

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.Т.04.01. РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**ҚОРАҚАЛПОҚ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ,
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

КАИПБЕРГЕНОВА ГУЛЖАМИЛА РАСБЕРГЕНОВНА

**МИНЕРАЛ ТУЗЛАР ТЎПЛАНИШИГА ҚАРШИ ОЛТИНГУГУРТЛИ
ИНГИБИТОРЛАР СИНТЕЗИ ВА ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2021

**Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси**
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
техническим наукам**
**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on
technical sciences**

Каипбергенова Гулжамила Расбергеновна Минерал тузлар тўпланишига қарши олтингугуртли ингибиторлар синтези ва технологияси	3
Каипбергенова Гулжамила Расбергеновна Синтез и технология серосодержащих ингибиторов отложения минеральных солей	21
Kaipbergenova Guljamila Rasbergenovna Synthesis and technology if sulfur-containing sedimentation inhibitors mineral salts	39
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	43

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.T.04.01. РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
ҚОРАҚАЛПОҚ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ,
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

КАИПБЕРГЕНОВА ГУЛЖАМИЛА РАСБЕРГЕНОВНА

**МИНЕРАЛ ТУЗЛАР ТЎПЛАНИШИГА ҚАРШИ ОЛТИНГУГУРТЛИ
ИНГИБИТОРЛАР СИНТЕЗИ ВА ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2021.3.PhD/Г2355-рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Қорақалпоқ давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (ik-kimyo.nuu.uz) ҳамда «Ziynet» ахборот-таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Кади́ров Хасан Иргашевич
техника фанлари доктори (DSc), доцент

Расмий оппонентлар:

Кади́ров Тўлқин Жумаевич
техника фанлари доктори, профессор

Ка́римов Масъуд Убайдулла ўғли
техника фанлари доктори, катта илмий ходим

Етакчи ташкилот:

«Фан ва тараққиёт» ДУК

Диссертация химояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.Т.04.01 рақамли Илмий кенгашининг 2021 йил «24» 11 соат 11 дақиқадаги мажлисида бўлиб ўтади (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар, Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўч., 32. Тел.: (99871) 244-79-20, факс: (99871)244-79-17, e-mail: tkti_info@edu.uz.)

Диссертация билан Тошкент кимё-технология институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (19 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар, Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўч., 32. Тел.: (99871)244-79-20).

Диссертация автореферати 2021 йил «11» 11 куни тарқатилган.
(2021 йил «11» 11 дақиқадаги № рақамли реестр баённомаси).



[Handwritten signature]

С.М. Туробжонов

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

Х.И. Кади́ров

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш котиби, т.ф.д., доцент

[Handwritten signature]
Т. Раҳмонбердис

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Бугунги кунда дунёда нефт-газ, кимё, энергетика, гидрометаллургия саноатларида минерал тузлар тўпланишига қарши ингибиторлардан фойдаланиш йилдан йилга ошмоқда. Шу билан бирга, агрессив муҳитларда ишловчи қурилмаларни муддатидан аввал яроқсиз ҳолга келишни олдини олувчи, мавжуд қуйқаларни кўчириш ва ювиш хусусиятларига эга, олтингугуртли органик реагентлар асосидаги композициялардан минерал тузлар тўпланишига қарши ингибиторлар олиш муҳим аҳамиятга эга ҳисобланади.

Жаҳонда олтингугуртсақловчи бирикмалар асосида минерал тузлар тўпланиши ингибиторлари ишлаб чиқариш, кимё, нефт-газ ва бошқа турдош тармоқларни ривожлантириш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада, полидентат бирикмаларнинг полифункционал гуруҳли синфларини синтезлаш, металлларнинг коррозиясини келтириб чиқармайдиган, қурилмаларда мавжуд қуйқаларни кўчириш ва ювиш хусусиятларига эга, кўп компонентли минерал тузлар тўпланишига қарши ингибиторлар таркиби ва технологияларини ишлаб чиқиш ва хоссаларини шакллантиришга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамызда бўлаётган бугунги ислохотлар даврида маҳаллий хомашёлар асосида янги турдаги кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқариш ва уларни импорт ўрнини босувчи реагентлар сифатида қўллаш, амалиётга жорий этиш муаммосини ечишга алоҳида эътибор қаратилган. Жумладан, кимё ва нефт-газ саноати корхоналарини модернизация қилиш, рақобатбардош маҳсулотлар турларини кенгайтириш, хомашёларнинг янги захираларини яратиш, улар асосида импорт ўрнини босувчи маҳсулотлар ишлаб чиқариш технологияларини ривожлантириш борасида муайян илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасининг 2017-2021 йилларга мўлжалланган Ҳаракатлар стратегиясида «кимё саноати корхоналарини модернизация қилиш, техник ва технологик қайта жиҳозлаш»¹ вазифаси белгилаб берилган. Бу борада альдегидларнинг аминлар ва амидлар билан конденсатланиш жараёнлари орқали олтингугуртсақловчи маҳсулотлар олиш, минерал тузлар тўпланишига қарши мавжуд арзон хомашё асосида халқаро бозорда рақобатлаша оладиган препаратлар яратиш, қурилмаларда мавжуд қуйқаларни кўчириш ва ювиш хусусиятларига эга полидентат композициялар таркибини ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги фармони, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-8939-сон «Ўзбекистон Республикаси кимё саноатини жадал ривожлантириш чоратадбирлари тўғрисида»ги 2018 йил 17 январдаги ПҚ-3479-сон «Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаби юқори бўлган маҳсулот ва хомашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7-февралдаги «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги ПФ-4947-сон фармони..

белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технология ва нанотехнология» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг барча саноати ривожланган давлатларида альдегидлар, аминлар ва амидлар асосида олтингугуртсақловчи органик бирикмаларнинг янги турларини ўрганиш ва улардан мақсадли фойдаланиш билан боғлиқ тадқиқотлар бўйича Chelucci G., Thummel R., Kwong H.-L., Yeung H.-L., Yeung C.-T., Lee W.-S., Glover J., Plieger P., Rowlands G., Singh P., Singh V., Arena C., Arico G., Kocovsky P., Malkov A., Раимов Ф.И., Исаев П.П., Летунов В.И., Зайцева Е.А., Темкина В.Я., Колпакова И.Д., Кашавцев В.Е., Юсупбеков Н.Р., Сирлибоев Т.С., Юсупов Д., Курбанов Ф., Ширинов Х.Ш., Керемецкая Л.В., Пак В.В., Икрамов А., Жалилов А.Т., Магруппов Ф.А., Мусаев У.Н., Турабджанов С.М., Кадиров Х.И. лар илмий ишлар олиб боришган.

Улар томонидан альдегидлар, аминлар ва амидлар билан конденсатланиш орқали кислород, азот ва фосфорли гуруҳлар сақловчи ҳосилаларини синтезлаш жараёнлари тадқиқ қилинган, энергетика, гидрометаллургия, кимё, нефт-газ қазиб чиқариш ва қайта ишлаш саноатида фойдаланилувчи минерал тузлар тўпланиши ва коррозия ингибиторлари ишлаб чиқариш технологиялари амалиётга жорий қилинган.

Шу билан бирга карбонилли бирикмаларнинг аминлар ва амидлар асосида умумлашмаган электрон жуфтлари мавжуд олтингугуртли полидентат бирикмалар олиш, физик-кимёвий ва технологик хоссаларини тизимли тадқиқ қилиш, уларни минерал тузлар тўпланишини ингибиторлаш хусусиятларини аниқлаш, бу турдаги маҳсулотлар ишлаб чиқаришнинг камбосқичли, энергиятежамкор технологияларини ишлаб чиқишга йўналтирилган илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқда.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг ОТ-ФЗ-143 «d- ва f-электрон конфигурацияга эга металлларнинг тузилиши ва кимёвий боғланиш табиати, улар асосида янги белгиланган хусусиятга эга кимёвий бирикмаларни шакллантириш қонуниятларини башоратлаш ва ўрганиш» (2005-2009 йй.) ва И-6-070 «Маҳаллий хом-ашёлар асосида минерал туз тўпланишига қарши янги ингибиторлар синтез қилиш, хоссаларини ўрганиш ва технологиясини яратиш» (2009-2011 йй.) мавзуларидаги фундаментал ва амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади Тахиятош иссиқлик электростанция шароитида ишлатиш учун маҳаллий хомашёлар асосида минерал тузлар тўпланишига қарши ингибиторлар таркиби ва технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

альдегидларни тиомочевина билан ишқор ва кислота муҳитида конденсатланиш қонуниятларини тадқиқ қилиш;

ёғ қатори амидлари ва ароматик аминларга хос реакция механизмлари, жараёни чизикли метилолҳосилалари ҳосил бўлиш бўйича олиб бориш шароитларини, ҳосил бўлган маҳсулотларнинг таркиб ва тузилишини аниқлаш;

олинган полидентат бирикмаларни турли қаттиқликдаги сувларда минерал тузлар тўпланишидан ҳимоялаш самарадорлигини тадқиқ қилиш;

Тахиятош иссиқлик электростанцияси градирнийсида фойдаланиш учун минерал тузлар тўпланиши ингибиторлари таркибини тавсия этиш;

тузилиши ва хусусиятлари аввалдан белгиланган маҳсулотлар - полидентант бирикмалар олиш технологиясини яратиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида карбонилли бирикмалар, аминлар ва амидларнинг олтингугуртсақловчи ҳосилалари, минерал тузлар тўпланиши ингибиторлари ва Тахиятош иссиқлик электростанцияси градирнийси олинган.

Тадқиқотнинг предмети олтингугуртсақловчи полидентант бирикмалар синтез қилиш ва улар асосида минерал тузлар тўпланиши ингибиторлари ишлаб чиқариш технологияси ташкил этган.

Тадқиқот усуллари. Диссертация ишида замонавий физик-кимёвий таҳлил усуллари, ИҚ-, ПМР-, хром-масс-спектроскопик, электрон-микроскопик усуллар, элемент таҳлили, RMZ квант-кимёвий усул, STAT компьютер дастури ҳамда физик-механик, технологик ва фойдаланиш хусусиятларини аниқлашдаги стандартлаштирилган синов услубларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги куйидагилардан иборат:

формальдегиднинг тиомочевина билан натрий бисульфити иштирокида мақбул шароитларда - ҳарорат 80 °С, дастлабки реагентлар 1:2:2 моль нисбатларида каталитик миқдор асос муҳитида таъсирлашувидан чизикли тузилишли метиленҳосилалар ҳосил бўлиши исботланган;

сульфометиллаш жараёни механизми асосланиб, метиленсульфонат-анилин (МСА) < диметиленсульфонатанилин (ДМСА) < диметиленсульфонат-мочевина (ДМСМ) < диметиленсульфонаттиомочевина (ДМСТМ) қаторида ҳосил бўлиш фаоллик қонунияти исботланган;

мочевина ва тиомочевинанинг формальдегид билан натрий бисульфит иштирокида моно- ва диметиленсульфонат ҳосилалари ҳосил бўлиши асосланиб, қаттиқлиги 9 мг/экл.л бўлган сувларда минерал тузлар тўпланишининг самарали ингибиторлари эканлиги (>90 %) исботланган;

тиомочевинанинг сульфометиленҳосилалари, моноэтаноламиннинг куб қолдиғи ва орғанофосфонатлар асосида самарали композициялар таёрланиб, 4,0 мг/л концентрацияда минерал тузлар тўпланишидан 91,2 % ингибирлаши аниқланган;

Тахиятош иссиқлик электростанцияси шароитида қўллаш учун маҳаллий хомашёлар асосида минерал тузлар тўпланишига қарши ингибиторлар таркиби ва технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари куйидагилардан иборат:

карбонилли бирикмаларнинг аминлар ва амидлар билан конденсатланиши орқали метиленҳосилалар олишнинг мақбул шароитлари аниқланган;

Тахиаташ иссиқлик электростанцияси шароитида ишлатиладиган сувларнинг минералланиш таркиби аниқланган ва минерал тузлар тўпланиши ингибитори композицияси ишлаб чиқилган;

минерал тузлар тўпланиши ингибитор ишлаб чиқариш технологияси яратилган.

Тадқиқот натижаларнинг ишончлилиги таҳлилда замонавий физик-кимёвий тадқиқот услублари ва олтингугуртсақловчи полидентант бирикмалар синтези, минерал тузлар тўпланиши ингибиторлари олиш технологияларини саноатга жорий қилиниши ва ишлаб чиқарилиши билан асосланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти альдегидларнинг аминлар ва амидлар билан конденсацияси орқали олтингугуртли полидентант бирикмалар олиш ҳамда минерал тузлар тўпланиши ингибиторлари ишлаб чиқариш илмий асослари яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти маҳаллий хом-ашёлар асосида импорт ўрнини босувчи, рақобатбардош минерал тузлар тўпланишига қарши ингибиторларнинг янги самарали таркибларини олиш технологияси ишлаб чиқишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилинганлиги. Карбонилли бирикмаларнинг аминлар ва амидлар билан конденсатланиш реакцияларидан минерал тузлар тўпланишини ингибирлаш хусусиятларига эга полидентант бирикмалар ишлаб чиқариш бўйича олинган натижалар асосида:

маҳаллий хомашёлар карбонилли бирикмалар ва амидлар асосида олинган олтингугуртли полидентант бирикмалар «Тахиятош иссиқлик электростанцияси» АЖда амалиётга жорий қилинган (Қорақалпоғистон Республикаси Жўқорғи Кенгесининг ижтимоий-маданий ривожлантириш ва жамоат бирлашмалари масалалари қўмитасининг 2021 йил 29 октябридаги №05-636-сон маълумотномаси). Натижада, корхона қурилмаларини минерал тузлар тўпланишидан ҳимоялаш имконини берган;

карбонилли бирикмалар ва тиомочевинанинг конденсатланишидан олинган метиленҳосилалар асосида минерал тузлар тўпланиш ингибиторлари «SUMONO» МЧЖда амалиётга жорий қилинган (Қорақалпоғистон Республикаси Жўқорғи Кенгесининг ижтимоий-маданий ривожлантириш ва жамоат бирлашмалари масалалари қўмитасининг 2021 йил 29 октябридаги №05-636-сон маълумотномаси). Натижада, хориждан келтирилаётган ИОМС-1 минерал тузлар тўпланиши ингибиторини тўлиқ алмаштириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 5 та, жумладан 2 та халқаро ва 3 та республика миқёсидаги илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинди, муҳокамадан ўтказилди ва қўллаб-қувватланди.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 11 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий

натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 6 та мақола, жумладан 5 таси республика ва 1 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланган адабиётлар рўйхати ва иловаларни ташкил этади. Диссертация ҳажми 102 бетдан иборат.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация ишининг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, тадқиқот ишининг республика фан ва технологиялар ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот иши натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Полидентат бирикмалар синтези ва хусусиятларини тадқиқ қилиш**» деб номланган биринчи бобида мавзуга доир илмий тадқиқотлар натижалари, хорижий ва маҳаллий адабиётлар таҳлили батафсил баён этилган. Маълумотлар умумлаштирилган ва илмий таҳлил қилинган. Агрессив муҳитларда ишловчи қурилмаларни муддатидан аввал ярқисиз ҳолга келишни олдини олувчи, мавжуд қуйқаларни кўчириш ва ювиш хусусиятларига эга, олтингугуртли органик реагентлар асосидаги композициялардан минерал тузлар тўпланишига қарши ингибиторлар олиш тадқиқотчилар томонидан кенг ўрганилган. Эълон қилинган ишларни танқидий таҳлил қилиш натижасида тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари белгиланган.

Диссертациянинг «**Изланиш объектлари, олинган моддаларнинг физик-кимёвий хоссалари, олиниш ва тадқиқ қилиш усуллари**» деб номланган иккинчи бобида тадқиқотларда қўлланилган усулларнинг баёни ва хомашёларни танлаш бўйича маълумотлар келтирилган. Хомашёлар ва олинган маҳсулотларнинг таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлашда замонавий таҳлил усулларида фойдаланилган. Олтингугуртли органик реагентлар асосидаги композициялардан минерал тузлар тўпланишига қарши ингибиторлар олиш учун маҳаллий карбонилли бирикмалар, аминлар ва амидларнинг конденсатланиш усуллари, синтез қилинган моддаларнинг таркиби ва тузилишини аниқлашнинг физик-кимёвий усуллари баён этилган ва усуллари танланган.

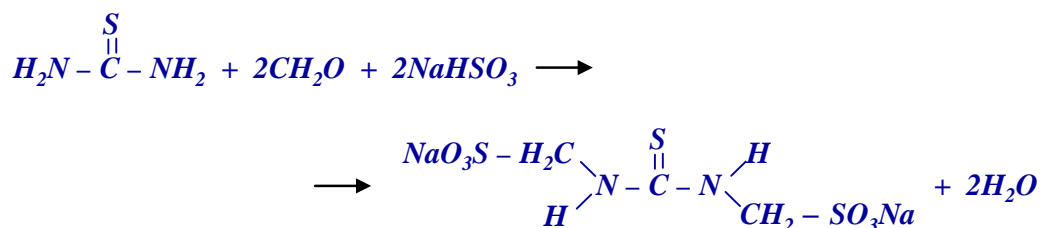
Диссертациянинг «**Сульфометиллаш жараёнлари мақбул шароитлари ва улар асосида минерал тузлар ингибиторлари олиш борасидаги тадқиқотлар**» деб номланган учинчи бобида карбонилли бирикмаларнинг аминлар ва амидлар асосида умумлашмаган электрон жуфтлари мавжуд олтигугуртли полидентат бирикмалар олиш ва конденсатланиш реакциялари тадқиқ қилиш жараёнлари ёритилган. Шунингдек, маҳсулотларнинг ҳосил бўлиш унумига турли хил омиллар (органик эритувчилар ва катализаторлар табиати ҳамда микдори, ҳарорат, реакция давомийлиги ва бошқалар) таъсирини

аниқлаш натижалари, конденсатланиш жараёнларининг кинетикасини ўрганишда олинган маълумотлар, физик-кимёвий ва технологик хоссаларини тизимли тадқиқ қилиш, уларни минерал тузлар тўпланишини ингибиторлаш хусусиятларини аниқлаш, ингибирлаш механизми тавсия этилган.

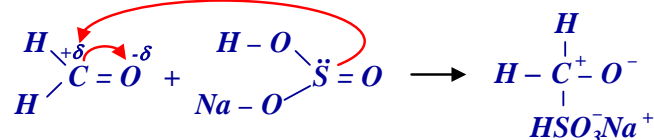
Маълумки, моно-, ди- ва триметилоламин ва мочевина каби метилол гуруҳлари сақловчи полидентат бирикмалар муҳим назарий ва амалий аҳамиятга эга бўлиб, халқ хўжалиги ва саноатнинг турли тармоқларида фойдаланиб келади. Бу турдаги моддалар молекулаларидаги метилол гуруҳларининг сони ортиши билан дентантлиги ошиб, металл, метаол оксидлари ва гидроксидлари билан мустаҳкам комплекс боғлар ҳосил қилиш имконияти ортади.

Полидентат бирикмалар ассортиментини кенгайтириш ва минерал тузлар тўпланишига қарши янги турдаги ингибиторлар синтез қилиш мақсадида аминлар ва амидларнинг карбонилли бирикмалар билан реакциялари ўрганилди.

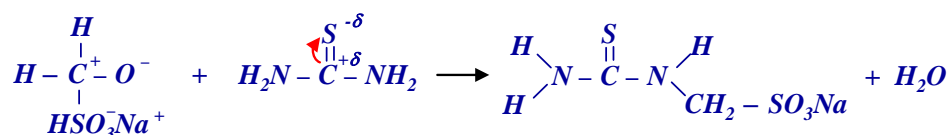
Тиомочевинанинг формальдегид билан натрий бисульфит иштирокидаги конденсацияси натижасида диметиленсульфонат тиомочевина (ДМСТМ) синтезланди. Реакция қуйидаги схема бўйича амалга ошади:



Тиомочевинани сульфометиллаш жараёнининг механизми таклиф этилди. Реакциянинг дастлабки босқичида формальдегид натрий бисульфит билан таъсирлашади ва бу реакцияда ўзига хос нуклеофил S - гидросульфид аниони иштирок этади. Формальдегид молекуласидаги карбонил гуруҳи кучли кутбланган бўлгани учун юқори кутблана олувчанлик намоён этади. Гидросульфит анионидаги олтингугурт атоми ўзининг умумлашмаган электрон жуфтлари билан карбонил гуруҳи углеродини ўзига тортади ва бунинг натижасида улар орасида боғ ҳосил бўлади:



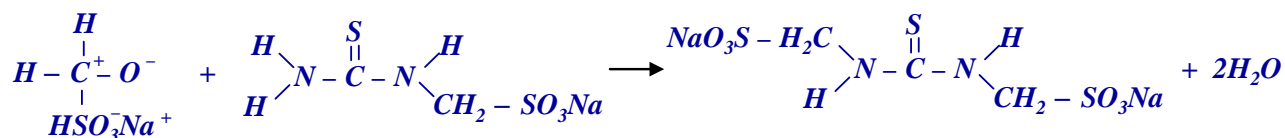
Ҳосил бўлувчи оралик маҳсулот беқарор бирикма бўлиб, гидроксил гуруҳининг сиқиб чиқарилиши ва гидросульфит анионидан водород ионининг миграцияси амалга ошиши билан барқарорлашади.



Ҳосил бўлувчи оралик карбоний ионига тиомочевинанинг таъсири натижасида, аминогуруҳдаги ионлашган водород атоми ва гидроксил иони билан

H₂O ҳосил бўлади. Натижада локаллашган бирикма - монометиленсульфонат тиомочевина ҳосил бўлади.

Монометиленсульфонат тиомочевина бошқа оралик маҳсулот билан диметиленсульфонаттиомочевина ҳосил қилиб таъсирлашади:



Реакция кучсиз ишқорий муҳитда, турли ҳароратлар чеграсида, вақт давомийлигида ва дастлабки хомашларнинг турли нисбатларида амалга оширилади (1-жадвал).

1-жадвал

Диметиленсульфонат тиомочевина (ДМСТМ) ҳосил бўлиш унумига ҳарорат ва дастлабки хомашлар миқдорининг боғлиқлиги (реакция давомийлиги 4 соат)

Дастлабки хомашлар нисбати, моль	Ҳарорат, °C	Маҳсулот унуми, %	Қўшимча маҳсулотлар миқдори, %
1:1:1	40	13,9	86,1
	60	17,5	82,5
	80	27,2	72,8
	100	20,1	79,9
	120	18,2	81,8
1:2:2	40	56,2	43,8
	60	74,9	25,1
	80	89,2	10,8
	100	78,6	21,4
	120	63,3	36,7
2:2:1	40	42,8	57,2
	60	45,2	54,8
	80	52,5	47,5
	100	46,3	53,7
	120	44,8	55,2
1:4:4	40	23,7	76,3
	60	29,0	71,0
	80	42,2	57,8
	100	33,6	66,4
	120	28,4	71,6

Амалга оширилган тадқиқотлар натижасида реакция давомийлиги 4 соат, дастлабки хомашлар нисбатлари моль улушлар 1:1:1, 1:2:2, 2:2:1 ва 1:4:4 ҳамда ҳароратлар чегараси 40 - 120°C бўлганда ДМСТМ ҳосил бўлишининг максимал миқдорлари 89,2 % га 3 соат, 80 °C ҳарорат ва 1 моль тиомочевинага 2 мольдан формальдегид ва натрий бисульфит бўлганда эришилишини кўрсатади.

Дастлабки хомашёларнинг миқдори ортиши ва ҳароратнинг янада кўтарилиши билан ДМСТМ ҳосил бўлиш унуми камайиб, кўшимча маҳсулотлар монометиленсульфонат ва тетраметилинсульфонат тиомочевиналар ҳосил бўлиш унуми ортади. ДМСТМ ҳосил бўлишига ҳароратнинг таъсири ўрганилди (2-жадвал).

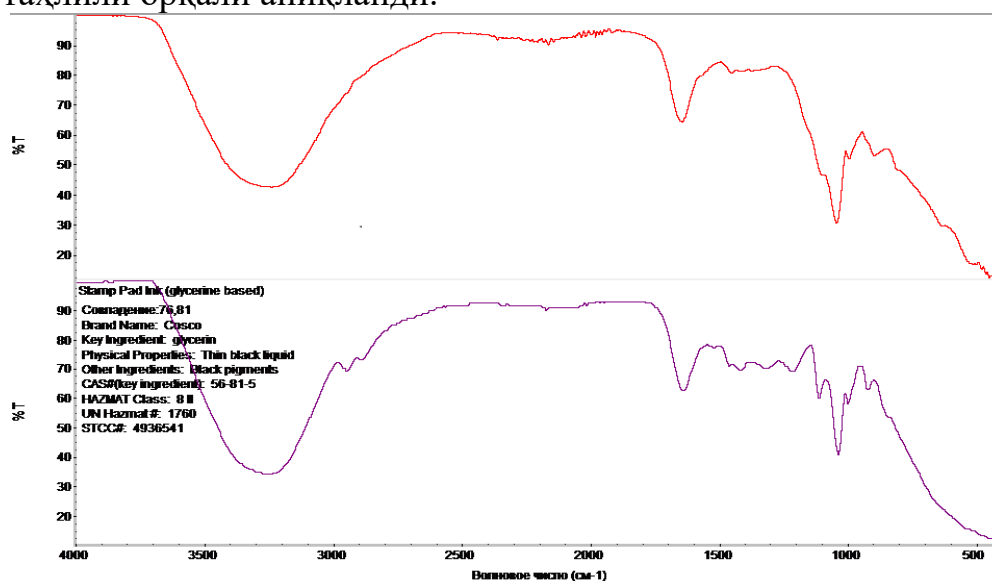
2-жадвал

Турли ҳароратларда ДМСТМ унумига реакция давомийлигининг таъсири (тиомочевина : формальдегид : натрий бисульфит нисбатлари 1:2:2)

Реакция давомийлиги, соат	Ҳарорат, °C	ДМСТМ унуми, %
2	60	47,2
	80	52,5
	100	50,8
4	60	74,9
	80	89,2
	100	78,6
6	60	68,1
	80	76,6
	100	71,3

ДМСТМ синтезлашнинг юқори унуми реакцияни 4 соат давомида 80 °C да амалга оширилади. Реакцияни 2 соат давомида олиб бориш дастлабки реагентларнинг тўлиқ таъсири амалга ошмаслиги, монометил ол ҳосилалар миқдорининг юқорилиги билан асосланади. Реакция 6 соат давом эттирилганда эса диметиленсулфонат тиомочевинанинг қисман парчаланиши ва ДМСТМ ҳосил бўлиши унумининг камайишига олиб келади.

Олинган маҳсулотнинг тузилиши ИҚ-спектроскопия (1-расм), таркиби эса элемент таҳлили орқали аниқланди.



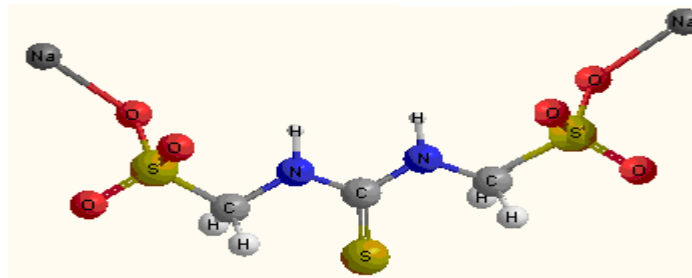
Маҳслоут

	N-H	-C-N	-CH₂-	O=S=O	C=S
ДМСТМ	3425-3445	1190-1205	1450-1470	1040-1070	740-760

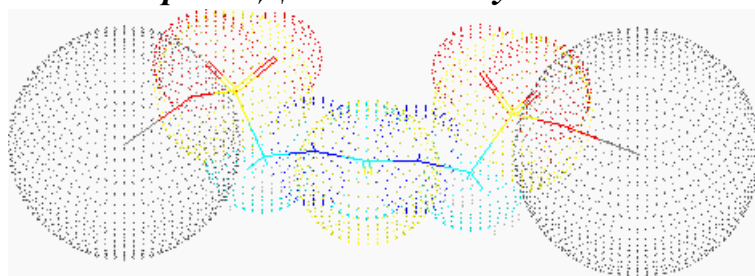
1-расм. ДМСТМ ИҚ-спектри

ДМСТМ ИҚ-спектрининг 3425-3445 см^{-1} ютилиш чизикларида -N-H гуруҳига таълуқли валент тебранишлари, 740-760 см^{-1} ютилишида эса C=S боғга мос келувчи тебранишлар, 1450-1470 см^{-1} да -CH₂- гуруҳига таълуқли деформацион тебранишлар, 1045-1070 см^{-1} ютилишида O=S=O гуруҳига мос келадиган валент тебраниш ҳамда 1190-1205 см^{-1} ютилишида -C-N боғ билан мос келувчи валент тебранишлар мавжудлиги аниқланди.

Синтезланган моддаларнинг тузилиши, элемент таркиби ва квант-кимёвий константлари аниқланди. ДМСТМ молекулаларининг геометрияси ва электрон тузилиши РМЗ квант-кимёвий яримэмперик усулида аниқланди (2 ва 3 - расмлар).



2-расм. ДМСТМ 3D тузилиши



3-расм. ДМСТМ молекуласидаги электронлар зичлигининг тақсимланиши

Олинган ДМСТМ маҳсулоти сувда яхши эрийди ва минерал тузлар тўпланиши ингибитори сифатида синаб кўрилган. Эталон сифатида саноат ингибиторлари ИОМС-1 ва ОЭДФ билан таққосланган (3-жадвал).

3-жадвал

ДМСТМ ингибирлаш фаоллигининг концентрациясига боғлиқлиги,
(T = 80 °C)

Ингибитор концентрацияси, мг/л	Ингибирлаш самараси, %			
	Сувнинг қаттиқлиги, мг·эқв/л			
	Қўқонд ш., 4-5	Янгиюль ш., 6-7	Навойи ш., 8-11	Нукус ш., 9 - 17
1,0	81,0	75,4	72,0	75,4
2,0	86,0	80,5	76,4	76,5
3,0	91,0	90,5	86,8	81,0
4,0	92,5	91,2	88,0	87,2
5,0	93,0	92,1	90,3	89,0
6,0	93,0	94,0	91,0	92,0
ИОМС-1, 4,0	93,0	92,0	91,0	90,0
ОЭДФ, 4,0	90,0	88,0	87,0	86,0

Олинган натижалар ДМСТМ минерал тузлар тўпланишига қарши самарали ингибитор эканлигини кўрсатиб, концентрациясининг ортиши билан ингибирлаш самараси ҳам ортади. Масалан, 4,0 мг/л концентрацияларда нисбатан юмшоқ сувларда (4 - 5 мг·экв/л) да 92,5 % бўлса, қаттиқ сувларда 87,2 % ни ташкил этади. Бу кўрсаткичлар 6.0 мг/л бўлганда эса ингибирлаш самараси мос равишда 93,0 ва 92,0 % ларгача этади. Ингибирлаш самараси саноат ингибиторлари ИОМС-1 ва ОЭДФ билан таққосланганда деярли бир хил меъёрлардаги кўрсаткичларга эга эканлиги кузатилади.

Фарғона нефтни қайта ишлаш заводида истеъмолдаги сувни барқарорлаштириш учун ОЭДФ ингибиторидан фойдаланилиб, унинг сарф меъёрлари 1,0 дан 4,0 г/м³ гача этади. Синтезланган ДМСТМ Фарғона нефтни қайта ишлаш корхонаси сув таъминотида ҳам минерал тузлар тўпланиши ингибиторлари сифатида синаб кўрилди ва соф ҳолатида кичик самара намоён этиши аниқланди. Шу билан бирга олинган натижалар 65 % ДМСТМ, 25 % тринатрийполифосфат ва 10 % моноэтанолламинни вакуумда ҳайдаш куб қолдиғи минерал тузлар тўпланишига қарши самарали композиция эканлигини кўрсатади. Бу таркиб ингибитори шартли равишда ИОМС-экстра-II деб номланди. ИОМС-экстра-II ингибиторининг минерал тузлар тўпланишидан ингибирлаш самарадорлиги 4-жадвалда ОЭДФ билан таққослаб берилган.

4-жадвал

ИОМС-экстра-II препаратининг ОЭДФ билан қиёсий ингибирлаш фаоллиги

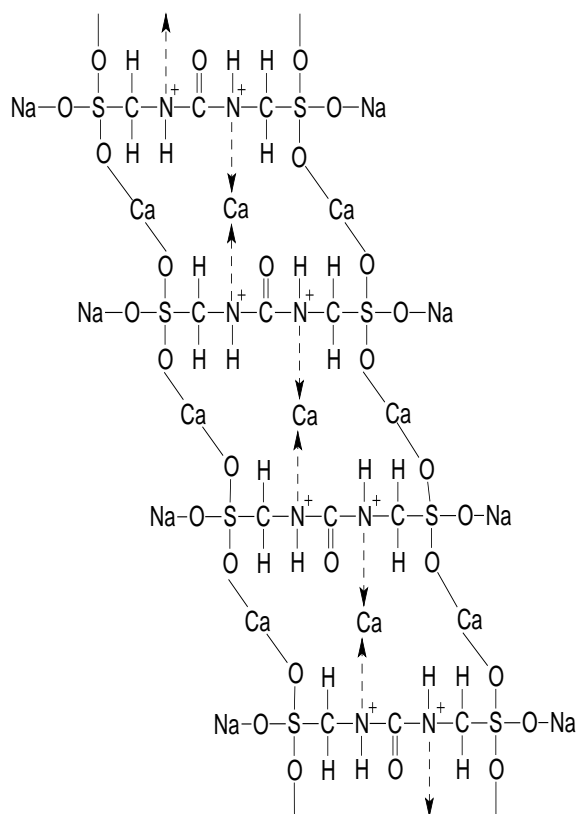
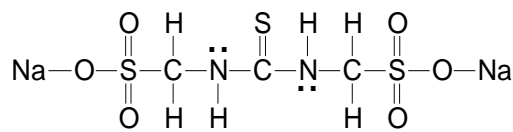
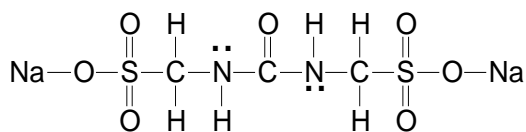
Ингибитор	Ингибитор концентрацияси, мг/л	Ингибирлаш самарадорлиги, %
ИОМС - экстра - II	20,0	76,0
	30,0	83,0
	40,0	91,0
ОЭДФ	20,0	30,0
	30,0	41,0
	40,0	59,0
	200,0	90,0

Жадвалдан кўринадикки, синтезланган ДМСТМ асосида тайёрланган ИОМС-экстра-II препарати 40,0 мг/л концентрацияларда 91,0 % самара билан минерал тузлар тўпланишидан ингибирлайди. ОЭДФ нинг максимал самараси эса 90,0 %, 200 мг/л концентрацияларда кузатилади. Ўзи ўзидан кўринадикки, ИОМС-экстра-II ингибитори ОЭДФ га нисбатан 5 маротаба кам сарфланади.

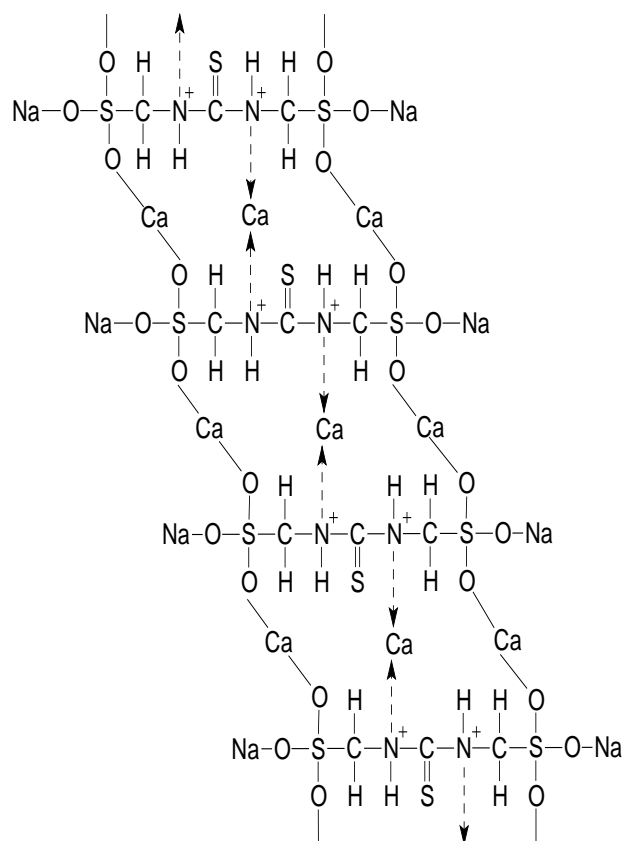
ДМСМ ва ДМСТМ нинг Са⁺² ионлари билан барқарор комплекс ҳосил қилиши, юқори ингибирлаш самарасини намоён этиши унинг кимёвий тузилиши билан боғлиқ (4 ва 5 - расмлар).

ДМСТМ молекуласидаги 4 атом кислородларининг мавжудлиги металлар билан барқарор комплекслар ҳосил қилиш имконини беради, 2 та азот ва 1 та олтингугурт атомларининг сақланиши эса умумлашмаган электрон жуфтлари орқали металл катионлари билан мустаҳкам донор-акцептор боғлар ҳосил

бўлишини таъминлайди. Мос равишда 2 моль ДМСМ ёки ДМСТМ 3 моль Ca^{+2} ионларини бириктиради, яна 6 моль Ca^{+2} ионлари кейинги ингибитор звеноси билан комплекслар ҳосил қилиш имкониятларига эга бўлади.



4-расм. ДМСМ комплексонати тузилиши



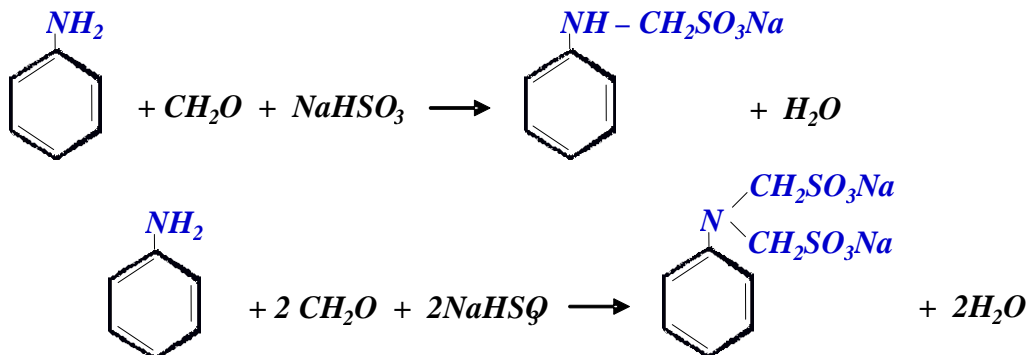
5-расм. ДМСТМ комплексонати тузилиши

Кислород атомининг электроманфийлиги азот атоми электроманфийлигидан катта бўлгани учун NH -гурухидаги азот атоми кетогурух томонга қисман силжийди ва Ca^{+2} ионлари билан осон комплексонат ҳосил қила олади. Электронларга мойллиги юқори бўлган олтингугурт атоми ҳам комплексонат ҳосил бўлишида иштирок этади ва металл ионларининг барқарор боғланишини таъминлайди. ДМСТМ ҳосилалари ҳолатида металл комплексонатлари ҳосил бўлишида нафақат азот ва олтингугурт атомларидаги умумлашмаган электрон жуфтлари, балки улардаги эркин d (ёки f)-орбиталлар ҳам иштирок этади. Натижада ДМСТМ нинг ингибирлаш самараси ДМСМ нисбатан юқори бўлади ва бу билан комплексоннинг ингибирлаш самараси комплекс ҳосил қилувчи лиганднинг дентантлиги билан боғлиқлигини исботлайди.

Шундай қилиб, маҳаллий хомашёлар карбамид, тиокарбамид ва формальдегид асосида комунал сув таъминоти ва иссиқлик электростанцияла-

рида фойдаланиш имкониятларини берувчи минерал тузлар тўпланишига қарши янги ингибитор синтез қилинди.

Полидентант маҳсулотлар ассортиментини кенгайтириш мақсадида анилиннинг формальдегид билан реакцияси натрий пиросульфит иштирокида кучиш асос муҳитда ўрганилди. Реакция қуйидаги схема бўйича боради:



Маълумки, ингибирлаш самараси молекуладаги сульфонат ва аминогурӯларнинг сони ва ўзаро жойлашувчи билан боғлиқ: функционал гуруҳлар кўп бўлиши ингибирлаш фаоллигининг юқори бўлишига сабаб бўлади.

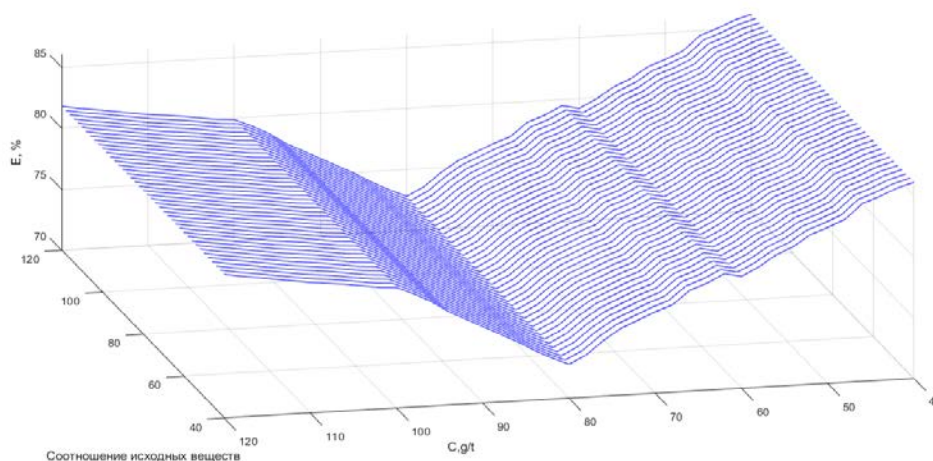
Олинган препаратлар асосида тринатрийполифосфат ва моноэтаноламинни вакуумда ҳайдаш куб қолдиғи қўшилиб тайёрланган композиция нефтни қазиб чиқариш ва қайта ишлаш қурилмаларини минерал тузлар тўпланишидан ҳимояловчи ингибитор сифатида синаб кўрилди. Аниқландики тайёрланган композиция минерал тузлар тўпланишига қарши самарали ингибитор бўлиб, унинг ҳимоялаш самарадорлиги 94 % гача етади. ДМСТМ препаратининг минерал тузлар тўпланишидан ингибирлаш самараси, карбамид (ДМСМ) ва анилиннинг моно- (МСА) ва ди- (ДМСА) метилен ҳосилалари билан таққослаб кўрилиб, қуйидаги самаранинг ортиб бориш қатори тавсия этилди:



Диссертациянинг «**Минерал тузлар тўпланишига қарши ингибиторлар олиш технологияси**» деб номланган тўртинчи бобида тиомочевина ва формальдегиднинг натрий бисульфиди иштирокидаги конденсатланиш реакцияси маҳсулоти диметиленсульфонат тиомочевина асосида минерал тузлар тўпланишига қарши ингибиторлар олиш технологик тизими ишлаб чиқилган.

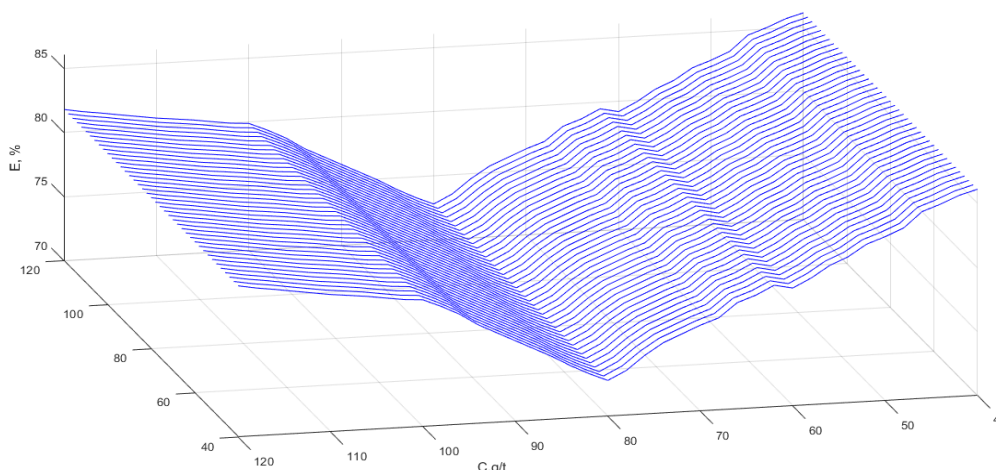
Минерал тузлар тўпланишига қарши ингибиторларнинг мақбул таркибларини аниқлаш ва максимал самарасини белгилаш мақсадида тизимли таҳлил асосида тажриба маълумотларига статистик ишлов бериш, корреляцион ва регрессион таҳлиллар тадқиқотлари олиб борилди.

ДМСТМ синтезлаш жараёнларининг мақбул параметрларини аниқлаш ва маҳсулот унимини максимал қийматларига эга бўлиш мақсадида технологик жараён босқичлари Бокс-Уилсон усулида математик оптималлаштирилди (6-расм). Асосий босқичларнинг муҳим омиллари белгилаб олиниб, тажриба натижалари регрессион тенгламалар ҳолатида, дисперсиянинг бир жинслилиги Кохрен критерияси бўйича текширилди.



6-расм. Уч омил учун асосий кўрсаткичлар чегараси

ДМСТМ ҳосил бўлиш унимининг максимал қийматлари учун жараённинг математик модели тузилиб, асосий омиллар аниқланди (7-расм).



7-расм. Уч омил учун мақбул кўрсаткичлар

Тиомочевина ва формальдегид асосида ДМСТМ минерал тузлар тўпланиши ингибитори ишлаб чиқариш технологик тизими Тошкент кимё-технология институти томонидан Навоий шаҳридаги «Электрокимё завод» АЖ инженер-техник ходимлари билан ҳамкорликда ишлаб чиқилди. Жараёни кўрсатиш учун ТКТИДа тажриба ускунаси ўрнатилди.

Жараён даврий, битта технология тизимидан иборат. Қурилма қуввати - белгиланган.

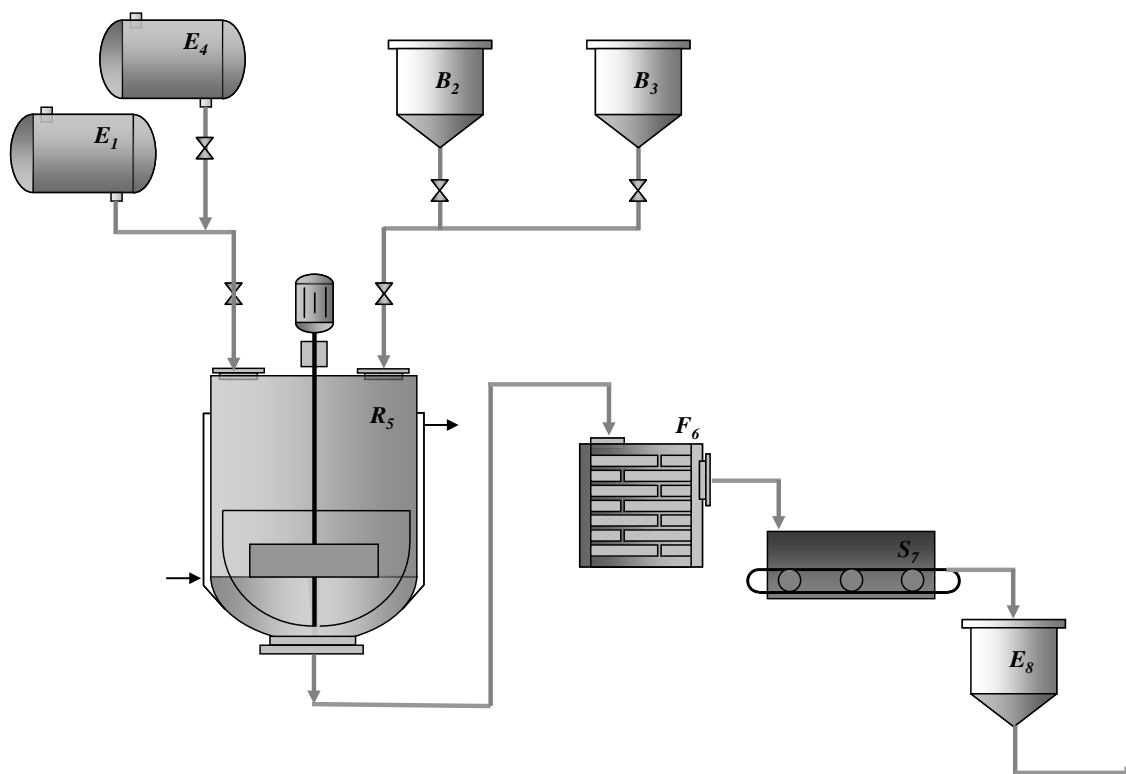
Ишлаб чиқилган минерал тузлар тўпланиши ингибитори олиш тиомочевинанинг формальдегид билан натрий бисульфиди иштирокида 80 °С конденсатланишига асосланган.

Синтезланган «ДМСТМ» минерал тузлар тўпланиши ингибитори қовушқоқ кучсиз формальдегид ҳидли суюқлик. Минерал тузлар тўпланиши ингибиторларига қўйилган меъёр ва шартларга мос келади (5-жадвал).

«ДМСТМ» ингибиторининг асосий физик-кимёвий ва эксплуатацион хусусиятлари

№	Кўрсаткичлар номи	Меъёр
1.	Ташқи ҳолати	Қовушқоқ кучсиз ҳидли суюқлик
2.	Формальдегиднинг масса улуши, % дан кўп эмас	0,1
3.	ВЗ-4 бўйича қовушқоқлиги, сек	50÷60
4.	Сувли эритмасининг рН	8,0÷9,0
5.	Кальций карбонат ва сульфат бўйича ингибирлаш самараси, % дан кам эмас	90,0
6.	Қуруқ қолдиқнинг масса улуши, %	45 – 50

«ДМСТМ» ингибитори ишлаб чиқариш принципиал технологик схемаси 8-расмда келтирилган.



8-расм. «ДМСТМ» ингибитори ишлаб чиқариш принципиал технологик схемаси

E₁ - формальдегид (формалин) учун сиғим; B₂ - тиомочевина учун бункер;
 B₃ - натрий пиросульфит учун бункер; E₄ - сув учун сиғим; R₅ - реактор;
 F₆ - фильтр; S₇ - қуритгич; E₈ - тайёр маҳсулот ингибитор учун сиғим.

E₁ сиғимдан R₅ реакторга ҳисобланган миқдорларда тиомочвина ва сув юкланиб, интенсив аралаштириб турилган ҳолатида тиомочевинанинг сувли эритмаси тайёрланади. R₅ реакторга шунингдек E₁ сиғимдан формальдегиднинг

37,5 %-ли сувли эритмаси, E₃ сиғимдан эса натрий бисульфитнинг аввалдан тайёрлаб олинган сувли эритмаси юборилади.

R₅ реактор вертикал цилиндрик қурилма бўлиб, ҳажми 1,9 м³, зангламас пўлатдан тайёрланган. Аралашма белгиланган ҳароратларда 3 соат давомида интенсив аралаштирилади. Конденсация натрий ишқори иштирокида олиб борилади. Реакцион аралашманинг қовушқоқлиги ВЗ-4 бўйича 40 сония бўлганда, реакцион аралашма филтрланади. Аралашма таркибидаги сувда эримайдиган қисми филтрланиб, сўнгра сепараторга берилади. Сепараторда асосий маҳсулот қўшимчалардан ажратилади. Сўнгра технологик тизимни икки мақсадларга йўналтириш мумкин: 1) агар тоза сульфометилен ҳосилалар олиш мақсад қилинган бўлса, реакцион аралашма 100±5 °С 3 соат давомида қуритилиб, майдалангандан сўнг тайёр маҳсулот омборига юборилади ва 2) агар суюқ ҳолатида минерал тузлар ингибитори сифатида фойдаланиш мақсад қилиб олинган бўлса, филтрдан сўнг қадоқлашга юборилади.

б-жадвалда хомашё, материаллар ва энергия ресурсларининг йиллик меъёрий сарфи келтирилган.

б-жадвал

Хомашё, материаллар ва энергия ресурсларининг йиллик меъёрий сарфи

№	Хомашё, материаллар ва энергия ресурслар номи	Ўлчов бирлиги	1 тонна тайёр маҳсулот учун сарф, кг
1.	Тиомочевина	Кг	318,0
2.	Формалин	Кг	318,0
3.	Натрий пиросульфит	Кг	789,0
4.	NaOH	Кг	14,0
5.	Аммоний хлорид	Кг	18,5
6.	Сув	Л	2038
7.	Электроэнергия	минг кВт	1,12
8.	Буғ	Гкал	0,180

Тиомочевина, формальдегид ва натрий пиросульфит асосидаги минерал тузлар тўпланиши ингибиторлари ишлаб чиқаришдан кўриладиган иқтисодий самарадорлик:

И.с. = 5 760 000 – 2 095 824, 06 = 3 664 175, 94 сўм 1 тоннасига.

Ўз навбатида йилига 100 тонна ишлаб чиқарилишидан кўриладиган иқтисодий самарадорлик:

И.с. = 3 664 175, 94 × 100 = 366 417 594 сўмни ташкил этади.

ХУЛОСАЛАР

1. Маҳаллий саноат хомаёшларидан тузилиши аввалдан белгиланган полидентант бирикмалар синтез қилиш ва улар асосида композицион таркиблар тайёрлашнинг юқори самарали усули тавсия этилди.

2. Олинган полидентат бирикманинг таркиби ва тузилиши ИҚ-, ПМР-спектроскопия, ГСХ ёрдамида аниқланиб, элементлар таҳлили, тайёр

маҳсулотнинг квант-кимёвий ва молекулар-динамик ҳисоблашлар асосида ДМСТМ нинг комплексонлари тузилиши, маҳсулот ҳосил бўлиш, реакция шароитларининг мақбул параметрлари тавсия этилди.

3. Мочевина ва тиомочевинанинг формальдегид билан натрий бисульфит иштирокида моно- ва диметиленсульфонат ҳосилалари асосида олинган маҳсулотлар соф ҳолатида ва композицияларда минерал тузлар тўпланиши ингибиторлари сифатида тавсия этилди.

4. Олинган маҳсулотлар соф ҳолатида минерал тузлар тўпланишидан 90,5 - 92,5 % самара билан ингибирлаши ҳисоблаб чиқилиб, металллар билан барқарор комплексонатлар ҳосил қилиши механизми тавсия этилган.

5. ДМСТМ, тринатрийполифосфат (25%) ва моноэтаноламинни вакуумда ҳайдаш куб қолдиғи (10%)дан иборат таркиб, нефт қазиб чиқариш ва қайта ишлаш саноати қурилмаларини минерал тузлар тўпланишидан ингибирловчи самарали препарат эканлиги аниқланди.

6. Сульфометилен гуруҳлари сақловчи лигандлар синтез қилиниб, ингибирлаш самараси таққосланиб, $MCA < DMCA < DMSM < DMSTM < ИОМС-экстра-II$ фаоллик қатори тавсия этилди.

7. ДМСТМ синтезлаш ва унинг асосида минерал тузлар тўпланиши ингибиторлари ишлаб чиқаришнинг бир босқичли технологияси тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.12.2019.Т.04.01 ПРИ ТАШКЕНТСКОМ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ**

**КАРАКАЛПАКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ,
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

КАИПБЕРГЕНОВА ГУЛЖАМИЛА РАСБЕРГЕНОВНА

**СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОРОВ
ОТЛОЖЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ**

02.00.14 - Технология органических веществ и материалов на их основе

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент-2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан под номером В2020.3.PhD/T883.

Диссертация выполнена в Каракалпакском государственном университете.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице (ik-kimyo.nuu.uz) научного совета и информационно-образовательном портале «Ziyonet» (www.ziyonet.uz).

Научный руководитель:

Кадилов Хасан Иргашевич
доктор технических наук (DSc), доцент

Официальные оппоненты:

Кадилов Тулкин Жумасвич
доктор технических наук, профессор

Каримов Масъуд Убайдулла угли
доктор технических наук, старший научный сотрудник

Ведущая организация:


ГУП «Фан ва тараккиёт»


Защита диссертации состоится «24» 11 2021 г. в «11» часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.T.04.01 при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: (100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.: (+99871) 244-79-21; факс: (+99871) 244-79-17; e-mail: tkti_info@edu.uz).


Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института за №19, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (Адрес: 100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А. Навои, 32. Тел.: (+99871) 244-79-21).

Автореферат диссертации разослан «11» 11 2021 года.
(протокол рассылки № _____ от 11.11. 2021 г.).




С.М. Туробжонов
Председатель Научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.т.н., профессор


Х.И. Кадилов
Учёный секретарь Научного совета
по присуждению учёных степеней,
д.т.н., доцент


И. Газимов
Председатель научного семинара
Научного совета по присуждению
учёных степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и значимость темы диссертации. В настоящее время использование ингибиторов отложения минеральных солей в нефтегазовой, химической, энергетической, гидрометаллургической отраслях промышленности растет из года в год. В то же время важной и актуальной задачей является получение ингибиторов отложения минеральных солей на основе композиций серосодержащих органических реагентов для предотвращения досрочной изнашиваемости устройств, работающих в агрессивной среде, имеющих свойства расщеплять и вымывать накипеобразования и солеотложения.

В мире ведутся научные исследования по разработке и производству серосодержащих ингибиторов отложения минеральных солей для развития химической, нефтегазовой и других отраслей производства. В этом направлении особое внимание уделяется синтезу полифункциональных групп полидентатных соединений, предотвращающих коррозию металлов, имеющих свойства вымывать накипеобразования и солеотложения; разработке технологии производства состава многокомпонентных ингибиторов отложений минеральных солей.

В ходе проводимых в республике реформ особое внимание уделяется производству новых видов химической продукции на основе местного сырья, использованию их в качестве импортозамещающих реагентов, а также решению проблем их внедрения в практику производств. В частности, достигнуты определённые научные и практические результаты в модернизации предприятий химической и нефтегазовой промышленности, расширении видов конкурентоспособной продукции, создании новых запасов сырья и развитии технологии производства на их основе импортозамещающей продукции. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 годы определены задачи по «модернизации предприятий химической промышленности, технического и технологического переоборудования производств»¹. В связи с этим важное значение имеет получение серосодержащих органических продуктов на основе реакций конденсации альдегидов с аминами и амидами; производство ингибиторов отложения минеральных солей на основе местного и доступного сырья, конкурентоспособных на мировом рынке; создание полидентатных композиций, имеющих свойство расщеплять и вымывать отложения минеральных солей.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указами Президента Республики Узбекистан №УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», №ПП-8939 от 17 января 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», №ПП-3479 от 17 января 2018 года «О мерах по стабильному обеспечению отраслей экономики страны востребованными

¹Мирзиеёв Ш.М. Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 «О стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан на 2017-2021 годы».

видами продукции и сырья», а также другим нормативно-правовым документам, принятым в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Во всех промышленно развитых странах мира проводятся исследования по изучению и целевому использованию новых видов серосодержащих органических соединений на основе альдегидов, аминов и амидов. Например, такие ученые Chelucci G., Thummel R., Kwong H.-L., Yeung H.-L., Yeung C.-T., Lee W.-S., Glover J., Plieger P., Rowlands G., Singh P., Singh V., Arena C., Arico G., Kocovsky P., Malkov A., Раимов Ф.И., Исаев П.П., Летунов В.И., Зайцева Е.А., Темкина В.Я., Колпакова И.Д., Кашавцев В.Е., Юсупбеков Н.Р., Сирлибоев Т.С., Юсупов Д., Курбанов Ф., Ширинов Х.Ш., Керемецкая Л.В., Пак В.В., Икрамов А., Жалилов А.Т., Магрупов Ф.А., Мусаев У.Н., Турабджанов С.М., Кадилов Х.И. провели научные исследования и получили весомые научно-исследовательские результаты по данному направлению.

Ими на основе конденсации альдегидов с аминами и амидами исследованы и разработаны синтез и технология кислородо-, азото- и фосфоросодержащих производных, которые в качестве ингибиторов коррозии и отложения минеральных солей применяются в химической, гидрометаллургической, энергетической и нефтегазовой промышленности.

Вместе с этим, для развития промышленности ведутся исследования по изучению реакций получения серосодержащих полидентатных соединений с наличием неподеленной электронной парой на основе карбонильных соединений, аминов и амидов, по систематическому изучению их физико-химических и технологических свойств, по определению ингибирующих свойств отложения минеральных солей серосодержащих соединений, по разработке малоступенчатых, ресурсо- и энергосберегающих технологий.

Связь темы диссертации с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Ташкентского химико-технологического института по фундаментальному и прикладному проектам на темы ОТ-ФЗ-143 «Строение и природа химической связи координационных соединений металлов с d- и f-электронной конфигурацией и прогнозирование на их основе новых соединений с заданными свойствами» (2005-2009 гг.) и И-6-070 «Создание, изучение и разработка технологий получения ингибиторов отложения минеральных солей на основе местного сырья» (2009-2011 гг.).

Целью исследования является определение состава и создание технологии получения ингибиторов отложения минеральных солей на основе местного сырья для использования в условиях Тахиаташской тепловой электростанции.

Задачи исследования:

анализ закономерностей конденсации альдегидов с тиомочевинной в кислотной и щелочной среде;

определение состава и структуры механизмов реакции, характерных для жирных амидов и ароматических аминов, условий процесса образования линейных метиленовых производных, а также состава и структуры образующихся продуктов;

изучение эффективности защиты полученных полидентатных соединений от отложений минеральных солей в воде различной жесткости;

разработка рекомендаций состава ингибиторов отложения минеральных солей для использования в градирнях Тахиаташской тепловой электростанции;

создание технологии получения полидентатных соединений - продуктов с заданной структурой и свойствами.

Объектом исследования являются карбонильные соединения, серосодержащие производные аминов и амидов, ингибиторы отложения минеральных солей и градирни Тахиаташской тепловой электростанции.

Предмет исследования состоит из технологии синтеза серосодержащих полидентатных соединений и получения на их основе ингибиторов отложения минеральных солей.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы современные физико-химические методы анализа, ИК-, ПМР-, хром-масс-спектроскопический, электронно-микроскопический, элементный анализ, квантово-химический метод RMZ, компьютерная программа STAT и стандартизированные методы испытаний для определения физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

доказано, что при реакции формальдегида с тиомочевинной при оптимальных условиях при температуре 80°C в присутствии бисульфита натрия и мольных соотношениях исходных реагентов 1:2:2 в каталитическом количестве щелочи образуется метиленпроизводные;

обоснован механизм сульфометилирования и доказана активность формирования сульфометиленпроизводных в ряде: метиленсульфонатанилина (МСА) < диметиленсульфонатанилина (ДМСА) < диметиленсульфонаттиомочевина (ДМСМ) < диметиленсульфонаттиомочевина (ДМСТМ);

обосновано образование производных моно- и диметиленсульфонатов при взаимодействии формальдегида с мочевиной и тиомочевинной в присутствии бисульфита натрия и доказано, что полученные продукты являются эффективными (>90 %) ингибиторами солеотложения в воде с жесткостью 9 мг/экл·л;

создана композиция на основе сульфометиленпроизводных тиомочевины, органофосфатов и кубового остатка моноэтаноламина, и эффективность ингибирования отложения минеральных солей составила 91,2 % при концентрации 4,0 мг/л;

синтезирована и создана технология ингибитора отложения минеральных солей на основе местного сырья для использования в условиях Тахиаташской тепловой электростанции.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены оптимальные условия получения метиленпроизводных путем конденсации карбонильных соединений с аминами и амидами;

определён состав используемой воды в Тахиаташской тепловой электростанции и разработан состав ингибитора отложения минеральных солей;

создана технология производства ингибиторов отложения минеральных солей.

Достоверность результатов исследования обоснованы применением методов современных физико-химических исследований и синтеза серосодержащих полидентатных соединений, приготовлением композиций на их основе, внедрением технологий производства ингибиторов отложения минеральных солей.

Научная и практическая значимость результатов исследования:

Научная значимость результатов исследования заключается в создании научной основы получения серосодержащих полидентатных соединений на основе реакции конденсации альдегидов с аминами и амидами, а также методов получения ингибиторов отложения минеральных солей.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке эффективных, импортозамещающих, конкурентоспособных ингибиторов отложения минеральных солей на основе местного сырья.

Внедрение результатов исследований. На основе результатов получения полидентатных соединений путем реакций конденсации карбонильных соединений с аминами и амидами с ингибирующими свойствами отложения минеральных солей:

полученное серосодержащее полидентатное соединение на основе местного сырья путем реакции конденсации карбонильных соединений с амидами внедрён в АО Тахиаташской тепловой электростанции (справка Комитета по социально-культурному развитию и общественным объединениям Верховного Совета Республики Каракалпакстан за № 05-636 от 29 октября 2021 года). В результате появилась возможность защиты оборудования производства от отложения минеральных солей;

на основе полученного сульфометилен производного путем реакций конденсации полученный ингибитор отложения минеральных солей внедрен в производство ООО «SUMONO» (справка Комитета по социально-культурному развитию и общественным объединениям Верховного Совета Республики Каракалпакстан за № 05-636 от 29 октября 2021 года). В результате появилась возможность замены импортируемого ингибитора ИОМС-1.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования докладывались, обсуждались и получили одобрение на 5 научно-практических конференциях, в том числе на 2 международных и 3 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 11 научных работ, из них 6 статей опубликованы в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, в частности, 5 - в республиканских, 1 - в зарубежных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 102 страницы.

ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и значимость диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследований, охарактеризованы объект и предмет исследования, обозначено соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологии, обоснованы научная новизна и практические результаты исследования, подробно описаны научная и практическая значимость результатов исследований, внедрены результаты исследовательской работы, приведена информация о публикации результатов исследований и о структуре диссертационной работы.

В первой главе диссертации «**Синтез и исследование свойств полидентатных соединений**» приводится обзор международных и отечественных научных исследований по теме диссертации. Обобщены разнородные данные и проведён научный анализ. Досконально изучено учёными получение серосодержащих органических реагентов против отложения минеральных солей для предотвращения коррозии оборудования, аппаратов и устройств, работающих в агрессивной среде. Проведён подробный анализ опубликованных работ по данной тематике и, исходя из этого, сформулирована цель и уточнены задачи научно-исследовательской работы.

Во второй главе диссертации «**Объекты исследования, получение продукции, физико-химические свойства и методы анализов**» изложены применённые методы и приведены данные по выбору сырья. Подробно раскрыта информация о составе сырья и полученной продукции, использованных современных методах анализа, определения физико-химических свойств и структуры. Подробно описаны методы конденсации карбонильных соединений с аминами и амидами для получения серосодержащих органических реагентов для получения ингибиторов отложения минеральных солей и выбранные методы анализов.

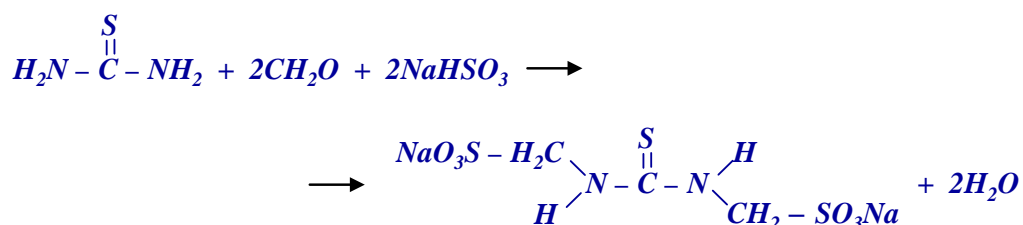
В третьей главе диссертации «**Исследование оптимальных условий процесса сульфометилирования и получение на их основе ингибиторов отложения минеральных солей**» освещено исследование реакции конденсации и получение серосодержащих полидентатных соединений за счёт электронной пары карбонильных соединений с аминами и амидами. Также рассмотрены вопросы влияния многих факторов на выход продукта (органические растворители и природа катализаторов, также соотношение температуры и продолжительности реакции), изучена кинетика процесса

конденсации, проведены систематические исследования физико-химических и технологических свойств, определены свойства ингибирования и предложен механизм ингибирования.

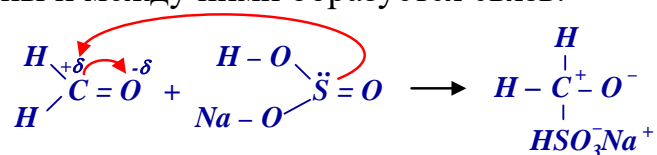
Известно, что полидентатные соединения с метилольными группами, такие как моно-, ди- и триметилоламина и карбамида, представляют значительный теоретический и практический интерес и находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Установлено, что в этих соединениях достаточно проявляется влияние на прочность образующихся комплексов увеличения дентатности вследствие введения дополнительных иминоацетатных группировок, а также влияния стерических факторов.

Учитывая вышеуказанное, с целью разработки новых полидентатных соединений и получения высокоэффективных ингибиторов солеотложения на их основе были изучены реакции аминов и амидов с карбонильными соединениями.

При конденсации тиомочевины с формальдегидом в присутствии бисульфита натрия образуется диметиленсульфонаттиомочевины (ДМСТМ) по схеме:

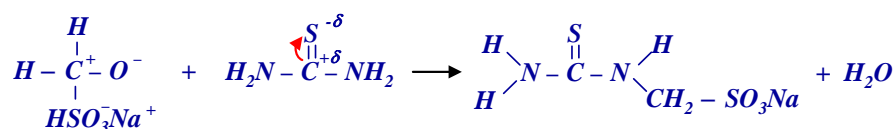


Предложен вероятный механизм сульфометилирования тиомочевины. В начальной стадии реакции формальдегид взаимодействует с бисульфитом натрия, при этом своеобразным S нуклеофилом является анион гидросульфита. Карбонильная группа формальдегида является сильно полярной, и в тоже время имеет значительную поляризуемость. Атом серы в составе аниона гидросульфита своей неподеленной электронной парой притягивает к себе атом углерода карбонильной группы и между ними образуется связь:

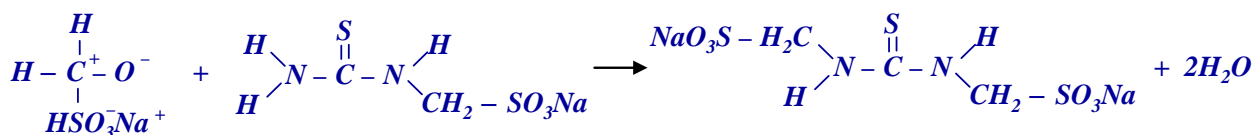


В связи с тем, что полученный промежуточный продукт является неустойчивым соединением, наблюдается отщепление гидроксильной группы и миграция иона водорода в ионе гидросульфита.

При воздействии на промежуточный продукт тиомочевины ионизированные атомы водорода аминогруппы и ион гидроксила образуют H_2O . В результате образуется локализованное соединение - монометиленсульфонаттиомочевина:



Монометиленсульфонаттиомочевина взаимодействует со вторым промежуточным продуктом с образованием диметиленсульфонаттиомочевины:



Реакцию проводили в слабощелочной среде, при различных температурах, времени и различных соотношениях исходных компонентов (таблица 1).

Таблица 1

Зависимость выхода диметиленсульфонат тиомочевины (ДМСТМ) от температуры и соотношения исходных веществ (время реакции 4 часа)

Соотношение веществ, моль	Температура, °С	Выход продукта, %	Побочные продукты, %
1:1:1	40	13,9	86,1
	60	17,5	82,5
	80	27,2	72,8
	100	20,1	79,9
	120	18,2	81,8
1:2:2	40	56,2	43,8
	60	74,9	25,1
	80	89,2	10,8
	100	78,6	21,4
	120	63,3	36,7
2:2:1	40	42,8	57,2
	60	45,2	54,8
	80	52,5	47,5
	100	46,3	53,7
	120	44,8	55,2
1:4:4	40	23,7	76,3
	60	29,0	71,0
	80	42,2	57,8
	100	33,6	66,4
	120	28,4	71,6

В результате проведенных исследований при продолжительности реакции 4 часа, соотношение исходных продуктов в мольных долях 1:1:1, 1:2:2, 2:2:1 и 1:4:4, в интервале температур 40-120 °С было определено, что самый высокий выход ДМСТМ 89,2% достигается в течении 4 часов, при температуре 80 °С и в соотношении 1 моль тиомочевины на 2 моля формальдегида и бисульфита натрия. При увеличении содержания исходных продуктов и температуры выход ДМСТМ уменьшается и увеличивается выход промежуточных продуктов, таких как монометиленсульфонат и тетраметиленсульфонаттиомочевина.

Изучено влияние температуры на выход ДМСТМ (таблица 2).

Таблица 2

Зависимость выхода ДМСТМ от продолжительности реакции при различной температуре (соотношение компонентов 1:2:2)

Продолжительность реакции, час	Температура, °С	Выход ДМСТМ, %
2	60	47,2
	80	52,5
	100	50,8
4	60	74,9
	80	89,2
	100	78,6
6	60	68,1
	80	76,6
	100	71,3

Оптимальный выход синтезированного ДМСТМ наблюдается при 80 °С и продолжительности реакции 4 часа. При продолжительности реакции 2 часа из-за неполного превращения исходных реагентов, конденсации ацетальдегида и образования промежуточных и побочных продуктов наблюдается уменьшение выхода целевого продукта. При продолжительности реакции 6 часов резкое уменьшение выхода ДМСТМ не наблюдается, причиной последнего является частичное превращение диметиленсульфоната в монометиленсульфонат-тиомочевины.

Определены строение, элементный состав и кванто-химические константы синтезированного вещества. Строение синтезированного соединения определено методом ИК-спектроскопии (рис.1), а состав элементным анализом.

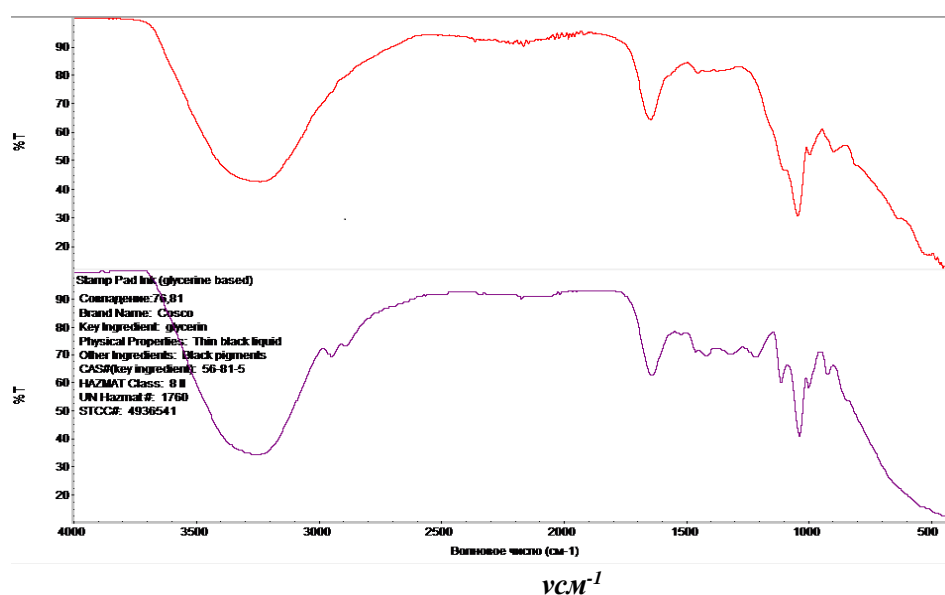


Рис.1. ИК-спектр диметиленсульфоната тиомочевины

В ИК-спектре ДМСТМ (рис.1) обнаружены интенсивные полосы поглощения наблюдающиеся в области 3425-3445 см^{-1} относящиеся к валентным колебаниям -N-H группы, в области 740-760 см^{-1} валентное колебание C=S связи, в области 1450-1470 см^{-1} проявляются деформационные колебания -CH₂-группы, в области 1045-1070 см^{-1} валентные колебания относящиеся O=S=O группы и 1190-1205 см^{-1} валентные колебания относящиеся -C-N связи.

Определена геометрия и электронное строение молекул диметиленсульфонаттиомочевины полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ (рис. 2 и 3).

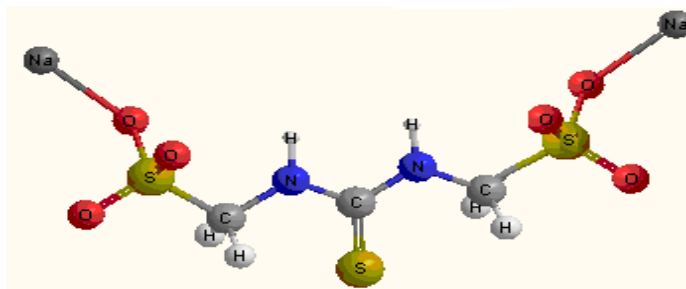


Рис.2. 3D структура ДМСТМ

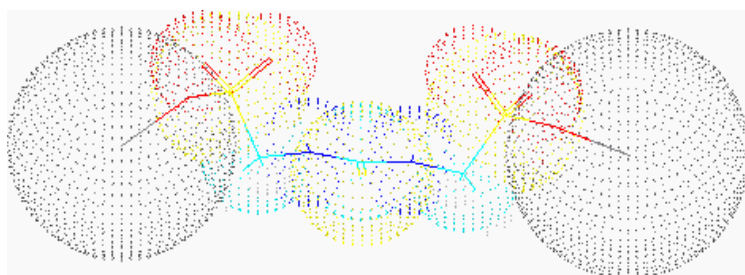


Рис.3. Распределение электронной плотности в молекуле ДМСТМ

Полученный продукт ДМСТМ хорошо растворяется в воде и был испытан в качестве ингибитора отложения минеральных солей. В качестве эталона использовали промышленные ингибиторы ИОМС-1 и ОЭДФ (таблица 3).

Таблица 3

Зависимость ингибирующей активности ДМСТМ от концентрации ингибитора, (Т=80 °С)

Концентрация ингибитора, мг/л	Эффективность ингибирования, %			
	Жесткость воды, мг-экв/л			
	г. Коканд, 4-5	г. Янгиюль, 6-7	г. Навои, 8-11	г. Нукус, 9-17
1,0	81,0	75,4	72,0	75,4
2,0	86,0	80,5	76,4	76,5
3,0	91,0	90,5	86,8	81,0
4,0	92,5	91,2	88,0	87,2
5,0	93,0	92,1	90,3	89,0
6,0	93,0	94,0	91,0	92,0
ИОМС-1, 4,0	93,0	92,0	91,0	90,0
ОЭДФ, 4,0	90,0	88,0	87,0	86,0

Полученные результаты показывают, что предотвращение солеотложения намного больше у ДМСТМ, чем ДМСМ и с увеличением концентрации ДМСТМ наблюдается повышение ингибирующих свойств. Например, при концентрации 4,0 мг/л ДМСТМ и ДМСМ ингибирующая эффективность составляет соответственно 90,5% и 92,5%. Отсюда следует, что ингибитор ДМСТМ дает на 2% больший эффект по сравнению с ингибитором ДМСМ для исследованных образцов вод указанных регионов. Эти данные показывают, что ингибитор ДСМТМ при одинаковых концентрациях дает почти одинаковый эффект с импортным ингибитором ИОМС-1 и на 2,5% больший эффект проявляет по сравнению с ингибитором ОЭДФ. Одновременно надо подчеркнуть, что ингибитор солеотложения ДМСТМ синтезированный на основе местного сырья, намного дешевле, чем импортные ингибиторы ИОМС-1 и ОЭДФ.

На Ферганском нефтеперерабатывающем заводе для стабилизации оборотной воды используется промышленный ингибитор ОЭДФ, норма расхода которого составляет от 1,0 до 4,0 г/м³. С целью снижения жесткости воды используемой на промышленных предприятиях проведено испытание в качестве ингибитора отложения минеральных солей синтезированной ДМСТМ в реальных условиях. В связи с этим 65% ДМСТМ модифицировали добавлением 25% тринатрийполифосфата и 10% кубового остатка вакуумной перегонки моноэтаноламина (КОВПМ). Полученная композиция, условно названная ИОМС-экстра-II, испытана в качестве ингибитора солеотложения в закрытой водооборотной воде Ферганского нефтеперерабатывающего завода. Результаты сравнения ингибирующей активности ИОМС-экстра-II по сравнению с промышленным ингибитором ОЭДФ приведены в таблице 4.

Таблица 4

Ингибирующая активность ИОМС-экстра-II в сравнении с ОЭДФ

Ингибитор	Концентрация ингибитора, мг/л	Эффективность ингибирования, %
ИОМС-экстра-II	20,0	76,0
	30,0	83,0
	40,0	91,0
ОЭДФ	20,0	30,0
	30,0	41,0
	40,0	59,0
	200,0	90,0

Из таблицы видно, что синтезированный ингибитор ИОМС-экстра-II эффективно ингибирует на 91,0% отложение минеральных солей при концентрации 40,0 мг/л. Ингибирующая же эффективность промышленного ингибитора ОЭДФ достигает 90,0% лишь при концентрации 200,0 мг/л. Установлено, что синтезированный ингибитор ИОМС-экстра-II в 5 раз эффективнее промышленного ингибитора ОЭДФ.

Мы полагаем, что способность ДМСМ и ДМСТМ образовывать комплексоны с ионами Ca^{+2} и, следовательно, проявлять ингибирующие свойства, обусловлена их химическими строениями (рис. 4 и 5).

Из химической структуры ДМСМ и ДМСТМ следует, что в одной молекуле каждой из них 4 атома кислорода обеспечивают образование устойчивых комплексонов с ионами щелочноземельных металлов, а 2 атома азота за счет своих электронных пар образуют донорно-акцепторные связи с катионами металлов. Следовательно, 2 моля ДМСМ или ДМСТМ присоединяют 3 моля ионов Ca^{+2} , а ещё 6 молей Ca^{+2} могут присоединиться к следующему звену ингибитора.

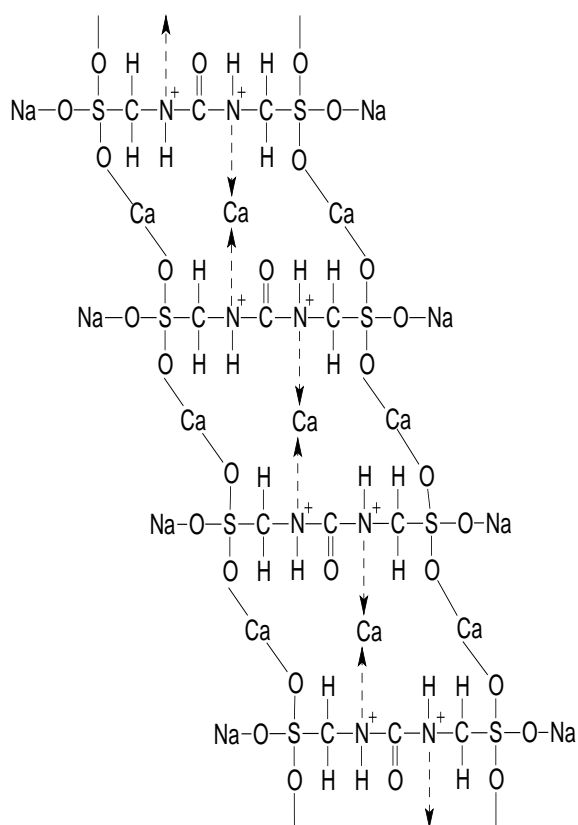
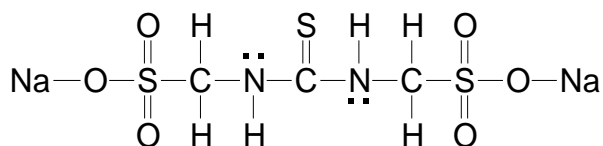
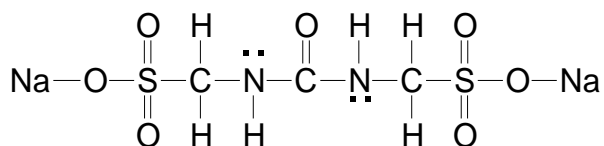


Рис.4. Структура комплекса ДМСМ

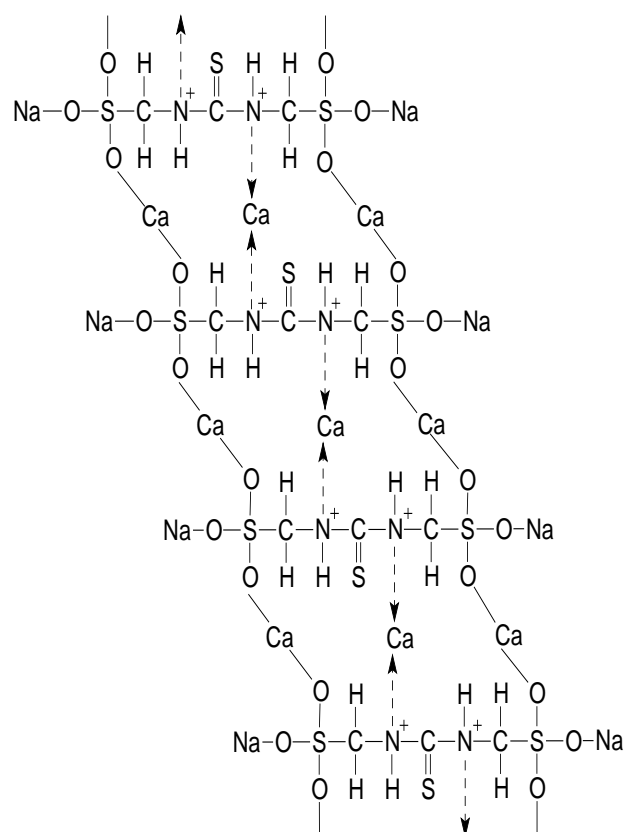


Рис.5. Структура комплекса ДМСТМ

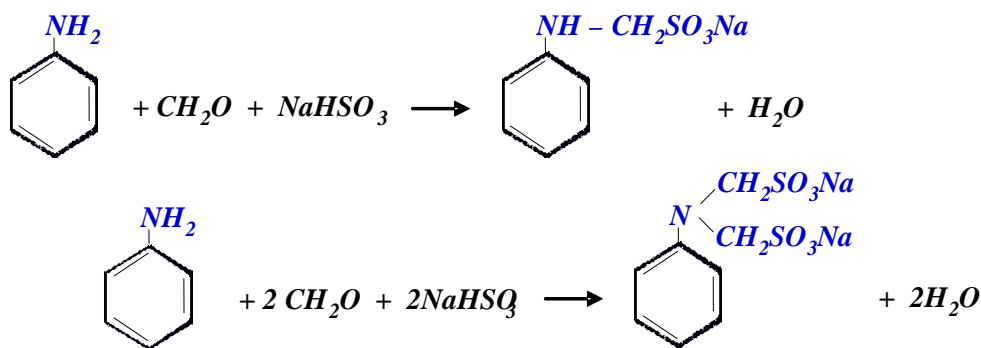
Спаренные электроны атома азота NH-группы частично смещаются в сторону кетогруппы, поскольку электроотрицательность кислорода значительно больше, чем у азота. Это способствует легкому присоединению ионов Ca^{+2} и уменьшению солеотложения. Вероятно, что у ДМСТМ из-за меньшей электроотрицательности и слабого притягивания спаренных электронов атома азота комплексообразование ускоряется.

Следует учесть, что при образовании комплексных соединений определенную роль играют не только спаренные электроны N и S, но свободные d-орбитали (d или f) их. Из-за наличия у атома серы ДМСТМ d-орбитали образуется ионная связь с ионами металла и образуются комплексоны. У ДМСМ же этого не наблюдается, поскольку у атома O d-орбитали отсутствуют.

В результате ингибирующая эффективность больше ДМСТМ, чем у ДМСМ. Следовательно, ингибирующие свойства комплексонов зависят, в основном, от дентатности комплексообразующего лиганда.

Таким образом, синтезированы новые ингибиторы отложения минеральных солей на основе местного сырья - карбамида и тиокарбамида. Разработана технология получения вышеуказанных ингибиторов солеотложения.

Изучены реакции конденсации анилина с формальдегидом в присутствии бисульфита натрия в слабощелочной среде. Реакция идет по схеме:



Эффективность ингибирования зависит от количеств в молекуле сульфонатных и аминогрупп: чем больше функциональных групп, тем выше ингибирующая активность веществ.

Исходя из этих соображений, нами были подготовлены композиции из ингибитора МСА и ДМСА в равных количествах и условно были названы ИОМС-экстра-III. Эта композиция была исследована в качестве ингибитора солеотложения. Тем самым полученная ингибиторная композиция ИОМС-экстра-III обладает самым эффективным свойством ингибирования. Эффективность ингибирования ИОМС-экстра-III составляет 94% при концентрации 4 мг/л, т.е. при одинаковых условиях эффективность ингибирования больше 6,0% чем ОЭДФ и 2,0% больше ИОМС-1. Исследования синтезированных соединений и испытание их в качестве ингибиторов минеральных солей дает возможность определить следующий ряд по их эффективности:



В четвертой главе диссертации «Разработка технологии получения ингибиторов отложения минеральных солей» создана технологическая система получения ингибиторов отложения минеральных солей на основе продукта реакции конденсации формальдегида и тиомочевины в присутствии бисульфита натрия диметиленсульфанат тиомочевины.

Определён состав ингибиторов отложения минеральных солей и в целях достижения максимальной эффективности проведены корреляционные и регрессионные анализы, а также их системный анализ

С целью увеличения выхода диметиленсульфата на стадии технологического процесса проводили оптимизацию методом Бокса-Уилсона. Установили важные факторы, определили основные уровни и интервалы варьирования (рис. 6). Результаты опытов представлены в виде регрессионных уравнений. Однородность дисперсии проверяли по критерию Кохрена.

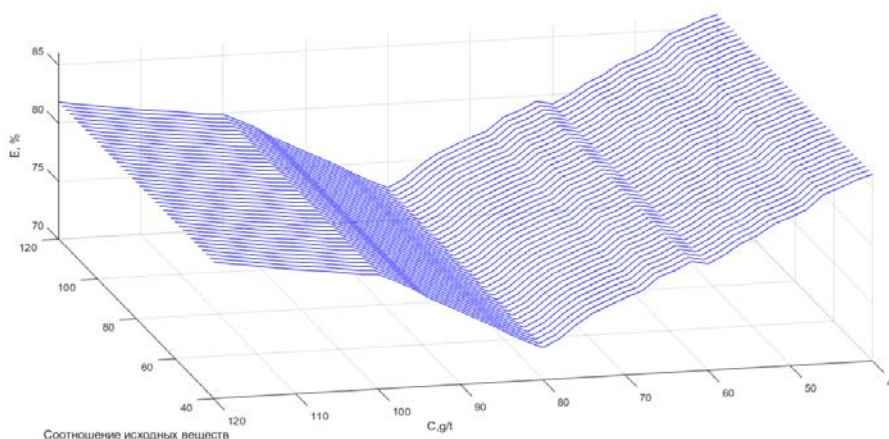


Рис. 6. Для трёх факторов основные интервалы варьирования

Таким образом, составлена математическая модель процесса, определены основные факторы, влияющие на выход целевого продукта, а также оптимизирован (рис. 7) процесс получения тетраметиленсульфонат тиомочевины.

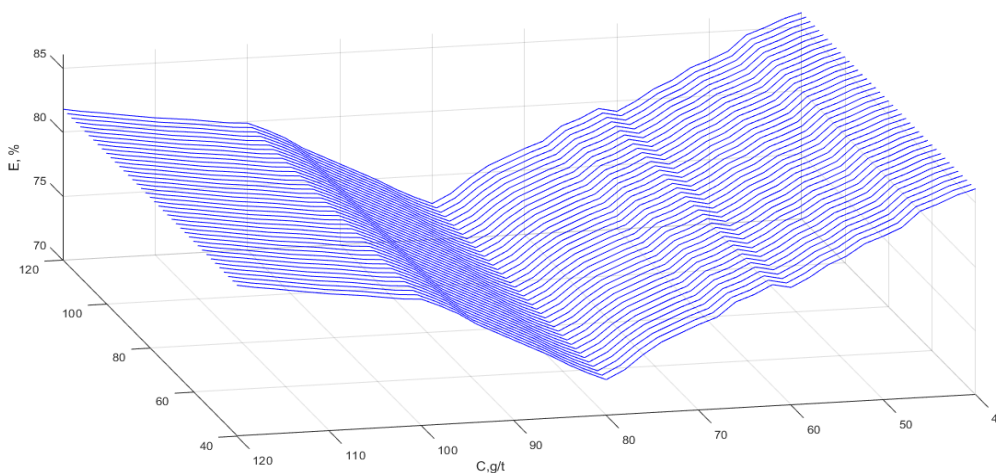


Рис. 7. Оптимальные показатели для трёх факторов

Технологический процесс производства ингибитора отложения минеральных солей разработан Ташкентским химико-технологическим институтом совместно с инженерно-техническими разработками ОА «Электрохимзавод» г.Навои. Для отработки процесса в ТХТИ была смонтирована опытная установка.

Установка состоит из одной технологической линии. Процесс периодический. Мощность установки - заданная.

Разработанный метод получения ингибитора отложения минеральных солей заключается в конденсации тиомочевины с формальдегидом в присутствии бисульфита натрия при температурах 80 °С.

Синтезированный ингибитор солеотложения диметиленсульфонат-тиомочевина «ДМСТМ» представляет собой вязкую жидкость со слабым запахом. Оно соответствует требованиям и нормам, предъявляемым к ингибиторам солеотложения (таблица 5).

Таблица 5.

Основные физико-химические и эксплуатационные показатели ингибитора «ДМСТМ»

№	Наименование показателей	Норма
1.	Внешний вид	Вязкая жидкость со слабым запахом
2.	Массовая доля формальдегида, не более, %	0,1
3.	Вязкость по ВЗ-4, сек	50÷60
4.	рН водного раствора	8,0÷9,0
5.	Защитный эффект по карбонату и сульфату кальция, не менее, %	90,0
6.	Массовая доля сухого остатка, %	45 – 50

Принципиальная технологическая схема приведена на рис. 8.

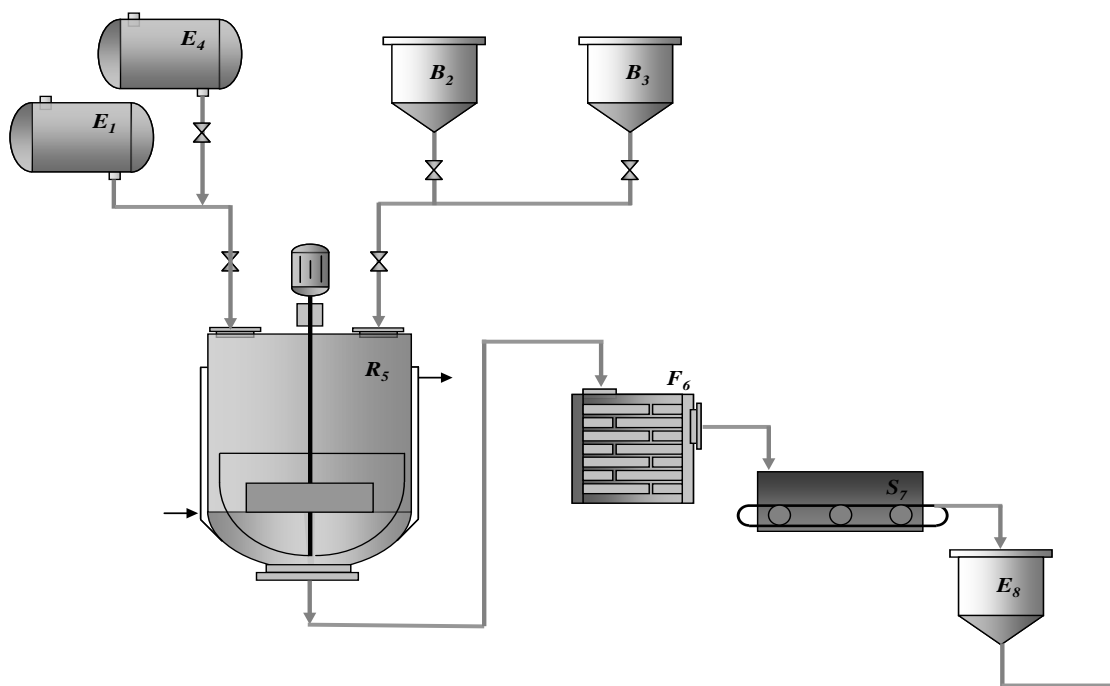


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема производства ингибитора отложения минеральных солей «ДМСТМ»

E1 - емкость для формалина; B2 - бункер для тиомочевины; B3 - бункер для пиросульфита натрия; E4 - емкость для воды; R5 - реактор; F6 - фильтр; S7 - сушилка; E8 - емкость для готового продукта.

Из ёмкости E₁ в реактор R₅ - рассчитанное количество формалина поступают рассчитанное количество тиомочевина и вода, при интенсивном перемешивании образуется водный раствор тиомочевина. В ёмкость 2 попадает 37,5 %-ный раствор формальдегида, в 3 ёмкость рассчитанное количество пиросульфита натрия и воды. При растворении пиросульфит натрия образует с водой бисульфит натрия.

В реактор R₅, снабженный механической мешалкой, поступает из ёмкостей 1, 2 и 3 рассчитанное количество формалина, водный раствор мочевины и бисульфита натрия. Реактор R₅ представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, объемом 1,9 м³, материал - нержавеющей сталь. Смесь интенсивно перемешивается при температуре 70 °С в течение 3-х часов. Конденсацию проводят в присутствии едкого натрия. Когда вязкость продукта достигает (40 сек по ВЗ-4), реакционную смесь сливают в фильтрат. Смесь отфильтруют от примесей и оставшуюся смесь подают в сепаратор. В сепарации отделяются побочные продукты и вода от основного вещества. Затем технологическую схему можно построить по двум направлениям: 1) Если поставлена цель получить сульфометилен производные в чистом виде, то смесь подают в сушилку и сушат при температуре 100±5°С в течение 3 часов. Образовавшийся продукт измельчают и отправляют в ёмкость готовой продукции. 2) Если поставлена цель получить ингибитор в жидком виде, то после фильтрации отправляют на упаковку.

В таблице 6 приведены ежегодные нормы расходов основных видов сырья, материалов и энергоресурсов.

Таблица 6

Ежегодные нормы расходов основных видов сырья, материалов и энергоресурсов

№	Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Единица измерения	Нормы расхода на 1 тонну готового продукта
1.	Тиомочевина	кг	318,0
2.	Раствор формальдегид	кг	318,0
3.	Пиросульфит натрия	кг	789,0
4.	Раствор NaOH	кг	14,0
5.	Раствор хлорид аммония	кг	18,5
6.	Вода	кг	2038
7.	Электроэнергия	тыс. кВт	1,12
8.	Пар	Гкал	0,180

Экономический эффект при производстве ингибитора отложения минеральных солей ИОМС-ДМСТМ на основе тиомочевина, пиросульфита натрия и формальдегида составляет:

$$\text{Э.э.} = 5\,760\,000 - 2\,095\,824,06 = 3\,664\,175,94 \text{ сумов на 1 тонну.}$$

При объеме производства 100 тонны в год экономический эффект составляет:

$$\text{Э.э.} = 3\,664\,175,94 \times 100 = 366\,417\,594 \text{ сум.}$$

ВЫВОДЫ

1. Предложены высокоэффективные методы синтеза полидентатных соединений с заранее заданным строением на основе местного промышленного сырья, а также композиции на их основе.

2. Определен состав и структура полученного полидентатного соединения методами ИК-, ПМР-спектроскопии, ГЖХ, и состав полученных продуктов подтвержден элементным анализом. Предложена структура комплексона ДМСТМ, описаны процесс образование этого продукта и оптимальные параметры условий реакции на основе квантово-химических и молекулярно-динамических расчетов.

3. Рекомендованы моно- и диметиленсульфонат производные на основе мочевины, тиомочевины, формальдегида в присутствии бисульфита натрия, как ингибиторы отложения минеральных солей в чистом виде и в композициях.

4. На основе вычисления определена эффективность ингибирования продуктов отложения минеральных солей в 90,5-92,5% в чистом виде, и предложен механизм образования устойчивых комплексонатов с металлами.

5. Определена, что композиция, состоящая из ДМСТМ, тринатрийполифосфата (25%) и кубового остатка вакуумной перегонки моноэтаноламина (10%), является эффективным ингибитором отложения минеральных солей для оборудования нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности.

6. Синтезированы лиганды, содержащие сульфометилен группы, предложен ряд активности: МСА < ДМСА < ДМСМ < ДМСТМ < ИОМС-экстра-II < ИОМС-экстра-III; и была сравнена эффективность ингибирования.

7. Синтезирована ДМСТМ и предложена одноступенчатая технология производства ингибитора отложения минеральных солей.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREES
DSc.03/30.12.2019.T.04.01 AT
TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE
KARAKALPAK STATE UNIVERSITY,
TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

GULJAMILA RASBERGENOVNA KAIPBERGENOVA

**SYNTHESIS AND TECHNOLOGY OF SULFUR-CONTAINING
SEDIMENTATION INHIBITORS MINERAL SALTS**

02.00.14- Technology of organic substances and materials on their basis

**ABSTRACT OF DOCTOR OF PHILOSOPHY DISSERTATION (PhD)
ON TECHNICAL SCIENCES**

Tashkent - 2021

The theme of doctoral dissertation (PhD) on technical sciences was registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic Uzbekistan with number B2020.3.PhD/T883.

The dissertation has been prepared at Karakalpak State University.

The abstract of dissertation abstract is in three languages (uzbek, russian, English (resume)) is placed on the scientific council website (www.tkti.uz.) and information-educational portal «ZiyoNet» at the address (www.ziynet.uz).

Scientific supervisor: Kadirov Khasan
doctor of technical sciences (DSc), associate professor

Official opponents: Kadirov Tulkun
doctor of chemical sciences, professor

Karimov Masud
doctor of technical sciences, senior researcher


Leading organization: State Unitary Enterprise «Fan va taraqqiyot»


The defense of the dissertation will take place «24» 11 2021 at 11 at the meeting of Scientific council DSc.03/30.12.2019.T.04.01 at the Tashkent Chemical-Technological Institute. (Address:100011, Tashkent, Shaykhontohur district, A.Navoi street, 32. phone: (99871 244-79-21, fax: +99871 244-79-17, e-mail: tkti_info@edu.uz).

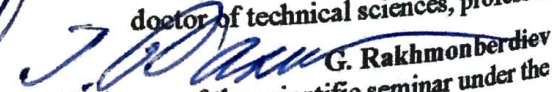
The dissertation can be reviewed at the Information Resource Center of the Tashkent Chemical-Technological Institute registered with № 19, at the address (100011, Tashkent, Shaykhontohur district, A.Navoi street, 32, phone.: (99871 244-79-21).

The dissertation author's abstract was sent out on «11» 11 2021.
(register of the distribution protocol № ___ from «11» 11 2021.




S.M. Turobjonov
Chairman of the scientific council
for awarding the scientific degrees,
doctor of technical sciences, professor


X.I. Kadirov
Scientific secretary of the scientific
council for awarding scientific degrees,
doctor of technical sciences, professor


G. Rakhmonberdiyev
Chairman of the scientific seminar under the
scientific council for awarding the scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract to PhD dissertation)

The aim of research work is the determination of the composition and creation of a technology for obtaining inhibitors of the deposition of mineral salts based on local raw materials for use in the conditions of the Takhiatash thermal power plant.

The object of research work are carbonyl compounds, sulfur-containing derivatives of amines and amides, inhibitors of mineral salt deposition and cooling towers of the Takhiatash thermal power plant.

The scientific novelty of the research work consists in the following:

it is proved that during the reaction of formaldehyde with thiourea under acceptable conditions at a temperature of 80°C in the presence of sodium bisulfite and molar ratios of the starting reagents 1:2:2, methylene derivatives are formed in a catalytic amount of alkali;

the regularity of the formation of sulfomethylene derivatives of methylene sulfonataniline (MCA) < dimethylene sulfonataniline (DMSA) < dimethylene sulfonate urea (DMSM) < dimethylene sulfonate thiourea (DMSTM) based on the mechanism of the sulfomethylation process is substantiated;

the formation of derivatives of mono- and dimethyl sulfonates in the interaction of formaldehyde with urea and thiourea in the presence of sodium bisulfide was substantiated and it was proved that the products obtained are effective (> 90%) inhibitors of scale formation up to a water hardness of 9 mg/ec·l

the effectiveness of inhibition against the deposition of mineral salts at a concentration of 4.0 mg/ml in 91.2 % of a composition based on sulfamethylene derivatives of thiourea, a cubic residue of monoethanolamine and organophosphates was determined;

the technology of an inhibitor of the deposition of mineral salts based on local raw materials for use in the conditions of the Takhiatash thermal power plant was synthesized and developed.

Implementation of research results. Based on the results of obtaining polydentate compounds by condensation reactions of carbonyl compounds with amines and amides with inhibiting properties of the deposition of mineral salts:

the obtained sulfur-containing polydentate compound based on local raw materials by the reaction of condensation of carbonyl compounds with amides was implemented at Takhiatash Thermal Power Plant JSC (Certificate of the Committee for Social and Cultural Development and Public Associations of the Supreme Council of the Republic of Karagalpakistan № 05-636 dated October 29, 2021). As a result, it became possible to protect production equipment from the deposition of mineral salts;

on the basis of the sulfomethylene derivative obtained by condensation reactions, the obtained inhibitor of the deposition of mineral salts was implemented into the production of “SUMONO” (Certificate of the Committee for Social and Cultural Development and Public Associations of the Supreme Council of the Republic of Karagalpakistan № 05-636 dated October 29, 2021). As a result, the imported MSDI-1 inhibitor into the republic has been completely replaced.

The structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation is 102 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLICATIONS

I бўлим (I часть; I part)

1. Комилов О.О., Каипбергенова Г.Р., Кадиров Б.М., Захидов Ж.Х., Кадиров Х.И. Получение серосодержащих органических продуктов и их применение в качестве ингибитора коррозии // Узбекский научно-технический и производственный журнал «Композиционные материалы». Ташкент, 2019, №4. – С. 67-70.

2. Каипбергенова Г.Р., Тумаева А.М., Мамутова А.К. Создание системы автоматизированного построения математических моделей многостадийных технологических процессов // Научный журнал «Интернаука». Москва, 2019, №39(121). – С.43-45.

3. Каипбергенова Г.Р., Халикова С.Дж., Кадиров Х.И. Сравнительные исследования эффективности ингибиторов солеотложения // Научный журнал «Universum: Технические науки». Москва, 2020, №2(71). – С.38-42.

4. Каипбергенова Г.Р., Саитмуратова Х.Х., Кадиров Х.Э. Studying the influence of certain factors on the effectiveness of inhibiting the scale of inhibitors in the waters of the Karakalpak Republic // Журнал «Химия и химическая технология». Ташкент. – С.21-28.

5. Каипбергенова Г.Р., Атамуратов А.Т., Алланазаров А.Б. Analysis of the special features of the process of kaolin`s enrichment with the purpose of modeling // International scientific and technical journal «Chemical technology. Control and management». Ташкент, ноябрь 2020, №5-6 (95-96). – С. 112-115.

6. Каипбергенова Г.Р., Халикова С.Дж., Кадиров Х.И. Изучение реакции тиомочевны с карбонильными соединениями и получение ингибиторов кислотной коррозии // Журнал Доклады Академии наук Республики Узбекистан. 2020, №2. – С.37-41.

7. Латипова И.И., Каипбергенова Г.Р., Кадиров Х.И. Синтез и исследование катионообменных смол // Научно-технический и производственный журнал «Композиционные материалы». Ташкент, 2020, №1. – С.88-92.

8. Каипбергенова Г.Р., Юлдашева Н., Кадиров Х.И. Интенсификация применения реагентов для добычи нефти и газа // Научно-методический журнал «UZACADEMIA». 2020, №1/6. – С.118-122.

II бўлим (II часть; part II)

9. Каипбергенова Г.Р., Мамутова А.К. Анализ технологического процесса ферментации как объекта моделирования и управления. // Актуальные научные исследования в современном мире. Сборник научных трудов Международной научной конференции. Переяславль. 2020, - С.135-137.

10. Каипбергенова Г.Р., Узакбаева М.М. Об особенностях процесса обогащения каолина с целью моделирования. // Применение современных

методов в развитии науки. Сборник научных трудов научной конференции. 2020, №2. – С.67-70

11. Каипбергенова Г.Р., Захидов Ж.Х., Кадиров Х.И. Ингибиторы коррозии на основе серосодержащих органических продуктов. // Технология органических веществ. Материалы докладов 84-й научно-технической конференции, посвящённой 90-летию БГТУ и Дню белорусской науки с международным участием. Минск, 2020. – С.221-223.

12. Латипова И.И., Каипбергенова Г.Р., Кадиров Х.И. Исследование сорбционных свойств сульфирования угля Шоргинского района Сурхандарьинского вилоята. // Технология органических веществ. Материалы докладов 84-й научно-технической конференции, посвящённой 90-летию БГТУ и Дню белорусской науки с международным участием. Минск, 2020. – С.227-230.

13. Каипбергенова Г.Р., Кадиров Х.И. Синтез новых комплексонов на основе амидов и альдегидов. // Актуальные вопросы естественных наук. Сборник материалов международной научно-теоретической конференции. Нукус, 2021, №2. – С.64-68.

14. Каипбергенова Г.Р., Курбанбаева Г.С., Адилханова М.С. Изучение реакции альдегидов с аминами и амидами для получения новых полидентатных соединений. // Актуальные проблемы развития химии и химической технологии в Республике Каракалпакстан. Сборник научно-практической конференции. Нукус, 2021. – С.114-117.

15. Каипбергенова Г.Р., Кадиров Х.И. Состав для ингибирования солеотложения на основе органофосфонатов и акриловой кислоты. // Актуальные проблемы развития химии и химической технологии в Республике Каракалпакстан. Сборник научно-практической конференции. Нукус, 2021. – С.321-323.

Автореферат «Кимё ва кимё технологияси» журнали таҳририятида
таҳрир қилинди.

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи: 3,25. Адади 100. Буюртма № 60/21.

Гувоҳнома № 851684.
«Тирографф» МЧЖ босмаҳонасида чоп этилган.
Босмаҳона манзили: 100011, Тошкент ш., Беруний кўчаси, 83-уй.