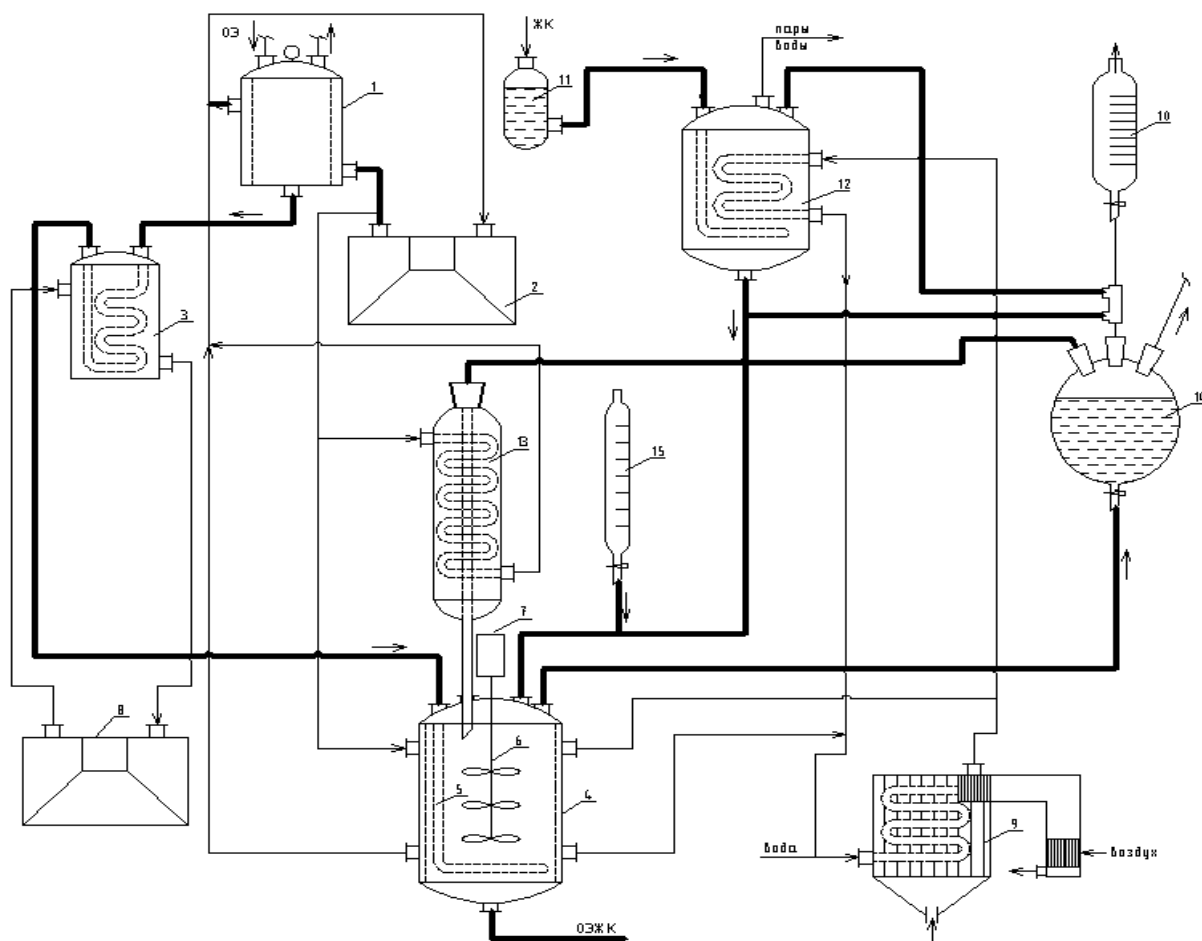
Дегенмен, гудронның құрамындағы МҚ диссоциациялану дәрежесі төмен болатындығын ескере отырып, рН мәнін тікелей өлшеу әдісі арқылы майлардағы оның мөлшерін анықтау мүмкін емес. Осыны ескеріп, біз бос МҚ мөлшерін арнайы реакциялық қоспаның рН мәнін өлшеу арқылы жанама рН-метрия әдісімен зерттедік. Гудронның құрамындағы әртүрлі қоспалардың реакциялық қоспаның рН мәнін өлшеу қателігіне әсерін зерттеу нәтижесі қателік 10-15% жететіндігін көрсетті, сондықтан біз жеке жағдайларда басқа әдістерді қолдандық. Атап айтқанда, МЕСТ Р ИСО 5508-2010 – Жануарлар мен өсімдік майлары бойынша әдістерді қолдандық. Май қышқылдарының метилді эфирлерін газды хроматографиямен анықтау (FAME), МЕСТ Р ЕН 14106-2009 – Майлардың туындылары бойынша. Май қышқылдарының метилді эфирлері (FAME), МЕСТ 14105-2008 – Майларының туындылары. Май қышқылдарының метилді эфирлері (FAME), МЕСТ 14103-2008 – Майлардың туындылары. Май қышқылдарының метилді эфирлері (FAME), МЕСТ Р 52677-2006 – Өсімдік пен жануар майлары және олардың өңделген өнімдері. Әдіс МҚ бөлетін сілтілі гидролиз арқылы сынамалардың үшглицеридтердің күрделі эфирлік байланыстарын ыдыратуға және хроматографиялық бөлуден кейін изократтық режимде оларды жарықты шашыратып тарататын төмен температуралы детектордың көмегімен детектирлеуге негізделген.

МҚ массалық үлесін өлшеу диапазоны: лаурин қышқылы 12–96%; меристин қышқылы 5–50 %; линол қышқылы 5–50 %; пальмитин қышқылы 5–50%; олеин қышқылы 5–50%; стеарин қышқылы 5–50% [255].

2.5 Деэмульгатор синтезі

Реагент-деэмульгаторлар синтезін оксиэтилдеу тәрізді де және май қышқылдары негізінде этерификациялау тәрізді де жүргіздік. Май қышқылдары мен госсиполдың оксиэтилденген туындыларын сызба-нұсқасы 13 суретте көрсетілген қондырғыда гудронның сабынданатын фракциясынан бөлініп алынған өнімнің құрамындағы госсиполдың туындысы мен май қышқылдарына этиленоксидпен әсер ету арқылы алдық. Реакцияны 120-130°C температурада және 0,196-0,686 Мпа қысымда жүргіздік.

Оксиэтилдеу әдістері. Араластырғышпен, термометрмен, тоңазытқышпен және этилен оксидін қосуға арналған барботермен жабдықталған, алдын-ала өлшенген реакторға бастапқы шикізаттың өлшендісін (5-10г) салады және оған өлшенді салмағының 1% масс. катализатор қосады. Этилен оксидінің (тотығының) шығындалуына жол бермес үшін барлық қондырғы герметикалы жинақталады. Алдын-ала этилен оксидінің (тотығының) баллонынан аздаған мөлшерін мұздатылған болат ыдысқа – патронға құйып алады. Бұл баллон сақталатын қоймада жасалады. Патронды сомын кілтінің көмегімен қақпағын бұрап жабады. Патрон қақпағындағы шүмек жабық болуы тиіс. Зертханада патронның қатпағына резеңке шланганы жалғайды, оның екінші басын реакторға кіріктірілген барботермен (басы тарылған шыны түтікше) жалғастырылады. Қондырғыны жинағаннан кейін электрлі моторды қосып, араластыра бастайды. Әрі қарай қыздыруды қосады. 100°C аса температурада реагенттермен бірге қолбаға құйылған су булана бастайды. Ылғал буланып болған соң температураны 180 – 190°C жоғарылатады және газ тәрізді этилен оксидін жібере бастайды. Ол үшін патронның қақпағындағы шүмекті абайлап ашады. Оксидті шүмекті ақырындап ашу арқылы реттеп, аз мөлшерде береді және оның шығынын барботердің жұмысы арқылы бақылап отырады. Оксиэтилдеу процесі бірнеше сағатқа созылады. Қосылған этилен оксидінің (тотығының) мөлшерін реакциялық массаның артуы бойынша анықтайды (масс. %). Әдетте оксиэтилдеуде құрамында 30, 40, 50, 60 және 70% масс. полиэтиленгликольді қалдықтары бар өнімдерді алуға болады. Оксиэтилденген өнімнің берілген бір үлгісін алған соң, реакциялық аймақтан сынама алады және оксиэтилдеу процесі БАЗ келесі үлгісін алғанша жалғасады. Барлық жағдайда реакциялық аймақта өлшендіні және қосылған этилен оксидінің мөлшерін қатаң бақылап отыру керек. Катализатор ретінде қосалқы өнімдердің түзілу жылдамдығын төмендету үшін үшіншілік аминдер қолданылды. Алынған деэмульгатордың сандық талдауы газсұйықтықтық хроматография әдісімен жүргізілді [234,б.34-37].



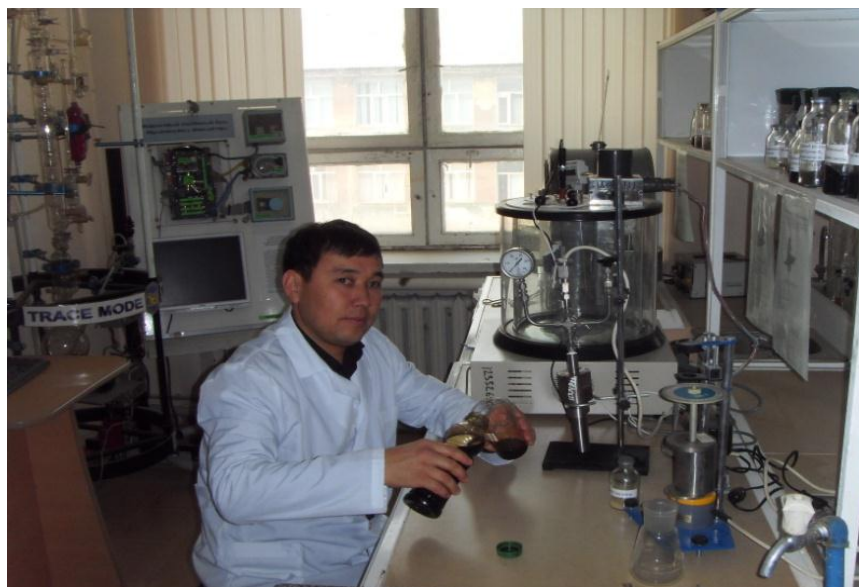
1 - сұйық этилен оксидінің өлшегіші; 2 - термостат-салқындатқыш; 3 - қыздырғыш; 4 - реактор; 5 - барботер; 6 – механикалық араластырғыш; 7 – электрқозғалтқыш; 8 - термостат; 9 - лабораторный ПГЛ-7М зертханалық бу генераторы; 10 – сілтіні өлшегіші; 11 – МК арналған өлшегіш; 12 - аппарат для сушки ЖК; 13 – кері тоңазытқыш; 14 – этилен оксиді; 15 - катализатордың өлшегіші.

—— - материалдық ағындар; ——— - энергетикалық ағындар.

Сурет 10 – МК оксиэтилдеуге арналған зертханалық қондырғының сызба-нұсқасы

Оксиэтилдеу мен этерификациялауда РВД-2-150 реакторы қолданылады. Реагент алу үшін этерификацияны күкіртқышқылды метанолмен жүргіздік (11 сурет), ал май қышқылдарының метилді эфирлерін бөліп алуды "IRA-400" ион-алмасқыш шайырда адсорбциялап, сосын гексанмен элюирлеп, 30°C температурада вакууммен буландыру арқылы жүзеге асырдық. Қаныққан МК қоспаларын бөліп алу үшін бір реттік ацетонмен қайта кристаллизацияладық. "IRA-400" анионтын қолдану оның қасиеттеріне негізделген, себебі оның құрамында белгілі бір ретпен қос байланыспен МК байланыстыра алатын және гексанмен элюирлене алатын тұрақсыз электронды комплекстерді түзетін, электрофильді сипаттағы беттік-активті топтары бар.

Реакциядан алынған өнімдерді сәйкестендіру Shimadzu IR Prestige-21 ИК-Фурье-спектрометр құралында ИК – спектроскопиясының көмегімен 4000-500



Сурет 11- РВД-2-150 реакторында май қышқылдарының этерификациясы

см⁻¹ толқындық сан аралығында, Miracle фирмы Pike Technologies ішкі шағылысы толық бұзылған приставкасымен (ІШТБ) жүргізілді. Синтезделген өнімді айырғаннан кейін вакуумда реакция барысында реакция әсер етпеген май қышқылдарынан тазарту үшін жұқа қабат түрінде (~0,035±0,038 мм) кювета шыныларының арасына салады да берілген диапазонда спектрді түсіреді.

Бастапқы және синтез өнімдерін спектральды зерттеуді М.Әуезов атындағы ОҚМУ «Конструктивті және биохимиялық материалдар» инженерлік бейінді сынақ зертханасында PikeTechnologies фирмасының Miracle ішкі шағылысы толық бұзылған приставкасымен (ІШТБ) Shimadzu IRP restige -21 ИК-Фурье-спектрометрін қолданып жүргіздік.

2.5.1 Реагентті - демульгатордың демульгирлеуші қабілетін анықтау

Беттік-активті заттардың деэмульгирлеуші қасиеті мен лайлану температурасын анықтау.

Әдіс деэмульгаторлардың қатысуымен немесе оларсыз (бақылау тәжірибесі) мұнайдың тұну динамикасынан судың тұну динамикасын салыстыруға негізделген. Реагентті таңдауды әр эмульсия үшін эмпирикалы және мұнайдың құрамымен анықталатын эмульсияның тұрақтылығына байланысты жүргізеді. Зерттеу үшін құрамындағы су мөлшері белгілі табиғи немесе жасанды жолмен дайындалған (модельдік) эмульсияны қолданады (МЕСТ 2477). Жасанды эмульсияны дайындау үшін тауарлық мұнайды қолдануға болмайды, себебі оның құрамында мұнайды дайындау процесінде қолданылған реагент болады. Бұл мақсатта мұнай ағынына демульсацияға реаген-деэмульгаторды қосқанға дейінгі өлшеу тораптарынан, ұңғымалардан алынған ұңғыма өнімін қолдануға болады. Табиғи эмульсияның сынамаларының құрамында да реагенттер болмауы керек.

Модельдік эмульсияны 2.2 бөлімде сипатталғандай мұнай үлгілерін суды қажетті қатынаста тиімді араластыру арқылы дайындайды. Ол үшін құрамында қажетті тұздардың ассортименді сәйкес келетіндей етіп, қыртыстан алынған немесе арнайы дайындалған минерализацияланған суды қолданады. Бірнеше сағат эмульсия сынамаларының тұрақтылығы тексеріледі (12-18 сағат). Егер бос су бөлініп шықса, оны алып тастайды және жұмысты эмульсиямен жүргізеді. Реагентпен өңдер алдында мұнай эмульсиясының сынамасын мұнайда су біркелкі таралуы үшін араластырады.

Межеленген тұндырғышқа (өлшегіш цилиндрлер) 50 немесе 100 мл-ден эмульсия құяды және реагенттің берілген мөлшерін дозалайды. Егер реагент тауарлық түрде қосылса, онда микрошприцті қолданады. 1 – 10%-ды реагенттердің судағы, изопропил спиртіндегі, толуолдағы, ксилолдағы немесе 1:3 қатынасындағы спирт-толуол аралас еріткішіндегі ерітінділерін қолдануға болады. Реагентті эмульсияға қосқаннан кейін сынамаларды шайқауға арналған құралда немесе қолмен тиімді шайқау арқылы 2 – 3 минут араластырады. Сосын тұндырғыштарды беліген температурадағы термостатқа қояды. Температураны зерттеу мақсатына байланысты таңдайды (жолдық деэмульсация, терең сусыздандыру). Осыған сәйкес температуралық режим 5-8°C; 20°C; 45-60°C болуы мүмкін. Сусыздандыру бойынша тәжірибемен қатар реагентсіз бақылау тәжірибесін жүргізеді. Берілген уақыт аралығынан соң (10, 20, 30 минут) бөлініп шыққан судың мөлшерін анықтайды, кәріз суының тазалығын, аралық қабаттың бар-жоқтығын анықтайды. Тәжірибе аяқталғаннан кейін қажет болған жағдайда барлық тұндырғыштардағы немесе ішінара мұнайындағы қалдық судың мөлшерін МЕСТ 2477 ойынша анықтайды. Тәжірибелік мәліметтер бойынша мұнайды сусыздандыру дәрежесін (D) есептейді. Бұл Бөлінген су көлемінің $V_{\text{Э}}$ эмульсиядағы судың жалпы мөлшеріне $V_{\text{Н}}$ пайыздық қатынасы:

$$D = \frac{V_{\text{Э}}}{V_{\text{Н}}} \cdot 100 \quad (8)$$

Әдетте әр тәжірибеде реагенттердің стандартты сынамалары (эталонды) да қолданылады. Бұл әдіс жаңа реагенттердің сапалық критеріі болып табылады [256].

Эмульгатордың тиімділігі гидрофильді липофильді баланстың (ГЛБ) арнайы санымен сипатталады. ГЛБ дегеніміз - гидрофильді және гидрофобты (липофильді) молекулалардың екі қарама-қарсы топтарының қатынасы. ГЛБ [23,б.554-570] жұмыста ұсынылған формула бойынша есептедік:

$$ГЛБ = \frac{44 P}{5 (M+44 P)} 100 \quad (9)$$

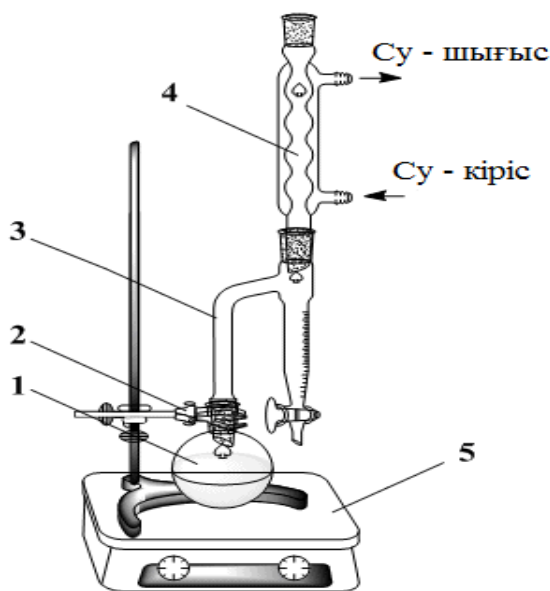
Бұл формула оксиэтилдеу мен ГЛБ дәрежесін байланыстырады. 44 – этилен окисінің (тотығының) бір тобының молекулалық массасы; P – полимеризация (оксиэтилдеу) дәрежесі; M – Гидрофобты радикалдың молекулалық массасы. ГЛБ азауы БАЗ молекулаларының гидрофобтық бөлігінің басымдығын білдіреді.

2.6 Мұнайдағы су мен тұздарды анықтау

Әдіс – мұнай өнімін суда ерімейтін еріткішпен қыздырып, конденсацияланған судың мөлшерін өлшеуге негізделген. [191,б.21-28]. Дин және Старк бойынша суды анықтауға арналған құрал колбадан, мұздатқыштан және 10 мл суға арналған қабылдаушы-тұтқыштан тұрады (12 сурет). Анықтау төмендегіше жүргізіледі. 5 минут алдын-ала араластырылған зерттелетін мұнай өнімінің сынамасынан (құрамында парафин (балауыз) мөлшері жоғары өнімдерді жақсы араласуы үшін $40 - 50^{\circ}\text{C}$ дейін қыздыру ұсынылады) құралдың колбасына техникалық таразымен өлшеп, пипетканың көмегімен 25 мл еріткіш қосады. Еріткіш есебінде лигроин, құрамында 80°C дейін қайнайтын фракция жоқ тікелей айдалған бензин, ксилол, толуол қолданылады. Еріткіш пен мұнай өнімінің қоспасын колбаны айналдыра отырып, жақсылап араластырады және қайнау кезінде соққыдан қорғау үшін оған бірнеше шыны капиллярлар салады.

Температураны мұздатқыш түтігінің басынан секундына 2-4 тамшы таматындай етіп реттейді. Мұздатқышта конденсацияланатын булар пробиркаға ағады, және де су оның төменгі, межеленген бөлігінде жинақталады.

Егер пробирка сұйықтыққа толығымен толса, онда судың артығы иілген бұрма түтікпен қайта колбаға ағады. Айдауды пробиркадағы судың мөлшері өзгергенін тоқтатқанға дейін жүргізеді. Егер бұл ретте еріткіштің реңі бұлыңғыр болса, онда еріткішті мөлдірлету үшін пробирканы 30 минут $60 - 70^{\circ}\text{C}$ температурада су моншасында ұстайды, сосын бөлме температурасына дейін салқындатқаннан кейін судың мөлшерін есептейді.



1 – колба, 2 - ұстағыш , 3 – суға арналған қабылдаушы-тұтқыш, 4 – мұздатқыш, 5 – араластырғыш

Сурет 12 - Дин және Старк бойынша суды анықтайтын құрал

Екі параллельді анықтаулар арасындағы айырмашылық қабылдағыш межесінің бір бөлгішінен аспау керек. Егер судың мөлшері тұтқыштың төменгі бөлгішінің жартысынан аз болса, онда ол іздер деп есептеледі. Салмақтық пайызбен судың мөлшерін ($\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$) келесі формула бойынша есептейді:

$$C_{H_2O} = V \cdot 100 / G, \quad (10)$$

мұнда: V – қабылдағыш –тұтқынтағы судың мөлшері; G – өнімнің өлшендісі, г.

Мұнайлардың құрамындағы тұздардың мөлшерін МЕСТ 21354-76 бойынша, судың мөлшерін МЕСТ 2477-65 бойынша анықтады.

Су-мұнай эмульсиясын жылдам бөлу үшін жұмыста «CENTRIFUGE MPW-340» маркалы центрифуга қолданылды.

2.7 Деэмульгациялаушы әсері бар реагенттердің қасиеттерін анықтау

Сулы ерітінділердің беттік (фазаарлық) керілісін айналмалы тамшы әдісі бойынша SVT 20N – тензиометр құралымен анықтады [257].

Электр өткізгіштігін зерттеу үшін FE30-Kit (<http://www.laborkomplekt.ru>) маркалы кондуктометрді қолдандық.

Микроэмульсияның тұтқырлығын капиллярлы вискозиметр әдісімен зерттеді [258].

Деэмульгаторлар мен олардың компоненттері үлгілерінің лайлану температурасын жалпы қолданыстағы п. 4.4 ТУ 38.10111.28-87 әдістемесі бойынша анықтадық.

Бөлшектердің гидродинамикалық радиустарын ФК-22 құралында фотон-корреляциялық спектроскопия әдісімен анықтадық.

Деэмульгаторлардың коррозиядан (желміруден) қорғауын сынауды МЕСТ 9.502-82 сәйкес модельдік қыртыстық суда жүргіздік. Коррозиялы (желмірлі) орта ретінде құрамы бойынша Құмкөл кен орнындағы қыртыстық судың құрамымен бірдей модельдік қыртыстық суды қолдандық. Аталған құрамның коррозиялық (желмірлену) белсенділігіне тиімділігін келесі формула бойынша олардың қорғаныс әсері бойынша бағаладық:

$$Z = \frac{\Delta P - \Delta P_1}{\Delta P} \cdot 100\% \quad (11),$$

мұндағы: ΔP – құрамсыз коррозиялы (желмірлі) ортадағы үлгінің коррозиялы (желмірлі) шығыны, г; ΔP_1 - құрамды коррозиялы (желмірлі) ортадағы үлгінің коррозиялы (желмірлі) шығыны, г; Z – сасын алынған мандерді прототиптің ұқсас көрсеткіштеріне қатысты қайта есептедік, %.

Деэмульгаторлардың ерігіштігі және олардың сындарлы эмульсия түзе алатын қасиетін S ерітінділердің жарықты өткізуінің өзгеруі бойынша және 540 нм толқын ұзындығында «ЭКОТЕСТ-2020» фотоколориметрінде $D = -\lg S$ (коллоидты жүйенің турбидиметриялы оптикалық тығыздығы) есептелген мәні бойынша анықтап, есептедік. Бұл құрал сулы және сусыз ерітінділердегі заттардың массалық концентрациялары мен оптикалық тығыздығын, аймақтық өткізу коэффициенттерін өлшеуге арналған, ол дербес қуат көзі бар және сұйық кристаллды дисплейде өлшеу нәтижелері көрсетілетін микропроцессордан

жасалған. Сондай-ақ, коллоидты жүйенің турбидиметриялы оптикалық тығыздығы көрсеткішінің жоғарылауын да анықтады. Шекті эмульсия бөлшектерінің көлемдерін деэмульгатор ерітінділерінен жарық өткізу спектрінің көмегімен анықтадық, оны Ангстрема эмпирикалық теңдеуі бойынша PD-303 сандық спектрофотометрде тіркелді. Төмен жиілікті (10 кГц – 25МГц) және жоғары жиілікті (1 – 5 ГГц) диапазондарында деэмульгаторлардың тауарлық түрлерінен оладың диэлектрлік қасиеттерін зерттедік және ең қолайлы есептедік [259].

3. МАҚТА ГУДРОНДАРЫН ӨНДЕУДЕГІ ҚОСАЛҚЫ ӨНІМДЕРДІҢ НЕГІЗІНДЕ МҰНАЙДЫ ДЕЭМУЛСАЦИЯЛАУ РЕАГЕНТТЕРІН АЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЖАСАУ

3.1 Дистилляция гудронынан бастапқы май қышқылдарын бөліп алу

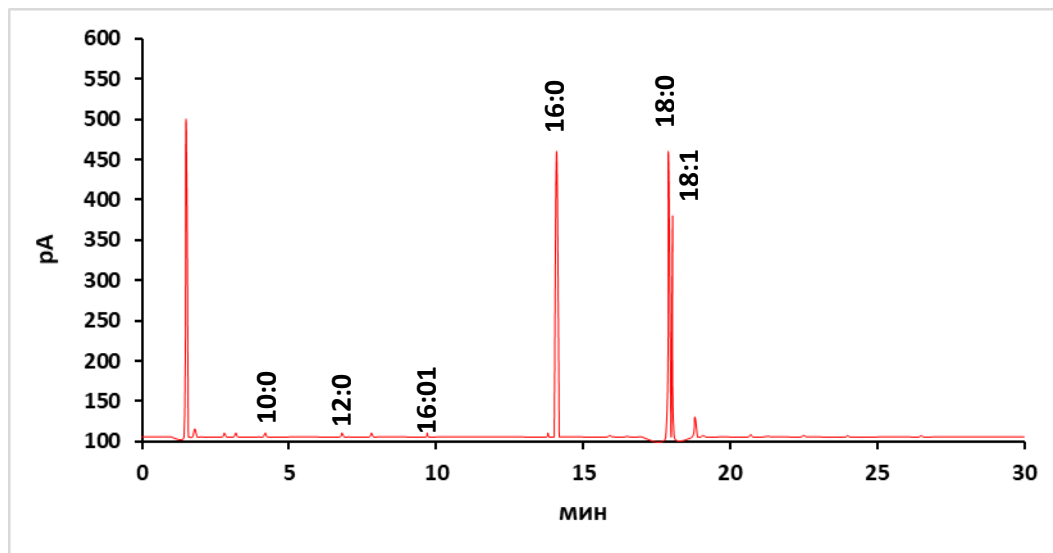
Сілті ерітіндісімен май қышқылдары дистилляциясының гудроны сабындау арқылы госсипол мен МҚ тұздарының сабынданатын фракциясын алуға болады, сосын күкірт қышқылымен өңдеу арқылы олар бос күйінде бөлініп шығады. Жоғары қаныққан және қанықпаған МҚ C_{10} - C_{20} натрий тұздарының қоспасын негізінен үш әртүрлі шикізат түрлерінен алады: бейтарап майлардан және өсімдік майларынан, МҚ қоспасынан, МҚ күрделі метилді эфирлерінен оларға сілті ерітіндісімен әсер ету арқылы алады – бұл сабын өндірісіндегі негізгі реакция [14,б.146-147].

«Шымкент май» АҚ кәсіпорнындағы гудрон дистилляциясының әрі қарай зерттеулер үшін қажетті, тәжірибелік тұрғыдан алғанда өте маңызды көрсеткіштері бар екендігі анықталды: 98,79% - органикалық заттар; 98,9% - бензинде еритін заттар; қышқылдық саны - 78,9 мг КОН тең; йодтық саны - 97; сабындану саны - 201мг КОН/г; эфирлік саны - 135мг КОН; гидроксильдік саны - 91%; сабындану барысында бөлінетін май қышқылдары – 63,9%. Бірінші түрге жататын гудрон үлгілерін зерттеу нәтижелері құрамының күрделі екендігін көрсетеді, эфирлік сандарының жоғары болуы госсипол шайырының құрамында лактандар түрінде бос май қышқылдарының бар екендігін, ал азотқұрамды қосылыстардың болуы – ақуызды заттары бар госсиполдың конденсация өнімдерінің бар екендігін білдіреді. МҚ карбоксильді тобы гидроксильді және карбонды топтардан тұрады, олар қышқылдардың реакциялық қабілеттінің жоғары екендігін білдіреді [252,б.184-220]. Карбонильді топтардың оттегімен көрші молекулалардың электрондарын өзіне тартатын қасиеті бар, соның нәтижесінде оттегін байланыстыратын сутегі гидроксиль тобының карбоксилымен оттегі жағына қарай ығысады. Нәтижесінде карбоксильде О-Н байланысы өзгереді, сутегінде ионизациялау тенденциясының пайда болуына ықпал етеді. МҚ көмірсутекті радикалдарының метиль, метилен және метин топтарының гидрофобтық қасиеттері бар, сумен МҚ көмірсутектік радикалы судағы карбоксильдің диффузиясына кедергі келтіреді [260]. Көмірсутекті радикалдардың ұзындығы артқан сайын МҚ сумен араласуы төмендейді, сондықтан жоғары молекулалы май қышқылдары мүлдем суда ерімейді [252,б.40-60].

Мақта гудронынан бөлініп алынған май бөлігі (25°C -та компоненттер қоспасы) – қою, тұтқыр масса (кинетикалық тұтқырлығы – 2340 сСт) түрінде болады, ол– кара-қоңыр түсті, меншікті салмағы - $0,981\text{т/м}^3$, қышқылдық саны - 112,8 мг КОН/г, сабындану саны - 228,3 мг КОН/г, эфирлік саны - 155,43 мг КОН/г, йодтық саны – 1,44 г $I_2/100$ г, қату температурасы – 37°C . Қоспа тұтқырлығының жоғары болуы құрамында қаныққан МҚ болуына негізделген, олар 50 - 70°C төмен температурада кристаллды зат түрінде болады, бірақ ішінара қанықпаған МҚ ерігіштігінің есебінен алынған қоспаның

консистенциясы шайыр тәрізді болады. Шайырдың майлы бөлігінің майқышқылдық құрамын анықтау үшін ВЭЖХ әдісі қолданылды [258,6.181-188].

Мақта гудронын экстракциялауда бөлінген май қышқылдарының хроматограммасы 13-суретте келтірілген.



Сурет 13 – Мақта гудроны май қышқылының хроматограммасы

Хроматограммадағы күшті шыңдарды қанықпаған қышқылдарға жатқызуға болады: линолді ($C_{18}H_{32}$) линоленді ($C_{18}H_{30}$), олеинді ($C_{18}H_{28}$). Қаныққаны 17-18 минут ішінде пальмит қышқылы айқын байқалды. Қалған қышқылдар (0,5 - 2,1%) айтарлықтай мөлшерде қамтылды.

4 кестеде гудронның май компоненттері қоспасының жалпы сипаттамасы берілген.

Кесте 4 - Гудронның май компоненттері қоспасының жалпы сипаттамасы

Көрсеткіштер	Параметрдің мәні
Майқышқылдық бөлігі (МК),%	85,2
МБ құрамы, %	
Органикалық заттардың	97,7
Бейорганикалық заттардың	1,3
Бензинде еритін заттардың	98,9
Эфирде еритін заттардың	100
Суда еритін заттардың	5,7
Ацетонда еритін заттардың	94,8
Азотқұрамды қосылыстардың	10,5
Азоттың	5,3
МК мөлшері, %	
Қанықпаған қышқылдар:	75,6
линол	31,1
линолен	25,2

олеин	19,3
Қаныққан қышқылдар:	22,0
пальмитин	18,0
стеарин	2,1
миристин	1,4
арахин	0,5
Басқалары	2,4
2. Госсипол мен басқа да қосылыстардың түрлену өнімдері (госсипурпурин, госсипол эфирлері, алмастырылған полифенолдар, стериндер, токоферолдар)	12,18
3. Анықталмаған шайырлар	2,62

Біз гудронды сабындандыру механизмі мен кинетикасын және әр түрлі сабындандыратын заттардың бейтараптандыру реакциясына әсерін зерттедік.

Гудронды сабындау кинетикасы мен механизмі әртүрлі сабындалу процесіне сабыданушы агенттердің әсерін зерттедік. Бұл процестің механизмі өте күрделі. МҚ сілтімен әрекеттесуінен түзілген сабынның ұсақ бөліктері барлық жүйенің кейінгі әрекеттеріне, дәлірек айтқанда сабындану дәрежесіне және май мен су фазасының бөліну айқындығына қатты әсер етеді, мұның бәрі жиналып өнімнің шығымын анықтайды. Бұл әсер, өз кезегінде, белгілі бір дәрежеде сабынның ұсақ бөліктерінің түзілуі, олардың коагуляциясы мен бейтараптандырылған майдан бөліп алуы жүретін жағдайға байланысты болады [243,б.148-155].

5 кестедегі мәліметтерден барлық параметрлер бойынша ең тиімдісі – сілті ерітіндісі болып табылады. Қышқылдық санның төмендеуі МҚ әртүрлі бейтараптайтын агенттермен бейтараптау кезіндегі қышқылдық санмен шамамен бірдей болатындығы тәжірибемен анықталған. Бірақ аммиакты су мен көмірқышқылды натрий ерітінділерін қолданған жағдайда қалдықтық қышқылдық санның едәуір жоғарылауы байқалады.

Кесте 5 - Сабындайтын агенттердің дистилляция гудроны май қышқылдарын бейтараптау процесіне әсері

Сабындайтын агент	Бейтараптау процесінің көрсеткіштері			
	Сабындану дәрежесі, %	МҚ шығару дәрежесі, %	Қалдықтық қышқылдық сан, мг КОН/г	Фазаларды бөлу жылдамдығы, мин
1. Сілті	92	4	0,6	15
2. Кальций қосылған сода	88	3	0,9	20
3. Натрий силикаты	89	7	0,7	22
4. Этаноламин	85	5	0,7	18
5. Аммиакты су	83	4	0,9	19
6. Петросил-2М	90	3	0,8	25
7. ГКЖ-10	91	4	0,8	23

Сабынданудың ең жоғары көрсеткіші ащы натрмен МҚ бейтараптауда байқалады, бірақ сабынмен МҚ көбейту дәрежесі натрий силикаты ерітіндісін қолданғанда ең жоғары болады, бұл МҚ бейтараптау процесінде кремний қышқылының сулы гельдерінің бөлінетіндігімен түсіндіріледі. МҚ кремний қышқылының гельдеріне еліктейтіндігі соншалықты, тіпті әлдеқайда әлсіз сабындану есебінен үнемдеуден басым түседі. Кремний қышқылының болуы реакциялық массаны тасымалдауды және натрий силикатының ерітінділерін бейтараптаудың үздіксіз әдістеріне және май мен су фазаларын бөлуге қолдану мүмкіндіктерін қиындатады [198,б.330-368]. Бұл жағдайлардың барлығын ескере келе, гудронды өңдеу үшін сабындайтын агент ретінде ащы натр таңдалды.

3.1.1 Гудронды сабындау процесіне әсер ететін негізгі факторлардың механизмі мен кинетикасын зерттеу

Жоғарыда айтылып өткендей, МҚ сілтімен әрекеттесуінен түзілген сабынның ұсақ бөліктері барлық жүйенің кейінгі әрекетіне қатты әсерін тигізеді. Бұл әсер өз кезегінде, белгілі бір дәрежеде сабынның кішкене бөліктерінің түзілуі жүретін жағдайларға, олардың коагуляциясына және бөлінуіне байланысты болады. Түзілген сабынды-сілтілі ортадағы май қышқылдарының сабындануы тамшылы режимде тұрақсыз процесс болып табылады, оның жүруі белгілі бір дәрежеде фазалардың: гудрон мен сілті ерітіндісінің әрекеттесу уақытына байланысты [198,б.360-390]. Сонымен қатар, гудроннан май қышқылдарының су фазасына диффузиялану процесі жүреді, әрі уақыт өте диффузия тұрақты режимге ауысады, ол келесі теңдеумен сипатталады:

$$K_m = 1/(K_6 * S_{уд} * \tau) (\ln C_0/C), \quad (12)$$

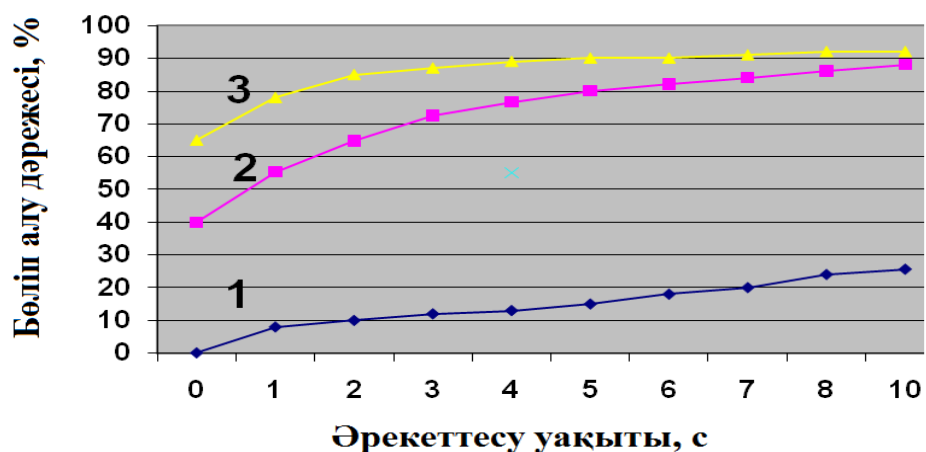
мұнда: K_6 – су-гудрон жүйесінде МҚ бөлу коэффициенті; $S_{мн}$ – бөлімнің меншікті беті, m^{-1} ; τ – фазалардың әрекеттесу уақыты, с; C_0, C – май қышқылдарының бастапқы және ағымды концентрациясы, мг КОН/г.

K_m – бейтараптау процесі жүретін реакциялық аймаққа компоненттердің масса беруінің орташа жылдамдығын анықтайды, K_m қаншалықты жоғары болса, процес соншалықты тез жүреді. Басқа да ұқсас жағдайларда $K_m \ln C_0/C$ мәніне пропорционалды, сондықтан K_m сілті ерітіндісінің концентрациясына тәуелділігін түзіп, сілті концентрациясының жалпы сабындалу процесіне әсерін анықтауға болады [261]. Негізгі факторлардың процеске әсер ету механизмін зерттеу үшін бейтараптаудың лимитирлеуші сатысы және қышқылдық саны белгілі бір көрсеткішке дейін бензинмен сұйылтылған гудронның модельдік үлгілері үшін реакциялық фаза анықталды. Реакциялық фаза сілтінің сулы ерітіндісі C_0 екендігі анықталды.

$$C_{NaOH} = 0,542 C_0 + 2,97 \quad (13)$$

(13) теңдеу сілтінің концентрациясын қандай мәнге дейін жоғарылату бейтараптау процесінің қарқындауына ықпал ететіндігін көрсетеді. Бұл мән бейтараптау температурасына тәуелсіз 8-10 г/л құрайды. Концентрацияны әрі қарай жоғарылату бейтараптайтын агенттің орынсыз шығындалуына әкеледі.

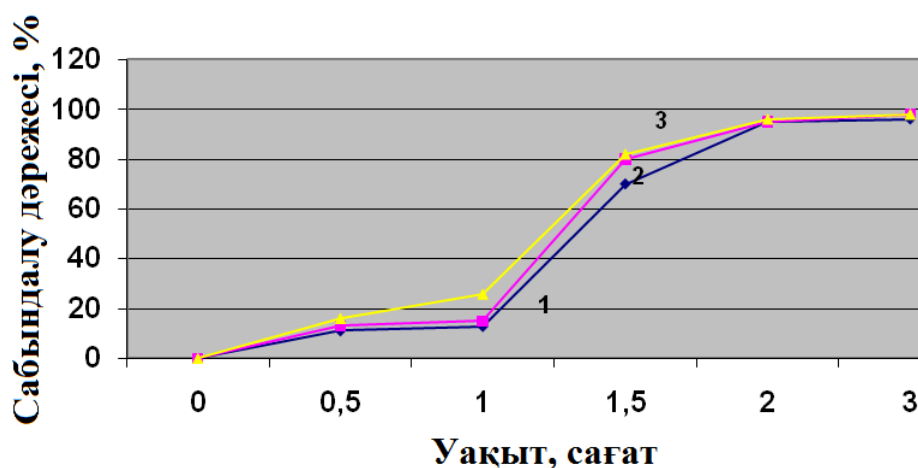
Гудрондағы май қышқылдарының сабындалуын кинетикалық зерттеулер тамшыдан қышқылды бөліп алу дәрежесі әрекеттесу уақытына және тамшының ішіндегі май қышқылының бастапқы концентрациясына байланысты екендігін көрсетеді. Яғни, МҚ диффузиясының коэффициенті де олардың гудрондағы концентрациясына байланысты болады. Фазалардың әрекеттесу уақытына гудроннан май қышқылын бөліп алу дәрежесінің тәуелділік қисықтары 14 суретте көрсетілген.



Белгілеулер: Калий гидроксидінің концентрациясы, мг КОН/г – 1 - 0,22; 2 – 2,56; 3 – 4,65.

Сурет 14 – Фазалардың әрекеттесу уақытына гудроннан май қышқылдарын бөліп алу дәрежесінің тәуелділігі

Гудронның сабындалу процесінің кинетикасы. Реакцияның химиялық заңдылықтары тұрғысында сабындалу дегеніміз – май қышқылдарының тұздарын (сабын), глицерин түзетін сілтілі гидролиз болып табылады және автокатализділер типіне жатады, яғни оладың өнімдерінің бірі (тұз) химиялық реакцияны тездетеді. Бұл жағдайда ең алдымен сілтімен гудронның құрамындағы дәл сол бос май қышқылдары, содан соң глицеридтер реакцияға түседі. Сабындалудың автокатализдік реакциясына реакция жүруінің үш кезеңі тән: индукциялы, тұрақты жылдамдықты немесе тез автокатализ және жылдамдығы төмендейтін [235,б.512]. Теориямен жақсы сәйкестікте 15 суретте көрсетілген гудрон сабындалуының кинетикалық қисығы алынды.



Шарттары: температура, °С – 1 – 90, 2 – 100, 3 – 110; сілтінің артық мөлшері - 10%.

Сурет 15 – 1 кмоль/м³ концентрациялы ащы натр ерітіндісімен гудрон май қышқылы сабындалуының кинетикалық қисығы

15 суретте көрсетілген тәуелділіктерді талдау нәтижелері индукциялық кезең сабындалудың бастапқы кезеңіне ($\approx 20\%$ дейін) сәйкес келетіндігін көрсетеді, ондағы реакция жылдамдығының көрсеткіші реагенттің фазааралық беткейінің меншікті ауданына байланысты және оның шекарасында май мен сілті молекулалары өзара әрекеттеседі. Ащы натрдың майлары мен сулы ерітінділері бір-бірінде нашар ериді және физикалық тұрғыда әр текті гетерогенді жүйелер түрінде болады. Сабындалудың алғашқы кезеңінде мұндай жүйенің фазааралық беткейі шағын және іс жүзінде май (үсті) мен сілті ерітіндісінің (асты) араласпайтын фазалары қабаттарының арасындағы «айна» ауданына тең болады. Фазааралық беткейдің ауданын ұлғайту үшін «майлар-сілті ерітіндісі» жүйесін жұқа эмульсия күйіне ауыстырады. Жүйені эмульгирлеу - бір жағынан реагенттерді мұқият араластыру арқылы, екінші жағынан – сабындалу реакциясын тездеті отырып, эмульгатор ретінде жүретін, сабынның сулы ерітіндісінде түзілетін май ерігіштігінің артуы арқылы қол жеткізіледі [158,б.60-78]. Сабынның катализдік әсері ең алдымен, сабынның сулы ерітіндісінде МҚ ерігіштігінің артуынан, яғни, сәйкесінше фазааралық беткей ауданының ұлғаюынан байқалады. Сабынның концентрациясы $\approx 20\%$ жеткенде онда еритін май қышқылдарының мөлшері кинетикалық салада сабындалу реакциясының жүруін қамтамасыз ету үшін жеткілікті болады. Тұрақты жылдамдық кезеңі сабындалу реакциясының ($\approx 80-85\%$ дейін) жылдам автокатализ сатысына сәйкес келеді, оның ішінде ($\approx 0,4$ сағ.) түзіліп жатқан сабынның концентрациясы МҚ ерігіштігін қамтамасыз ету үшін және фазааралық беткейдің деңгейін реакцияның кинетикалық салада реакцияның жүруіне қажетті деңгейде болуын қамтамасыз ету үшін жеткілікті болады. Жылдамдық төмендеген кезең сабындалу реакциясының соңғы сатысына сәйкес келеді. Бұл сатыда МҚ мен сілтіні тауысу деңгейі 90% жоғарыны құрайды және олардың сабын ерітіндісіндегі концентрациясы бірден

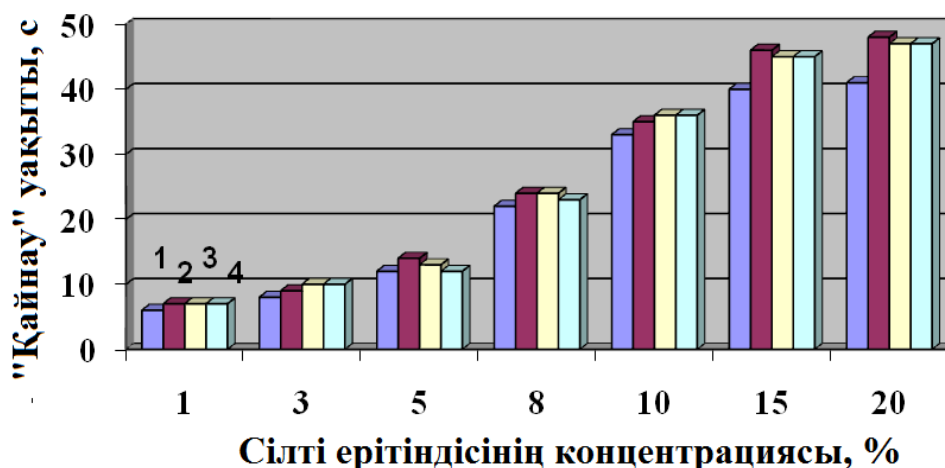
төмендейді. Нәтижесінде реакцияның жылдамдығы едәуір баяулайды және сабындалу деңгейі 95% асқанда кинетикалық қисық асимптомды МҚ 100% тауысуға жақындайды.

МҚ реакцияға түсуінің соңғы сатысындағы кинетикалық қисықтың асимптомдық сипаты реакция уақытын (0,75 сағ.) және реакциялық қоспаның аппаратта толық араластырылу режимін алдын-ала анықтайды [198,б.300-320].

Шикі МҚ мен олардың туындыларын сабындалу процесінің тиімділігін анықтайтын негізгі технологиялық факторлар сілтінің концентрациясы мен мөлшері, процестің температурасы мен уақыты, сабындалған госсипол шайырын қосу мөлшері екендігі анықталған болатын, және де бейтараптайтын агенттің қажетті мөлшері бейтарапталатын гудрондағы МҚ мөлшеріне байланысты [262]. Процестің тиімділігін бейтараптау коэффициентінің көрсеткіші бойынша бағаладық. Сілті концентрациясының таңдалуын негіздеу үшін және бейтараптаудың тиімді режимдерін анықтау үшін «госсипол шайыры – бейтараптайтын агент» жүйесінде «қайнау» уақытына байланысты сілтінің минималды қажетті концентрациясын анықтау әдістемесі қолданылды. Ол үшін гудронды алдымен артығымен 10% аса концентрациясы 1-20% натрий гидроксиді (тотығы) ерітіндісімен өңдедік. Алынған «гудрон – сілті ерітіндісі» жүйесін «қайнағанға» дейін СВЧ электромагниттік өрісінде өңдедік (20 сурет). Бейтараптау тиімділігін бағалауды МҚ сабындалу дәрежесінің көрсеткіші бойынша жасадық [252,б.65-80].

Келтірілген мәліметтерден 1-5% концентрация аралығында жүйенің «қайнау» уақыты 5 – 12 с құрайтындығын көреміз, концентрациясы 8-ден 20% дейін жоғарылағанда жүйенің «қайнау» уақытының 20-дан 45 с дейін артқандығы байқалды (15 сурет). Мұндай тәуелділікті гудрондағы бос ылғал мөлшерінің азаюымен түсіндіруге болады.

Келтірілген мәліметтерден 1-5% концентрация аралығында жүйенің «қайнау» уақыты 5 – 12 с құрайтындығын көреміз, концентрациясы 8-ден 20% дейін жоғарылағанда жүйенің «қайнау» уақытының 20-дан 45 с дейін артқандығы байқалды (16 сурет). Мұндай тәуелділікті гудрондағы бос ылғал мөлшерінің азаюымен түсіндіруге болады.

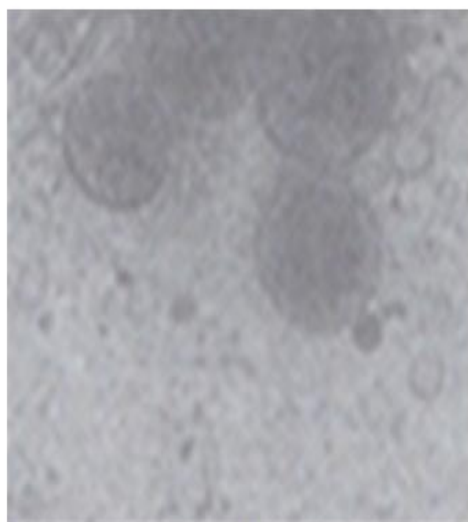


Шарттары: сілтінің артық мөлшері, % 1 – 0, 2 – 4, 3 – 7, 4 – 10%, сабындалған гудронның мөлшері – 5%.

Сурет 15 - «Шайыр-сілті ерітіндісі» жүйесінің «қайнау» температурасының сілті ерітіндісінің концентрациясына тәуелділігі

Эмульсияның агрегативті тұрақтылығын анықтау үшін электронды микроскопиялық суреттерді қолдана отырып, сабын-сілтілі эмульсияның дисперсиясы анықталды. Жоғарыда көрсетілген фотосуреттерден (17-сурет) NaOH артық мөлшерін 20% мөлшерінде қолданған кезде дисперсиялық ортадағы дисперсті фазаның тамшыларының мөлшері ең кіші және 8-10 микронды құрайды, бұл сабындандыру процесіне жағымды әсер етеді. Бұл жүйеде жүретін реакция тамшының бетінде жүреді, ал ішкі масса алмасу шектеу сатысында болады.

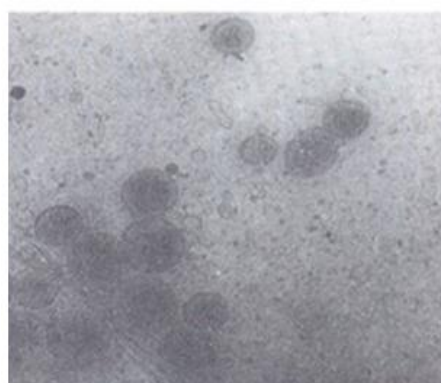
Нәтижесінде май қышқылдары ассоциаттар мен жеке молекулалар түрінде бөлінеді, процесс алмасудың концентрацияға тәуелді коэффициентті енгізгенде тұрақсыз конвективті диффузия моделіне бағынады.



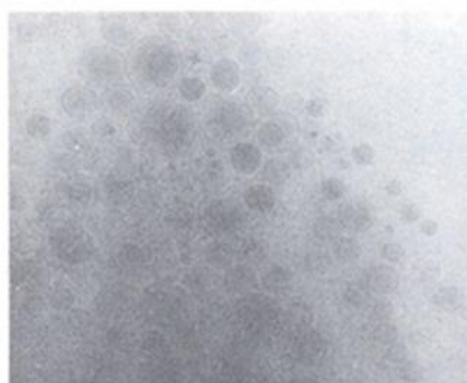
1



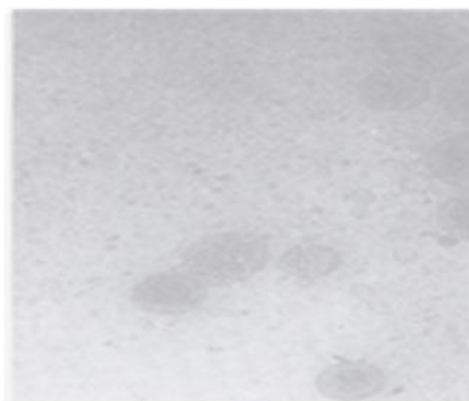
2



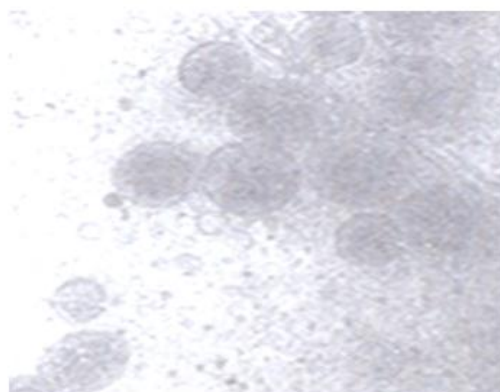
3



4



5



6

Сілтінің артық мөлшері, %: 1 – 10, 2 – 15, 3 – 18, 4 – 20, 5 – 24, 6 – 28.

Сурет 17 – «Гудрон-СМҚ-сілті» сабынды-сілтілі эмульсиясының электронды-микроскопиялық суреттері

Осы модельді сипаттайтын жоғарыда келтірілген теңдеулерге сүйене отырып, тамшылатып алынған май қышқылдарының концентрациясы бейтараптандырудың басында максималды болады және гудрондағы қышқылдың бастапқы концентрациясына және ерітіндідегі гельдің сабынды бөлігі концентрациясына пропорционал болады деп болжауға болады.

Гудронның май қышқылдарын сабындауда сабынды-сілтілі эмульсияның түзілу процесі эмульгирлеудің «классикалық» механизмі негізінде құрылған келесідей реттілікпен жүргізіледі [14,б.312-346]:

1. Гудронның құрамындағы май қышқылдары, госсипол мен оның туындыларына ортаға тепкіш сорғыда механикалық әсер етуде ірі және орташа тамшыларға уатылады және сілті ерітіндісінде диспергирлеп, фазааралық беткейде қоспалар май қышқылдары сілті түзіледі.

2. Фазааралық беткейде май қышқылдары, госсипол мен оның туындылары сілтімен реакцияға түседі (сабындалу немесе бейтараптау реакциясы) және тамшылардың бетінде май қышқылының натрий тұзы түзіледі, ол эмульгатор ретінде әрекет жасай бастайды.

3. Сабын-эмульгатордың молекулалары тамшылардың бетінде адсорбцияланады, әрі мұнда сабын молекуласының көмірсутектік тізбегі немесе гидрофобты бөлігі тамшының ішіне тартылады, ал R – COONa молекуласының гидрофильді бөлігі сыртқы бетінде орналасады және қорғаныштық қабатын түзеді. Сабын молекулаларынан басқа қорғаныштық қабатқа сондай-ақ дисперсті ортаның, қоспалардың, госсипол мен оның туындыларының молекулалары кіреді. Нәтижесінде қорғаныштық қабат адсорбциялы-сольватты болады, ал фазааралық беттік кернеу мицелла түзілудің шекті концентрациясындағы кернеумен салыстырғанда ондаған есе әлсірей отырып, нөлге жақындайды.

4. Адсорбциялық-сольватты қабатындағы сабынның концентрациясы тепе-теңдік мәнге ие және беттік кернеуі мицелло түзілудің шекті

концентрациясындағы кернеуге қарағанда төмендеу тамшылар одан да ұсақ тамшыларға уатылады. Диспергирлеу процесі эмульгирлеу жұмысы азайтылып болғанша жалғасады. Диспергирлеу процесінің басында сабынды-сілтілі эмульсиядағы сабын-эмульгатордың концентрациясы өте аз және беттік кернеудің төмендеуі онша жоғары емес. Сондықтан өздігінен эмульгирлену процесін жетілдіру өте баяу жүруде және уақыт бойынша ≈ 1 сағ. тең (сабындалу реакциясында бұл уақыт индукциялық кезеңнің уақытына баламалы).

Осылайша, эмульгирлеу процесін тездету үшін бастапқы реакциялық қоспаға алдыңғы жүктелудегі сабындалған гудронның бір бөлігін қосуға болады. Үздіксіз технологияларда бұл қоспа реактордан шығатын реакциялық қоспаның рециклы есебінен оңай жүзеге асырылуы мүмкін. Біз сабындалған гудрон қоспасының мөлшері бейтараптау процесінің уақытына және шикі май қышқылдарының бастапқы мөлшеріне есептегенде дезэмульгатордың соңғы шығымына қалай әсер ететіндігін зерттедік.

3.2 Сабындалған гудроннан май қышқылдарының қоспасын бөліп алу

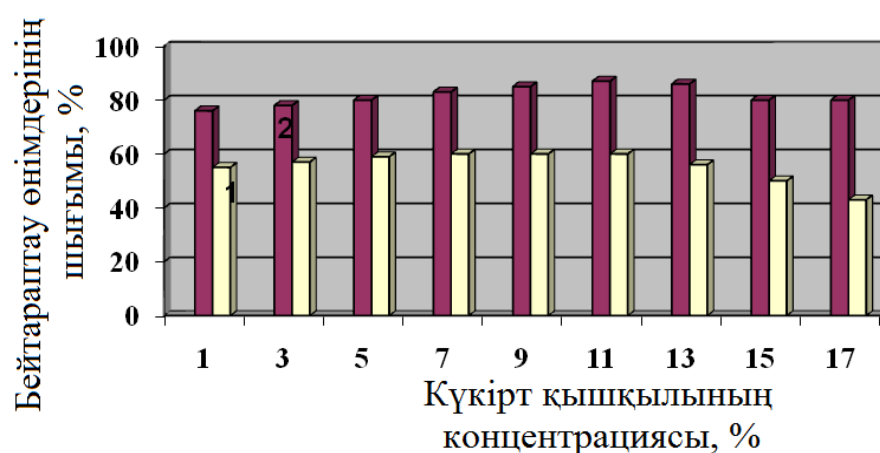
Май қышқылдарын сабындаудан кейін оларды бос күйінде бөліп алу қажет болды. Минералды қышқылдармен алынған гудронның сабындалған фракцияларын ыдырату нәтижесінде біз госсипол мен оның туындыларының май қышқылдарының қоспасын бөліп алдық. Қажетті сапаға қол жеткізу үшін келесі талаптарды сақтау қажет: қарқынды араластыру арқылы сұйылтылған күкірт қышқылын қолданып, сұйылтылған ерітінділерді ыдырату. Жалпы сабындалған фракцияны ыдыратудың технологиялық процесін келесі негізгі сатылармен сипаттауға болады: сабын ерітінділері мен күкірт қышқылын мөлшерлеу және араластыру; май қышқылдары/госсипол мен оның туындылары – ащы сулардың түзілген фазаларын бөлу; күкірт қышқылынан тазарту үшін бөлініп алынған май қышқылының қоспасын сумен шаю; қышқыл суларды кальций қосылған соданың ерітіндісімен бейтараптау (қажет болған жағдайда) [242,б.146-147].

Процесті оптимизациялау мақсатында әртүрлі технологиялық факторлардың процеске әсері соапстоктарды өңдеу бойынша ұсыныстар ескеріліп, зерттелді. Оптималдылық критеріі ретінде гудрондағы қышқылдардың мөлшері бойынша есептелген, теориялық ықтимал мөлшерге есептелген май қышқылдарының шығымы таңдалды (госсипол мен оның туындыларының шығымын есептемей). Күкірт қышқылымен өңдеуді эмальданған ыдыста жүргіздік. Сабындалған фракцияны сумен араластырып, оған күкірт қышқылын қостық, оның мөлшерін жалпы сілтінің мөлшері (сабын түрінде байланысқан және бос) бойынша есептеп, алдын-ала анықтап алдық. Бұл өңдеуді ашық бумен қайнату кезінде жүргіздік. Тұндырғанда қабаттар бөлінеді: ащы май қышқылдары, госсипол мен оның туындылары жоғарыға шығып кетеді, тұздары мен басқа да қоспалары бар су фазасы төменгі қабатта қалады. Су қабатын қайта зерттеу үшін ыдысқа құйып алады, ал органикалық қабатты күкірт қышқылының қалдық іздерінің болуына негізделген ащы реакция тоқтағанға дейін бірнеше рет сумен шаяды. Содан соң, май

қышқылдарын бензинді экстракцияға ұшыратады, нәтижесінде олар госсипол мен оның туындыларынан бөлінеді.

Гудронның сабындалатын фракциясын бейтараптауда май қышқылдарының ең көп шығымын процесті 87-92°C температурада жүргізу қамтамасыз етеді, бұл зерттелетін реакцияның аналогын дұрыс тандалғандығын көрсетеді.

Ыдырау алдындағы сабындалатын фракцияның концентрациясы өнімнің шығымына әсер етеді. Соапстокқа қарағанда сабынның ыдырау режимінің айырмашылығы онда жоғарырақ концентрленген ерітінділерді (20% дейін) қолдануға болады, бұл экономикалық тұрғыда өте тиімді және кейінгі операциялардың технологиясын жеңілдетеді. Күкірт қышқылының концентрациясын да 9-13% дейін жоғарылатуға болады, әрі мұндай концентрацияларда қышқылдың артық мөлшері қажет емес, өйткені ол қышқыл мен госсиполдың шығымын азайтады (18 сурет).



Шарттары: температура – 90 °С, ыдырау алдындағы сабындалатын фракцияның концентрациясы – 20 %, күкірт қышқылының артық мөлшері – 5%, 1 – май қышқылдарының шығымы, 2 – госсипол мен оның туындыларының шығымы.

Сурет 18 – Күкірт қышқылы концентрациясының май қышқылдарының шығымына әсері

Бос май қышқылдарын бөлуде біз реагенттің бейтараптауда май қышқылдарының өзара әрекеттесуіне ең жоғары іріктеушілікті, реакцияның жоғары жылдамдығын қамтамасыз етуіне, түзілетін фазалардың тез, әрі толық бөлінуіне ықпал етуіне, сондай-ақ алынатын бейтараптау өнімдерінен май қышқылдарын мейлінше көп бөлінуін қамтамасыз етуіне назар аудардық. Біздің жағдайымызда процестің оптималды параметрлері келесідей болды: температура – 90 °С, ыдырау алдындағы сабындалатын фракцияның концентрациясы – 20%, күкірт қышқылының концентрациясы – 11%. Күкірт қышқылының артық мөлшерінің қажеті жоқ, өйткені бұл жағдайда МҚ шығымы төмендейді. Процесті жүргізудің мұндай жағдайлары май қышқылдарының олардың бастапқы госсипол шайырындағы мөлшерінен 85-87% мөлшеріндегі шығымын қамтамасыз етеді. Мөлшерін анықтауға мүмкіндік

беретін госсипол бос күйінде де, байланысқан күйінде де 65-68%-ға бөлініп алынады.

3.3 Май қышқылдарын экстракциялау

Еріткішті таңдағанда өнеркәсіптік экстрагенттеге қойылатын негізгі талптарды ескердік: іріктегіштігі жоғары; мақсаттық компоненті бойынша жоғары экстракциялық сиымдылығы; рафинатта нашар еруі; сұйылтқыштармен үйлесімділігі; оңай регенерациялануы; химиялық және бір қатар жағдайларда радиациялық та төзімділігі; жанбайтындығы және тұтану температурасының айтарлықтай жоғары болуы (60°C жоғары); онша ұшқыш еместігі және улылығы төмен; қол жетімділігі мен бағасының қымбат болмауы. Сұйықтықтар сұйықтықтарда ерігенде олар бір-бірімен қаншалықты оңай араласса, сұйықтықтарда молекулалардың өзара әрекеттесу күшінің көрсеткіші жақын болды. Молекулалық өзара әрекеттесу күшін диэлектрлік өткізгіштікпен (ϵ) сипаттауға болады, ол молекулярлардың полярлығын анықтайды [179,б.45-50]. Экстрагент табиғатының май қышқылдарының толық бөлінуіне әсері зерттелді. 6 кестеде әртүрлі еріткіштермен экстракциялау процесін зерттеу бойынша алынған мәліметтер келтірілген.

Кесте 6 - Еріткіштің табиғаты мен экстракция сатылары санының май қышқылдары мен қоспалардың шығымына әсері*

Еріткіш	Қоспадағы теориялық мөлшерінің % май қышқылдарының/ қоспалардың шығымы				
	Экстракция сатылары				
	1	2	3	4	5
А маркалы бензин	40/3	54/6	75/8	95/8	95/8
Б маркалы бензин	41/1	65/2	76/4	95/8	95/9
Нефрас СЗ-70 / 95	30/5	35/6	66/8	93/8	94/8
Н-гексан	33/5	34/6	64/8	92/8	95/8
Бензол	38/5	33/6	69/7	90/7	94/7
Дихлорэтан	30/4	33/6	65/6	94/7	95/7

*Шарттары: реакциялық қоспаның қатынасы: экстрагент – 1:8, температура - 60°C, әр сатыда экстракциялау процесінің уақыты – 300 с.

Алынған нәтижелер бір сатылы сұйықтықтық экстракция жасалған дигродинамикалық жағдайда реакциялық қоспадан МҚ тиімді бөлінуін қамтамасыз етпейтіндігін көрсетті, бұл соңғысының құрамының күрделу болуына және жоғары температураларда (230-260°C) химиялық реагенттермен өңделген соапстоктардан май қышқылын дистилляциялау нәтижесінде пайда болған табиғаты әртүрлі қосымша байланыстардың көп болуына байланысты.

Бекітілген гидродинамикалық режимдерде бос МҚ экстракциялау дәрежесі мен жылдамдығын анықтау мақсатында экстракция процесінің кинетикалық

қасиеттерін зерттедік. Таңдалған гидродинамикалық режимдерде бос май қышқылдарын экстракциялау уақыты – 300 с құрайтындығын және де экстракциялау дәрежесі – 41% болатындығын тәжірибе жүзінде анықтадық. Бұл ретте әрі процестің температурасы экстракцияны едәуір жылдамдатады: температураның 20-дан 60°C дейін жоғарылауы тәжірибе процесінің уақытын екі есеге қысқартады және де сонымен қатар, бөлу коэффициентінің β мәні жоғарылайды. Температураның одан әрі жоғарылауы буланыдың артуына байланысты тиімсіз, оңай тұтанғыштық пен ауамен жарылғыш заттарды түзуі қауіпсіздік тұрғысынан қауіпті, сондықтан жылу тамысалдағыштың жылуын шектеу қажет.

Осылайша, жүргізілген зерттеулердің негізінде бензинді жүйенің зерттеліп отырған қоспасынан бос май қышқылдарын экстракциялау арналған режимдер анықталды: «қоспа:бензин» көлемдік қатынасы – 1:8, температура – 60°C, араластыру қарқыны - $Re_m=4000$, экстракция уақыты – 300 с экстракцияның әр сатысы үшін, бірақ МҚ бекітілген шығына (95% дейін) қол жеткізу үшін экстракция сатысы 4-тен жоғары болуы керек және әрі МҚ құрамына госсипол шайырының майлы компоненттер қоспасынан 9% дейін қоспалар өтуі тиіс. Сондықтан, процесті қозғаушы күшті арттару және оның жүруіне кедергілерді азайту арқылы экстракция процесін қарқындатуға тырысып көрдік.

3.3.1 Араластырғыш-тұндырғыш экстракторда май қышқылын экстракциялау

Процесті деэмульгаторларды алу үшін МҚ тәжірибелік партиясын қолдану мақсатында жоғарыда зертханалық қондырғыда анықталған оптималды жағдайларда жүргізілді. 7 кестеде бензинді экстракция процесінің уақыты мен саты санының МҚ шығымына және олардың құрамындағы қоспалардың мөлшеріне әсері бойынша мәліметтер көрсетілген [182,б.13-15].

Алынған мәліметтер экстракция уақытын экстракцияның әр сатысында 200 секундқа дейін қысқартқан тиімді екендігін көрсетеді, себебі ол кезде экстракция деңгейі бар болғаны 1-2% ғана төмендейді, бірақ та май қышқылдарын алудың тазалығы артады, өйткені мұндай жағдайларда экстракцияның 5 сатысына дейін оларда іс жүзінде қоспалар ауыспайды.

Кесте 7 - Экстракция процесінің уақыты мен саты санының МҚ шығымына және олардың құрамындағы қоспалардың мөлшеріне әсері *

Уақыт, с	Май қышқылдарының/қоспалардың шығымы, қоспадағы теориялық мөлшерінен %				
	Экстракция сатылары				
	1	2	3	4	5
50	12/-	16/-	22/-	32/-	34/1
100	24/-	32/-	48/-	59/-	52/2
150	30/-	47/-	61/-	80/-	81/4
200	40/-	63/-	75/-	93/1	94/6
250	41/1	64/1	46/2	94/5	95/8

300	41/1	65/2	76/4	95/8	95/9
-----	------	------	------	------	------

* шарттары: реакциялық қоспа:бензин қатынасы – 1:8. Температура – 60°C.

Сонымен, периодты жұмыс жасайтын араластырғыш-тұндырғыш экстракторда реакциялық қоспа:бензин қатынасы – 1:8, температура – 60°C жалпы экстракция уақыты – 800с болғанда төртінші сатыда гудронның майлы компоненттерінің қоспасындағы мөлшерінің 93-94% жуық алынған шикі МҚ қоспасы алынды.

Шикі МҚ алынған қоспасы дистилляцияға дейін де және кейін де тұрмыстық сабын алатын өндірісте қолданылатын мақта соапстоктарына қойылатын техникалық талаптарды қанағаттандырады (8 кесте). Өнеркәсіптік қондырғыдан әрі қарай деэмульгатор алу үшін шикізат ретінде 39,4 кг шикі МҚ қоспасы алынды. 10-шы кестеде Госсипол шайырынан МҚ өндірісінің материалдық балансы көрсетілген.

Кесте 8 - Гудроннан май қышқылын алатын өндірістің материалдық балансы*

Өндіріс сатысы	Шикізаттың атауы (жартылай дайын өнімдер)	Сатыдағы шығымы, %	Соңғы өнімнің сапасы (шикізаттың, жартылай өнімдердің), кг	
			Бастапқы	Алынған
Гудронның сабындалу	Гудрон	57,2x2,0=52,6	100	52,6
Бейтараптау	Гудронның сабындалған майлы бөлігі	97,0	52,6	51,0
Экстракция	Гудрон компоненттерінің майлы қоспасы	85,2x93,0=79,2	51,0	40,4
Шығындар	Май қышқылдары	2,5	40,4	39,4

*Госсипол шайырындағы сабындалып жатқан бөлігінің мөлшері – 57,2%; сабындалуға табиғи госсипол шайырындағы мөлшеріндегі майқышқылды (сабындалатын) бөлігінің 92% сабындалуға жіберіледі; Майлы қоспалардағы МҚ мөлшері – 85,2%; экстракция сатысындағы МҚ шығымы – 96%; сатылар бойынша шығындар – 2,5%.

3.4 Шикі мұнайды сусыздандыруға арналған реагенттерді алу

3.4.1 Май қышқылдарын оксиэтилдеу

Ионогенді емес деэмульгатор синтезі тиісті құрамы мен құрылымы сәйкес келетін органикалық қосылыстарды іріктеуден және оған оксиэтиленнің оптималды мөлшерін қосудан тұрады. Гудроннан бөлінген майлы бөлігі - қара-қоңыр түсті, меншікті салмағы - $0,981 \text{ г/см}^3$, қышқылдық саны - $112,8 \text{ мг КОН/г}$, сабындану саны - $228,3 \text{ мг КОН/г}$, эфирлік саны - $155,43 \text{ мг КОН/г}$, йодтық саны - $1,44 \text{ г I}_2/100 \text{ г}$, қату температурасы - 57°C . Шайырдың майлы бөлігінің майқышқылдық құрамын анықтау үшін газ-сұйықтықтық хроматография әдісі қолданылды. Талдаулардың нәтижелері майлы фракцияның құрамында 11 МҚ , негізінен қанықпаған - 7 қышқыл ($86,8 \text{ мас.д., \%}$), басым түрде линол ($30,5 \text{ мас.д., \%}$) және олеин қышқылдары ($26,5 \text{ мас.д., \%}$) болатындығын көрсетті.

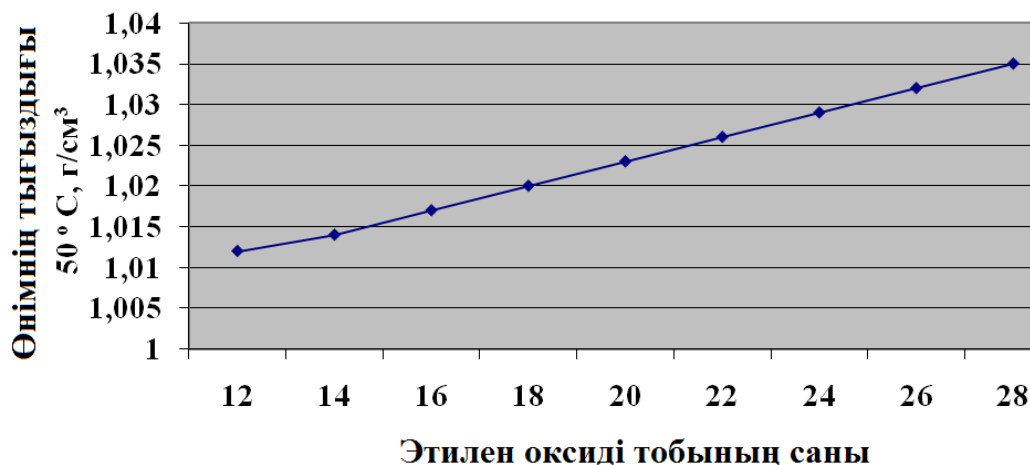
Деэмульгатордың синтезін сызба-нұсқасы 12 - суретте көрсетілген қондырғыда жүргіздік. МҚ мен госсиполдың оксиэтилденген туындыларын госсипол шайырының сабындалатын фракциясынан бөлініп алынған өнімнің құрамындағы МҚ мен госсиполдың туындыларына этиленоксидпен әсер ету арқылы алдық. Реакцияны $120-130^\circ\text{C}$ температурада және $0,196 - 0,686 \text{ МПа}$ қысымда жүргіздік. Оксиэтилдеу процесінің жоғарыда көрсетілген механизмге сәйкес тізбекті-параллель реакциялармен жүруі реакциялық қоспада оксиэтильді полимергомолотардың нақты массалы-молекулалық таралуына (ММТ) әкеп соғады. ММТ кинетикалық және аппаратуралы-технологиялық параметрлерге байланысты оксиэтильді полимергомолотардың түрленуі мен түзілуінің кездейсоқ процесінің ықтимал ерекшеліктеріне байланысты. Зертханалық зерттеулерде біз периодты жұмыс жасайтын мінсіз араластыратын модель түріндегі реакторды пайдаландық. Күрделі тізбекті-параллельді реакцияларда материалды талшықтардың құрылымы реакциялық қоспа компоненттерінің таралуына айтарлықтай әсер ететіндігін ескере отырып, синтез процесін жүргізудің барлық технологиялық параметрлері әдеби мәліметтерден анықталған деңгейде тіркелді [$260,6.420-460$]. Бұл қондырғы бөлініп алынған май қышқылдарының негізінде деэмульгаторлар алу әдісін алдын-ала өңдеуге және беттік-белсенділігі мен деэмульгирлеуші қасиеттерін сынау үшін БАЗ топтамасын жарамдылық мерзімін анықтауға арналған. Келешекте әдебиеттердегі мәліметтері талдау негізінде тек эмпирикалық мәліметтер негізінде ғана емес, технологиялық сызба-нұсқаның негізгі бөлігі болып табылатын реакциялық қондырғының кинетикалық, жылу-за талмасу және гидродинамикалық модельдерін аппаратуралық жабдықтау процесін жасау жоспарлануда.

Деэмульгирлеуші қасиеті жоғары БАЗ алу үшін гидрофильді және гидрофобты топтар санының оптималды қатынасын (гидрофильді-липофильді теңгерім) алу қажет. Оксиэтилдеу процесінде бастапқы заттың жеке молекулаларға қосылған оксиэтиленді тізбектердің ұзындығы бірдей болмайды, сондықтан үнемі әртүрлі ұзындықты оксиэтиленді тізбектері бар молекулалардың қоспасы алынады. Алынған ионогенді емес қосылыс

оксиэтиленді тізбектерінің орташа ұзындығымен ерекшеленеді. Әдетте алынатын өнімнің қажетті сапасы мен тұтынушылық қасиеттеріне қол жеткізу үшін реакциялық қоспада оксиэтильді полимергомолотардың таралуы мейлінше қысқа болуы қажет. Бірақ біздің жағдайымызда госсипол шайырының күрделі және тұрақсыз құрамын ескеріп, сондай-ақ қосылыстардың арасында синергетикалық әсер болатын бірнеше химиялық қосылыстардан композициялық деэмульгаторлар алу міндеті қойылғандықтан, оксиэтилдеу процесін мақсатты оксиэтилденген өнімнің мейлінше көп шығымын алу негізінде жүргіздік. Алға қойылған мақсатқа сәйкес жоғарыда айтылып өткендей роторлы-пульсациялық аппаратта гудронның майлы бөлігінен экстракциялау арқылы алынған, бөтен қоспаларының мөлшері 1,2-1,3% шамасында деэмульгаторларды алу үшін май қышқылдары қолданылды [263].

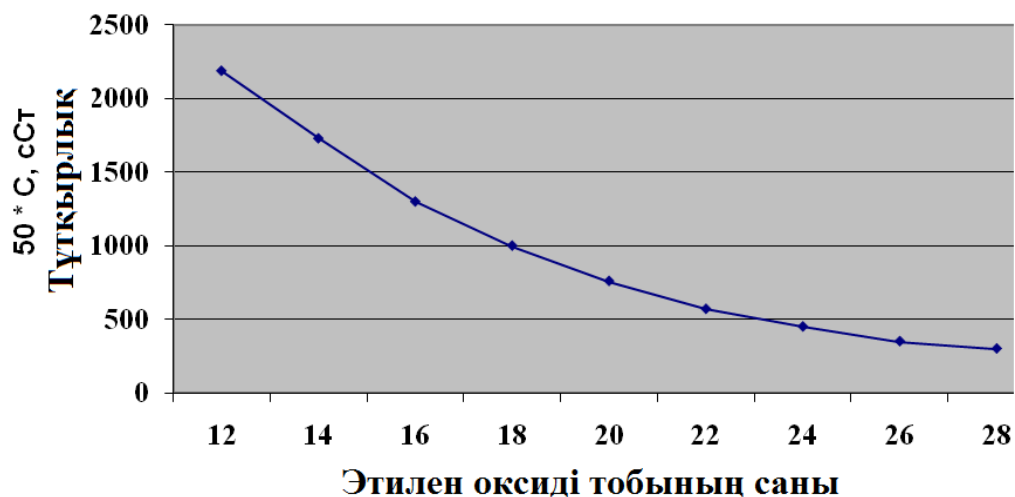
Синтез процесінің тиімділігіне бастапқы шикізат құрамындағы және этилен оксидіндегі судың мөлшері де әсер етеді. Сумен оксиэтилдеуде полиоксиэтиленгликоль түзіледі, оның мөлшері судың мөлшеріне байланысты деэмульгаторда 15 - 25% дейін жетеді. Сондықтан синтез үшін бастапқы реагенттердің өзі сусыздандырылады [264].

Этилен оксиді (тотығы) тобының санын синтезге алынған май қышқылдарының өлшендісі массасының артуы бойынша анықтадық және Сиджаи әдісі бойынша [23,б.385-388], сондай-ақ – экспресс-бағалау үшін тәжірибелік мәліметтер бойынша тұрғызылған және өнімді оксидеу тығыздығының этилен оксиді тобының санына сызықты тәуелділігі түріндегі калибрлік график бойынша тексердік [265] (19 сурет).



Сурет 19 – Этилен оксиді тобының санын анықтайтын калибрлік график

Сондай-ақ, оксилденген өнім тұтқырлығының оның құрамындағы этилен оксидінің мөлшеріне нақты тәуелділігі байқалады: оксиэтилдеу дәрежесі жоғарылаған сайын, өнімнің тұтқырлығы төмен болады (20 сурет).



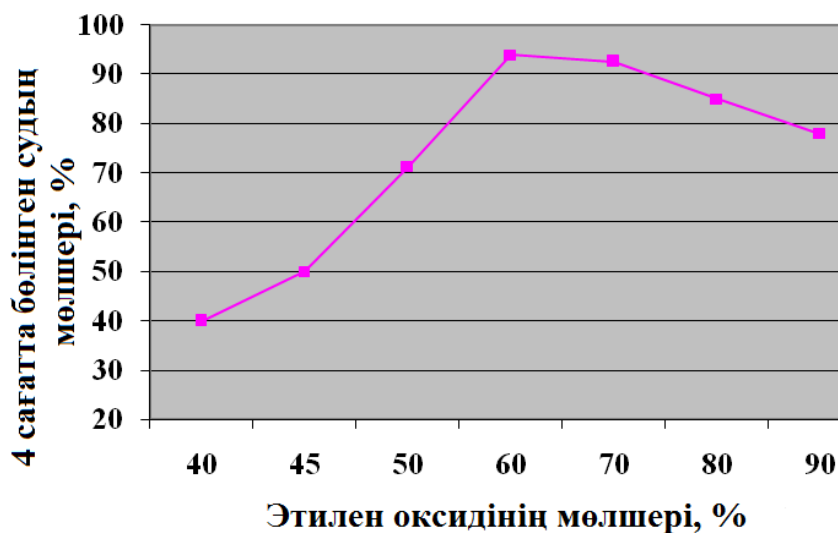
Сурет 20 – Оксиэтилденген өнімнің құрамындағы этилен оксиді мөлшерінің оның тұтқырлығына әсері

Бұл жағдайда оксиэтилдеу дәрежесі 5-те 1 кг мөлшерінде деэмульгатордың тәжірибелік партиясы анықталды, оған «Гудронның оксиэтилденген май қышқылдары» (ГОЭМҚ) деген ат қойылды, 9 кестеде алынған деэмульгатордың негізгі қасиеттері көрсетілген.

Кесте 9 - «ГОЭМҚ» деэмульгаторы мен Dissolvan 4411 шетелдік тауарлық деэмульгаторының негізгі көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Мәндері	
	«ГОЭМҚ»	Dissolvan 4411
Бөлме температурасындағы сыртқы көрінісі	Ашық-қоңыр түсті сұйықтық	Сарғыш сұйықтық
20°C-тағы тығыздығы, г/см ³	0,95 ± 0,02	0,90 ± 0,02
Қату температурасы, °C	36	38
Тұтқырлығы, мПа * с 20°C-та, және -20°C-та	25 400	37 412
pH көрсеткіші (20°C-та 1% дистилльденген суда)	9,0	8,5
Тұтану температурасы, °C	11	15
Гидроксильді сан, мг КОН/Г, аспайды	160	150
Оксиэтильді топтардың мөлшері,%	40	38

Бастапқы май қышқылдарының тазарту дәрежесі әртүрлі және әртүрлі шикізаттар негізінде алынған өнімдерде этилен оксидінің мөлшері оксиэтилденген туындылардың деэмульгациялау белсенділігіне әсер ететіндігі анықталған, алдыңғы тұтқырлықты зерттеу бойынша жүргізілген тәжірибелердегідей бөтен қоспаларының мөлшері 1,2-1,3% шикі МҚ негізінде алынған өнімдердің қасиеттерінде аномальды ауытқулар байқалады (21 сурет).



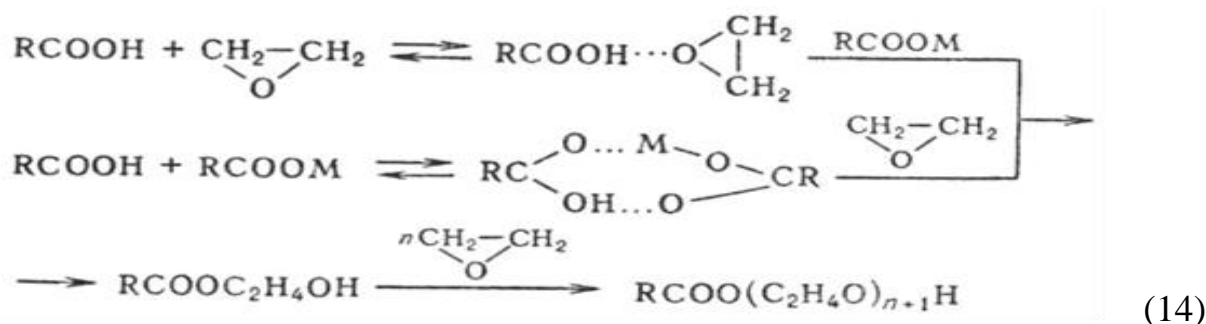
Сурет 21 – «ГОЭМҚ» реагентінің деэмульгациялау белсенділігі

Су-мұнай эмульсиясынан бөлінген су мөлшерінің максималды көрсеткіші этилен оксидінің 60% мөлшеріндегі шикі МҚ негізіндегі өнім үшін 94% құрайды. Шикізаттың қалған нұсқалары этилен оксидінің 70% мөлшерінде 87% көлемінде судың бөлінуін қамтамасыз етеді.

3.4.2 Оксиэтилдеу процесінің негізгі параметрлерін таңдау

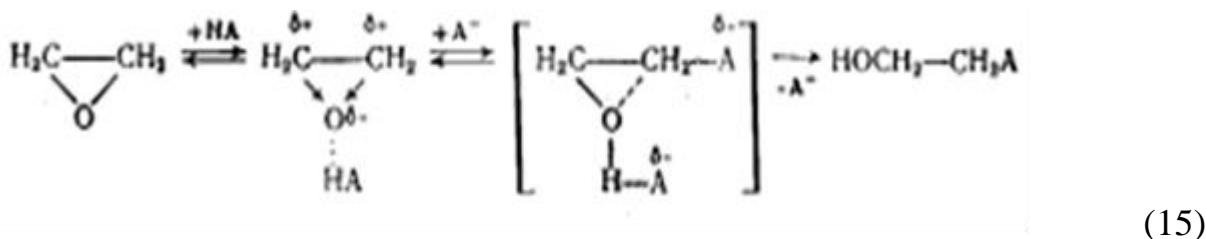
Өнеркәсіптік жағдайда оксиэтилденген май қышқылдарын этиленоксидтің көмегімен немесе май қышқылдарын полиэтиленгликольдермен этерификациялау арқылы алады. Бірінші жағдайда реакцияны әдетте 120-200 °С және 0,2-0,8 МПа негіздердің (KOH, NaOH, CH₃ONa, R₃N) қатысуымен жүргізеді. Реакция этиленоксиді бар қышқылдар жиынтығын немесе олардың тұздары бар қышқылдарды тұзу арқылы жүреді. Жанама өнімдер – МҚ полигликольды эфирлері, этиленгликольдің моно - және диэфирлері, полиэтиленгликольдер. Сонымен қатар, катализаторлар ретінде үштік аминдерді қолданады, бұл моноэфир (реакциялық ортадағы оның мөлшері 90-98% жетеді) түзілетін сатыда жанама өнімдердің түзілуін баяулатуға немесе толығымен тоқтатуға мүмкіндік береді [100,б.450-488]. Реакциялық жүйенің гетерогенділігі бастапқы реагенттердің төмен конверсиясын және едәуір көп мөлшерде жанама өнімдердің түзілуін білдіреді. Өнеркәсіпте синтездеген жағдайында бұл шикізат бойынша шығындық коэффициентті арттырады және мақсаттық өнім бойынша реактордың өнімділігін төмендетеді.

Этилен оксидінің (тотығының) май қышқылымен конденсациясының жиынтықтық реакциясы аралық жиынтық тұзу арқылы жүреді:



Барлық ионогенді емес БАЗ гидрофильдік құраушы этилен оксидін жылжымалы сутегі атомының орны бойынша гидрофобты құраушысына біртіндеп қосылу арқылы алынған полиэтиленгликольді тізбектер болып табылады. Өнімнің шығымы бірқатар факторлардың жиынтығына байланысты: бастапқы заттың табиғатына, катализдің түріне, процестің температурасына, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$: АН мольдік қатынасына байланысты [260,б.330-360].

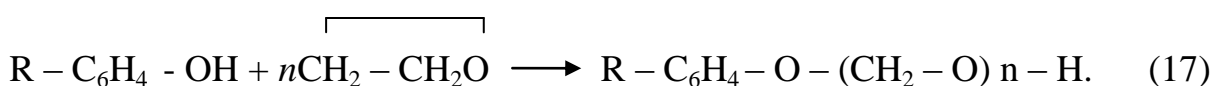
Мұндай реакция қышқылдық және негіздік (нуклеофильді) катализде катализаторсыз жүре алады. Оксиэтилдеу реакциясының механизмі қышқылдық және сілтілік катализаторлардың қатысуымен түрліше жүреді. Соңғы жағдайда катализатор қызметін май қышқыл-реагенттер қоспасының біріккен негізі болып табылады. Реакция механизмі оттектік атомы бойынша этиленоксидті алдын-ала белсендіруді қарастырады, бұл ашық циклмен жүретін көміртегі атомының нуклеофилмен шабуылдалуын жеңілдетеді. Сонымен қатар, температураны 150°C жоғары емес деңгейде ұстап тұруға болады.



Кейбір жағдайларда үштік аминдер ең тиімді катализаторлар болып табылады, бұл төрталмастырылған аммони қосылыстарының түзілуімен байланысты, оның катионының көлемі үлкен және реакциялық қоспада жақсы ериді:



Осы ережелерге сәйкес, жалпы реакцияның жылдамдығы этиленоксидтің, қышқылдар мен нуклеофильдің концентрацияларына пропорционалды болады, әрі кейбір жағдайларда циклды активациялауға түзілетін сондай-ақ, қышқылдық қасиеттері бар өнім де қатысады. Алынған топтар әрі қарай этиленоксид молекулаларын қосып ала алады. Нәтижесінде тізбекті-параллель реакциялар жүріп, оксиэтилдеу дәрежесі одан да жоғары өнімдер түзіледі. Біздің жағдайда ұзын тізбекті оксиэтильді топтары бар ионогенді емес БАЗ дәл осылай алынады:



Тізбекті-параллель реакцияларды әрі қарай жетілдіргенде молекулалық массасы жоғары полимерлер түзіледі. Оксиэтилдеу өнімдері көптеген полимергомолотардан тұрады. Түзілетін өнімдердің құрамы мен мақсаттық өнім бойынша процестің селективтілігі тізбекті сатылардың жылдамдық тұрақтысының және реагенттердің қатынастарына байланысты болады [266].

Алдында көрсетілгендей ГСХ әдісімен анықталған тазартылған майлы фазаның құрамын төмендегіше қарастыруға болады, %: қанықпаған қышқылдар: линолді – 31,1, линоленді – 25,2, олеинді – 19,3, қаныққан қышқылдар: пальмитинді – 0,5, стеаринді – 2,1, миристинді – 1,4, арахин – 0,5, бөтен қоспалардың мөлшері (госсипол, госсипурпурин, госсипол эфирлері, аралас полифенолдар, стериндер, токоферолдар) 1,2-1,3 % жуық [263,б.68-72]. Дәл осы құрам осы тәжірибеде қолданылды. Реакция барысында май қышқылы концентрациясының өлшеніп тұруы үнемі бақылауда болды. Өртүрлі температураларда оксиэтилденген өнімді алу реакциялары жылдамдықтарының тұрақтысын (k) n=1 (k_I), n=2 (k_{II}), n=3 (k_{III}) көрсеткіштерінде дәрежелік кинетикалық теңдеумен есептедік:

$$v = kC_A^n, \quad (18)$$

Концентрацияның тәжірибелік және есептелген мәндері бойынша түрлі деңгейдегі кинетикалық теңдеулер үшін олардың тәжірибелік мәндерінен концентрацияның есептелген мәндерінің жалпы ауытқуын анықтайтын орташа квадраттық қателікті анықтадық. Ең кіші орташа квадраттық қателіктер екінші деңгейдегі теңдеумен синтез реакциясының кинетикасын сипаттауда байқалды. Яғни, реакцияның жылдамдығы екінші деңгейдегі кинетикалық теңдеумен сипатталады. Осы мәліметтердің негізінде реакцияның келесі кинетикалық параметрлері анықталды: k, л/(моль·мин) - 0,007 (170°C); 0,009 (180°C); Активация энергиясы, кДж/моль - 41,4 [267].

Алынған мәліметтер сол процесс үшін оптималды этиленоксид реакциясының түрін таңдауға мүмкіндік береді. K₁ K₂-ден біршама үлкендеу, қышқылдығы біршама жоғары МҚ негізінде мақсатты синтезде селективтілікті айтарлықтай жоғарылатуға мүмкіндік беретін нуклеофильді катализ тиімді. Бірақ бұл жағдай қосылудың тек алғашқы өнімдеріне ғана тиесілі. Қышқылдық катализ жағдайында диоксан мен диоксолан тәрізді қажетсіз жанама өнімдер оңай және жоғары шығыммен түзілетіндігі де анықталған.

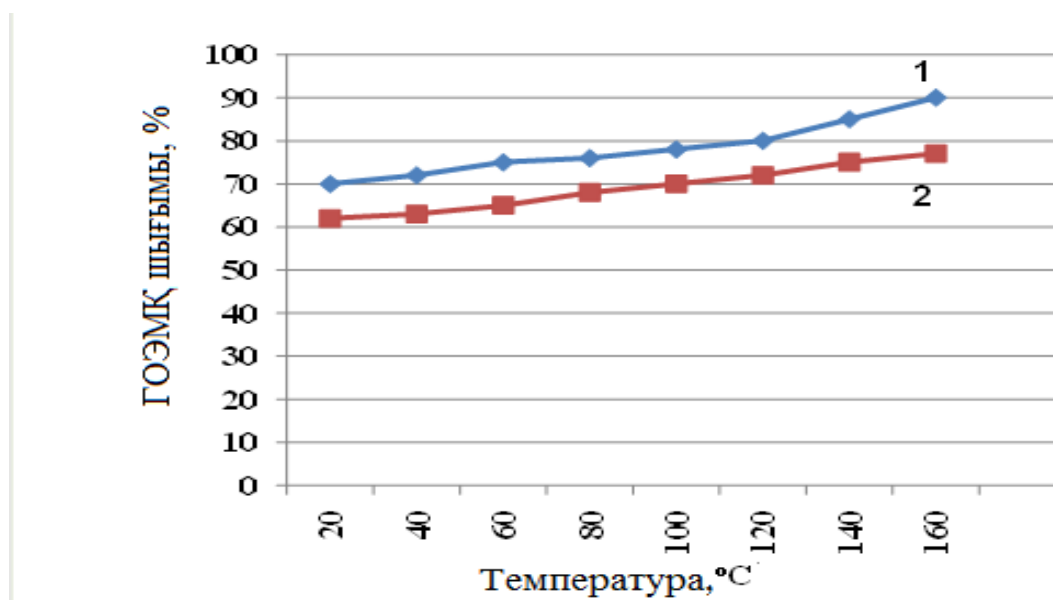
Этиленоксидті топтарының саны көп оксиэтилденген өнімдердің жоғары шығымына қол жеткізу үшін тізбектің қажетті ұзындығына сәйкес болатын этиленоксидінің шамадан тыс артық мөлшері қажет, бірақ сонымен бірге, шамадан тыс артық реагентті қайта циркуляциялау мен айдаудың экономикалық шығындарын ескеретін бастапқы реагенттердің оптималды қатынасын таңдау қажет. Оксиэтилдеу процесі экзотермалы және реакциялық

қоспаның көлемін, тығыздығы мен тұтқырлығын арттырады. Ауаның оттегімен әрекеттескенде этиленоксид жарылып ыдырауға бейім. Мұның барлығы оксиэтилдеу процесін өнеркәсіпте жүзеге асыру қосымша қиындықтарды жүктейді [267,б.11-16].

Дайын өнім химиялық құрамы бойынша біркелкі емес, себебі тізбектің біртіндеп ұзаруынан этиленоксидті топтарының саны әртүрлі қоспалардың қосындылары түзіледі. Оксиэтилдеу дәрежесі әрқилы қоспалардың құрамы шамамен Пуассонның таралу функциясына сәйкес келеді, себебі жеке сатылардың жылдамдықтары едәуір бір-біріне жуық болады. Сонымен, реакциялық қоспадағы оксиэтилді полимергомологтардың молекулалы-массалық таралуын (ММТ) анықтау жүзеге асырылады. ММТ оксиэтилді полимергомологтардың түрлену мен түзілу кездейсоқ процесінің ықтимал қасиеттерімен байланысты және дәл ММТ олардың қолданыстарын анықтайтын ИЕБАЗ физика-химиялық қасиеттерін анықтайды.

Осы мәліметтердің негізінде негізгі синтезді жүргізу үшін біз оксиэтиленденген зат массасының 0,25-0,35% концентрациясында натрий метилатын (немесе күйдіргіш сілтілерді) таңдадық, себебі бұл жағдайда оксиэтилденген қышқылдардың шығымы мен тазалығы максималды болады. Оксиэтилденген өнімнің шығымы қолданылатын катализатордың түріне де аздап байланысты болатындығын айта кету керек. Жүргізілген зерттеулердің нәтижелері келешекте оксиэтилдеу процесін жүргізудің негізгі параметрлерінің бастапқы көрсеткіштерін таңдауға немесе анықтауға мүмкіндік берді, олар кейіннен процесті аппаратуралық-технологиялық жабдықтаудың әр нұсқасы үшін оптимизацияланды.

Оксиэтилдеу өнімінің шығымына процесті жүргізу температурасының әсері жоғары болады. Оксиэтилдеу процесін жүргізу қысымы 1-1,5 МПа құрайды. РВД-2-150 құбырлы реакторын мен горизонтальды типтегі реакторда май қышқылдарын оксиэтилдеуде оксиэтилдеудің суммарлы өнімінің шығымына температураның әсері бойынша мәліметтер 22 суретте көрсетілген (1 және 2 қисықтар). Мақсатты өнімнің біршама төмен шығымы (10-12%) процесті горизонтальды типтегі реакторда жүргізуде байқалды.



1 – құбырлы реакторда оксиэтилденген өнімдер; 2 – горизонтальды типтегі реакторда оксиэтилденген өнімдер.

Сурет 22 – Май қышқылдарын оксиэтилдеу өнімінің суммарлы шығымына температураның әсері

Бұл заңдылықты математикалық жолмен келесі функция арқылы сипаттауға болады:

$$z = f_1(t) + f_2(t)(x-30), \quad (19)$$

мұндағы: $z = (2,87 - 0,041 \cdot t + 1,51 \cdot 10^{-4} t^2) + (0,79 - 0,01428 t + 8,1 \cdot 10^{-3} t^2 - 1,21 \cdot 10^{-7} t^3) \cdot (x - 30)$, z – оксиэтилдеудің орта дәрежесі, яғни реакция t уақытында МҚ 1 мольне қосылған этилен оксиді орташа мольдік саны.

Теңдеудің бірінші мүшесі $f_1(t)$ реакцияның температурасына байланысты реакцияның 30-шы минутында алкилфенолға қосылған этилен оксидінің мольдік санын сипаттайтын функцияны білдіреді. Теңдеудің екінші мүшесі $f_2(t)$ оксиэтилдеу реакциясының уақыты бойынша оксиэтилдеу дәрежесін сипаттайды. Реакция уақыты мен температурасына байланысты оксиэтилдеудің орташа дәрежесін есептеу үшін «STATISTICA» және «OXIET» бағдарламаларын қолданып, есептеуді орындадық.

Деэмульгирлеуші қасиеті ең жоғары БАЗ алу үшін гидрофильдік және гидрофобтық топтар санының немесе гидрофильді-липофильді теңгерімнің (ГЛТ) оптималды қатынасына қол жеткізу керек. ГЛТ көрсеткіші жеңілдетілген формула бойынша ионогенді емес БАЗ үшін анықталады:

$$\text{ГЛТ} = C/5, \quad (20)$$

мұндағы: C – молекуладағы этиленоксидті топтардың мөлшері, %.

Сонымен, қышқылдардан синтезделген тиімді деэмульгаторлар үшін ГЛТ көрсеткіші 13-15 тең. ГЛТ мәні белгілі бір дәрежеде қосылыстың химиялық табиғатына байланысты болады. Қышқылдардың молекулалық салмағы қаншалықты жоғары болса, олардан алынатын деэмульгатор соншалықты тиімді болады [54,б.15-22]. Органикалық қышқылдарда қос байланыстардың болуы олардан синтезделген деэмульгаторлардың тиімділігін арттырады (гудрон МҚ құрамындағы қанықпаған қышқылдар: линол, линолен, олеин қышқылдары). Оксиэтилденген МҚ тиімділігіне сонымен қатар, бастапқы шикізат пен этилен оксидінің құрамында судың болуы да әсер етеді, судың қатысуымен оксиэтилдеуде полиоксиэтиленгликольдер (20% дейін) түзіледі.

Алдыңғы жүргізілген зерттеулердің негізінде біз әдебиеттердегі мәліметтерден еш айырмашылығы жоқ оксиэтилдеу талаптарын таңдау үшін негізгі параметрлерді немесе шарттарды анықтадық:

1. Этиленоксидтің тазалығы – 99,5% кем емес, ацетальдегидтің максималды мөлшері – 0,01%, судың мөлшері – 0,02%. Оксиэтилдеу алдында этиленоксидті сусыздандыру керек.

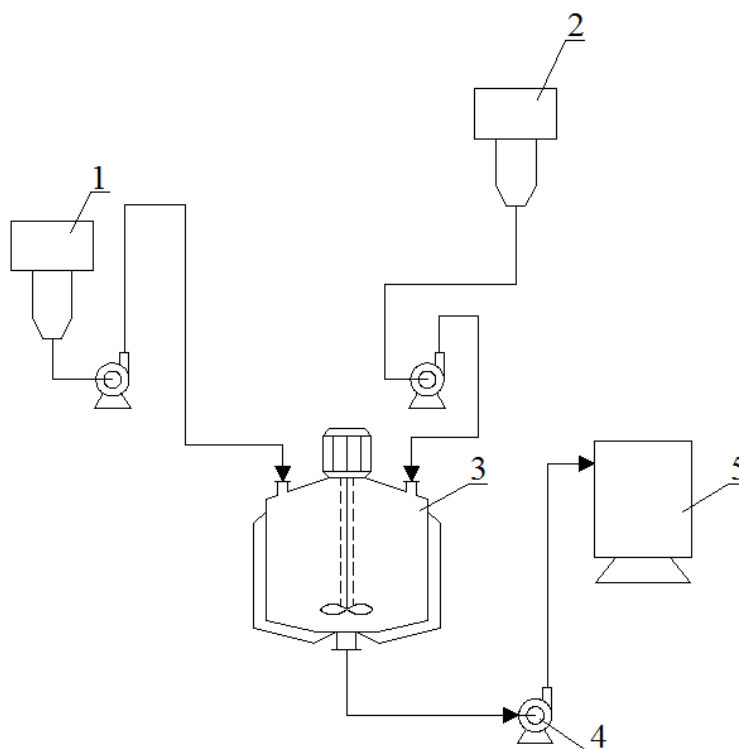
2. Температура - 150-160°C, оксиэтилдеу процесін аппаратуралы-технологиялық жабдықтауға байланысты (реактордың типіне байланысты).

3. Қысым – 1,0-1,5 МПа, оксиэтилдеу процесін аппаратуралы-технологиялық жабдықтауға байланысты (реактордың типіне байланысты) оптимизация қажет.

4. Катализатор – оксиэтиллирленетін зат массасының 0,25-0,35% мөлшерінде күйдіргіш сілтілер немесе натрий метилаты.

Зертханалық тәжірибелерде біз май қышқылдарының этилен оксидімен периодты гомофазалы оксиэтилдеу арқылы шамамен 190°C температура мен шамамен 0,7 МПа қысымда катализаторлардың - үштік аминдер - R₃N типті қосылыстардың (немесе күйдіргіш сілтілердің) қатысуымен әрекеттесу процесін жүргіздік. Жартылай өнеркәсіптік жағдайда периодты түрде госсипол шайыры май қышқылдарын оксиэтилдеу процесі ұсынылды.

23 суретте біз жасаған периодты жағдайда гудронның май қышқылдарынан деэмульгатор алудың технологиялық сызба-нұсқасы көрсетілген.



1-этиленоксид; 2- май қышқылдары; 3- реактор; 4- ротатор; 5-дайын өнімге арналған ыдыс.

Сурет 23 – Периодты жағдайда гудронның май қышқылдарынан деэмульгатор алудың технологиялық сызба-нұсқасы

Алдын-ала май қышқылдарын сабындау, бейтараптау және бензинмен экстракциялау арқылы алудың сызба-нұсқалары жоғарыда көрсетілген (3.3.1). Мұнда тек тікелей май қышқылдарын оксиэтилдеу технологиясы келтірілген. Реакторға-3 2-ыдыстан ротор-4 арқылы тазартылған май қышқылын, ал 1-ыдыстан - этиленоксид құяды. Синтез 120-130 °С температурада және 0,2-0,7 МПа қысымда 2-сағат жүргізіледі. Алынған деэмульгатор ерітіндісін дайын өнімнің-5 резервуарына айдайды.

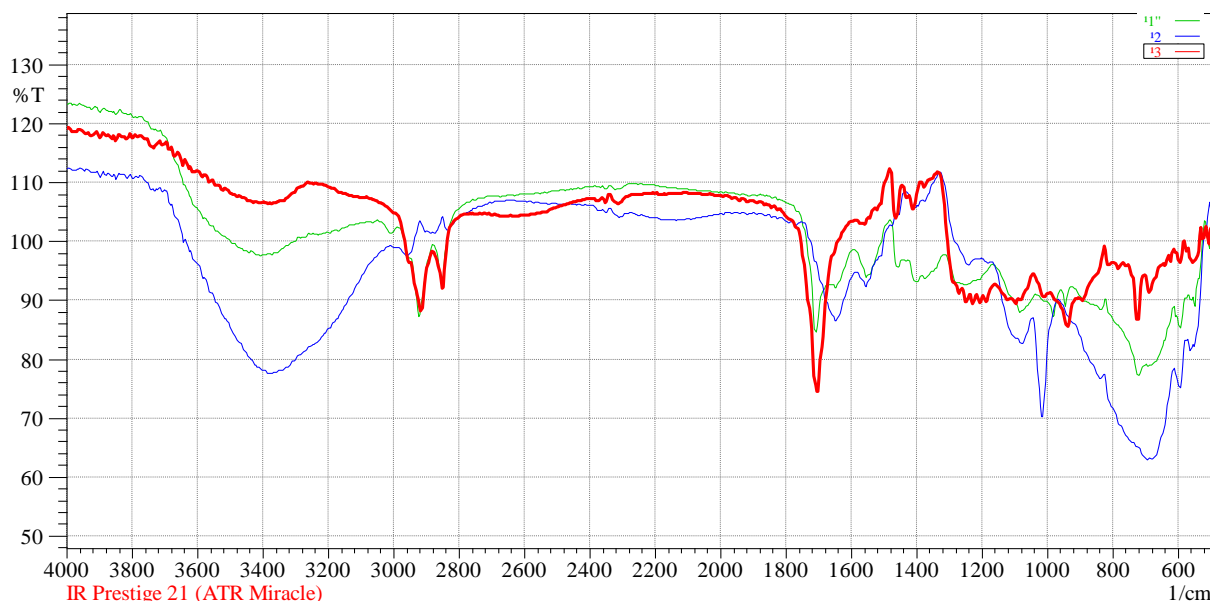
Жүргізілген зерттеулердің негізінде «Гудронның оксиэтилденген май қышқылдары» (ГОЭМК) деп аталған, оксиэтилденген май қышқылдарының негізінде деэмульгирлеуші әсерге ие реагент алынды. Деэмульгатордың сыртқы көрінісі: түсі - түссізден сарғыш түске дейін, тұтқыр сұйықтықтан паста тәрізді массаға дейін болады. ОЭМК-ғы оксиэтильді топтардың мөлшері – 42-43. Гидроксильдік саны, мгКОН/г, 23,2-26,8 шамасында. 20°С және -20°С температурада, тұтқырлық мПа·с, – сәйкесінше 25-33 және 450-510 шамасында, рН – 7,5-8,1 шамасында. Судың массалық үлесі – 0,25 аспайды. 20°С температурадағы тығыздығы, г/см³ 0,92-0,95 шамасында. Қоюлану температурасы, °С - 10. Қату температурасы, °С – -36-39. 1%-ды сулы ерітіндінің лайлану температурасы, °С - 77-81 шамасында.

3.4.3 Алифатикалық спирттермен май қышқылдарын этерификациялау

Май қышқылдарын этанолмен этерификациялауды күкірт қышқылы ерітіндісі катализаторының қатысуымен жоғары қысымды РВД-2-150 реакторында М.Әуезов атындағы ОҚМУ авторларымен жасалған технология бойынша жүргізілді [268].

Реагент алу үшін этерификацияны күкірт қышқылды метанолмен жүргіздік, ал май қышқылдарының метилді эфирлерін бөліп алуды "IRA-400" ион-алмасу шайырында адсорбциялап, гексанмен элюирлеу арқылы және 30°C вакуумда буландыру арқылы жүзеге асырылды. Қанықпаған МҚ қоспаларын бөлу үшін ацетонмен бір реттік кристаллизация жүргіздік. "IRA-400" анионитін қолдану оның ерекшеліктеріне негізделді, себебі оның құрамында нақты жолмен МҚ қос байланыстарымен байланысып, тұрақсыз электронды комплекстер түзетін электрофильдік сипаттағы беттік-активті топтары бар, ол комплекстер кейіннен гексанмен элюирленеді.

Май қышқылдары мен метанолды ерітіндінің этерификация өнімінің ИК – спектрлері (24 сурет) көміртектік қаңқаның валенттік тұрақсыздықтар 1250 – 1160 cm^{-1} ($\nu\text{C-C}$) аумағында, сондай-ақ жиілігі 650 cm^{-1} ($\delta\text{C-C}$) төмен әлсіз жолақтар қатары түрінде байқалатындығын көрсетеді. 1170 – 1140 cm^{-1} аумағындағы ауытқуларды белгілі бір дәрежеде (CH_3)- CH-C изопропилді топқа жатқызуға болады. 1300 cm^{-1} және 1240 cm^{-1} бастапқы қоспа мен этерификация өнімі үшін жолақтардың жұтылу жиілігі май қышқылымен әрекеттеспеген шеткі полярлы (карбоксылды) топпен байланысты болуы мүмкін.

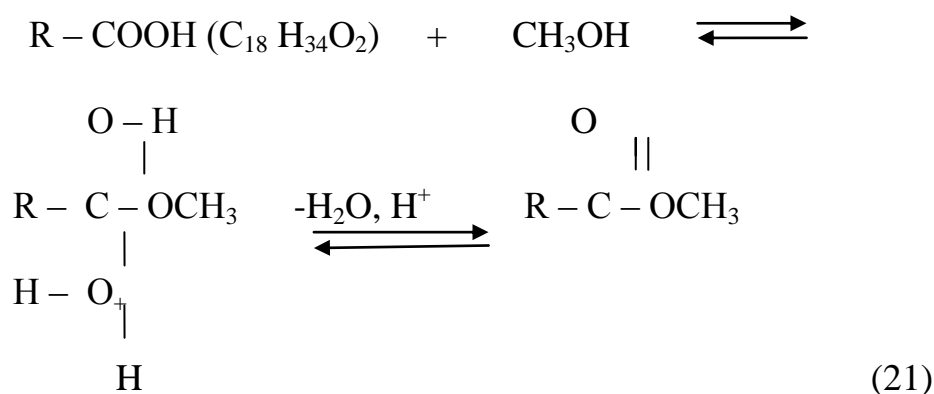


1 – мақта соапстоқы (жасыл түс); 2 - этерификацияланған май қышқылдары (көк түс); 3 – бастапқы май қышқылдары (қызыл түс).

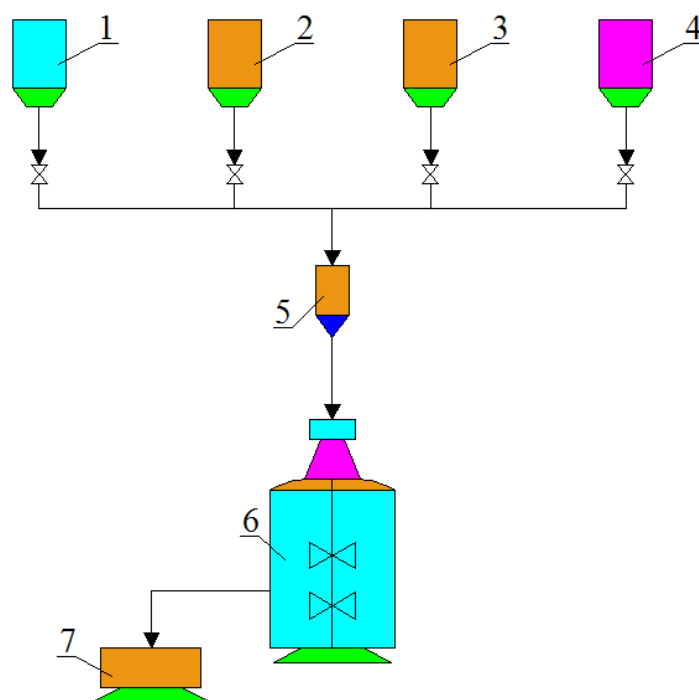
Сурет 24 - Май қышқылдарын этерификациялаудың соңғы өнімі мен бастапқы өнімдердің ИК – спектрі

1300 см⁻¹ және 1240 см⁻¹ аумағында байқалатын спектрдегі қосымша пиктерді гидроксильді топпен байланыстыруға болады, сондай-ақ альдегидті топтармен (егер ол дистилляция 200 – 250°С температурада сақталса) бастапқы соапстоктің құрамында болатын госсипол мен оның туындыларына байланыстыруға болады.

Нуклеофильді алмастыру реакциясы тәрізді қышқылды катализ жағдайында жоғарыда келтірілген қышқылдардың қоспаларын метанолмен әрекеттестіруде (этерификация) күрделі эфирлердің түзілуінде метанолдың гидроксильді тобы сутегінің май қышқылының көміртек атомына қосылып, аралық жиынтықтар түзеді деп жорамалданады. Әрі қарай аралық жиынтықтар гидроксильді топтың сутегі протонын, сонымен бір уақытта су молекуласын беріп, май қышқылының күрделі эфирін түзеді, мысалы, линол қышқылын - C₁₈H₃₄O₂:



Алынған мәліметтердің негізінде «Гудрон май қышқылдарының эфирлері» (ГМКЭ) реагентін алудың технологиялық сызба-нұсқасы жасалды, ол 25 суретте көрсетілген. Реакторға-6 өлшеуіштен-1 алынатын өнімнің соңғы қатынасынан 1,2 есе көп артық мөлшерде толуолдағы май қышқылдарын салады, қоспаны 80°С дейін қыздырады және өлшеуіштен-2 метанол қосуды бастайды. Компоненттердің мөлшері мөлшерлегіш-5 (дозатор) арқылы өтеді. Реакциялық массаның көбіктеніп кетуінің алдын-алу мақсатында метанолды 2 сағат бойы аздаған порциялармен қосады. Метанолдың барлық мөлшерін қосып біткен соң 0,5 сағат бойы араластыру жалғасады, сосын өлшеуіштен-3 катализатор (күкрт қышқылының 5% ерітіндісін) қосады және температураны 180°С дейін жоғарылатады. Реакцияның тепе-теңдігін эфирлердің түзілу жағына қарай жылжыту үшін реакциялық аймақтан суды шығару керек, ол еріткіштің жартысымен азеотропты қоспамен шығарылады. Түзілетін судың конденсациясы реакциялық қоспада 5 мг КОН/г аспайтын қышқылдық сан төмендегенге дейін 4 сағат жүргізіледі. Этерификацияланған май қышқылдарын түрлендіру дәрежесі шамамен 80% құрайды. Май қышқыл эфирлерінің айтарлықтай жоғары шығымына қарамастан (85-90% дейін), реакцияға түспеген қышқылдарды бөліп алу үшін эфирлерді 0,25% натрий гидроксидінің ерітіндісімен 60°С температурада рН 7-8 дейін бейтараптайды (өлшегіш-4). Содан соң дайын өнім реактордың-6 төменгі келтеқосқышы (штуцер) арқылы шығарылып, дайын өнімге арналған ыдысқа-7 құйылады.



1 – май қышқылдарын өлшегіш; 2 – метанол өлшегіш; 3 – катализатор өлшегіш; 4 – 0,25% натрий гидроксиді ерітіндісін өлшегіш; 5 – өлшеуіш-мөлшерлегіш құрылғы; 6 – араластырғыш-реактор; 7 – дайын өнімге арналған ыдыс.

25 сурет – «ГМҚЭ» реагентін алудың қағидалық технологиялық сызба-нұсқасы

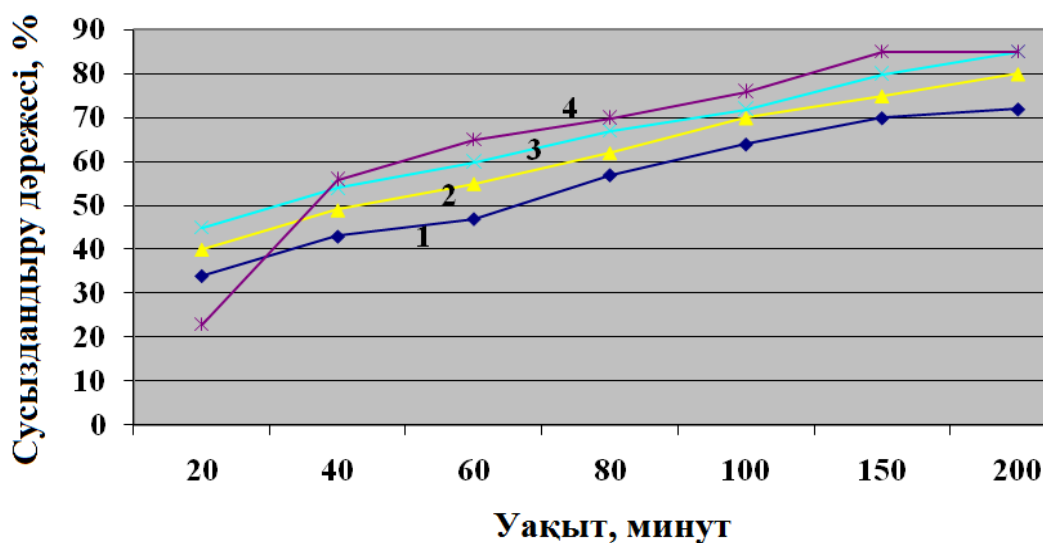
3.4.4 Реагентті деэмульгаторларды алу және зерттеу

Тиімділігі жоғары композициялық деэмульгаторларды таңдау көбіне өндірілетін өнімнің қасиеттерімен (эмульсияның сулылығы, механикалық қоспалардың болуы, мұнай мен ілеспелі судың физика-химиялық қасиеттері, табиғи тұрақтандығыштардың құрамы, температура және т.б.) анықталады. Тиімді және үнемді реагенттерді таңдаудың ең тиімді жолы тікелей өндірістерде жаңадан алынған эмульсиялармен комплексті зерттеулер жүргізу болып табылады. Бұл проблема жергілікті шикізат негізінде алынған деэмульгаторларды өнеркәсіптік сынақтан өткізу арқылы шешіледі.

Бұл сатыда тиімді реагент-деэмульгаторларды таңдау бойынша зертханалық сынақтар Құмкөл кен орны мұнайын жинау және дайындау процесі модельді су-мұнай эмульсияларын қолданып, моделдеу арқылы жүргізілді. Зерттеулер екі бағытта жүргізілді: 5°C температурада құбыр ішінде деэмульгирлеу және 20 және 50°C температураларда МДҚ мұнайды дайындау процесі (сусыздандыру процесі әдетте екі сатымен жүзеге асыратындықтан).

Зерттеулерде салыстыру реагенттері ретінде белгілі реагент-деэмульгаторлар мен 2 жаңа алынған «ГОЭМК» және «ГМҚЭ» көпфункционалды композициялық деэмульгаторлар қолданылды.

1 саты. Құбыр ішінде деэмульгирлеуды зертханалық моделдеуде зерттеуді 5°С температурада жүргіздік, реагенттің шығыны – 60 г/т құрады, су-мұнай эмульсиясының сулылығы – 70% . Алынған нәтижелер 26 суретте көрсетілген.



Деэмульгаторлар: 1 – ГМКЭ; 2 – Праксанол 305; 3 – ГОЭМК; 4 - Dissolvan 4411.

Сурет 26 – Құбыр ішінде деэмульгирлеуда реагенттердің деэмульгирлеу тиімділігі

25 суреттегі мәліметтерді талдау нәтижесі жаңа сыналып жатқан деэмульгаторлар суыздандыру динамикасы мен судың қалдықтық мөлшері бойынша салыстыру реагенттерінен кем түспейтіндігін көрсетті. Ең жақсы көрсеткіштер «ГОЭМК» негізіндегі жаңа композициялық құрамда болды, ол тек Dissolvan 4411 ғана кем түсті, одан кейінгі орында «ГМКЭ» негізіндегі деэмульгатор болды. Олардың басқа реагенттерден негізгі айырмашылығы алғашқы 60 минутта деэмульгирлеу жылдамдығы жоғары болады, сонымен қатар, эмульсиядағы судың қалдықтық мөлшерін 13-15% шамасында болуын қамтамасыз етеді. Реагенттердің шығынын азайту мүмкіндігі қосымша зерттелген болатын, себебі реагенттердің қолданылған 60 г/т концентрациясы салыстыру деэмульгаторларының әсерімен салыстырмалы нәтижелер алуға таңдалған болатын. Проксанол 305 мен Dissolvan 4411 деэмульгаторларының шығынын 50 г/т дейін төмендетуге болмайтындығы дәлелденген, өйткені мұнда олардың әсерінің тиімділігі төмендейді, ал деэмульгаторлардың жаңа құрамы үшін минималды рұқсат етілетін шығын «ГОЭМК» мен «ГМКЭ» құрамдары үшін сәйкесінше – 20-30 және 30-40 г/т құрайды.

2 саты. Мұнайды комплексті дайындау қондырғысында (МКДҚ) мұнайды дайындауды моделдеу 20°С температурада бір сағат және 50°С температурада үш сағат бойы жүргізілді. Құбыр ішінде деэмульсациялауға берілетін реагент (60 г/т) пен МКДҚ берілетін реагенттің (60 г/т) мөлшерін ескеріп, мұнайды жинау мен тауарлық мұнайды алуға дейінгі барлық процеске реагент-деэмульгатордың суммарлық мөлшерлемесі (дозировкасы) – 120 г/т құрады.

Мұнайды МКДҚ дайындау процесін моделдеуде реагенттердің деэмульгациялау тиімділігінің көрсеткіштері 10 кестеде көрсетілген. Сосын, әр реагент үшін барлық процесстерде реагенттердің рұқсат етілген шығыны анықталды. Деэмульгациялау белсенділігі 60°C температурада анықталды.

Кесте 10- МКДҚ реагенттердің деэмульгациялау тиімділігі

Уақыт, мин	Сусыздандыру дәрежесі, %			
	ГМКЭ	Проксанол 305	ГОЭМК	Dissolvan 44 11
20	34	40	44	26
40	42	48	53	52
60	48	56	62	64
80	57	64	67	70
100	64	72	73	76
150	70	76	80	85
200	72	81	84	85

*1 - ГМКЭ; 2 - Проксанол 305; 3 - ГОЭМК; 4 - Dissolvan 4411.

Осылайша, ұсынылған реагенттер деэмульгациялау тиімділігі бойынша танымал шетелдік аналогтардан еш кем түспейтіндігі анықталды.

3.4.5 Оксиэтилденген май қышқылдары негізіндегі мұнайды терең сусыздандыру мен тұзсыздандыруға арналған құрам

Мұнайды терең сусыздандыру мен тұзсыздандыруға арналған құрамды алу мақсаты – төмен меншікті шығында мұнай өңдейтін кәсіпорындарда мұнайды дайындау қондырғыларында аралас әртүрлі эмульсиялы мұнай қоспалары мен мұнайларды дайындаудың қажетті сапасына қол жеткізуді қамтамасыз ететін деэмульгатор негізінде жаңа құрам дайындау болып табылады. Және де құрам көрсетілген жоғары температуралы процесстерде тиімділігін жоғалтпауы керек болатын, яғни лайлану температурасы белгілі деэмульгаторлардың лайлану температурасынан едәуір жоғары болуы керек және мұнай өңдейтін кәсіпорындарда мұнайды дайындайтын қондырғы аппараттарда болған қысқа уақыт (30 минутқа дейін) ішінде жоғары эксплуатациялық қасиет көрсетуі керек болды. Мұнайды дайындау қондырғыларының құрылымдық материалдарының желмірілуін күшейтпеуі, оның суылтылған сулы ерітінділері ұзақ уақыт сақтағанда деэмульгирлеуші қасиетінің тұрақтылығын сақтап қалуы, сондай-ақ қату температурасы төмен болуы керек.

Жұмыс барысында құрамы келесідей мақта майы май қышқылдары дистилляциясының гудронын қолдандық: органикалық заттар - 98,29%; бейорганикалық заттар - 1,71%; 100% эфирде еритін заттар; қышқылдық саны - 68,5 мг КОН тең; йодтық саны - 97; сабындану саны - 200мг КОН/г; эфирлік саны - 135мг КОН; гидроксильдік саны - 91%; сабындануда бөлінетін МК - 64%; 38% майсыз заттар; 0,2165% фосфор (P₂O₅ шаққанда); 8,78% госсипол шайырының кальцилі тұздарындағы кальций (Кесте 11).

Кесте 11 - Жаңа құрамдағы деэмульгатордың негізгі физика-химиялық көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Өлшем бірлігі	ЭЛТҚ арналған деэмульгаторларға қойылатын ВНИИПИ талаптары бойынша	Патенттелген құрам
1.Тауарлық түрі	-	Механикалық қоспаларсыз біркелкі қатпарланбайтын сұйықтық	Механикалық қоспаларсыз біркелкі қатпарланбайтын сұйықтық
2.Тауарлық формадағы белсенді заттың массалық үлесі	%	50 аспайды	50-55
3.Қолдану әдісі	-	Сұйылтылмаған, ерітінділер (эмульсиялар) түрінде	Сұйылтылмаған
4.Қалдық судың мөлшері	масс. %	0,1 аспайды	0,01 аспайды
5.Сусыздандыру тиімділігі, аспайды	%	95	99-100
6.Деэмульгатордың меншікті шығыны	г/т	10 аспайды	5-10
7.Қату температурасы	°С	- 50 жоғары емес	-54-57

Композициялық құрамды компоненттерді келесі ретпен жәй араластыру арқылы алдық: сиымдылығы 250 мл өлшеуіш колбаға 10-30 мл көлемінде еріткіш құйдық, алдымен 20,0-25,0 г ОМҚ қосып араластырып, сосын Сульфанол -10 - 15 г, Синтанол АЛМ-10 - 5–10 г қостық, қоспаның көлемін Нефрасқа Ар 120/200 еріткішпен 100 мл жеткіздік.

Осылайша 12-кестеде композициялық деэмульгаторлардың құрамы дайындалды (12 кесте).

Кесте 12 – Композициялық деэмульгатордың құрамы,%

Құрамы	ОЭМҚ	Сульфанол	Синтанол АЛМ-10	Еріткіштер
1	0	12	8	Нефрас Ар 120/200
2	35	12	8	Нефрас Ар 120/200
3	25	0	8	Нефрас Ар 120/200
4	25	12	0	Нефрас Ар 120/200
5	25	0	0	Нефрас Ар 120/200
6	25	20	15	Нефрас Ар 120/200
7	25	12	8	Толуол (ГОСТ 5789-78)

8	25	12	8	Изопропилді спирт (ГОСТ 9805-84)
---	----	----	---	-------------------------------------

13-кестенің мәліметтеріне сәйкес композиция компоненттерінің арақатынасының өзгеруі құрамның тиімділігін сипаттайтын негізгі параметрлердің өзгеруіне шешуші әсер етеді. Сонымен, ГОЭМҚ концентрациясының төмендеуімен сусыздандыру тиімділігі төмендейді, ал демульгатордың құрамындағы ГОЭМҚ толық болмаған кезде су-майлы эмульсияны термохимиялық жолға қою уақытына қарамастан 35-34% құрайды (1-құрам). Сусыздандыру тиімділігі жоғарыламағандықтан, ГОЭМҚ концентрациясының оңтайлы мәннен (құрам 2) жоғарылауы іс жүзінде мүмкін емес. Сульфонол мен синтанолдың (бөлек) болмауы сусыздандырудың тиімділігін біршама төмендетеді, ал лайлану мен кату температуралары іс жүзінде өзгермейді (3 және 4 құрамдар), бірақ осы екі компоненттің бір уақытта болмаса композицияның тиімділігін сипаттайтын барлық негізгі параметрлер күрт нашарлайды (құрамы) 6). Сульфонол мен синтолдың (5 және қосылыстар) концентрациясының артуы экономикалық тұрғыдан негізделген емес, өйткені құрамның тиімділігін сипаттайтын негізгі параметрлердің жақсаруы байқалмайды.

Зерттелген еріткіштердің ішінен берілген көрсеткіштер тек Нефрас Ар 120/200 еріткішті қолдану арқылы ғана ұсынылады. Қалған барлық жағдайларда (7 және 8 шығармалар) композицияның тиімділігін сипаттайтын негізгі параметрлер әлдеқайда нашар. Яғни, алынған нәтижелер барлық компоненттердің оңтайлы қатынасына байланысты зерттелген параметрлерге қатысты синергетикалық әсердің пайда болуын көрсетеді

Кесте 13 - Сусыздандырудың тиімділігі,% (су-эмульсиясының термохимиялық тұнбасы кезінде)

Құрамы	Сусыздандырудың тиімділігі,% (су-эмульсияның термохимиялық тұнбасы кезінде, мин)			
	10	25	40	60
1	34	35	34	34
2	86	94	96	100
3	85	90	95	98
4	83	88	92	96
5	39	45	54	64
6	87	92	98	100
7	55	58	68	74

8	62	69	74	85
---	----	----	----	----

Шикі және сусыздандырылған мұнайдың құрамы: суды МЕСТ 2474-65 бойынша, тұздарды (NaCl бойынша) МЕСТ 21534-76 бойынша (NaCl бойынша) анықтадық.

Осылайша «мұнайды терең сусыздандыру мен тұзсыздандыруға арналған құрамға» №3290 инновациялық патентін алдық. [269].

3.4.6 Май қышқылы эфирлерінің негізіндегі су-мұнай эмульсияларын бұзуға арналған комплексті әсер ететін композициялық құрам

Бұл жұмыстың мақсаты мұнайды жинау, тасымалдау мен дайындау жүйелерінің құрал-жабдықтарын желмірілуден сақтаумен қатар, су-мұнай эмульсияларын бұзу үшін арзан және қол жетімді бастапқы өнімдерден комплексті әсер ететін жаңа композициялық реагенттерді жасау болып табылады.

Жоғарыда айтылып өткендей, мұнай эмульсиясын бұзуға арналған реагентті біз алдында күкірт қышқылы ерітіндісі катализатор ретінде қосылған, РВД-2-150 жоғары қысымды реакторында метанолмен мақта гудронының май қышқылдарын этерификациялау арқылы алдық [268,б.78-86].

Алынған композицияның зертханалық сынақтары Ащысай кен орны мен модельдік эмульсияларда келесі әдістеме бойынша орындалды. Деэмульгаторды беру нүктесіне дейін алдын-ала су шығару қондырғысының жалпы коллекторында орнатылған сынама алғыштан эмульсия алынады. Эмульсияның сынамаларына зерттеліп жатқан, меншікті шығыны 3, 40 және 60 г/т мұнай деэмульгаторларды мөлшерлеп қосады, сосын сынамаларды 2 минут 300 рет шайқайды және 40°C температурада 90 мин. тұндырып қояды. Белгілі бір уақыт аралығында бөлінген судың мөлшері мен мұнай – су фазалар бөліндісінің сапасын жазып отырдық. 90 минут тұндырғаннан кейін бөлінген суды төгіп, аралық қабатпен бірге қалған мұнайды 2000 мин⁻¹ ротордың айналу жиілігінде 5 минут центрифугаладық. Центрифугалау арқылы мұнай мен аралық қабаттағы судың қалдық мөлшерін анықтадық, сонымен бірге центрифугалаудан кейін қалған қалдық су бос фаза және қалдықтық бұзылмаған эмульсия түрінде бөлінді. Мұнайда қалдық су бұзылмаған эмульсия түрінде қаншалықты көп қалса, деэмульгатор әсерінің тиімділігі соншалықты төмен болғаны. Бақылау үлгісінен (реагенсіз) тұндыруға дейін және тұндырудан кейін де центрифугалау әдісімен эмульсияның тұрақтылық дәрежесін білдіретін эмульсияның агрегаттық тұрақтылығын, оның тұндыру процесіндегі өзін-өзі бұзу қасиетін анықтадық.

Композицияның әртүрлі құрамдарында гудрон май қышқылы эфирлері (ГМКЭ) реагентінің алынған құрамы жұмыстарында келтірілген әдістеме бойынша мұнайды комплексті дайындау қондырғысына түсетін мұнайды деэмульгирлеу үшін қолданылды. 14 кестедегі мәліметтер ГМКЭ деэмульгатор-реагентінің тиімділігін растайды, сонымен қатар, натрий нафтенаты мен

метанолдың қатысуымен құрам компоненттерінің оптималды үйлесуінен туындаған синергетикалық әсердің болатындығын да дәлелдейді.

Жүргізілген зерттеулердің арқылы май қышқылдары эфирлерінің (ГМҚЭ) негізінде деэмульгирлеуші әсері бар реагент алынды. Реагенттің қасиеттері: сыртқы түрі – тұтқыр мөлдір ашық-қоңыр түсті сұйықтық; тығыздығы, г/см³ 20°С-та - 0,89-0,91; қату температурасы, °С- минус 30-32; тұтқырлығы мПа * с, сәйкесінше +20°С жәнеи -20°С температурада 21-28 және 410-440 құрайды; рН көрсеткіші 8,4-8,6 аралығында; судың массалық үлесі - 0,25 дейін; 1%-ды сулы ерітіндінің лайлану температурасы, °С - 74-76 аралығында.

Алынған нәтижелердің талдаулары ұсынылған құрамды пайдалану мұнайды тиімді сусыздандыру мен тұзсыздандыруды қамтамасыз етуге мүмкіндік береді, сондай-ақ мұнайдың реологиялық жағдайын жақсартады.

Кесте 14 – ГМҚЭ негізінде алынған реагенттің деэмульгациялау тиімділігі

Тәжіри- бенің нөмірі	Компоненттердің үйлесуі, масс. %			Мұнайдағы судың қалдық мөлшері, %	Мұнайдағы тұздың қалдық мөлшері, мг/л
	ГМҚЭ	Натрий нафтенаты	Метанол		
1	45	40	20	0,5	20
2	35	50	15	0,7	25
3	30	50	20	1,8	80
4	25	50	30	2,6	150
5	20	20	40	4,2	120
6	15	10	60	6,0	160
7	10	40	40	8,4	160

Сонымен, алған құрамымыздың мұнайдың 35-45 г/т шығындағанда эмульсияны сусыздандыру мен тұзсыздандыруда тиімділігі жоғары болды, мұнайды дайындау процесінде ұңғыма өнімінің (мұнайдың) реологиялық қасиетін жақсартады. Маңызды белгілердің жаңа жиынтығы жаңа техникалық нәтиже алуға мүмкіндік береді. Мақта соапстогын вакуумды дистилляциялау арқылы гудроннан алынған май қышқылдары комплексті әсер ететін реагентті алуға перспективті шикізат болып табылады, ол мұнайды сусыздандыруда мұнайды дайындау сатысында қолданыла алады [270].

«ГМҚЭ» деген шартты атауы бар деэмульгирлеуші әсері бар алынған реагентті белгілі бір мөлшерде су-мұнай эмульсиясын бұзу мақсатында қолдандық.

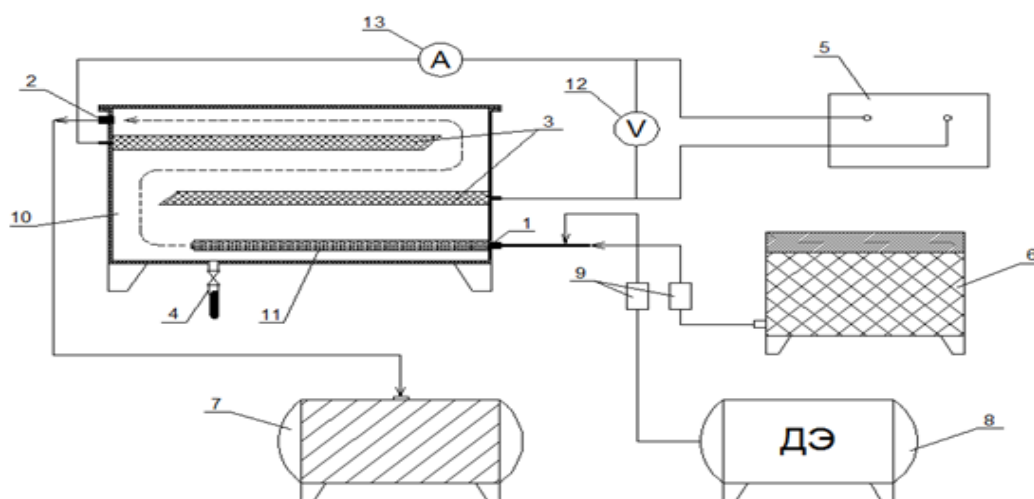
Алынған нәтижелердің негізінде ұңғымалық өнімнің деэмульгирлеуды қарқындану мақсатында, яғни шикі мұнайды терең тазарту үшін комбинирленген (химиялық және электрлік) әдісе арналған қондырғы құрастырылды (27 сурет).

Мұнайдың құрамындағы судың мөлшері 0,1% жоғары болғанда, терең сусыздандыруда эмульсия тамшыларының арасындағы ара-қашықтық олардың өлшемдерімен бірдей болады ($L = 1 - 100$ мкм), ал мұнайдағы судың мөлшері

0,05% төмен болса, эмульсия тамшыларының арасындағы ара-қашықтық үлкен болады, сондай-ақ меншікті кедергі де үлкен болады. Терең сусыздандыру дегеніміз мұнайдың құрамындағы су концентрациясының бастапқы мөлшерінен (0,1% аса) одан аз мөлшерге дейін (0,05%) төмендеуі. Мұндай көрсеткішке электр өрісінде коалесценциялау әдісімен қол жеткізуге болады. Мұнайды дезмульгирлеу электродегидраторда – ауыспалы тоқтың электрлік өрісінде кері типтегі (мұнайдағы су) мұнай эмульсиясын бұзу арқылы шикі мұнайдан суды бөлетін аппаратта жүзеге асырылады. Электр өрісі индукциясының нәтижесінде судың диспергирленген глобулалары поляризацияланып, ұштарында электр зарядтарын түзеді, қозғалыстарының бағытын негізгі өріске синхронды өзгертеді және үнемі тербеліс күйінде болады. Глобулалардың пішіні үнемі өзгеріп отырады, бұл құрылымдық-механикалық кедергінің жойылуына, адсорбциялық қабықшалардың бұзылуына және су глобулаларының коалесценциясына әкеп соғады. Сондай-ақ, геометриялық пішіні бойынша электродегидраттар – цилиндрлі және сфералы, кеңістікте орналасуы бойынша – вертикалды және горизонтальды деп бөлінетіндігін айта кету керек.

Электр өрісі кернеуі мен электродтардың орналасу түріне байланысты Ақшабұлақ кен орны мұнайындағы мұнайда су типті кері эмульсияны бұзу процесінің гидродинамикалық қасиеттеріне электр өрісінің әсері зерттелді. Жүргізілген тәжірибелік зерттеулердің мақсаты тұрақты кернеу мен 50 Гц жиілікте электр өрісінің кернеуінде эмульсия тамшыларының бірігу процесінің қарқыны туралы мәліметтер алу болатын.

Су-мұнай эмульсиясын бұзуға арналған тәжірибелік қондырғының қағидалық сызба-нұсқасы (27 сурет) трансформатордың қуатын 300 В жоғарылататын Ст3 маркалы құрыштан жасалған электродтары бар текстолиттік ұяшықтардан және тоқ күші (көпшекті амперметр) мен электр өрісінің кернеуін (вольтметр) өлшеуге арналған құралдар жүйесінен тұрады.



1 - шикі мұнайды құюға арналған келтеқосқыш (штуцер); 2 – сусыздандырылған мұнайды құюға арналған келтеқосқыш (штуцер); 3 – электродтар; 4 – суды шығаруға арналған шүмек; 5 – ауыспалы тоқ көзі; 6 – шикі мұнайға арналған ыдыс;

7 – сусыздандырылған мұнайға арналған ыдыс; 8 – деэмульгатор; 9 – деэмульгатор реагентін қосуға арналған мөлшерлегіш (дозатор); 10 – ұяшық-электродегидратор; 11 – су-мұнай эмульсиясын қосуға арналған коллектор; 12 – вольтметр; 13 – амперметр.

Сурет 27 - Шикі мұнайды сусыздандыру сызбас-нұсқасы

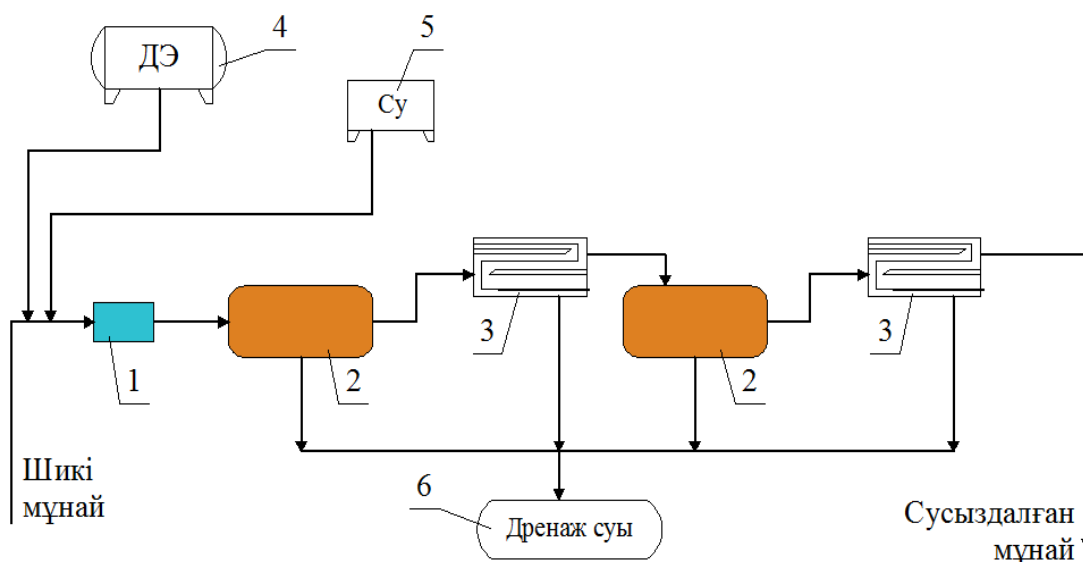
Эмульсияның бұзылу қарқындылы көрсеткіштерін тіркеу 100 с^{-1} жиілігімен жүргізілді. Электродтардың арасындағы ара-қашықтық – 30 см құрайды.

Ұсынылып отырған қондырғыда жалпы су мөлшері 5-10% шикі мұнай 45-50°C температураға дейін қыздырылып, су-мұнай эмульсиясын қосуға арналған таратқыш-6 арқылы ұяшыққа түседі, мұнда ол алдымен электродегидратордың түбі мен төменгі электрод арасындағы электр өрісінің төмен кернеуіне түседі. Сосын, реагент-деэмульгатордың есептелген мөлшері қосылған су-мұнай эмульсиясы электродаралық кеңістіктегі электр өрісінің жоғары кернеуі аймағына түседі. Электродтар бұлайша орналасқанда электродтарға толған аппараттардың қиылысу үлесі 90% астамын құрайды, мұнай эмульсиясының электрод аралық кеңістікте болу уақыты 0,06-дан 0,08 дейін сағатты құрайды, эмульсияны ұяшыққа беру жылдамдығы 3 – 3,4 м/с құрайды.

Кәсіптік жағдайларда мұнайды сусыздандырудың технологиялық сызбасы.

Жоғарыда айтылғандай, мұнай және газ ұңғымаларынан түсетін өнім таза мұнай мен газ болып табылмайды. Ұңғымадан мұнаймен бірге қабаттық су, ілеспе (мұнай) газ, механикалық қоспалардың қатты бөлшектері түседі.

Алынған нәтижелер және шикі мұнайды сусыздандырудың зертханалық қондырғысы негізінде ЕҚБ жүйесінде мұнайды жинау мен дайындаудың кәсіптік жағдайларында шикі мұнайды сусыздандырудың және тұзсыздандырудың технологиялық сызбасы ұсынылады (28 сурет).



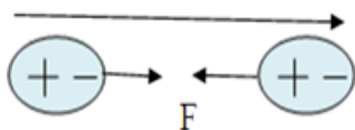
1 – шикізат сорабы, 2- араластырғыштар, 3 – электродегидраторлар, 4 – деэмульгатор, 5-сығылған су, 6- дренаждалған су

Сурет 28 – Кәсіпшілік жағдайда шикі мұнайды сусыздандыру және тұзсыздандыру сызбасы

Шикі мұнай шикізат сорабымен 1 араластырғышқа 2 беріледі, онда мұнайға қатысты 5% мөлшерде қосылатын тұщы сумен мұнайды белсенді құйынды араластыру жүргізіледі. Тұщы су тұзды белсенді ерітеді, оны мұнайдан шығарады. Су – мұнай эмульсиясы араластырғыштан кейін бірінші сатыдағы электродегидраторға 3 - мұнайды сусыздандыру аппаратына түседі. Электрдегидраторда су-мұнай эмульсиясы бөлінеді, яғни мұнайды сусыздандыру өтеді. Одан әрі бұл операциялар технологиялық процестің екінші сатысының электродегидраторында 3 қайталанады. Осылайша, қондырғының шығуында тұзсыздандырылған және сусыздандырылған мұнай алынады.

Құйылған мұнай эмульсиясы суды алдын-ала шығарғанға дейін, яғни деэмульгаторды қосу нүктесіне дейін жалпы коллекторда орнатылған сынама алғыштан алынды. Эмульсиялардың сынамаларына сыналатын деэмульгатор мұнайдың 30 г/м^3 меншікті шығындарымен мөлшерленді, сосын сынамаларды 2 минут бойы 300 рет шайқадық және одан соң 40°C температурада 90 минутқа тұндырып қойдық. Белігі бір уақыт өткен соң бөлінген судың мөлшері мен «мұнай-су» фазалары бөліндісінің сапасын анықтадық. 90 минуттан соң тұнбадан бөлініп шыққан суды шығаруға арналған шүмек-4 арқылы төгіп, қалған мұнайды аралық қабатпен бірге 5 минут 2000 мин^{-1} айналу жиілігінде центрифугаладық. Центрифугалау арқылы мұнайдағы және аралық қабаттағы судың қалдық мөлшері анықталды, әрі қалған су центрифугалағаннан кейін бос фаза мен қалдықтық бұзылмаған эмульсия түрінде бөлініп шықты. Мұнайда бұзылмаған эмульсия түрінде қалдық судың мөлшері қаншалықты көп болса, ауыспалы токтың түсірген кереуінің, реагенттің әсер ету тиімділігі соншақты төмен болады және де тұндыру құралында аралық қабаттың түзілу мен жинақталу қаупі басым болады. Бақылау сынамасында (реагентсіз) тұндырғанға дейін және тұндырғаннан кейін центрифугалау әдісімен эмульсияның тұрақтылық дәрежесін, тұндыру процесінде оның өзідігінен бұзылу қасиетін көрсететін эмульсияның агрегативтік тұрақтылығы анықталды [83,б.173-177].

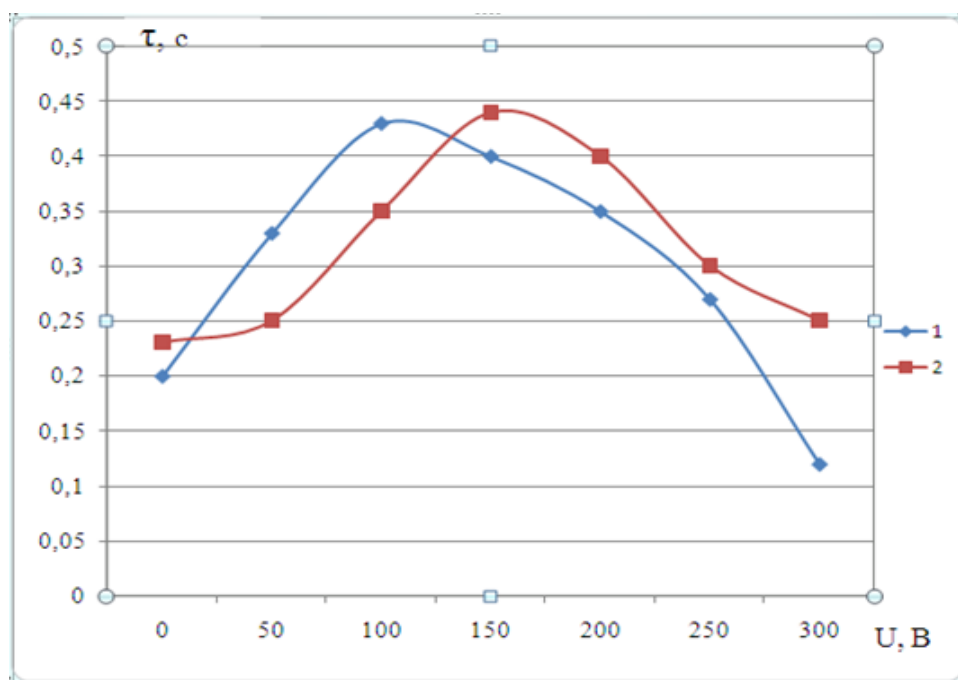
Электр өрісі мен реагент – ЭМК деэмульгатор бір уақытта әсер еткенде су-мұнай эмульсиясының бетіндегі қорғаныштық қабат белсенді бұзылады деп ойлаймыз (29 сурет).



Сурет 29 - Электр өрісінде эмульсия тамшыларының поляризациясы

Осылайша, эмульсия тамшылары электр өрісінің әсеріне түскенде поляризацияланып, эллипс тәрізді пішін түзеді. Тамшылардың соқтығысуы мен бірігуі бір-біріне жақын келген бөлшектердің поляризациялық зарядтарының таңбасы бойынша қарама-қарсы F кулондық байланысы есебінен жүреді.

30 суретте электр өрісі кернеуінің Ақшабұлақ кен орнының су-мұнай эмульсиясында тамшылардың жанау уақытына әсері бойынша жүргізілген тәжірибелік зерттеулердің нәтижелері көрсетілген. Электрон аралық кеңістікте жиілігі 50 Гц 50-100 В кернеуде тұрақты ток режимінде де, ауыспалы ток режимінде де тамшылардың бірігу уақыты (τ) – 0,2-0,4 с құрайды. Дәлелі, при некотором критическом значении, превышающем 200 и более вольт наблюдается как ускорение слияния капель, так и увеличение значения пробоя электрических зарядов между электродами. Содан соң, 200 және одан жоғары вольттан асатын кейбір сыни мәндерде тамшылардың бірігуі жылдамдағаны байқалады. Эмульсия тамшыларының бетінде адсорбциялық қабаттың бұзылуы энергияның біршама сыни көрсеткішін қажет етеді деп болжауға болады. Шикі мұнайда реагенттің концентрациясы – 400 ppm. құрайды.



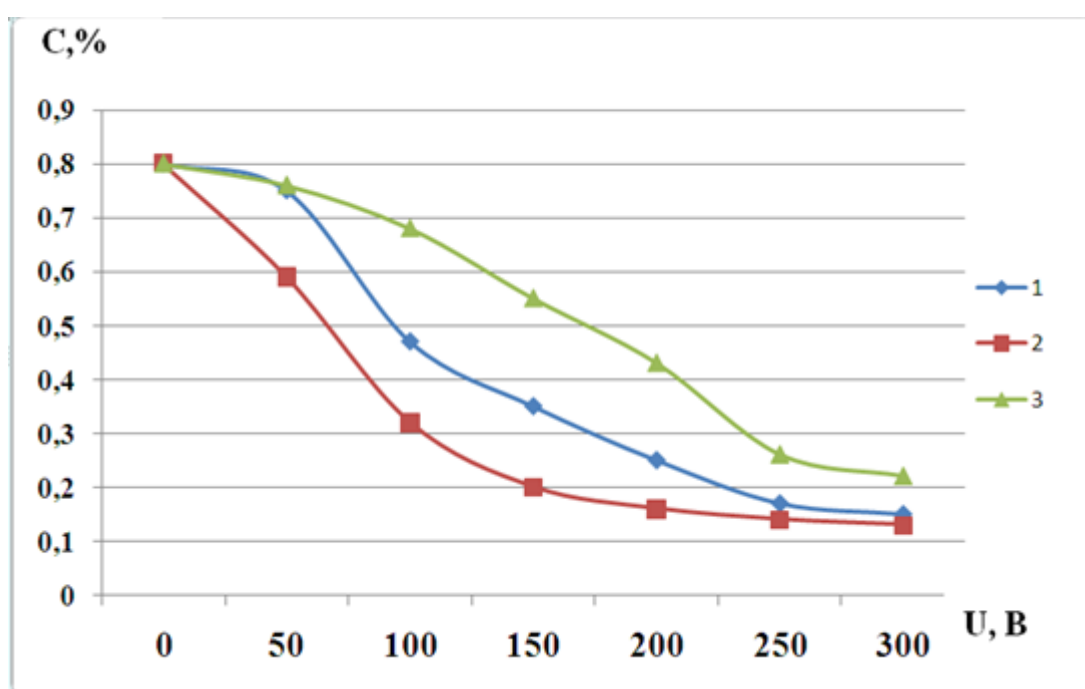
1 - тұрақты ток; 2 – ауыспалы ток.

Сурет 30 - Электр өрісі кернеуінің әртүрлі мәндерінде эмульсия тамшыларының бірігу уақытына электр өрісі кернеуінің әсері

Су-мұнай эмульсиясы тамшыларының коалесценция процесіне жұмыс аймағының геометриясы мен электрод аралық кеңістіктегі электродтар арасындағы ара-қашықтық, орналасу бұрышы мен реагент-деэмульгатордың белгілі бір концентрациясында электр өрісінің кернеуі әсер ететіндігі дәлелденді. Деэмульгирлеуші әсері бар реагенттер концентрациясының келесі

реагенттердің: оксиэтилденген май қышқылдарының; метанолмен этерификацияланған май қышқылдарының; этанолмен этерификацияланған май қышқылдарының қатысуымен су-мұнай эмульсиясының бұзылу қарқындылығына әсері зерттелді.

31 суреттен деэмульсация процесінің ең жақсы көрсеткішіне оксиэтилденген май қышқылдарын қолданғанда (2 қисық), сосын метанолмен этерификацияланған май қышқылдарының қолданғанда (1 қисық), сосын этанолмен этерификацияланған май қышқылдарының қолданғанда (3) қол жеткізуге болатындығын көреміз. Осылайша, ауыспалы тоқ пен реагенттің белгілі бір концентрациясымен бірге әсер еткенде 250-300 В электр өрісінің кернеуінде сыналып отырған мұнайда эмульсиялық судың мөлшерін 0,15-тен 0,20% дейін төмендетуге болады. Тәжірибелер ауыспалы токтың 50 Гц жиілігінде жүргізілді.



1 – метанолмен этерификацияланған май қышқылдары; 2 – оксиэтилденген май қышқылдары; 3 – этанолмен этерификацияланған май қышқылдары. Шикі мұнайдағы реагенттің концентрациясы - 400 ppm. құрайды.

Сурет 31 - Деэмульгирлеуші реагенттердің қатысуымен су-мұнай эмульсиясының бұзылу қарқынына электродтардың арасындағы кернеудің әсері

Осылайша, парафинді (балауызды) мұнайды өндіру мен дайындау жағдайында жүргізілген талдаулардың негізінде мұнайдың табиғи беттік-активті заттармен – асфальтендермен және шайырлармен түзетін тұрақталған тұрақты су-мұнай эмульсиясын қарапайым жолмен бөлу қиын. Бұл көмірсутекті шикізатты тасымалдауда және өндеуде бір қатар қиындықтарға әкеп соғады. Мұндай эмульсиялардың тұрақтылығы жоғары болуынан оларды

тек реагенттердің көмегімен және электр өрісімен әсер ету арқылы ғана бөлуге болады. Су-мұнай эмульсиясын бұзуға арналған тәжірибелік зертханалық қондырғының сызба-нұсқасы жасалды. Су-мұнай эмульсияларының бұзылуы мен тамшыларының бірігу процесіне электродтардың геометриясы, олардың орналасу бұрышы мен 400 ppm тең реагент-деэмульгатордың белгілі бір концентрациясында электродтар арасындағы кеңістіктегі электр өрісінің кернеуі әсер ететіндігі дәлелденді.

Жүргізілген зерттеулер электродтардың көрсетілген құрылымында және электрлік пен химиялық әдістерді біріктіру арқылы өндірістік жағдайда мұнайды сусыздандыру көрсеткішін айтарлықтай арттыруға болатындығын көрсетеді.

Әрі қарай гудроннан экстракцияланған, изопропанолмен май қышқылдары қоспасын қышқылды-катализдік этерификациясынан деэмульгаторлар алынды. Май қышқылдарын этерификациялау процестері негізінен биодизель алу тұрғысында қызығушылық тудырады және өте жақсы зерттелген [271]. Бірақ изопропанолмен гудронның май қышқылдарын этерификациялау шарттары мен алынған өнімнің деэмульгациялау қабілетінің арасындағы байланыс бұрын зерттелмеген. Бұл факт жаңа потенциалды деэмульгаторларды алу мүмкіндіктерін зерттеуге итермеледі. Изопропанолмен май қышқылдарын этерификациялауды 3.4.3.2 бөлімінде сипатталған әдіс бойынша жүргіздік.

Гудрон Шымкент қаласында орналасқан «Шымкентмай» АҚ алынды. Тиімділігі жоғары сұйықтықтық хроматографиямен анықталған шайырдың құрамы келесідей, масс. %: май қышқылдары – 55,2; қалғандары – 44,8.

Деэмульсацияда тәжірибелер үшін Құмкөл кен орнынан алынған шикі мұнай пайдаланылды. Мұнайдың құрамын тиімділігі жоғары сұйықтықтық хроматографиямен (Varian Pro) анықтадық. Шикі мұнайдың сынамасының құрамы: тығыздығы (20°C) - 813 кг/м³; кинематикалық тұтқырлығы (20°C) - 12,1 мм²×с-1; °API 42,5; судың мөлшері - 8,52 көл. %; тұздың мөлшері - 98 кг×м³; хош иісті заттардың мөлшері - 6,8 масс.%; күкірттің мөлшері - 0,24 масс.%; парафиндердің (балауыздардың) мөлшері - 11,1 масс.%; асфальтендердің мөлшері - 0,46 масс.%; шайырдың мөлшері - 5,19 масс.% болды.

Алдында мұнайдың сынамасын барлық қатты қоспалардан тазарту үшін центрифугаладық және алдын-ала 70°C дейін қыздырдық. Сосын дистильденген судың белгілі бір мөлшерін 100 мл мұнаймен механикалық араластырғыштың (Mslos18-23) көмегімен 2800 – 3000 айн./мин. 10 минут араластырдық, құрамында 20 масс.% су мөлшері бар су-мұнай эмульсиясын алу үшін және шикі мұнай сынамасындағы судың мөлшерін есептеу үшін. Эмульсияның рН көрсеткішін NaOH көмегімен рН = 7,0 дейін жеткіздік.

Салыстырмалы ерігіштік санын (СЕС) анықтау. Деэмульгаторлар үшін СЕС мәнін [272] жұмыста ұсынылған әдістемелер бойынша таптық. Зерттелетін деэмульгатордың 1 граммын 15 мл толуолмен, диметил эфирімен және этиленгликольмен жақсылап араластырдық. Алынған ерітіндіні ерітінді

тұрақты лайланғанға дейін дистильденген сумен титрледік. Судың көлемін (мл) әрі қараай СЕС анықтау үшін пайдаландық.

Гудроннан бөлініп алынған бос май қышқылдарының қоспасының (БМҚҚ) құрамында 75% жуық қанықпаған май қышқылдары болатындығын айта кету керек. Гудроннан май қышқылының бөліну көрсеткішін келесідей есептедік:

Бөліп алу дәрежесі

$$\text{Бөліп алу дәрежесі} = \frac{8,65 \times 0,938}{20 \times 0,552} \times 100\% = 73,49\% \quad (22)$$

мұндағы 8,65 г – БМҚҚ массасы, 0,938 – БМҚҚ май қышқылының массалық үлесі, 20 г – гудронның массасы және 0,552 – гудрондағы бос май қышқылдарының массалық үлесі.

Деэмульгатордың 20 бөлік/млн мөлшерінде (дозасында) су-мұнай эмульсиясынан суды бөліп алудың нәтижесі барлық 14 синтезделген деэмульгаторлар үшін 15 кестеде көрсетілген; су-мұнай эмульсиясы мен деэмульгатордың қоспасын судың максималды мөлшерде бөлінуін қамтамасыз ету үшін 2 сағатқа қойдық.

Кесте 15 - Деэмульгаторлардың эмульсиядан суды бөлу қасиетіне оларды алу жағдайының әсері (деэмульгациялау ұзақтығы – 2 сағат, деэмульгатордың мөлшері (дозасы) – 20 б/млн)

Деэмульгатордың нөмірі	Этерификация процесінің температурасы (К)	Процестің ұзақтығы, (сағат)	H ₂ SO ₄ /БМҚҚ қатынасы (масс.%)	Суды бөлу, %
1	355	2	1,5	2,6
2	385	2	1,5	24,8
3	355	4	1,5	15,9
4	385	4	1,5	39,2
5	355	2	2,5	14,4
6	385	2	2,5	26,1
7	355	4	2,5	28,5
8	385	4	2,5	64,8
9	340	3	2	3,4
10	400	3	2	61,7
11	370	1	2	31,6
12	370	5	2	28,0
13	370	3	1	12,9
14	370	3	3	18,7

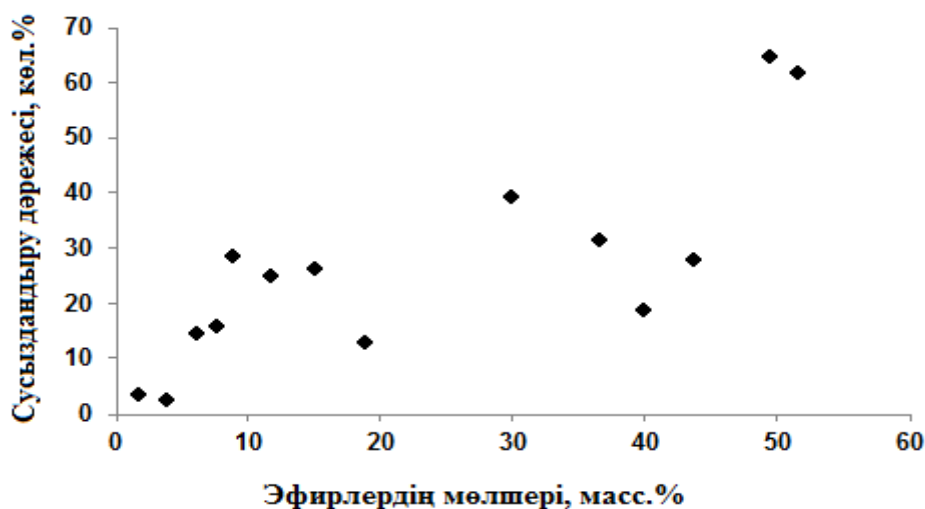
8 және 10 үлгілер айтарлықтай жоғары деэмульгациялау белсенділігін көрсеткендігін айта кету керек, ал 1 мен 8 үлгілер болса өте төмен көрсеткіштер көрсетті. Әрі қарай зерттеулер деэмульгаторлардың құрамы мен қасиетінің және олардың деэмульгациялау қасиетінің арасындағы байланысты анықтауға бағытталды.

16 кестедегі мәліметтер бойынша, май қышқылдары қоспасын изопропанолмен автоклавта жоғары температурада және 0,8-1,0 МПа қысымда өңдеу күтілгендей май қышқылдарының ішінара этерификациялануына әкеп соқты. Негізінен қоспаның компоненттері ретінде келесі жай эфирлер анықталды: изопропил линолеат, изопропил линоленат, изопропил олеат және изопропил пальмитат.

Кесте 16 - Деэмульгаторлардың құрамы

Деэмульгатордың нөмірі	Деэмульгаторлардың құрамы, масс. %			
	Май қышқылдарының эфирлері	Май қышқылдары	Na ₂ SO ₄	Басқа компоненттер
1	3,7	87,5	1,4	7,4
2	11,5	79,5	1,3	7,7
3	7,4	83,6	1,4	7,6
4	29,8	61	1,4	7,8
5	6	83,2	2,3	8,5
6	14,9	74,4	2,2	8,5
7	8,7	80,3	2,3	8,7
8	49,3	40,2	2,5	8,0
9	1,5	89	2	7,5
10	51,4	38,1	1,9	8,6
11	36,4	53,6	2,1	7,9
12	43,5	47	2,1	7,4
13	18,6	73,2	1,0	7,2
14	39,7	50,6	2,9	6,8

Ереже бойынша, қоспада май қышқылдары эфирі мөлшерінің артуы оның деэмульгациялау қабілетін арттырады, сонымен қатар, «эфирдің мөлшері – қоспаны деэмульгирлеу» қатаң тәуелділігі анықталмады (31 сурет).

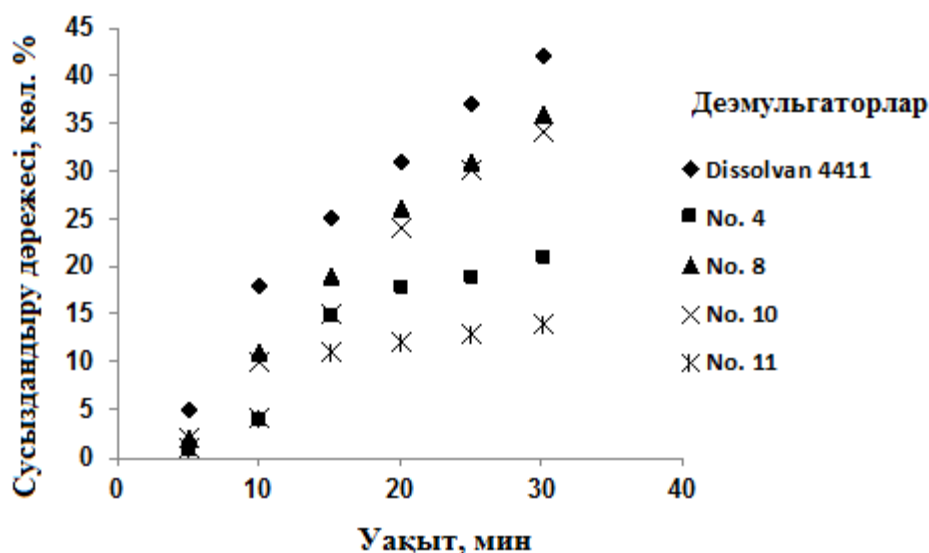


Эмульсиядағы судың мөлшері – 20 масс.%, деэмульгатордың мөлшері (дозасы) – 20 мд, рН=7, температура 70 °С, уақыт – 2 сағат.

Сурет 32 - Деэмульгатордың құрамындағы эфирдің мөлшері мен сусыздандыру дәрежесінің арасындағы корреляция

Деэмульгатордағы эфирдің мөлшері мен суды бөлудің арасындағы корреляция коэффициенті $r = 0,790$ құрады. Сонымен қатар, іріктеудің ішіндегі екі ең тиімді деэмульгатордан басқаларында корреляция коэффициенті 0,60 дейін төмендеді. Бұдан май қышқылы эфирлері эмульсиядан суды бөлу процесінде маңызды роль атқаратындығын байқаймыз. Дегенмен, май қышқылдарының (әлсіздеу болса да) қоспаның деэмульгациялануына әсері бар екендігін жоққа шығаруға болмайды. Май қышқылдарының күрделі эфирлерінен айырмашылығы май қышқылдарының өздері деэмульгаторлар болып табылмайды. Сондықтан май қышқылдарының күрделі эфирлерінің мөлшері төмен (49,3 – 51,4% қарсы) және май қышқылдарының анағұрлым жоғары мөлшеріне (40,2 – 38,1% қарсы) қарамастан №10 қоспа №8 қоспаға қарағанда жоғары деэмульгациялау қабілетін көрсеткендігі қызық болды. Бұл жағдайда №10 қоспаның деэмульгациялау әсерінің синергизмімен түсіндіруге болады.

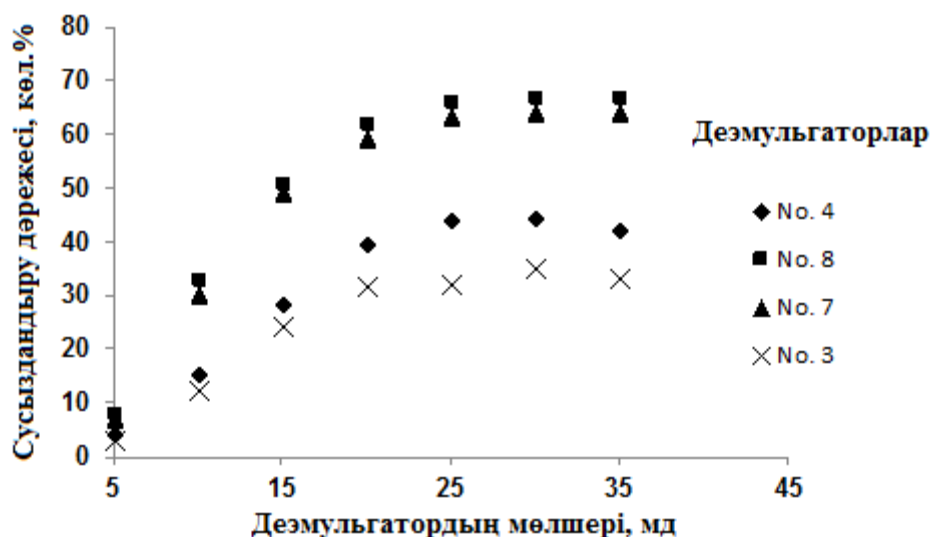
Осы зерттеулер аясында алынған төрт деэмульгаторлардың және Dissolvan 4411 коммерциялық деэмульгаторының тиімділіктерін салыстыру үшін бір қатар тәжірибелер жүргізілді. Сондай-ақ, алдыңғы тәжірибелердегідей сумұнай эмульсиясы қолданылды. 33 сурет 5 деэмульгаторлар үшін эмульсиядан суды бөлінің коалесценция уақытына (5-тен 30 мин. дейін) тәуелділігі көрсетеді.



Эмульсиядағы судың мөлшері – 20 масс.%, деэмульгатордың мөлшері (дозасы) – 20 мг, рН=7, температура 70 °С, уақыт – 2 сағат.

Сурет 33 - Коалесценция уақытының әртүрлі деэмульгаторлар үшін эмульсияны сусыздандыру дәрежесіне әсері

34 суреттен көріп отырғанымыздай, Dissolvan 4411 коммерциялық деэмульгатор күтілгендей басқа үлгілердің барлығына қарағанда жоғары тиімділік көрсетті. 8 және 10 деэмульгаторлары қалған екеуіне (4 және 11) қарағанда жақсы тиімділік көрсетті. Деэмульгатор мөлшерінің (дозировкасының) эмульсиядан суды бөлуге әсері 33 суретте көрсетілген. № 4, 8, 10 және 11 қоспалардың мәліметтері көрсетілген.



Сурет 34 - Деэмульгатор мөлшерінің судың бөлінуіне әсері. Эмульсиядағы судың мөлшері 20 масс.%; рН=7; температура 70°C; уақыт 2 сағат

Барлық төрт тестіленген деэмульгаторлар үшін суды максималды бөлу миллионға 25 бөлік мөлшерлеуде қол жеткізілді. Мөлшерлеуді әрі қарай арттыру майдың сусыздандыру көрсеткішіне әсер етпейді. Сонымен қатар, 4 деэмульгатор суды аздап азырақ бөлуді, бұл эмульгирлеу аймағына сәйкес келуі мүмкін. Бұл 25 бөл./млн жоғары мөлшерде деэмульгатордың сусыздандыру қасиеті төмендейтіндігін көрсетеді.

Dissolvan 4411 үшін суды бөлу 25 бөл./млн мөлшерінде 84 көл.% құрады.

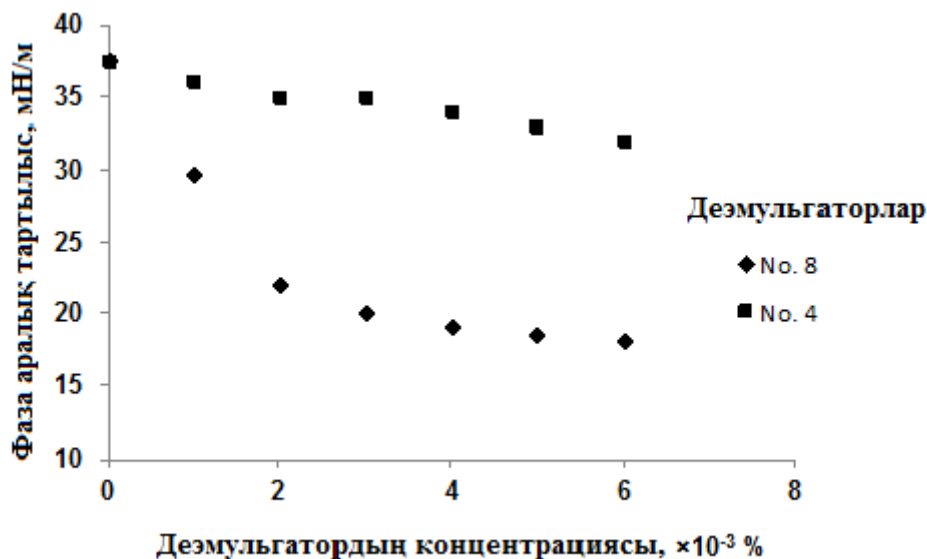
Толуол-су динамикалық фаза аралық тартылыс.

Мұнай-су бөліну шекарасында фаза аралық тартылысты әлсірету қабілеті деэмульгатордың ең маңызды ерекшеліктерінің бірі деп танылды. Бұл жағдай тестіленетін деэмульгаторлардың беттік-активті қасиеттерін объективті бағалауға кедергі болуда.

35 суретте рН = 7-де толуолдағы №4 және №8 қоспалардың әртүрлі концентрацияларының қатысуымен толуол-су бөліну шекарасында фаза аралық тартылыстың өзгеруі көрсетілген.

Толуолдағы №8 деэмульгатордың концентрациясын 0,002 масс.% дейін арттыру фаза аралық тартылысты бірден 37,4-тен 22,0 мН/м дейін әлсіретеді, бұл толуол-су бөліну шекарасында деэмульгатордың адсорбциялануынан туындайды. Толуолда беттік-активті заттардың мөлшері 0,002 масс. % көп болса фаза аралық тартылыс анағұрлым азырақ әлсірейді. Бұл құбылыс

молекулалардың жоғары концентрацияларында беттік-активті заттар (БАЗ) беттік қабатқа шөге алмайтындығымен түсіндіріледі. Микроагрегаттар, яғни БАЗ молекулаларының сфералық кластерлерінің микроагрегаттары түзіле бастайды, бұл микроагрегаттар фаза аралық тартылысқа әсер етпейді. №4 деэмульгатор қарастырылып отырған жүйеде фаза аралық тартылысты аздап әлсіретеді, бұл су-мұнай эмульсиясынан судың бөлінуіне байланысты болуы мүмкін.



Сурет 35 - №4 және №8 деэмульгаторлар концентрациясының «толуол-су» шекарасындағы фаза аралық тартылысқа әсері. Температура 25 °С, рН=7

Салыстырмалы ерігіштік саны (СЕС) мен деэмульгациялау қасиетінің арасындағы корреляция. [273] жұмыстың авторлары бір жүйедегі деэмульгаторлардың СЕС мен олардың сусыздандыратын қасиетінің арасында корреляцияның болатындығын анықтады. Бұл жұмыста біз изопропанолмен май қышқылдарын этерификациялау арқылы алынған деэмульгаторлар үшін осы корреляцияның пайда болу гипотезасын тексердік. Үлгілердің жеткілікті санымен қамтасаңыз ету үшін СЕС мәні барлық деэмульгаторлар үшін алынды.

Деэмульсация мен корреляция коэффициенті 0,644 СЕС көрсеткіштерінің арасында корреляция болатындығы анықталды. Негізінен, СЕС жоғарылауы сусыздандыру тиімділігінің артуына әкеп соқты, бірақ ерекшеліктер де болды [274].

Гудронның май қышқылдарын изопропанолды катализдейтін қышқылмен этерификациялау нәтижесінде 14 қоспа алынды, олар құрамындағы су мөлшері 20 масс.% су-мұнай эмульсиясына қатысты олардың деэмульсациясы қосымша сынақтан өткізілді. Деэмульгатордағы жай эфирлердің мөлшері мен судың бөліп алудың арасындағы корреляция – 0,790 құрайтындығы анықталған. Ең жоғары деэмульгациялау қасиетін көрсеткен төрт деэмульгаторлар үшін суды максималды бөлу (67 көл.% дейін су) 25 бөл./млн мөлшерлемесінде (доза) орын

алды, ал Dissolvan 4411 коммерциялық деэмульгатор болса дәл сондай мөлшерлемеді (дозада) - 84 кел.% көрсетті.

Эмульсияны сусыздандырудың деэмульгатордың салыстырмалы ерігіштік санына тәуелділігі барлық алынған қоспалар үшін анықталды және корреляция коэффициенті – 0,644 тең болатындығы анықталды. Деэмульгациялау тиімділігінің ең жоғары көрсеткіші (20 бөл./млн мөлшерлемесінде (доза) 64,8% суды бөлу) май қышқылдарын этерификациялаудың төмендегі жағдайында алынған қоспада байқалды: жұмысшы температура – 385°K, процестің ұзақтығы – төрт сағатты құрайды. Алынған нәтижелер өндірістік жағдайда шикі мұнайды сусыздандыруға арналған деэмульгаторларды өндірудің жаңа әдістері мен арзан көздерін іздестіру мүмкіндіктерін ашады [275].

3.5 Экономикалық тиімділігін есептеу және мұнайды эмульсациялау үшін алынған реагенттерді сынау

Есептеулерді жүргізу үшін бастапқы мәндер – шикізаттың (гудрон, оксиэтилен) бағасы, қосалқы материалдар, энергетикалық құралдар, жалақы болды. Өзіндік құн калькуляциясы барлық шығын баптары бойынша және өзіндік құнға жатқызылған өндірістен тыс шығындардың үлесі дербес және өндіруші зауыттың бағасы бойынша есептелді. «ГОКМҚ» деэмульгаторы өндірісінің өзіндік құнының суммарлық калькуляциясы оптималды технологиялық режимге байланысты есептелді. Жылына 1450 тонна гудронды өңдеу үшін 3 ауысымды үздіксіз өндірісті ұйымдастыру қажет. Госсипол шайырын өңдеу өнімдері өндірісіне кететін шығындардың құрылымы 17 кестеде көрсетілген.

Кесте 17 - Өндірілетін өнімге жұмсалатын шығындардың құрылымы

Шығындардың экономикалық элементтері	Шығындар, %
1 Шикізат және негізгі материалдар	85
2 Қосалқы материалдар	2,5
3 Отын	0,3
4 Энергия	0,6
5 Амортизация	1,6
6 еңбек ақысы мен әлеуметтік сақтандыруға аударымдар	8,6
7 Басқа да шығындар	0,8

Гудронды утилизациялауда «ОЭМҚ» деэмульгаторы өндірісінің экономикалық эффектісін есептеу үшін калькуляцияның негізгі баптарының стандартты номенклатурасы қолданылды: шикізат пен материалдар; технологиялық мақсаттарға қажетті отын мен энергия; өндірістік жұмысшылардың еңбек ақысы; Жалпы өндірістік шығындар; жалпы шаруашылық шығындар; басқа да өндірістік шығындар; коммерциялық шығындар [276,277].

Экономикалық эффект 1 тауарлық өнімге жұмсалған шығын көрсеткіші бойынша есептелді. Жоспарланған кезеңде тауарлық өнімнің өзіндік құнын төмендетуден абсолюттік үнемдеу келесі формуламен есептеледі:

$$\mathcal{E}_{\text{абс.т.н.}} = \frac{Z_{\text{тнб}} - Z_{\text{тпн}}}{100}; \quad (23)$$

Сол көрсеткіштерден есепберу кезеңімен салыстырғанда жоспарланған кезеңде тауарлық өнімнің 1 т жұмсалған шығындарды төмендету пайызын анықтайды ($S_{\text{т.п.}}$):

$$S_{\text{т.п.}} = \frac{Z_{\text{тнб}} - Z_{\text{тпн}}}{Z_{\text{тнб}}} \cdot 100; \quad (24)$$

мұндағы $Z_{\text{тнб}}$ – есепберу кезеңінде 1т тауарлық өнімге жұмсалған шығындар, теңге; $Z_{\text{тпн}}$ - жоспарлау кезеңінде 1т тауарлық өнімге жұмсалған шығындар, теңге; $T\Theta$ – жоспарлы кезеңде тауарлық өнімнің құны, мың тг.

Шығындардың дәрежесіне бір қатар факторлар әсер ететіндігін есте ұстау қажет, соның ішінде шығын нормалары мен материалдар бағасының өзгеруі, еңбек өнімділігінің артуы, өндіріс көлемінің өзгеруі және т.б. Осыған байланысты есептегенде жоғарыда айтылып өткен әр фактордың әсерін жалпы эффектте анықтау қажет (18 кесте).

Кесте 18 - Өнімнің өзіндік құнының төмендеуіне техника-экономикалық факторлардың әсерін есептеу

Факторлар	Есептеу әдістері	Шартты белгілері
1	2	3
1.техникалық деңгейін көтеру		
Шикізатты, материалдар мен басқа да еңбек құралдарын үнемдеу есебінен өнімнің өзіндік құнын төмендету	1.Тікелей есептеу әдісімен	\mathcal{E}_m – осы фактор бойынша өзіндік құнын төмендетуден үнемделетін сома; H_0 және H_n – тиісті шараны енгізгенге дейін және енгізгеннен кейін өнімнің бірлігіне жұмсалған еңбек құралдары шығындарының нормасы (есеп беру мен жоспар бойынша); C_0 және C_n – есеп бойынша және жоспар бойынша бағасы; N – шараны жүргізу уақытынан бастап жоспарланған кезеңнің соңына дейін шығарылатын өнім бірлігінің саны
	2.Тауарлық өнімнің материалды қажетсіну көрсеткішін қолдану әдісімен	d_0 және d_n - шараны енгізгенге дейін және енгізгеннен кейін тауарлық өнім шығаруға негізгі және қосалқы материалдар құнының қатынасы; $T\Theta$ – жоспарлы кезеңдегі тауарлық өнімнің көлемі

	3. Индексті әдіспен	\mathcal{E}_{mi} – материалдық шығындардың элементіне өзіндік құнды төмендетуден қалатын үнем; I_{mi} – материалдық шығындардың сол түріне кететін шығын нормасын өзгерту индексі; $I_{ци}$ – шикізаттың, материалдар мен отынның сол түрінің көтерме бағасын өзгерту индексі; I_N - тауарлық өнім өндірісін арттыру индексі; d_o – есеп еру жылында тауарлық өнім бағасындағы еңбек құралдарының сол түріне кететін шығынның меншікті түрі
Жаңа техника мен прогрессивті технологияларды ендіру нәтижесінде еңбек өнімділігін арттыру есебінен өнімнің өзіндік құнын төмендету	1. Индексті әдіспен	\mathcal{E}_m – осы фактор бойынша өзіндік құнын төмендетуден үнемделген сома; I_3 – жоспарланған кезеңде өндірістік жұмысшылардың орташа еңбек ақысын өсіру индексі; $I_{пр.т}$ – жоспарланған кезеңде өндірістік жұмысшылардың еңбек өнімділігін арттыру индексі; I_N – тауарлық өнім көлемін арттыру индексі; d_3 – есеп беру жылында тауарлық өнімнің өзіндік құнымен өндірістік жұмысшыларға төлемдермен еңбек ақысының меншікті салмағы;
	2. Өнім бірлігінің еңбек сиымдылығының төмендеуін есептеу әдісі	t_{oj}, t_{nj} – шараны егізгенге дейін және енгізгеннен кейін норма-сағаттағы өнім бірлігі; $\mathcal{C}_{oj}, \mathcal{C}_{nj}$ – шараны егізгенге дейін және енгізгеннен кейін жұмысшының орташа сағаттық тарифтік мөлшерлемесі; B_c – жұмысшылардың сол категориясына берілетін қосымша еңбек ақысының орташа пайызы; Γ - әлеуметтік сақтандыруға берілетін аударымдардың бекітілген пайызы; N_n - жоспарлы кезеңде жасалатын бұйымның саны; \mathcal{E}_3 - осы фактор бойынша өзіндік құнын төмендетуден үнемделген сома.
	3. Есептеу әдісімен мерзімдік еңбекақыдағы жұмысшыларды қысқарту	P – қысқартылатын жұмысшылардың саны; $Z_{ор}$ – жұмысшылардың сол категориясының орташа айлық еңбек ақысы; Γ – әлеуметтік сақтандыру аударымының бекітілген пайызы; m - шараны енгізгеннен бастап, жылдың соңына дейінгі айлардың саны
2. Өнім көлемін өзгерту	1. Есептеу әдісімен шартты-тұрақты шығындардан салыстырмалы үнемдеу	$\mathcal{E}_{шт}$ – шартты-тұрақты шығындардан үнемдеу; $\Pi_{шт}$ – шартты-тұрақты шығындардың сомасы; T_b – есеп беру жылымен салыстырғанда жоспарланған жылы өндіріс көлемін арттыру пайызы

Өнімнің өзіндік құны зауыттық өзіндік құны мен өндірістік емес шығындардың қосындысынан шығады. Толық өзіндік құн өндірістік өзіндік құнға өндірістік және өндірістік емес шығындарды қосудан тұрады. «Шикізаттар мен материалдар» бабтарында шығарылатын деэмульгаторлардың негізін құрайтын шикізат пен материалдардың құны есептелген (салып алынған және өзіндік), оған транспорттық шығындар (5%), сондай-ақ қосымша материалдарға жұмсалатын шығындар қосылады. «Отын және еңбек ақы» және «әлеуметтік қажеттіліктер аударымы» бабтары бойынша қолданыстағы заңнамамен қарастырылған шығындар есептелді. Еңбек ақы операторларға, механиктерге және машинисттерге саналды. «Қондырғыны пайдалану мен күту бойынша шығындар» бабында амортизацияға, қондырғыны ағымдық жөндеу жұмысына, жүктерді кәсіпорынның аумағында жылжытуға кеткен шығындар есептелді. Цехтық, жалпы зауыттық, өндірістік емес шығындарды да қызметкерлерді ұстауға, өнім мен шикізатты жеткізуге кеткен шығындарға қостық [279-282]. Суммарлық калькуляция 19 кестеде көрсетілген.

Кесте 19 - Калькуляция бабтары бойынша «ГОЭМК» деэмульгатор өнімінің өндірісіне кететін шығындар

Шығындардың аты	Өлшем бірлігі	Шығын нормасы	Бірлігінің құны (теңге)	Сома (теңге)
2	3	4	5	6
1 Шикізаттар мен материалдар Негізгі шикізат Этилен оксиді Госсипол шайыры Қалған материалдар барлығы	тонна тонна тонна	0,875 0,313 0,125	120 000 10000 15000	105000 3130 1875 110 005
2 Технологиялық мақсаттарға қажетті отын мен электр энергиясы Электрэнергия Су мөншасы Өңделген су Барлығы	т.квсағ. г. кал т.м ³	3,7 3,290 8,420	4968 3355 3428,2	18381,6 11037,9 28865,4 58 284,9
3 Өндірістік жұмысшылардың еңбек ақысы	теңге	-	-	68000
4 Өндірістік жұмысшылардың еңбек ақысына қосылатын аударымдар (40%).	теңге	-	-	27200
5 Жалпы өндірістік шығындар - негізгі өндірістік жұмысшылардың еңбек ақысына 10%.				6800

6 Жалпы шаруашылық шығында – негізгі өндірістің жұмысшылардың еңбек ақысына -20%				13600
7 Тасымалдау мен бұйа-түюге (фасовка) кеткен шығындар – өндірістік өзіндік құнының 5%				14194,5
Полярлық өзіндік құны				298 084,5

Осылайша, «ГОЭМҚ» реагентінің өнеркәсіптік өндірісінің өзіндік құны өнімнің 1 кг – 298 084,5 теңгені құрайды. Әрі қарай деэмульгатордың бір тоннасына өндіруші құнының деңгейі мен бір тоннаны сатудан түсетін пайданың көлемін анықтадық, егер өндіруші үшін қолайлы табыстылық – 20% құраса.

1 тоннасына өндірушінің бағасы – $298\,084,5 \cdot 1,2 = 357\,700$ теңгеге тең. Бір тоннаны сатудан түсетін пайда $298\,084,5 \cdot 0,2 = 59\,617$ теңгені құрайды (20 кесте).

Кесте 20 - «ОЭМҚ» реагентінің 1 мың тоннасын өндіру мен сатудың экономикалық тиімділігін есептеу.

Атауы	Өнімнің көлемі, т	1 т өнімнің өзіндік құны (теңге)	1 т бағасы, (теңге)	1000 т өнімді сатудан түсетін пайда, (теңге)	Табыстылық деңгейі, (%)
«ГОЭМҚ» деэмульгаторы	1000	298 084,5	357700,0	59 617 000	20
Диссольван 4411	1000	930 240	687800,0		

1 тоннасына – 357 700 теңге болатын әбден бәсекелік бағаны ескеріп, өндіруші зауыт өзіне 1000 тонна өнімді сатудан – 59 617 000 теңге пайда түсіреді. Тұтынушының отандық өнімді алу эффектісі шетелдік аналогтардың көтерме бағаларындағы айырмашылығынан қаржылық құралдарды тікелей үнемдеу арқылы байқалады. Алынған нәтижелерге жүргізілген талдаулар шетелдік аналогтарынан еш кем түспейтін отандық «ГОЭМҚ» деэмульгаторын өндіру мен тұтыну тек өндіруші-зауыт пен тұтынушының тікелей экономикалық жағдайына оң әсерін тигізіп қана қоймай, сондай-ақ гудронды утилизациялау біршама экологиялық пайда әкеледі [255].

«STRATUS-OIL» ЖШС және «Мұнайгазпроект» ЖШС кәсіпорындарында алынған реагенттердің деэмульгациялау қасиетіне өндірістік-тәжірибелік сынақтар жүргізілді.

Сынақтың міндеті гудронның оксиэтилденген май қышқылдары мен гудрон май қышқылдары эфирлерінің (ГМКЭ) негізіндегі композициялық деэмульгаторлардың жасалған құрамдарының шикі мұнайды сусыздандыру мен тұзсыздандыру процестеріне әсер ету тиімділіктерін анықтау болды.

Мұнайды сусыздандыру мен тұзсыздандыру үшін ұсынылған құрамның сапасын бағалау үшін зерттелді: деэмульгатордың шығыны г/т; судың қалдық мөлшері, %; мұнайдағы тұздың мөлшері мг/л. Зерттеулердің нәтижелері 1 және 2 қосымшаларда көрсетілген.

ҚОРЫТЫНДЫ

1. Мәселелік жағдайға жүргізілген талдаулар негізінде Қазақстанның кен орындарынан, оның ішінде Оңтүстік-Торғай ұңғымасынан өндірілетін мұнайлардың басым бөлігі эмульсиялы екендігі көрсетілді, Қызылорда облысында өндірілетін бірқатар мұнайлардың сулану көрсеткіші – 90% құрайды. Мұнайды тасымалдау мен өңдеуге дайындауда ең алдымен импорттық реагент-деэмульгаторлар қолданылады, бұл мұнай өндіретін және өңдейтін компанияларға едәуір қаржылық шығынға түседі. Сондықтан, деэмульгирлеуші әсері бар химиялық реагенттер алу мақсатында қолжетімді жергілікті шикізатты іздеу өзекті және экономикалық тұрғыдан тиімді шешім болып табылады.

2. Май қышқылдары дистилляциясы гудронын фракциялау әдісі жасалды, жеке фракциялардың құрамы анықталды, оларды су-мұнай эмульсиясын бұзуда деэмульгирлеуші әсері бар химиялық реагенттерді синтездеуде қолдану мүмкіндігі анықталды. Негізгі факторлардың гудронның сабындалу процесіне әсер ету механизмі зерттелді, органикалық фазадан су фазасына май қышқылдарының диффузиялану процесін сипаттайтын теңдеулер таңдалды, гудронның модельдік үлгілері үшін бейтараптаудың лимитирлеуші сатысы анықталды.

3. Бос май қышқылдарының диффузия коэффициенті мен олардың концентрацияларының арасындағы байланысты сипаттайтын тәуелділік алынды, кинетикалық параметрлер (жылдамдық тұрақтысы, активация энергиясы) анықталды. Араластырғыш-тұндырғыш экстрактор мен роторлы-пульсациялық аппаратта май қышқылдарын бензинмен экстракциялау процестерінің технологиясы жасалып, оптимизацияланды.

4. Мақта гудронынан алынған май қышқылдарын оксиэтилдеу процесі жүргізілді, оның механикалық қасиеттері, кинетикасы зерттелді және процесті жүргізудің қағидалы әдісі негізделді, оксиэтилдеу процесін аппараттық-технологиялық жабдықтау мен реактордың типін дұрыс таңдау негізінде технологиялық сызба-нұсқалар жасалды. Алифатикалық спирттермен этерификациялау арқылы мақта гудроны май қышқылдары негізінде деэмульгирлеуші әсері бар химиялық реагенттер алынды.

5. Шикі мұнайды суыздандыруға арналған реагент-деэмульгаторлардың құрамы жасалып, зерттелді, деэмульгаторлар мен олардың қоспаларының құрамы оптимизация жүргізілді, синергетикалық әсер беру үшін комплексті әсері бар деэмульгаторлардың жаңа құрамдарын жасау қағидалары негізделді.

6. Бастапқы шикізат – май қышқылдарын алудың және олардың негізінде реагент-деэмульгаторларды алудың технологиялық сызба-нұсқасы жасалды. Деэмульгаторлардың деэмульгациялау қасиетін арттыру әдісінің, ұңғымалық өнімді суыздандыру мен тұзсыздандыруда синергизм эффектісін беру арқылы деэмульгаторлардың құрамын оптимизациялаудың тиімділігі анықталды. Гудронның оксиэтилденген май қышқылдары (ГОЭМК) мен гудрон май

қышқылдары эфирлерінің (ГМКЭ) негізіндегі реагент-деэмульгаторлар алынып, зерттелді.

7. Деэмульгаторларды алудың экономикалық тиімділігі есептелді және өндіріс жағдайында деэмульгирлеуші әсері бар алынған реагенттерге тәжірибелік-өндірістік сынақтар жүргізілді, олар шикі мұнайды жеткілікті дәрежеде сусыздандыру мен тұзсыздандыруды қамтамасыз етті.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. -Алматы.: Гылым, 2001. - 925 с.
2. Saltanat Elikbaevna Baibotaeva, Gulnaz Zhaksylykovna Moldabaeva, Kazim Sadykovich Nadirov and Kutzhanova Ashan Nurtayevna. Development of composition of complex to deal with complications at oil production // International journal of advanced research. 4(10), 831-837.
3. Бойко Г.И., Любченко Н.П., Маймаков Т.П., Шайхутдинов Е.М., Оразбекулы Е., Сабдалиева М.К. Химические реагенты для подготовки нефтей к транспорту: Научно-технологическое развитие нефтегазового комплекса: Доклады Восьмых Международных научных Надировских чтений / Игнатович А.В. – Алматы: 2010. - С. 150-155.
4. Семихина Л.П., Перекупка А.Г., Плотникова Д.В., Журавский Д.В. Повышение эффективности деэмульгаторов путем получения их наномодификаций.//Вестник Тюменского гос. ун-та.- 2009, № 6. – с.88-93.
5. Башкирцева Н.Ю. Композиционные деэмульгаторы для подготовки нефти. Автореферат.....канд. техн. наук. – Казань. – 1996. (см.94)
6. Лесничий В.Ф., Баженов В.П., Шипигузов Л.М. и др. Состав для обезвоживания и обессоливания нефти. Патент РФ №2105789. -1998. // БИ №6, 1998.
7. Тудрий Г.А., Варнавская О.А., Хватова Л.К. и др. Состав для обезвоживания и обессоливания нефти. Патент РФ №2126030. -1999. // БИ №4, 1999.
8. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. - Владивосток: Дальнаука. - 2011. – 288 с.
9. Евстигнеева Р. П. Тонкий органический синтез. – М.: Химия, 1991.- 435с.
10. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества / К. Р. Ланге. – М.: Химия, 2004. – 252 с.
11. Buchgraber M. , Ulberth F., Anklam E. Capillary GLC: a robust method to characterize the triglyceride profile of cocoa butter – results of intercomparison study // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2004. V. 52. P. 3855–3860.
12. Сметанин В И. Защита окружающей среды от отходов производства и потребления. — М.: Колос, 2000.— 232 с.
13. Макарчук А. Г. Мировые и отечественные тенденции развития производства биотоплива. Экономика АПК. — 2008. — № 7. — С. 152-155.
- 14.Тютюнников Б.Н. Химия жиров. - М.: Колос, 1992. – 448с.
15. Евстигнеева Р. П., Звонкова Е. Н. Химия липидов. - М.: Химия, 1983. – 329с.
16. Глушенкова А.И., Назарова И.П. Госсипол, его производные и их использование. Ташкент: ФАН, 1993. – 89с.

17. Аналитический обзор мирового рынка нефти на декабрь 2012./По данным International Energy Agency - Oil Market Report. – 23с.
18. Солодов В. А. Полиэфиры многоатомных спиртов и разработка деэмульгирующих составов на их основе: диссертация ... канд. техн. наук: Казань, 2007.-136с.
19. Надиров Н.К. Водонефтяная смесь, проблемы ее разделения. - Алматы: Гылым, 2009. – 148с.
20. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. / Учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002. - 672с.
21. Глаголева О.Ф. Технология переработки нефти. – М.: Химия Колос, 2007. - 400с.
22. Абрамзон А. А. Поверхностно - активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд.– Л.: Химия, 1988. – 200с.
23. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена – М.: Химия, 1982. – 748с.
24. Бесков В.С., Сафронов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. – М.: Химия, 1999. – 412с.
25. Зимаков П. В., Дымент О. Н., Богословская Н. А. и др. Окись этилена – М.: Химия, 1987. – 319с.
- 26 Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. - М.: Недра, 1982. - 221с.
- 27 Николаев В.Ф. Экспресс - методы тестирования композиционных продуктов нефтепромышленной химии и моторных топлив: монография / В.Ф. Николаев - Казань: Казан. нац. исслед. технол. ун- т. - 2012. -125с.
- 28 ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Технические условия. -2002.
- 29 Тронов В. П. Промысловая подготовка нефти.– Казань: ФЭН. - 2000. – 416с.
- 30 Логинов В.В. Обезвоживание и обессоливание нефтей.- М.:Химия, 1979. - 216с.
- 31 Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти за рубежом. - М.: Недра, - 1983.-223с.
- 32 Хамидуллин Р.Ф. Физико-химические основы и технология подготовки высоковязких нефтей: дис. ... докт. техн. наук. - Казань: КГТУ,- 2002. - 363с. (см.94)
- 33 Фахрутдинов Б.Р. Исследование влияния вязкости деэмульгаторов марки СНПХ на вязкость водонефтяных эмульсий и др.//Нефтяное хоз-во. - 2001. - № 10. - С. 87-89.
- 34 Фахрутдинов Б.Р. Изучение поверхностно-активных свойств неионогенных поверхностно-активных веществ/Б.Р. Фахрутдинов, О.А. Варанавская, Л.К. Хватова, Е.А. Лебедев, И.Н. Дияров //Ж.прикл.химии.-2001.- Т. Т.74, Вып.8. - С. 1378-1381.

35 Петров А.А. Изучение устойчивости углеводородных слоев на границе с водными растворами деэмульгаторов / А.А. Петров, С.А. Блатова // Химия и технология топлив и масел. - 1969. - №5. - С. 25-32.

36 Башкирцева Н.Ю. Композиции на основе неионогенных ПАВ для комплексного решения задач повышения нефтеотдачи, подготовки и транспортирования высоковязких нефтей : дисс. ... доктора техн. наук - г. Казань : КГТУ, -2009. - 360с. (см.94)

37 Трифонова О.Ю. Комплексный реагент для улучшения реологических свойств высоковязких нефтей / О.Ю. Трифонова, Н.Ю. Башкирцева, В.Г. Козин // В материалах всероссийской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». - М., 2001. - С. 135.

38 Заявка 51-28285. Япония, МКИ С10G33/04. Разрушение эмульсии нефти и воды: №2:708. - 1976.

39 Исследование влияния растворителя на эффективность, действия композиционного реагента Н.Ю. Башкирцева, О.Ю. Сладовская, Ю.А. Ковальчук // В материалах 2-го. Международного симпозиума "Advanced Science in Organic Chemistry". - Крым, -2006. - С. 65.

40 Заявка 1439793. Великобритания, МКИ С10G33/00. Смеси деэмульгаторов и способы разложения промысловых нефтяных эмульсий с их применением. - 1973.

41 Смирнов Ю.С. Современное состояние и перспективы развития деэмульгаторов для подготовки нефти за рубежом / Ю.С.Смирнов, Н.П. Мелошенко // сер. Нефтепромысл. дело: - Обзорная информация. - 1987. - Вып.17. - С. 39-47.

42 Петров А.А., Борисов С.И., Смирнов С.И. Механизм действия ПАВ как деэмульгаторов нефтяных эмульсий // Международный конгресс по поверхностно-активным веществам. - М. - 1978. - Т.3, 972-984 с.

43 Заявка 1439793. Великобритания, МКИ С10G33/00. Смеси деэмульгаторов и способы разложения промысловых нефтяных эмульсий с их применением. - 1973.

44 Бабалян Г.А., Ахмадиев М.Х., Э.Г.Нуриева Э.Г. Вопрос о механизме стабилизации и разрушения нефтяной эмульсии // Нефтяное хозяйство. - 1976. - №3. - С.56-58.

45 Материалы отраслевого совещания главных инженеров (технических директоров) НПЗ и директоров НИПИ. Кириши, 27-28 ноября 2001 г. Вып.1. М.: ЦНИИТЭнефтехим, -2001. - 135 с.

46 Калинина Э.В., Лапига А.Г., Поляков В.В. и др. Оптимизация качества. Сложные продукты и процессы. – М.: Химия, -1989. - 256с.

47 Современные методы исследования нефтей / Н.Н. Абрютин, В.В. Абушаева, О.А. Арефьев/Под ред А. И. Богомолова – Л.: Недра, -1984. - 431 с.

48 Петров А.А. Коллоидные стабилизаторы нефтяных эмульсий / А.А.Петров, Г.Н.Позднышев // В кн.: Обезвоживание нефти и очистка сточных вод: Тр. Гипровостокнефть. - М.: Недра. -1971. - 13. - С. 3-8.

49 Хамидуллина Ф.Ф. Разработка технологического регламента предварительного сброса пластовой воды и перекачки газожидкостной смеси на Тумутукском месторождении ООО «Татнефть-Геология». / Ф.Ф. Хамидуллина, Р.Ф. Хамидуллин, Р.М. Фатхутдинова, Р.Ф. Валиев // Технология нефти и газа. - М., 2012. - №6. - С. 45.

50 Анисимов П.А. Модернизация установки для обезвоживания высокообводненных нефтей на Красноярском месторождении / П.А. Анисимов, В.М. Нарушев, Л.Н. Баландин и др. // Нефтяное хозяйство. - 2000. - №1. - С. 57-59.

51 Хамидуллина Ф.Ф. Технология предварительного сброса, очистки пластовой воды и перекачки газожидкостной смеси на Тумутукском месторождении. / Ф.Ф. Хамидуллина, Р.Ф. Хамидуллин // Экспозиция Нефть Газ. - 2013. - № 4. - С. 101.

52 Хамидуллин Р.Ф. Композиция реагентов для подготовки смеси продукции скважин, добываемой методом внутрискважинного горения и других угленосных нефтей // Р.Ф. Хамидуллин, И.Н. Дияров, Ф.Ф. Хамидуллин // Тез. докладов Всесоюзной научно-технической конференции "Творческие возможности молодых нефтяников". - Альметьевск. - 1987. - С.133.

53 Шмелев В.А. Некоторые особенности процесса предварительного обезвоживания нефти / В.А. Шмелев, В.Х. Шаймарданов // Нефтяное хозяйство. - 1998. - №3. - С.73-75.

54 Методики испытаний деэмульгаторов для промысловой подготовки нефти: Методические указания/ Казан. гос. технолог. ун-т; Сост.: д.т.н. Сахабутдинов Р.З., к.т.н. Губайдулин Ф.Р., д.т.н., проф. Хамидуллин Р.Ф., Казань. - 2009. - 35с.

55 Космачева Т.Ф. Совершенствование технологии подготовки нефти на основе оптимизации применения деэмульгаторов. Автореф.....канд.техн. наук. – Бугульма. – 2005. (см.94)

56 СТ-07.1-00-00-02. Стандарт «Порядок проведения лабораторных и опытно-промысловых испытаний химических реагентов для применения в процессах добычи и подготовки нефти и газа». - 2013.

57 Башкирцева Н.Ю., Сладовская О.Ю., Ковальчук Ю.А., Подготовка нефти на месторождениях ОАО "ЛУКОЙЛ" // Труды всероссийской научно-практической конференции "Большая нефть XXI века".- Альметьевск. - 2006.

58 Оринбасаров К. О. Повышение эффективности деэмульсации высокопарафинистых нефтей месторождений Южно-Торгайского прогиба. – Автореферат..... канд. техн. наук. - Москва – 2005. (см.94)

59 Шипигузов Л.М. Опыт применения композиционных деэмульгаторов. /"НЕФТЕГАЗ INTERNATIONAL". – 2008. №2. - С.43-46.

60 Фомин Г.С., Фомина О.Н. Нефтегазовая энциклопедия международных стандартов. – М.: Протектор. – 2012. – 832с.

61 Жаринов Ю.Б. и др. Современные тенденции химической технологии и теплоэнергетического комплекса (технологии 21 века): Матер. Всероссийского инновац. форума. Барнаул: АлтГТУ. -2011. – 137с.

62 Оптимизация составов композиций для обезвоживания и обессоливания амбарной нефти: Вестник КазНТУ им. К.И. Сатпаева, / Абайылданов Б.К., Абдели Д.Ж., Нурабаев Б.К., Ескожиева А.Б., Тусупкалиев Е.А. – Алматы.-2010. № 5. - С. 153-157.

63 Химические реагенты для подготовки нефтей к транспорту: Научно-технологическое развитие нефтегазового комплекса: Доклады Восьмых Международных научных Надировских чтений / Бойко Г.И., Любченко Н.П., Маймаков Т.П., Шайхутдинов Е.М., Оразбекулы Е., Сабдалиева М.К., Игнатович А.В. – Алматы. - 2010. С. 150-155.

64 Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях // Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М. - М.: Прогресс. - 1985.- С. 35-37.

65 Химические реагенты для транспорта нефти: Тез.докл. XIII Междунар. науч.-техн. конф. Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии // Дмитриева Т.В., Мастобаев Б.Н., Зорина С.Р. – Тула: ТГУ. - 2000. - С. 283.

66 Аль-Обайди Адель Шариф Хамади. Деэмульгаторы для подготовки тяжелых нефтей. Автореферат канд. техн. наук. – Казань. - 2004. (см.94)

67 Новый композиционный деэмульгатор в процессе обезвоживания и обессоливания нефтяных эмульсии / В. Е. Козин, Н.Ю. Башкирцева, В.Ю. Гусев // В материалах 50-ой юбилейной межвузовской конференции «Нефть и газ». - М., 1996. - С. 45.

68 Козин В.Г., Башкирцева Н.Ю., Сладовская О.Ю., Ягудин Ш.Г., Петрова Л.М., Физико-химические свойства и структурно-групповой состав некоторых высоковязких нефтей Республики Татарстан // Технологии нефти и газа.- 2004. - № 1. - С. 28-33.

69 Башкирцева Н.Ю., Сладовская О.Ю., Ковальчук Ю.А., Подготовка нефти на месторождениях ОАО "ЛУКОЙЛ" // Труды всероссийской научно-практической конференции "Большая нефть XXI века".- Альметьевск. - 2006.

70 Лужецкий А.В. Синтез и исследование свойств деэмульгаторов олигоуретанового типа / И.Н. Дияров, Н.Ю. Башкирцева, М.А. Варфоломеев, О.Ю. Сладовская, А.В. Лужецкий // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2009. - Т. 52. - Вып. 9. - С. 43-45.

71 Дияров И.Н. и др. Синтез и исследование олигоуретанов для процессов подготовки тяжелых высоковязких нефтей // Вестник Казанского технологического университета. - 2009. - № 6, ч. 2. - С. 260-267.

72 Башкирцева Н.Ю. и др. Изучение эффективности реагентов марки СТХ в процессах сбора и подготовки различных нефтей // В материалах II Всероссийской научно-практической конференции «Разработка, производство и применение химических реагентов в нефтяной и газовой промышленности» - Москва. - 2004. - С. 145-148.

73 Патент № 2383583 РФ МПК C10G33/04. Состав для обезвоживания, обессоливания и регулирования реологических свойств высоковязких нефтей и

водонефтяных эмульсий / Заявители и патентообладатели Н.Ю Башкирцева, А.В. Лужецкий. - № 2008130830/04; заявл. 25.07.2008; опубл. 10.03.2010.

74 Оразбекулы Е. Модифицированный сополимер малеинового ангидрида и его модельные соединения – новые химические реагенты для подготовки нефтей к транспортировке и переработке. Автореферат доктор философии (PhD). – Алматы. – 2013. (см.94)

75 Магомедшерифов Н.И. Оптимизация процесса подготовки нефти на ДНС-УПСВ / М.Ю. Тарасов, И.В. Столбов // Нефтяное хозяйство. - 2006. - № 12. – С. 95-96.

76 Учаев А.Я. Разработка композиционных составов на основе ПАВ для разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий. – Автореферат.....канд.техн. наук. – Москва. – 2013. (см.94)

77 Учаев А.Я. и др. Разработка деэмульгирующей композиции и исследование ее мицеллообразующей способности// Материалы IX Всероссийской научно – технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса», Москва, 1-3 февраля 2010 – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина – 2010. – С. 309.

78 Учаев А.Я. и др. Быстрая оценка эффективности деэмульгаторов методом дифференциальной сканирующей калориметрии //Материалы I Всероссийского симпозиума по поверхностно-активным веществам. - Казань – 2011 – С. 130.

79 Нурабаев Б.К. Повышение эффективности работы скважин и подготовки нефти с применением полимерно-минеральных добавок. Автореферат..... доктор техн. наук. – Алматы. -2010.

80 Нурабаев Б.К. Физико-химические исследования реологических свойств эмульсий и дисперсионных сред в нефтях / Б. К. Нурабаев // Бурение & нефть. - 2010. - № 9. - С. 20-22.

81 Гараева Н. С. Разрушение устойчивых эмульсий высоковязких и аномальных нефтей. – Автореферат.. ... канд. техн. наук. - Казань.- 2001. (см.94)

82 Садриев А.Р. Исследование и интенсификация технологических процессов обезвоживания нефти с применением физико-химических методов. – Автореферат.....канд. техн. наук. – Москва. – 2010. (см.94)

83 Садриев А.Р. и др. Исследование совместного воздействия на нефтяные эмульсии реагентов-деэмульгаторов и механико-акустической или микроволновой обработки. // «Нефтепромысловая химия» мат. IV Всероссийской науч.-практич. конференции. - Москва: РГУ. – 2008. - С. 173-175.

84 Садриев А.Р. и др. «Влияние реагентов-деэмульгаторов на склонность к образованию промежуточных слоев» // «Химия и химическая технология в XXI веке» мат. Всероссийской науч.-практич. конф. - Томск. – 2009. – С. 254-255.

85 Афанасьев Е.С. Факторы стабилизации и эффективность разрушения водонефтяных эмульсий. Автореферат.... канд. техн. наук. – Астрахань. – 2013. (см.94)

86 Сафина Л.Р. Простые полиэфиры для разрушения водонефтяных эмульсий. Автореферат.... канд. техн. наук. – Казань.- 2013. (см.94)

87 Космачева Т.Ф. Опыт применения деэмульгаторов для подготовки нефти месторождений ОАО «Татнефть». // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Разработка, производство и применение химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности». - Москва. - 2002. - С.197.

88 Космачева Т.Ф. и др. Методы стабилизации работы установок подготовки нефти. // Нефтяное хозяйство. 2003. - №2. -С.66-68.

89 Космачева Т.Ф. и др. Влияние химических реагентов, применяемых при добыче нефти, на устойчивость водонефтяных эмульсий // Нефтяное хозяйство. -2003.- №8. - С. 68-70.

90 Космачева Т.Ф. и др. Исследование возможности деэмульгаторов обрабатывать аномально устойчивые структуры. // Нефтяное хозяйство. -2004.- №1. - С.90-92.

91 Космачева Т.Ф. и др. Новые подходы к оценке эффективности деэмульгаторов. // Сб. докладов научно-технической конференции «Новые методы добычи, подготовки и транспортировки нефти, г. Октябрьский. - 2004. - С.56-64.

92 Syunyaev R.Z., Orinbasarov K.O. Dielectric phenomena in oil in wide temperature and pressure range // Proceedings of International Conference «Heavy Organic Depositions, HOD 2002» - Mexico. November 17-21. -2002. С-?

93 Сарангэр Пурэвсурен, Газаева Р.А., Оринбасаров К.О. Принцип рационального смешения при деэмульсации сырых нефтей// Материалы 5-ой юбилейной международ. конференции «Химия нефти и газа».–Томск. - 2003 - С. 287.

94 Ягудин Ш. Г. Композиционные реагенты для добычи и подготовки тяжелых высоковязких нефтей. - Автореферат канд. техн. наук. - Казань. – 2006.

95 Ягудин Ш.Г. Коллоидно-химические свойства реагентов для регулирования вязкости Зюзеевской нефти / Ш.Г. Ягудин, О.Ю. Сладовская, Н.Ю. Башкирцева // Вестник Казанского гос. тех. Ун-та.-2003.-№ 2.-С. 252-261.

96 Ягудин Ш.Г. и др. Улучшение условий эксплуатации трубопроводов при перекачке высоковязких нефтей// В материалах IV международного симпозиума «Ресурсоэффективность и энергосбережение в современных условиях хозяйствования». – Казань. - 2003. - С. 370-375.

97 Борин П. А., Хуторянский Ф. М., Ергина Е. В., Капустин В. М. Исследования по технологии глубокого обезвоживания и обессоливания карбоновой и девонской нефтей татарских месторождений // Мир нефтепродуктов.- 2006.- №4.- С 16-19.

98 Борин П. А. Разработка технологии глубокого обессоливания и химико-технологической защиты от коррозии при первичной переработке высокоэмульсионных нефтей Татарских месторождений. - Автореферат.. ... канд. техн. наук. - Москва. – 2007. (см.94)

99 Фатхутдинова Р.М. Установка и гидроакустический способ подачи деэмульгатора в поток продукции нефтяных скважин при подготовке нефтей / Р.М. Фатхутдинова, Р.Ф. Хамидуллин, И.К. Киямов, М.Р. Хамиди, Л.И. Киямова // Технологии нефти и газа – 2013. – №2. – С. 41-47.

100 Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе окиси этилена / Н. Шенфельд. - Пер. с нем / Под ред. Лебедева Н. Н. Изд. 2-е. - М.: Химия. -1982. - 752 с.

101 Поверхностно- активные вещества и композиции. Справочник / под ред. М. Ю. Плетнева. - М.: ООО "Фирма Кламель", 2002. - 768 с.

102 Фазулзянов Р.Р., Елпидинский А.А., Гречухина А.А. Исследование деэмульгирующих и поверхностных свойств композиционных реагентов для нефтепромыслов // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - №10. - С. 169 - 172.

103 Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Уч. пособ./ Под ред. Б. П. Никольского. – Л.: Химия, -1987. – 880 с.

104 Дюк В. Обработка данных на ПК в примерах. - С - Пб: Питер, - 1997. – 240 с.

105 Боровиков В. Statistica: искусство анализа данных на компьютере. Для профессионалов. – Питер: СПб. - 2001. – 656 с.

106 Левченко Д.Н., Бергштейн Н.Д., Худякова А.Д. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. – М.: Химия, -1967. – 202с.

107 Новые процессы органического синтеза //Р.Б. Серебряков, Р. М. Масагутов, В. Г. Правдин и др./ Под ред. С. П. Черных. — М. Химия, 1989. — 400 с.

108 Надиров К.С и др. Деэмульгатор для обезвоживания и обессоливания сырой нефти. Инновационный патент (19) KZ (13)A4(11)26788. Бюл. № 4. опублик. 15.04. 2013.

109 Надиров К.С., Приходько Н.А., Жантасов М.К., Бондаренко В.П. Надирова Ж.К., Бимбетова Г.Ж., Садырбаева А.С., Сакибаева С.А., Айткулова Р.Э., Искаков Ж.О. Композиционный деэмульгатор для обезвоживания и обессоливания нефти. Инновационный патент № 29265 от 19.05.2015 г.

110 Сафин, Д. Х. Сравнительные кинетические характеристики реакций взаимодействия спиртов с оксидами пропилена и этилена / Д. Х. Сафин, Р. Р. Шарифуллин, В. Ф. Швец // Химическая промышленность сегодня. – 2005, N 8. - С. 51-56.

111 Лабутин А.Н., Чешинский М.А. Оптимизация газожидкостного процесса оксиэтилирования спиртов. //Химическая технология неорганических и органических веществ, 2012, Т. 55, №. 11. - С. 108-113.

112 Дымент О.Н. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена Текст. / О.Н.Дымент, К.С.Казанский, А.М.Мирошников. - М.-Химия.- 1976.-373 с.

113 Состояние рынка и производства окиси этилена и продуктов её переработки Текст. // Обзорная информация. ОАО «НИИТЭХим». – М., 2012.- 41 с.

- 114 Козловский Р.А., Макаров М.Г., Швец В.Ф., Гуськов А.К. Моделирование процесса получения ацетатов этиленгликоля в трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора на основе анионита АН-251 // Химическая промышленность сегодня. - 2011. № 7.- С. 16-21.
- 115 Westervelt Robert. Old World adds propylene glycol antifreeze. / Robert Westervelt // Chemical Week.- 1997. V.159, №11.- P. 14.
- 116 Головушкин Б.А., Ерофеева Е.В., Лабутин А.Н., Сухарев А.В. Имитационное моделирование гибкой реакторной системы оксиэтилирования воды // Автоматизация в промышленности. – 2012, №7. – с.56-59.
- 117 Козловский Р.А., Макаров М.Г., Швец В.Ф., Гуськов А.К. Кинетика оксиэтилирования уксусной кислоты и уксусного ангидрида при катализе полимерными анионитами //Химическая промышленность сегодня. – 2011, № 6. - С. 37-42.
- 118 Бухштаб З. И. Технология синтетических моющих средств / З. И. Бухштаб, А. П.Мельник, В. М. Ковалев. – М.: Легпромбытиздат, 1988. –320 с.
- 119 The Seconol Wave the producers of glycol ethers shift from E- series to P-series Текст. // Chemical Marketing Reporter.- 1995. - V.247. - №9. -P.45.
- 120 Заявка 10117647 Германии С 10 М 133/44.- Hydraulische Flüssigkeiten mit verbessertem Korrosionsschutz Текст. / Wenderoth В., Roida М., Aydin В. Оpubл. 17.10.2002.
- 121 Патент 4298487 США С10 М 3/26, С 09 К 5/00.- Hydraulic Fluid Compositions comprising borate esters of oxyalkylated Heterocyclic or ali-cyclic Amines Текст./ Genjida F., Kawakatzu K, Li M.- Оpubл.03.11.1981.
- 122 Вольнов И. И. Пероксидные производные и аддукты карбонатов / И. И. Вольнов, В.Л. Антоновский. – М.: Наука, 1985. – 180 с.
- 123 Мановян А. К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. – М.: Химия, 2001. – 568 с.
- 124 Семчиков Ю. Д. Высокмолекулярные соединения: учебное пособие для студентов вузов. – М.: Академия, 2003. – 367 с.
- 125 Горбунов Б. Н., Гурвич Я. А., Маслова И. П. Химия и технология стабилизаторов. – М.: Химия, 1981. – 368 с.
- 126 Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. – 588 с.
- 127 Патент 6022945 США С 08 G 65/10, С 07 С 43/11. Process for production of propylene oxide, ethilene oxide block copolymers Текст. / Kouno Masahiro, Nobori Tadahito Оpubл. 08.02.2000.
- 128 Технологический регламент на производство полиэфиров в опытно-промышленном цехе № 1122 НТЦ Текст. ТР 2.09371 02.- Нижнекамск - 2002 - 92 с.
- 129 Белов П. С. Технология нефтехимического синтеза. – М.: Москва, 1992. – 300 с.
- 130 Поверхностно-активные вещества: справочник / под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.

- 131 Calm J. M., Domanski P. A. R-22 – Replacement Status // *Ashrae Journal*. – 2004. – 46 № 8. – P. 29–39.
- 132 Харлампида Х. Э. Проблема сырья в обстановке истощения природных ресурсов // *Соровский образовательный журнал*. – 1999. – № 1. – С. 41–46.
- 133 Старостин В. И. Минерально-сырьевые ресурсы в третьем тысячелетии // *Соровский образовательный журнал*. – 2001. – Т. 7. – № 6. – С. 48–55.
- 134 Швец В.Ф., Ромашкин А.В., Юдина В.В. Кинетика и механизм реакции окиси этилена с терефталевой кислотой при катализе галогенидами тетраалкиламмония // *Кинетика и катализ*. - 1973. Т. 14. № 4. - С.928-932.
- 135 Волгина Т. Н., Сорока Л. С. Промышленная органическая химия: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 154 с.
- 136 Патент 6211419 США С 07 С 27/00. Process for the preparation of alkylene glycols Текст. / Strickler Gary R., London Von C., Lee Guo-Shuh John.- Оpubл. 03.04.2001.
- 137 Патент 6448456 США С 07 С 27/00.- Process for the preparation of alkylene glycols Текст. / Strickler Gary R., Timm Edward E., Rie-Vert William J.- Оpubл. 10.09.2002.
- 138 Патент 6187972 США С 07 С 29/09, С 07 С 29/80. Process for producing an alkylene glycols Текст. /Kazuki Kawabe, Kouichi Wagata. Оpubл. 13.02.2001.
- 139 Kozlovskiy R. A., Shvets V. F., Kozlovskiy I. A., Makarov M. G., Suchkov J. P., Koustov A. V. The Model of Catalytic Reactor of Ethylene Glycol Production // *Organic Process Research & Development*. - 2005. № 6. - P. 768-773.
- 140 Kenson R.E. Kinetics and mechanism of ethylene oxidation. Reactions of ethylene and ethylene oxide on a silver catalyst Текст. / Kenson R.E., Lapkin M // *J. of Phys. Chem.*- 1970. 74.- № 7. - P.1493-1502.
- 141 Willi H. Zum Mechanismus der Athylen Oxydation an Silber - Katalysatoren. Текст. // *Ber. Bunsengen. Phys. Chem.* - 1970. - 74. - №3. -С.216-220.
- 142 Бусыгин В.М. Основные тенденции в развитии производств алкиловых эфиров алкиленгликолей Текст. / В.М.Бусыгин, Д.Х.Сафин, Г.П.Ашихмин и др. // *Химическая промышленность сегодня*. 2005. - №1. -С 21-28.
- 143 Вольнов И. И. Пероксобораты. / И. И. Вольнов. – М.: Наука, 1984. – 95с.
- 144 Патент 2152922 РФ С 07 С 29/10, 31/20. Способ совместного получения моно- и диэтиленгликолей. / Д.Х.Сафин, Г.Ш.Гайфутдинов, Г.П.Ашихмин и др. Оpubл. 20.07.2000.- Бюл.№ 20.
- 145 Average global operating rate could reach 91 % by 2003. // *European Chem. News.*- 2002.- 76. № 20. - P. 12-13.
- 146 BP to boost ethylene oxide capacity Текст. // *Chemical and Engineering News.*- 2000. 78. - №32. - p.34.

147 Kozlovskiy R. A., Shvets V. F., Kozlovskiy I. A., Makarov M. G., Suchkov J. P., Koustov A.V. The cause and quantitative description of catalyst deactivation in the ethylene oxide hydration process // Chemical engineering journal.- 2005. V.107. № 1-3. - P. 199-204.

148 Moehle, H.L. Динамические межфазные свойства низкопенных ПАВ/H.L. Moehle //Бытовая химия.- 2007. - №25. - С. 16.

149 Новак Я. Вторичные алкансульфонаты в товарах бытовой химии / Ян Новак // Бытовая химия. – 2006. - №24. - С.5

150 Kozlovskiy R. A., Shvets V.F., Koustov A.V., Kitaev L.E., Yushchenko V.V., Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Tsodikov M.V. Relationship between surface properties of modified titanooxides and their catalytic performance in the reaction of ethylene glycol ethoxylation // Chemistry for Sustainable Development. - 2003. № 11. - P. 123-130.

151 Патент 2137748 РФ С 07 С 31/20, С 07 С 29/10. Способ получения концентрированного водного раствора моноэтиленгликоля Текст. / Д.Х.Сафин, В.Мустафин, В.А.Шепелин и др. Опубл.20.09.1999.- Бюл. №26.

152 Патент 2149864 РФ С 07 С 29/10, 31/20. Способ получения алкиленгликолей. / В.Ф.Швец, М.Г.Макаров, А.В.Кустов и др. Опубл. 27.05.2000.- Бюл. № 15.

153 Бочаров, В. В. О биоразлагаемости этоксилатов высших жирных спиртов различного происхождения / В. В. Бочаров // Бытовая химия. –2006. - №23. - С.22.

154. Ефремов, А. И. Оксиэтилендифосфоновая кислота и её производные / А. И. Ефремов, С. Г. Тарасов, Т. А. Матковская // Бытовая химия, 2003. - №13. - С. 10.

155. Kozlovskiy R. A., Shvets V. F., Kozlovskiy I. A., Makarov M. G., Suchkov J. P., Koustov A.V. Kinetics and Products Distribution of Selective Catalytic Hydration of Ethylene- and Propylene Oxides in Concentrated Aqueous Solution // Organic Process Research & Development.- 2002. № 6. - P. 660-664.

156. Семенова И.В., Буканова Е.Ф., Филиппенков В.М., Тугорский И.А. /Адсорбционные свойства экологичных моющих композиций на основе оксиэтилированных спиртов // Материалы Международной конференции по химической технологии, Тезисы докл. – ИОНХ РАН, Москва, 2007.Т.2 - с. 49-51.

157. Козловский Р.А., Ющенко В.В., Китаев Л.Е., Бухтенко О.В., Волошук А.М., Васильева Л.Н., Цодиков М.В. Структурная организация и каталитическая активность в оксиэтилировании этиленгликоля фосфор-титанатных оксидов, полученных алкоксометодом // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2002. № 6.- С. 887-893.

158. Химическая технология органических веществ: учебное пособие / Т.П. Дьячкова, В.С. Орехов, К.В. Брянкин, М.Ю. Субочева. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – Ч. 2. – 100 с.

159. Kozlovski R.A., Yushchenko V.V., Kitaev L.E., Bukhtenko O.V., Voloshchuk A.M., Vasil'eva L.N., Tsodikov M.V. Structural organization of

phosphorus titanate oxides prepared by the alkoxo method and their catalytic activity in ethylene glycol oxyethylation // Russian Chemical Bulletin, International Edition. - 2002. V.51. № 6. - P. 967-974.

160 Эбель А.О., Богданова С.А., Слобожанинова М.В. и др. // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Вып.8. – Йошкар-Ола, 2001. – С. 155-158.

161 Эбель А.О., Богданова С.А., Сагитова Н.С. // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений.: Сб. тезисов докладов. Вып.8.– КГТУ. – С. 90.

162 Козловский Р.А., Козловский И.А., Макаров М.Г., Сучков Ю.П., Швец В.Ф., Кутов А.В., Староверов Д.В. Кинетика и состав продуктов селективной каталитической гидратации оксида этилена в концентрированных водных растворах // Химическая промышленность.- 2000. № 4. - С. 12-15.

163 Семенова И.В., Буканова Е.Ф., Филиппенков В.М., Тугорский И.А./ Физико-химические свойства синтетических моющих средств на основе биоразлагаемых компонентов// Материалы II молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии - 2007», Тезисы докладов - МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 2007,- с. 10.

164 Шенфельд Н. Неионогенные моющие средства.- М.: Химия, 1965. – 103с.

165 Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. Пер. с англ. / Под ред. А.П.Карнаухова. – М.: Мир, 1984. – С. 63-65.

166 Козловский Р.А., Макаров М.Г., Швец В.Ф., Максимова Н.А. Кинетика оксиэтилирования уксусной кислоты при катализе ацетатом хрома // Кинетика и катализ.- 2000. Т. 41. № 6. - С. 814-819.

167 Kozlovskiy R. A., Shvets V. F., Makarov M. G. A Kinetic Model of the Choline Chloride Synthesis // Organic Process Research & Development. - 1999. № 3. - P. 357-362.

168 Козловский Р.А., Швец В.Ф., Макаров М.Г. Кинетические закономерности реакции оксида этилена с гидрохлоридом триметиламина // Кинетика и катализ. - 1998. Т. 39. № 3.- С. 351-359.

169 Микроэмульсии. Структура и динамика / под ред. С.Е. Фридберга, П.М Боторея. – Москва: Мир, 1990. – 320 с.

170 Миттел К. Мицеллообразование, Солюбилизация и микроэмульсии. – М.: Мир, 1980. – 597 с.

171 Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 11. – С. 995–1008.

172 Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг К., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – Москва: Бинوم, 2007. – 528 с.

173 Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества, синтез, свойства, анализ, применение. – Санкт- Петербург: Профессия, 2005. – 239 с.

174 Синева А.В., Ермолатьев Д.С., Перцов А.В. Структурные превращения в микроэмульсии вода/н-октан+хлороформ/додецилсульфат натрия/н-пентанол // Коллоид. журн. – 2007. – Т. 69, № 1. – С. 96–101.

175 Карцев В.Н., Штыков С.Н., Синева А.В. и др. Объемные и транспортные свойства микро-эмульсий вода/н-октан/додецилсульфат натрия /н-пентанол // Коллоид. журн. – 2003. – Т. 65, № 3. – С. 429–432.

176 Карцев В.Н., Штыков С.Н., Штыкова Л.С. Прецизионная дилатометрия микроэмульсий с анионными ПАВ // Коллоид. журн. – 2005. – Т. 67, № 4. – С. 479–484.

177 Батов Д.В. Энтальпии образования микроэмульсий вода-н-октан-1-пентанол-додецил сульфат натрия при 298,15 К // Коллоид. журн. – 2004. – Т. 66, № 1. – С. 123–125.

178 Идиятуллин Б.З., Нурмухаметов Р.Р., Зуева О.С. Влияние нормальных алифатических спиртов на структуру микроэмульсии вода/масло, стабилизированной додецилсульфатом натрия // Структура и динамика молекулярных систем. – 2003. – Вып. 10. – С. 64–66.

179 Сафин, Д. Х. Современное состояние производства оксидов этилена и пропилена, продуктов их переработки в ОАО " Нижнекамскнефтехим" / Д. Х. Сафин, А. А. Петухов, В. Ф. Швец // Химическая промышленность сегодня. - 2005. - N 8. - С. 45-50.

180 Зуев Ю.Ф., Миргородская А.Б., Идиятуллин Б.З., Хамидуллин Р.Н. Инверсия фаз в микроэмульсии на основе цетиламмоний бромиде // Структура и динамика молекулярных систем. – 2002. – Т. 1. – С. 70–77.

181 Захарченко Н.Л., Зуев Ю.Ф., Рыжкина И.С., Бабкина Я.А. Динамические характеристики микроэмульсии вода-АОТ-декан // Структура и динамика молекулярных систем. – 2002. – Т. 1. – С. 189–192.

182 Зуев Ю.Ф., Захарченко Н.Л., Ступишина Е.А. и др. Особенности иммобилизации субстрата и каталитическая активность трипсина в обращенной микроэмульсии. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. Хим. – 2003. – Т. 44, № 1. – С. 13–15.

183 Козловский Р.А., Швец В.Ф., Макаров М.Г., Гуськов А.К., Перевертайлов С.В. Кинетика взаимодействия оксида этилена с уксусной кислотой в переходной области // Кинетика и катализ.- 1996. Т. 37. № 4. - С. 563-568.

184 Козловский Р.А., Швец В.Ф., Макаров М.Г., Буковска А., Юй Сушен. Механизм и кинетика основного катализа реакции уксусной кислоты с эпоксидами // Кинетика и катализ. - 1994. Т. 35. № 6. - С. 873-877.

185 Новые процессы органического синтеза // Р.Б. Серебряков, Р. М. Масагутов, В. Г. Правдин и др./ Под ред. С. П. Черных. — М. Химия, 1989. — 400 с.

186 Кинетика реакции окиси этилена с уксусной и монохлоруксусной кислотами. Лебедев Н. Н., Гуськов К. А. //Кинетика и катализ, №1, 1963, - с. 116-127.

187 Кинетика реакции окиси этилена с фенолами и реакционная

способность фенолов в этой реакции. Лебедев Н. Н., Швец В. Ф. // Кинетика и катализ, №5, 1965, -с. 782-791.

188 Влияние условий оксиалкилирования на эффективность неионогенных деэмульгаторов. Косенко Р. Ю. и другие Сб. Получение сырья для нефтехимических производств, - М., ЦНИИТЭнефтехим, - 1978, 27, - с. 71-76.

189 Влияние различных функциональных групп на свойства оксиалкилированных соединений. / Николаева Н. М., Левченко Д. Н. // Сб. Получение сырья для нефтехимических производств. - М., ЦНИИТЭнефтехим, - 1978, - с. 76-78.

190 Исследование влияния условий синтеза на полярность и гидрофильно-липофильный баланс поверхностно-активных веществ. // Николаева Н. М., Левченко Д. Н., Калашинская Н. Ю., Хуторянский Ф. М./ ВНИИ по переработке нефти, -1980, №35, - с. 42.

191 Синтез и испытание поверхностно-активных веществ для нефтепромыслов: Методические указания к УИРС/ Сост.: А.А. Гречухина, А.А. Елпидинский. - Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2005 - 56 с.

192 Сомов В. Е. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2002. 292 с.

193 Гидрооблагораживание масляных фракций нафтено-ароматической нефти / Н. А. Плешакова [и др.] // Нефтехимия. 2008. № 5. С. 344-351.

194 Получение базовых масел III группы качества по классификации API из тяжелого углеводородного сырья с применением гидрокаталитических процессов / Р. Р. Заклева [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 17. С. 209-212.

195 Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа Санкт-Петербург / С. А. Ахметов [и др.]. СПб: Недра, 2006. С. 465-554.

196 Грушова Е. И., Талерко Е. С. Способ очистки минеральных масел: пат. 7236 Республика Беларусь. № 20020324; заявл. 17.04.02; опубл. 30.09.05. Афшыйны бюл. 2005. № 3. 2 с.

197 Грушова Е. И., Михалева Е. В. Влияние модификатора на депарафинизацию масляных дистиллятов // Труды БГТУ. Серия IV, Химия и технология орган. в-в. 2002. Вып. XVI. С. 16-63.

198 Технология переработки жиров/ Н.С. Арутюнян, Е.П. Корнена, Л.И. Янова и др. / Под ред. Проф. Н.С. Арутюняна. 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Пищепромиздат, 1998.- 452 с.

199 Беззубов Л. П. Химия жиров. 5-е изд. — М.: Пищевая промышленность, 1995. — 289 с.

200 Пекок А. Химия – 21 век. Нанохимия. // New Sci. – 2011, №1 – 2.– с. 14-16.

201 Зайцева Л.В., Нечаев А.П. Инновационные технологии получения и модифицирования масел и жиров // Масложир. пром-ть. – 2012, №6. - с. 10 – 15.

202 Дубовик О.А., Зинченко И.В. Моделирование механизма самопроизвольного эмульгирования смесей жир/масло – водный раствор едкого

натра //Сборник трудов 19-ой Международной научн. конф. Математические методы в технике и технологиях. ММТТ - 2006. Воронеж. –2006. – С.44 -51.

203 Использование электромагнитной активации в технологиях создания моющих средств нового поколения / Абаева И.Н., Нартикова А.О., Герасименко Е.О., Бутина Е.А. // Материалы 3 Общероссийской научной конференции с международным участием «Новейшие технологические решения и оборудование», г. Кисловодск, 19-21 апреля 2005г., С. 47-49.

204 Fochem F.H. Der Markt Pflanzlicher Ole und Fette. // Fett Wissenschaft Technologie. -1990. -№13. S. 496-498.

205 Turkulov Y., Karlovic Dy. Hitzebleichung des Oles wahrend der deodorisation. // Fett Wissenschaft Technologie. 1990. -№14. -S. 623-624.

206 Шаврак Е.И., Кудряшов В.А., Волкова Л.Д., Уварова Л.В. Выделение жирных кислот из хлопковых соапстоков путем многостадийного разложения мыльных растворов минеральной кислотой. //Изв. Вузов. Технические науки. - 2002. №3. - С.40-43.

207 Шаврак Е.И., Рабинович Л.М., Кудряшов В.А. Выделение жирных кислот из отходов пищевой промышленности. //Экологические системы и приборы. -2004. № 10. - С. 17-21.

208 Rozet E., Ziemonts E. Метод оценки качества аналитических методов. //Anal. Chem. – 2012, 84, №1.– с. 105 – 112.

209 Zeng Zhengce, Su Jun, Wu Hao. Определение степени омыления масел и жиров автоматическим методом потенциометрического титрования.// China Oils and Fats. -2011, 36, №10. – с.67 – 69.

210 Галимова А.Р., Глебов А.Н. Оптические методы исследования дисперсных систем.// Ж. экол. и пром. безопасн. – 2012, №2.– с. 60 – 62.

211 Горшунова К.Д. Исследование взаимодействия гидроксидов и токоферолов в эмульсионных жировых системах.//Масложир. пром-ть.– 2013, №1. - с. 20 – 23.

212 Кадолич Ж.В. и др. Оценка свойств растительных масел термоактивационной токовой спектроскопии // Масложир. пром-ть. – 2013, №2. - с. 20 – 22.

213 Разработка способа оценки качества мыл на основе метода ядерной магнитной релаксации / Абаева И.Н., Прудников С.М., Нартикова А.О. // Материалы Международной конференции «Аналитические методы измерения и приборы в пищевой промышленности», г.Москва, 1-2 февраля 2005г, с. 118-120.

214 Aparicio R., Aparicio-Ruiz R. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques // Journal of Chromatography. - 2000. – Vol. 881. - № 1-2. - P. 93- 104.

215 Salinero C., Feas X., Mansilla J.P., Seijas J.A., Vazquez-Tato M.P., Vela P., Sainz M.J. ¹H-nuclear magnetic resonance analysis of the triacylglyceride composition of cold-pressed oil from *Camellia japonica* // Molecules. - 2012. - Vol.17. - P. 6716-6727.

216 Vigli G., Philihidis A., Spyros A., Dais P. Classification of edible oils by employing ³¹P and ¹H NMR spectroscopy in combination with multivariate statistical analysis. A proposal for the detection of seed oil adulteration in virgin olive oils // Journal of Agricultural and Food Chemistry. - 2003. - Vol.51. - № 19. - С. 5715-5722.

217 Christy A.A., Kasemsuran S., Du Y., Ozaki Y. The detection and quantification of adulteration in olive oil by near-infrared spectroscopy and chemometrics // Analytical Sciences. - 2004. - Vol. 20. - № 6. - P. 935- 940.

218 Christy A.A., Kasemsuran S., Du Y., Ozaki Y. The detection and quantification of adulteration in olive oil by near-infrared spectroscopy and chemometrics // Analytical Sciences. - 2004. - Vol. 20. - № 6. - P. 935- 940.

219 Химический состав пищевых продуктов. /Под. ред. И.М.Скурихина, М.Н. Волгарева. - М.: Агропромиздат, 1987, - 360 с.

220 Роева Н.Н., Касьяненко Г.Р., Кирничная В.К., Кузько В.С. Лабораторный практикум по аналитической химии и физико-химическим методам анализа. - М.: МГТА, - 2003, - 80 с.

221 Траунберг С.Е. и др. Электрохимические методы анализа. - М.: ИКМГУПП, 1999, 139 с.

222 В.Г.Щербаков. Технологический контроль производства жиров и жирозаменителей. – М.: Колос. - 1996.- 207 с.

223 Пат.4920639 США МКИ5, С11В.3/04. Verfahren zur Chemischen Reinigung natu rlicher Ole und Fette/ Lutz J., Steinberner U. (США). -№42206994; Заявл. 24.06.92; Опубл. 5.01.94.

224 Абдурахимов А., Набиев А.Х., Исаев Х.И., Турсунов М.Т. Разделение жирных кислот хлопкового соапстока. //Изв. Вузов. Пищ. технол. 1987. -№6. - С.56-60.

225 А. с. 1759862 SU А1. Способ выделения жирных кислот их хлопковых соапстоков. Шаврак Е.И., Дроздов А.С., Волкова Л.Д., Уварова Л.В., Симагина Т.М. (СССР). -Заяв. 05.09.90; Опубл.07.09.92; Бюл. №33.

226 Дубовик О.А., Зинченко И.В. Моделирование кинетики солюбилизации водными растворами некоторых солей ПАВ//Вестник ВНИИЖа.-2005.-№ 2.-с.19-22.

227 Дубовик О.А., Зинченко И.В. Основы теории и расчета реактора нейтрализации высших жирных кислот едкой щелочью.//Вестник ВНИИЖа. – 2006. – № 1 – С.12-18.

228 Singer Marek. Kontinuierlich Arbeitsverfahren zur Aufarbeitung des Seifenstocks. // Seifen-Ole-Wachse. -1988. №9. - S.364-365.

229 Пат. 1559794 Англия, МКИ С11 В. 13/02. Cjntinuous soapstock splitting/ Duft Alan John, Segers Yacolus Cornelis. Unilever Ltd. -№ 34461/75; Заяв.4.09.75, Опубл. 30.01.80.

230 Мотылева, Т.А. Исследование возможности использования отхода производства рыбного жира в качестве основы смазочной добавки к буровым растворам / Т.А.Мотылева, Б.Ф.Петров // Наука и образование – 2004:

Материалы Междунар. науч.-техн. конф. (Мурманск, 5-19 апреля 2004 г.) в 6 ч. / МГТУ. – Мурманск, 2004. – Ч. IV. –С. 427-431.

231 Gosewinkel L., Knuth M Seifenspaltung kontinuierlich und umweltfreundlich. // Fett. Wiss. Technol.-1988.-№4. -S. 155-158.

232 Beeger W., Kunze B. Raffination und Umwelt Verfahrenstechnische Losungen.// Fett. Wiss. Technol. -1994.-№8. - S. 309-318.

233 Aparicio R., Aparicio-Ruiz R. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques // Journal of Chromatography. - 2000. – Vol. 881. - № 1-2. - P. 93- 104.

234 Ю.Ройзман Б.Б., Иродов М.В., Атауллаев А.Х. Переработка хлопковых соапстоков по схеме разложение — расщепление — дистилляция.// Масло-жировая промышленность. 1970. - №8. -С. 34-37.

235 Weber K. New concepts of environmental, protection in oil mills.// Inform. Int. News Fats, Oils and Relat. Mater. -1994. -№4. -P. 512.

236 Асилбекова Д.Т., Гусакова С.Д. Состав хлопковых соапсточных жиров // Химия природных соединений.- 1988.- №4.- С.502-508.

237 Шаврак Е.И. Сравнение различных способов выделения жирных кислот из отходов щелочной очистки растительных масел. // Аспирант и соискатель. 2004. - № 6 - С. 502-503.

238 Шаврак Е.И. Исследование процесса разложения соапстоков растительных масел серной кислотой с целью выделения жирных кислот. // Изв. Вузов. Технические науки. -2004. -№5. С.95-101.

239 Фосфолипидно-гелевосковой соапсток – перспективное сырье для мыловаренного производства / Нарतिकоева А.О., Бутина Е.А., Герасименко Е.О., Буханов П.В. // Материалы докл Всерос. научно-практической конф. с межд. участием «Инновационные технологии в создании продуктов питания нового поколения», 1-3 декабря 2005. - Краснодар, - с. 128-130.

240 Бозоров Д.Х. и др. Повышение качества и расширение ассортимента пищевого хлопкового масла.// Вест. ВНИИ жиров. . – 2011, №2– с.7 - 10.

241 Дубовик О.А., Зинченко И.В., Тришин В.М. Кинетика реакций нейтрализации высших жирных кислот и омыления их сложных метиловых эфиров едкими щелочами натрия и калия в производстве натриевых и калиевых мыл//Вестник ВНИИЖа – 2005. – № 1. – с.24-28.

242 Шаврак Е.И. Определение содержания органических кислот и их солей в мыльных растворах // Естественные и технические науки. 2004.- № 5. - С.146-147.

243 Шаврак Е.И. Физико-химические закономерности процесса выделения жирных кислот из мыльных растворов путем их разложения минеральной кислотой // Естественные и технические науки. 2004.- № 5. - С.148-155.

244 Duzyol S., Ozhan A., Yekeler M. Критическое межфазное натяжение на границе масло-жидкость в некоторых методах получения мелких частиц в присутствии масла // Colloids and Surfaces. – 2012, А. 398. - с.32-36.

245 Двуокись углерода при сверхкритических условиях как растворитель для экстракционной очистки жиров / А.А. Схалыхов, Х.Р.

Блягоз, Е.П. Кошевой, Д.Э. Тихонов // Процессы, аппараты и машины пищевой технологии: межвуз. сб. науч. тр. / М-во образования Рос. Федерации, С.-Петербург. гос. акад. холода и пищевых технологий. – СПб., 1999. – С. 153-159.

246 Анализ технологии и техники экстрагирования двуокисью углерода при сверхкритических условиях / Кошевой Е.П., Блягоз Х.Р., Схаляхов А.А., Сиюхов Х.Р., Чундышко В.Ю. // Новые технологии: [сб. науч. тр. МГТУ] / М-во образования и науки Рос. Федерации, Майкоп. гос. технол. ун-т. Майкоп, 2005. - С. 178-180.

247 Схаляхов А.А. Мембранная экстракция двуокисью углерода в пищевой технологии / Схаляхов А.А.; ред. журн. «Известия ВУЗов. Пищевая технология».- Краснодар, 2007.- 159 с.

248 Петер З., Вайднер Э., Дрешнер М., Кенинг В. Способ удаления свободных жирных кислот из жиров и масел биологического происхождения или их паровых дистиллятов (варианты). Заявка РСТ: ЕР 00/03498 (18.04.2000)(87) Публикация РСТ: WO 00/63327 (26.10.2000).

249 Бимбетова Г.Ж. Утилизация госсиполовой смолы с целью получения поверхностно-активных веществ. – Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. - Шымкент, 2006. 25.00.36-Гезкология

250 Маркман А.Л., Ржехин В.П. Госсипол и его производные. - М.: Пищ. пром-сть, 1965. - 242 с.

251 Надилов К.С., Сакибаева С.А., Бимбетова Г.Ж. Поверхностно-активные вещества на основе госсиполовой смолы и их использование. Шымкент: «Алем», Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, 2013.- 230 с.

252 Кунянц И.Л. Химический энциклопедический словарь - М: Советская энциклопедия, 1983-792с.

253 Надилов К.С., Бимбетова Г.Ж. Аширбаев Х.А. Орынбасаров А.К. Калменов М.У., Зият А.Ж. , Шуханова Ж.К. Экстракция жирных кислот из смеси компонентов госсиполовой смолы в вибромагнитном экстракторе // Materialy XI mezinarodnivedecko-konference «Aktualnivozenostivedy – 2015».- Dil 6. Lekarstvi. Biologicke vedy. Chemie a chemicka technjilgie. Ekologie. Zemedelstvi.: Praga. Publishing House «EducationandScitnce» С.68-72.

254 Методика выполнения измерений массовой доли жирных кислот методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Свидетельство №36-08 от 04.03.2008. ФР.1.31.2008.04633.

255 Сонин С.А. Совершенствование технологии рафинации подсолнечных масел на основе разработки эспресс-метода определения свободных жирных кислот.- автореф. дисс....канд. техн. наук. - Краснодар – 2009. (см.94)

256. Сборник Н.Т. Обезвоживание нефти и очистка сточных вод. - М.: НЕДРА. 1971 – 220с.

257 Гашумова Л.А., Ненахова Л.А., Заводовский А.Г. Определение коэффициента поверхностного натяжения на границе нефть-раствор асп методом вращающейся капли // Известия высших учебных заведений. Нефть и

газ. Изд.: Тюменский индустриальный университет (Тюмень), 2014, №5. С.-10-15.

258 Пусурманова Г.Ж., Дауренбек Н.М., Надиров К.С. Химия и физика нефти и газа. Учебник/ Пусурманова Г.Ж., Дауренбек Н.М., Надиров К.С.- Алматы: «Эверо», 2015. 430 с.

259 Семихин Д.В. Влияние физико-химических свойств растворов деэмульгаторов на эффективность обезвоживания нефти: Дис. ... к. ф.-м. наук. - Тюмень, - 2004. -140 с.

260 Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А. Промышленная органическая химия. – М.: Мир, 1977. – 702 с.

261 Микроэмульсии. Структура и динамика / под ред. С.Е. Фридберга, П.М Ботореля. – Москва: Мир, 1990. – 320 с.

262 Технология переработки жиров / Н.С. Арутюнян, Е.П. Корнена, Л.И. Янова и др. / Под ред. Проф. Н.С. Арутюняна. 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Пищепромиздат, 1998.- 452 с.

263. Надиров К.С., Бимбетова Г.Ж. Аширбаев Х.А. Орынбасаров А.К. Калменов М.У., Зият А.Ж. , Шуханова Ж.К. Экстракция жирных кислот из смеси компонентов госсиполовой смолы в вибромагнитном экстракторе // Materialy XI mezinárodné vedecké konferencie «Aktuálné vymoženosti vedy – 2015».- Dil 6. Lekarstvi. Biologické vedy. Chemie a chemická technológia. Ekológia. Zemedelstvi.: Praga. Publishing House «Education and Science» С.68-72.

264 Надиров К.С., Жантасов М.К., Бимбетова Г., Орынбасаров А., Бажиров Т.С., Бидасов Ж.М. Исследование кинетики и механизма окислительного окисления жирных кислот госсиполовой смолы. МНПК «Бъдещите изследвания-2015» София. - Том 12. - 2015. - С. 86-90.

265 Надиров К.С., Жантасов М.К., Бимбетова Г.Ж., Орынбасаров А.К., Бесбаева Н.А. Калменов М.У. Оразбеков О.С. Выбор способа повышения эффективности деэмульгаторов серии «Госсильван». Вестник КазНТУ. - №1. - 2015.- С.237- 242.

266 Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия. – 1988. – 592с.

267 Надиров К.С., Жантасов М.К., Шуханова Ж.К., Орынбасаров А.К., Отарбаев Н.Ш., Охапова К.Т., Бегимова А.Р., Жандосов Б.М. Исследование кинетики процесса окислительного окисления жирных кислот хлопкового мыльного раствора // Материали XV Международна научна практична конференция «Динамиката на съвременната наука-2019, 15-22 юли 2019. Т.5, София, Бял-ГРАД-БГ ОДД 2019.-С.11-16.

268 Надиров К.С., Отарбаев Н.Ш., Капустин В.М., Бимбетова Г.Ж. Получение и использование эфиров жирных кислот хлопкового мыльного раствора – реагента для подготовки нефти // Нефть и газ, 2018. № 4 (106) С.-78-86.

269 Надиров К.С., Капустин В.М. Приходько Н.А. Сатаев М.И. Отарбаев Н.Ш. Садырбаева А.С. Надирова Ж.К. Бимбетова Г.Ж. Саипов А.А. Байботаева

С.Е.Состав для глубокого обезвоживания и обессоливания нефти // Патент на изобретение №3290. Опубликовано 14.11.2018.

270 Ивахненко А.П., Отарбаев Н.Ш., Надиров К.С., Надиров Р.К. Композиционный состав комплексного действия для разрушения водонефтяных эмульсий при подготовке сырой нефти // Вестник КБТУ, Том 15, Выпуск 4. 2018.-С.7-13.

271 Sendzikiene, E., Makareviciene, V., Janulis, P., Kitrys, S., 2004, Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel, Eur. J. Lipid Sci. Tech., 106(12), 831-836.

272. Wu, J., Xu, Y., Dabros, T., Hamza, H., 2003, Effect of demulsifier properties on destabilization of water-in-oil emulsion. Energy & fuels, 17(6), 1554-1559.

273 Otarbaev N.Sh., Kapustin V.M., Nadirov K.S., Bimbetova G.Zh., Zhantasov M.K., Nadirov R.K. New potential demulsifiers obtained by processing gossypol resin // Indonesian Jjournal of Cemistri 2019 №19(4),P.959 -966.

274 Новый экономический словарь / Под ред. А. Н. Азрилияна. — М.: Институт новой экономики, - 2006. — 1088 с.

275 Райзберг Б. А., Лозовский Л. Ш., Стародубцева Е. Б. Современный экономический словарь, — М.: Инфра-М, -2006. -567с.

276 Козлова Е. П., Патрушин Н. В. , Бабченко Т. Н. Бухгалтерский учет в промышленности. — М.: Финансы и статистика, 1993. — 432 с.

277 Бочкарева И. И., Левина Г. Г. Бухгалтерский финансовый учет: учебник /И. И. Бочкарева, Г. Г. Левина; под ред. проф Я. В. Соколова. — М.: Магистр, - 2008. —413 с.

ҚОСЫМША

Приложение 1

Ф.7.07 - 15



АКТ

проведения полупромышленных испытаний дезмульгатора «Этерифицированные жирные кислоты гудрона»

Мы, нижеподписавшиеся, технолог Оникненко В.Г., инженер по БиОТиПБ Хан А.Е. – представители ТОО НУПЦ «Мунайгазпроект» с одной стороны, д.х.н., профессор Надиров К.С., докторант Отарбаев Н.Ш., - представители Южно-Казахстанского государственного университета им. М.Ауэзова – с другой стороны, настоящим актом подтверждаем, что по результатам диссертационной работы Отарбаева Н.Ш. «Разработка технологии получения реагентов дезмульсации нефти на основе побочных продуктов переработки хлопковых гудронов», выполненных на кафедре «Нефтепереработка и нефтехимия» были проведены опытно-промышленные испытания на предприятии ТОО НУПЦ «Мунайгазпроект».

Задачей испытаний было определение влияния разработанного состава композиционного дезмульгатора на основе эфиров жирных кислот гудрона (ЭЖКГ) на эффективность его действия в процессах обезвоживания и обессоливания сырой нефти.

Для оценки качества предложенного состава для обезвоживания и обессоливания нефти исследовали: расход дезмульгатора г/т; остаточное содержание воды, %; содержание солей в нефти, мг/л.

Свойства дезмульгатора на основе ЭЖКГ: внешний вид - вязкая прозрачная жидкость светло-коричневого цвета; плотность, г/см³ при 20°C - 0,89-0,91; температура застывания, °С- минус 30-32; вязкость, мПа * с, соответственно при +20°C и -20°C составляет 21-28 и 410-440; значение рН в пределе 8,4-8,6; массовая доля воды, не более 0,25; температура помутнения 1%-ного водного раствора, °С- в пределе - 74-76.

Полученный состав реагента эфиров жирных кислот гудрона (ЭЖКГ) при различных составах композиции был использован для дезмульсации нефти, поступающей на установку комплексной подготовки нефти по следующей методике. Поступающая эмульсия отбиралась с пробоотборника,

установленного на общем коллекторе до точки подачи деэмульгатора. В пробы эмульсии дозировали испытываемые деэмульгаторы с удельными расходами до 35-45 г/м³ нефти, затем пробы встряхивали 300 раз в течение 2 мин и отстаивали 90 мин при температуре 40 °С. Через определенные промежутки времени фиксировали количество выделяющейся воды и качество раздела фаз «нефть – вода». Через 60 мин отстоя выделившуюся воду удаляли специальным шприцем, оставшуюся нефть вместе с промежуточным слоем центрифугировали в течение 5 мин при частоте вращения 2000 мин⁻¹. Центрифугированием определялось остаточное содержание воды в нефти и промежуточном слое, причем оставшаяся вода после центрифугирования выделялась в виде свободной фазы и остаточной неразрушенной эмульсии. Чем больше остаточной воды в нефти остается в виде неразрушенной эмульсии, тем ниже эффективность действия деэмульгатора.

Результаты.

Данные таблицы 1 свидетельствуют об эффективности реагента - деэмульгатора ЭЖКГ, кроме того подтверждается наличие синергетического эффекта, вызванного оптимальным сочетанием компонентов состава в присутствии наftenата натрия и метанола.

Таблица 1 – Деэмульгирующая эффективность реагента, полученного на основе ЭЖКГ.

Номер опыта	Соотношение компонентов, мас. %			Остаточное содержание воды в нефти, %	Остаточное содержание солей в нефти, мг/л
	ЭЖКГ	Наftenат натрия	Метанол		
1	45	40	20	0,5	20
2	35	50	15	0,7	25
3	30	50	20	1,8	80
4	25	50	30	2,6	150
5	20	20	40	4,2	120
6	15	10	60	6,0	160
7	10	40	40	8,4	160

Анализ полученных результатов показывает, что использование предложенного состава позволяет осуществлять эффективное обезвоживание и обессоливание нефти, а также улучшает реологические свойства нефти.

Таким образом, показано, что полученный нами состав обладает высокой эффективностью при обезвоживании и обессоливании эмульсии при расходе 35-45 г/т нефти. Предлагаемый состав привлекателен с экономической стороны, так как его основной компонент – этерифицированные жирные кислоты получены из побочного продукта переработки масла хлопчатника – гудрона дистилляции жирных кислот.

Выводы.

Испытанный в полупромышленных условиях состав является реагентом деэмульгирующего действия, который обеспечивает следующую степень обезвоживания и обессоливания нефти: содержание остаточной воды в нефти снижается до 0,5-0,7 %; содержание солей снижается до 40 - 60 мг/л при нормах расхода реагента 35-45 г на тонну сырой нефти.

От ЮКГУ им. М.Ауэзова

От ТОО НУПЦ «Мунайгазпроект»

Профессор кафедры «Нефтегазовое дело»

Технолог

 Надиров К.С.

 Оникиенко В.Г.

Докторант кафедры «Нефтепереработка и нефтехимия»

Инженер по БиОТиПБ

 Отарбаев Н.Ш.

 Хан А.Е.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ

РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН



REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ПАТЕНТ
PATENT**

№ 33290

ӨНЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION

(21) 20170439-1

(22) 22.05.2017



Қазақстан Республикасы өнертабыстары мемлекеттік тізімінде тіркелу күні / Date of registration in the State Register of Inventions of the Republic of Kazakhstan: 14.11.2018

(54) Мұнайға терең сусызданғыру және тұрсындығыруға арналған құрам
Состав для глубокого обезвоживания и обезсоливания нефти
Mixture for deep dehydration and desalination of petroleum

(73) Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің "М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті" заңды тұлғасының иелігінде республикалық мемлекеттік қазінасы (KZ)
Республикасында государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
«M.Auezov» South Kazakhstan State University» Republican State Enterprise on the Right of Economic Management of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Назаров Кадам Садыхович (KZ)
Карпухин Владимир Михайлович (RU)
Приходко Наталья Александровна (KZ)
Сатыев Марат Исмаилович (KZ)
Отарбаев Нарлыбек Шырынбекович (KZ)
Садырбева Айгүл Сабитбековна (KZ)
Надірова Жанна Казимовна (KZ)
Бимбетова Тулмыра Жаппарқызы (KZ)
Сапаров Абдулла Абибуллаевич (KZ)
Бүбейтқызы Сағатжан Елжановна (KZ)

Nadirov Kazim Sadykovich (KZ)
Karpukhin Vladimir Mikhailovich (RU)
Prizhodka Natalya Aleksandrovna (KZ)
Satayev Marat Isakovich (KZ)
Otarbayev Narybek Shyrinbekuly (KZ)
Sadyrbetova Aigul Sabitbekovna (KZ)
Nadirova Zhanna Kazimovna (KZ)
Bimbetova Gulmira Zhanbolysheva (KZ)
Saprov Abdulla Abibullayevich (KZ)
Bubeyetkyzy Sagatjan Yelkhanovna (KZ)



«Ұлттық интеллекттік меншік институты» РМҚ директоры
Директор РПИ «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of RSE «National Institute of Intellectual Property»



ҚР ӨМ «Ұлттық интеллектуалды меншік институты» РМҚ
РТИ «Национальный институт
интеллектуальной собственности» МИО РК
National Institute of Intellectual Property,
Ministry of Justice of the Republic of Kazakhstan

Астана қаласы, Қорғалжын тас жолы, 3Б ғимараты
город Астана, шоссе Коргалжын, здание 3Б
Astana, Korgalzhyn highway, building 3B
Телефон / Telephone number: +7 (7172) 62-15-15
E-mail: kazpatent@kazpatent.kz
[http:// www.kazpatent.kz](http://www.kazpatent.kz)

Патентті сұрайды ұстау ақысы уақытша төленген жағдайда,
патентті сұрау Қазақстан Республикасының бүкіл аумағында қолданылады.
Действие патента распространяется на всю территорию Республики Казахстан при условии своевременной уплаты податочных
патента в срок.

Subject to timely payment for the maintenance of the patent in force
the effect of the patent extends to the entire territory of the Republic of Kazakhstan.

«YIME» РМҚ веб - порталында Қазақстан Республикасы өнертабыстары меншіктеріне
тізілімі бөлімінде өнертабыс патентіне толық сипаттамасы қолжетімді.

Полное описание изобретения в патенту
доступно на веб-портале РТИ «НИИИС» в разделе «Государственные реестры
изобретений Республики Казахстан».

Full description of the patent is available on the NIIP web portal in the State Register of Inventions
of the Republic of Kazakhstan section