

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті

ӘОЖ 665.6;665:77

Қолжазба құқығында

**ЕСИРКЕПОВА МАРАЛ МАХМУДОВНА**

**Мұнайбитумды жыныстардан және ластанған топырақтан мұнай мен битумды алудың құрастырылған ультрадыбысты технологиялары**

6D072100 – Органикалық заттардың химиялық технологиясы

Философия докторы (PhD)  
ғылыми дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілері  
техника ғылымдарының докторы,  
профессор Бейсенбаев О. К.

Шетел ғылыми кеңесшісі  
техника ғылымдарының докторы,  
профессор Капустин В. М.

Қазақстан Республикасы  
Шымкент, 2018

## МАЗМҰНЫ

<b>НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР</b>	<b>4</b>
<b>АНЫҚТАМАЛАР, БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР</b>	<b>6</b>
<b>КІРІСПЕ</b>	<b>8</b>
<b>1 АНАЛИТИКАЛЫҚ ШОЛУ</b>	<b>14</b>
1.1 Қазақстан және шетелдегі мұнайбитумды жыныстардың қорлары	14
1.2. Мұнай битумды жыныстың органикалық бөлігін алу мен өңдеу тәсілдері	18
1.3 Мұнайбитум жыныстарының минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратуда ультрадыбыстық технологияларды қолдану	22
1.4 Мұнайбитумды жыныстардың органикалық бөлігінен битумды алу мен өңдеудің негізгі өнеркәсіптік тәсілдері	24
<b>2 ЗЕРТТЕУ НЫСАНДАРЫ ЖӘНЕ ӘДІСТЕРІ</b>	<b>27</b>
2.1 Зерттеу әдістері	27
2.2 Зерттеу нысандары	44
2.2.1. Еріткіштер, депрессорлар, ББЗ, флокулянттар	44
2.2.2. Иман–Қара кен орнының мұнай битум жыныстарының физика–химиялық қасиеттерін зерттеу	46
2.2.2.1. Рентгенофазалық сараптаманың көмегімен МБЖ минералды бөлігін талдау	47
2.2.2.2. Иман–Қара кен орны МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігін зерттеу	49
<b>3 ИМАН–ҚАРА КЕН ОРНЫНЫҢ МҰНАЙБИТУМ ЖЫНЫСТАРЫНАН ЖӘНЕ ЛАСТАНҒАН ТОПЫРАҚТАН ОРГАНИКАЛЫҚ БӨЛІГІН АЖЫРАТЫП АЛУ ПРОЦЕСІНДЕ ЕРІТКІШТЕРДІҢ, ДЕПРЕССОРЛАР, БЕТТІК БЕЛСЕНДІ ЗАТТАР, ФЛОКУЛЯНТТАР ЖӘНЕ УЛЬТРАДЫБЫСТЫҢ ӘСЕРЛЕРІН ЗЕРТТЕУ</b>	<b>52</b>
3.1. Мұнайбитум жыныстарының және ластанған топырақтан органикалық бөлігін еріткіштерде ерітіп және минералдық бөлігінен бөліп алу процесінде жүйенің құрылымына және ажырату жылдамдығына сабындау процессінің, депрессорлар, беттік белсенді заттар, флокулянттар және ультрадыбыстың әсерлерін зерттеу	52
3.2 Иман–Қара кен орны МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігін минералдық бөлігінен ажыратып алуда механикалық, химиялық әсермен ультрадыбыстық өрістің гетерогенді жүйелерге әсерін зерттеу	62
3.2.1 Ультрадыбыстық өрістің, механикалық араластырғыштың, ББЗ–ның МБЖ–ры ерітінділерінде адгезиялы беттік жұқа қабаттарына әсер етуші факторлары мен механизмдері	62
3.3. Иман–Қара кен орнының мұнайбитум жыныстарынан бөлініп алынған органикалық бөліктік фракциялық құрамын зерттеу	67
3.4 Иман–Қара кен орнының мұнайбитум жыныстарынан және ластанған топырақтың органикалық бөлігінен битум өндіру	70
3.5. Иман–Қара кен орнының мұнайбитум жыныстарынан және ластанған	77

топырақтан органикалық бөлігін ажыратып алу процесінде еріткіштердің, депрессорлар, беттік белсенді заттар, флокулянттар ультрадыбыстық әсерін зерттеу арқылы механизмін анықтау	
3.5.1 МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен, органикалық бөлігін ажыратып алу процесінде еріткіштердің әсерін зерттеу.	77
3.5.2 МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен, органикалық бөлігін ажыратып алу процесінде еріткіштердің, депрессорлар, ББЗ және флокулянттардың әсерін зерттеу.	80
<b>4 ТЕОРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ. БЕТТІК–БЕЛСЕНДІ ЗАТТАР МЕН ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТТЕР ҚОСЫЛҒАН ОРТАДА МҰНАЙБИТУМДАЛҒАН ЖЫНЫСТАРДАН БИТУМДЫ БӨЛІП АЛУ ПРОЦЕСІН МОДЕЛЬДЕУ</b>	94
4.1 Мәселенің ахуалы және оны шешудің мүмкін болатын тәсілдері	94
4.2 Ультрадыбыстың әсерімен және механикалық араластыру мұнайбитумдалған жынысты бөлу процесінің ерекшеліктері	96
4.3 Химиялық процестердің лимиттеуші рөлдеріне негізделген модель	98
4.4 Масса алмасудың лимиттеуші рөліне негізделген модель	101
4.5 Кинетикалық модельдің дамуы – тәжірибелік мәліметтер бойынша модель коэффициенттерін анықтау	106
<b>5 МҰНАЙБИТУМДЫ ЖЫНЫСТАРДЫҢ ОРГАНИКАЛЫҚ БӨЛІГІН МИНЕРАЛДЫ БӨЛІКТЕН ЖӘНЕ ЛАСТАНҒАН ТОПЫРАҚТАН МҰНАЙДЫ БӨЛІП АЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ</b>	111
5.1 Ультрадыбыстық реакторды құрастыру.	111
5.2 Мұнай–битумды жыныстардан және ластанған топырақтан органикалық бөлігін ажырату технологиясы	114
<b>ҚОРЫТЫНДЫ</b>	118
<b>ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ</b>	121
<b>ҚОСЫМША А</b>	137
<b>ҚОСЫМША Б</b>	138

## НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Диссертациялық жұмыста келесідей нормативтік құжаттарға сілтемелер жасалынды:

МЕСТ 11851–85. Мұнай. Парафинді анықтау әдісі.

МЕСТ 11851–85. Мұнай және мұнай өнімдері. Асфальтендерді, парафинді және шайырды анықтау.

МЕСТ 2477–65 (ASTMD4006). Мұнайдағы су құрамын анықтау.

МЕСТ 20287–91. Мұнай өнімдері. Аққыштықты жоғалту және қату температурасы.

СТ РК АСТМ Д 5853–2010. Шикі мұнайдың ағуының жоғалтуын анықтау стандартты әдісі.

СТ–17–03–02. Асфальтті шайырлы парафинді шөгіндіні еріткішпен еріту және ыдырату әдісі.

МЕСТ 3900–85. Мұнай және мұнай өнімдері. Тығыздықты ареометрмен және пикнометрмен анықтау.

МЕСТ 31072–2002. Мұнай және мұнай өнімдері. Тығыздықтың, салыстырмалы тығыздық және API ареометр градусы бойынша тығыздықты анықтау әдісі.

МЕСТ 33–2000. Мұнай және мұнай өнімдері. Шартты тұтқырлықты анықтау.

МЕСТ 6258–85. Мұнай және мұнай өнімдері. Шартты тұтқырлықты анықтау тәсілі.

МЕСТ 12329, ASTM D 611, ISO 2977. Мұнай өнімдерінің анилин нүктесін АТ–ПХП аппаратында автоматты анықтау

МЕСТ 20287–91. Мұнай және мұнай өнімдері. Қату және шекті фильтрлену температурасын (дизель отындарының тұнбалану) анықтау.

МЕСТ 6370–83. Мұнай, мұнай өнімдері және қосындылар. Механикалық қоспаларды анықтау әдісі.

МЕСТ 10577–78. Мұнай өнімдері құрамындағы механикалық қоспаларды анықтау.

МЕСТ 16851–71. Мұнай өнімдері құрамындағы механикалық қоспаларды анықтау.

МЕСТ 16851–71. Сұйықтық заттардың анализаторлары. Терминдер және анықтаулар.

МЕСТ 6709–72. Дистилденген су.

МЕСТ 1770–71. Өлшеуге арналған лабораториялық шыны ыдыстар. Цилиндрлер, мензуркалар, колбалар, пробиркалар.

МЕСТ 24104–80. Лабораториялық таразы жан-жақты қолдануға және образды. Жалпы техникалық әдісі.

МЕСТ 25336–82. Лабораториялық шыны ыдыстар және құрал-жабдықтар. Түрлері, негізгі параметрлері мен өлшемдері.

МЕСТ 24104–80. Аналитикалық таразы.

МЕСТ 7328–82. Гирлер.

МЕСТ 9147–80. Лабораториялық фарфорлы ыдыстар және құрал-жабдықтар. Техникалық негіздер.

МЕСТ 20292–74. Лабораториялық шыны өлшеуіш құралдары. Бюреткалар, пипеткалар. Техникалық әдісі.

СТП 03–153–2001. Асфальтті шайырлы парафинді шөгіндіні еріткішпен еріту және ыдырату әдісі.

МЕСТ 3900–85. Мұнай және мұнай өнімдері. Тығыздықты ареометрмен және пикнометрмен анықтау.

МЕСТ 31072–2002. Мұнай және мұнай өнімдері. Тығыздықты, салыстырмалы тығыздықты және АРІ ареометр градусы бойынша тығыздықты анықтау әдісі.

МЕСТ 33–2000. Мұнай және мұнай өнімдері. Шартты тұтқырлықты ВУН–20 приборында анықтау.

МЕСТ 33–2000. Мұнай өнімдері. Мөлдір және мөлдір емес сұйықтар. Кинематикалық тұтқырлықты анықтау және динамикалық тұтқырлықты есептеу.

МЕСТ 6258–85. Мұнай және мұнай өнімдері. Шартты тұтқырлықты анықтау тәсілі.

МЕСТ 20287–9. Мұнай және мұнай өнімдері. Қату және шекті сүзу температурасын (дизель отындарының тұнбалану) анықтау.

СТ РК АСТМ Д 5853–2010. Шикі мұнайдың ағуының жоғалтуын анықтау стандартты әдісі.

## АНЫҚТАМАЛАР, БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі терминдерге сәйкес анықтамалар қолданылған:

Ультрадыбыс (лат. ultra – шектен тыс, үстінде және дыбыс) – адам құлағына естілмейтін жиілігі 20 кГц–тен жоғары серпімді толқындар.

Мұнайбитум жынысы – құрамында битумы мен мұнайы бар жердің қатты бөлігі.

Гетерогенді процестер – реакцияға түсетін реагенттердің әрекеттесуі фазааралық бетте жүретін процестер, яғни біріне – бірі жанасатын әр түрлі фазадағы заттардың әрекеттесуі.

Депрессор – беттік–белсенді заттар, парафиндерге қатысты жаңа кристалдық туындылардың қалыптасуын тежейді. Нәтижесінде бір кристалдық торға бір–бірімен бірікпеген және ерітіндінің барлық массасын иммабилизациялауға қабілетсіз кристалды құрылым қалыптасады, бұл мұнай өнімдерінің температурасының төмендеуі түрінде байқалады (лайлану температурасы емес). Бұл қосындылар май, мұнай және мұнай өнімдерінің қату температурасын тиімді төмендетеді және төменгі температураларда олардың өту қабілетін көтереді.

Дизельдік отын – іштей жану дизельдік қозғалтқышында, сонымен қатар газодизельдерде отын ретінде пайдаланылатын сұйық өнім. Отынның бұл түрі мұнайды тікелей айдаудың керосиндік–газойлдық фракциясынан алынады. Дизельдік отын – бұл алкандардың, циклоалкандардың және иістендірілген көмірсутектер мен олардың туындыларынан алынатын қоспа. Орташа молекулярлық салмағы 110–230, қайнау температурасы – 170–380°C.

NAFL (non–aqueous phase liquid) – сұйық емес фаза;

ББЗ – беттік белсенді заттар;

БҒМ – Білім және ғылым министрлігі;

ҒЗЖ – ғылыми – зерттеу жұмысы;

ҒЗИ – ғылыми-зерттеу институты;

ИҚ – инфроқызыл;

КСРО ҒА – Кеңестік Социалистік Республикалар Одағының ғылым академиясы;

ҚР – Қазақстан Республикасы;

МБЖ – мұнайбитум жынысы;

МЭЕҰ – мұнай экспорттаушы елдердің ұйымы;

ТЖМ – тұтқырлығы жоғары мұнай;

ЭПААТ-этерификацияланған полиакрилоамидтің туындылары;

ЭПАНТ- этерификацияланған полиакрилнитрилдың туындылары;

Вт – ватт;

г – грамм;

Гц – герц;

кВт/сағ – килловатт/сағат;

кг/м<sup>3</sup> – киллограмм/метр куб;

масс. – масса;

моль/л – моль/литр;  
мин – минут;  
млн. – миллион;  
млрд. – миллиард;  
мм – миллиметр;  
рН – сутектік көрсеткіш (орта);  
сағ – сағат;  
салм. – салмақ;  
сек – секунд.

## КІРІСПЕ

**Мәселенің өзектілігі.** Әлемде және ҚР-да мұнай және мұнай өнімдеріне деген сұраныстың артуына байланысты мұнайбитумды жыныстардан (МБЖ) мұнай өнімдерімен ластанған жер қыртысындағы қалдықтардан мұнай өнімдерін алу өзекті мәселенің бірі [1]. Қазіргі таңда әлемде мұнай тапшылығының пайда болуына байланысты әртүрлі альтернативті энергия өндірудің бірнеше көздері қарастырылуда [2]. Сол себепті келешекте таскөмір және МБЖ өңдеу және отын ретінде қолданылуы сөзсіз және оның айғағы ретінде Канада мемлекетін келтіруге болады [3]. Әлемде МБЖ бірнеше қорлары белгілі (млрд. м.куб.): Канада –425 –тен аз емес, Венесуэла – минимум 180, АҚШ -5,5, Иран- 4,5, Мадагаскар-3,9, яғни кәдімгі мұнай резервтерінен жоғары болып отыр [4]. Бұл МБЖ едәуір қорлары Қазақстанда да баршылық. ҚР-ның батыс аймақтарында Иман-Қара, кен орындарында 4,5 млрд. тоннаға жақын МБЖ орналасқан, сонымен қатар мұнайлы аймақтарында мұнай тоғандарында, жер қамбарларында, шлам жинағыштар төңірегінде, бұрғылау кен орындарында, дайындау, тасымалдау және мұнай өңдеу зауыттарындағы жер қыртысын бірнеше мың тонна мұнай және мұнай өнімдерімен ластанған қалдықтар бар екені баршаға мәлім [5].

МБЖ-ның түзілуі мұнайдың терең пластардан шығымы мен оның құмды және сазды топырақтарды сіңіруімен немесе оны рельефтің төменгі формаларында мұнай көлдері түрінде жиналады және атмосфералық факторлардың – температураның, жарықтың, ауаның ықпалымен мұнайдың жеңіл компоненттері ұшып кетеді, сондықтан мұнайдың тұтқырлығы артып, тотығып, табиғи битумға айналады [6].

Мұнайдың немесе асфальттің құмды немесе сазды материалдармен қоюлануы нәтижесінде түзілген жыныстар МБЖ деген атауға ие болды [7].

Табиғи битумдар (ТБ) – мұнайдың түрленуінің табиғи өнімі болып табылатын, бастапқы көмірсутегілік негізі бар, консистенциясы қатты және тұтқыр органикалық қоспалар [8]. ТБ–ның құрамында асфальтты шайырдың үлесі жоғары болады (кейде 90–95%–ға дейін) тұтқырлығы 1–2–ден 1000 Па–ға дейін, тығыздығы 0, 965 г/см<sup>3</sup>–ге дейін. Бұл ТБ өзінің қасиеттері бойынша мұнай битумынан айырмашылығы бар [9].

МБЖ – органикалық және минералды бөліктен тұратын көп компонентті шикізат. Бұл мұнай битумды жыныстардың (МБЖ) – жүйесі күрделі және компоненттік құрамы бойынша бірыңғай емес [10].

Органикалық бөлігін минералдық бөлігінен бөліп алу процесі аса күрделі мәселе болып табылады, өйткені МБЖ органикалық құраушысы – битум мұнайлы дисперстік жүйе, майлардан, шайырлардан және асфальтендерден тұрады. Шайырлардың, асфальтендердің және жоғары молекулалық заттардың болуы, молекулааралық байланыстардың түзілуіне және нығаюына, сөйтіп жүйеде адгезиялық қасиеттердің пайда болуына алып келеді. Осы ретте минералдық және органикалық бөлшектердің байланыстық өзара әрекеттесуі күшейе түседі. Осының нәтижесінде минералды бөлшектен органикалық бөлшектің бөлінуі қиын міндетке айналады. Осы міндетті шешу үшін шетелдік



және қазақстандық ғалымдар белгілі-бір үлес қосты [11–15] және минералды бөлшектен органикалық бөлікті алудың көптеген әдістерін ұсынды, ол әдістер әртүрлі еріткіштерді, механикалық, жылу мен химиялық реагенттерді қосу, физикалық әсерлерді пайдалануға, сонымен қатар 600–650°C-қа дейінгі термиялық өңдеуге негізделген.

Алайда бұл әдістер өте күрделі болып табылады, сонымен қатар көптеген энергетикалық және минералды шығындарды, яғни вакуумдық кептіру мен 600°C –қа дейін термиялық өңдеу және т.б. қажет етеді [16].

Сол себепті МБЖ және ластанған топырақтан мұнай және мұнай өнімдерін алу, сонымен қатар мұнай өнімдері және жол битум өндірісіне қажетті шикізаттар алу әлемдегі бүгінгі күннің күрделі және өзекті мәселелерінің бірі болып табылады.

**Ғылыми–зерттеу жұмысының жоспармен байланысы.** Диссертациялық жұмыс «Мақта целлюлозасы мен мұнайдың ауыр қалдықтарының көмірсутекті шикізатының негізінде ББЗ-ның, интерполимерлік кешендердің, полиэлектролиттердің, жаңа композициялық материалдарды пайдаланумен және бұрғылау ерітінділерінің тұрақтандырғыштарын, мұнай фракцияларының эмульгаторларын, полимерлер мен мономерлерді алу технологиясын құрастыру» тақырыбындағы ҒЖЗ № Б-11-03-02 (2011-2015 жж.) байланысты. Сонымен қатар мемлекеттік бюджеттік бағдарламасына және «Мұнай өнімдері мен мұнайдың қасиеттерін реттеу үшін қоспаларды, депрессорларды, суда еритін полимерлерді алудың тиімді технологияларын құрастыру» тақырыбындағы ҒЖЗ Б-16-03-02 (2016-2020 жж.), «Шикізаттарды және өнімдерді өңдеу, табиғи ресурстарды тиімді қолдану» басымдығы бойынша «Май өндірісінің шағындарынан мұнай-газ саласы үшін тиімді материалдарды алудың технологиясын құрастыру» тақырыбындағы ҚР БжҒМ 055 – бюджеттік бағдарламаны қаржыландыру 018/ПЦФ-қа (2015-2017 жж.) сәйкес орындалған.

**Зерттеу жұмысының нысаны.** Диссертациялық жұмыстың зерттеу объектілері: Иман-Қара кен орнының МБЖ, Атырау, Ақтөбе мұнай кен орындарында және ПКОП мұнай өңдеу зауыты аймағындағы бұрғылау, мұнай өндіру, жинау және тасымалдау, сонымен бірге мұнай өнімдері және жол битум алу процесіне қажетті ультрадыбыстық қондырғы, органикалық еріткіштер: бензол, гексан, гексен, керосин, бензин, дизельдік отын, уайт-спирит, депрессорлар, беттік белсенді заттар (ББЗ), флокулянттар және органикалық бөлігін ажырату технологиясы құрастыруда қолданылатын шнекті араластырғыш, ректификациялық колонна, ультрадыбыстық реактор, битум өндіру реакторы және т.б.

**Зерттеу тәсілі.** Зерттеу жұмысында қойылған мақсаттарды шешу үшін экспериментальды физика-химиялық және аналитикалық зерттеу тәсілдері таңдалды. Олар: хроматография, ИҚ-спектроскопиялық сараптама, ИК-Фурье спектрометрінде Shimadzu IR Prestige-21 ішкі бөлігін көрсететін тақтайшасы бар Pike Technologies фирмасының Miracle аппаратында элементтік құрамы және микроқұрылымдарды анықтайтын INCAEnergy (OxfordINSTRUMENTS) рентгенді энергодисперсті микроанализатор, электронды сұйықтық микроскопы ISM-6490LV (IED), МБЖ минералды бөлігін талдайтын ДРОН-3

рентгенофазалық дефрактометрі, ондағы МБЖ ажыратылған органикалық бөлігінің фракциялық құрамын анықтау АРНС приборы, мұнай өнімдері мен компоненттер құрамын және мұнай фракцияларын бөліп алып зерттейтін ректификациялық АРН-2 аппараты (мұнайды 470-500°С дейін айдауға арналған), мұнай өнімдерінің анилин нүктесін АТ-ХП автоматты анықтайтын аппараты, мұнай өнімдері құрамындағы механикалық қоспаларын анықтайтын СИМ-12 анализаторы, шартты тұтқырлықты анықтайтын ВУН-20 приборлары. Сонымен қатар бірнеше стандарттар қолданылды: МБЖ-ның асфальтенды – шайырлы парафиндік шөгінділерді еріткіштерде ыдырату және еру қабілеттілігін анықтау әдістемесі (СТП 03-153-2001, «Башнефть» ААҚ), асфальтендердің құрамын Гольденің «суық» тәсілі бойынша анықтау, шайырлы-асфальтенді заттардың жиынтық құрамын анықтаудың адсорбциялық тәсілдері (Маркуссон ұсынған) және т.б.

**Зерттеу мақсаты және міндеті.** Диссертациялық жұмыстың мақсаты еріткіште еріту, суспензиялау, сабындау, депрессорлар, ББЗ, флокулянттар қатысуымен механикалық және ультрадыбыспен өңдеу әдістерін қолданып, Иман-Қара кен орны МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералды бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу және соның негізінде мұнай өнімдерін және жол битумын алу технологиясын жасау.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылды:

- Иман-Қара кен орнының МБЖ және ластанған топырақтың, сонымен қатар минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процесінде қолданылатын материалдар мен шикізаттардың, физика-химиялық қасиеттерін зерттеу;

- Иман-Қара кен орны МБЖ-ның және ластанған топырақтың бастапқы құрылымының өзгеруіне әкелетін еріткіште еріту, суспензиялау, сабындау, депрессорлар, ББЗ, флокулянттар қатысуымен механикалық және ультрадыбыспен өңдеу әдістерін қолдану нәтижесінде минералды бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процестерін жылдамдату және шығымын арттыруға әсер етуші факторларды анықтау;

- МБЖ-ның органикалық бөлігін минералды бөлігінен бөліп алудың шығымын 96-98%, ал жылдамдығын 2-3 есеге арттыру үшін органикалық бөлігін еріткіште еріту, суспензиялау, сабындау (гидролиз) процесінің әсерін зерттеу;

- электронды микроскопия, ИҚ-спектрометрия, элементтік сараптама әдістерімен Иман-Қара кен орны МБЖ мен ластанған топырақтан ажыратылған органикалық бөлігінің, минералдық бөлігі шөгу процесінде оның құрылымының қалыптасуын анықтау үшін, физика-химиялық қасиеттерін зерттеу және мұнай өнімдері мен жол битумын алу мүмкіндіктерін қарастыру;

- Иман-Қара кен орны МБЖ және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алудың тиімді және экономикалық рационалды технологиясын құрастыру және соның негізінде мұнай өнімдерін және жол битумын алу.

**Зерттеудің ғылыми жаңалығы.** Диссертациялық жұмыстың жаңалығы келесідей:

- Иман-Қара кен орны МБЖ және ластанған топырақтан органикалық бөлігін ажыратып алу жылдамдығына механикалық араластыру, ультрадыбыс қуаты, еріткіштер, суспензиялау, сабындау, депрессорлар, ББЗ, флокулянттардың әсер етуі зерттелді. Бұл процесте ультрадыбысты аппарат тікелей жұмыс реакторында орналастырылды, нәтижесінде органикалық бөлігін ажырау процесі жылдамдап, шығу көлемі жоғарылады;

- депрессорлар, ББЗ, флокулянттардың қатысуымен механикалық және ультрадыбыстық өңдеуге дейінгі және кейінгі МБЖ органикалық бөлігінің микроқұрылымын зерттеу, минералды бөліктен органикалық бөлігінің толық ажырауы, МБЖ кристалдық құрылымы дәрежесі өзгерген кезінде ғана болатыны анықталды;

- Иман-Қара кен орны МБЖ-дан және ластанған топырақтың минералды бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу кезінде, органикалық бөлігінің құрылымын, химиялық құрамын және физика-химиялық қасиеттерін зерттеу оның кристалдық құрылымынан жаңа кристалдық-аморфты жүйеге өтетіні айқындалды, нәтижесінде рационалды және тиімді 3-сатыдан тұратын органикалық бөлікті ажыратып алу әдісі ұсынылды;

- Иман-Қара кен орны МБЖ-ның органикалық бөлігін физика-химиялық зерттеу және термодиструктивті талдау негізінде оның фракциялық құрамы анықталып, мұнай өнімдері мен жол битумын алуды қамтамасыз ететін кешенді процестердің параметрлері және тиімді шарттары айқындалды;

- еріткіште еріту, суспензиялау, сабындау, депрессорлар, ББЗ, флокулянттар қатысуымен механикалық және ультрадыбыспен өңдеу әдістерін қолдануға негізделген Иман-Қара кен орны МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералды бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу және соның негізінде мұнай өнімдерін және жол битумын алу технологиясы жасалды.

#### **Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар:**

- Иман-Қара кен орнының МБЖ және ластанған топырақтың, сонымен қатар минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процесінде қолданылатын материалдар мен шикізаттардың, физика-химиялық қасиеттері;

- Иман-Қара кен орны МБЖ-ның және ластанған топырақтың бастапқы құрылымының өзгеруіне әкелетін еріткіште еріту, суспензиялау, сабындау, депрессорлар, ББЗ, флокулянттар қатысуымен механикалық және ультрадыбыспен өңдеу әдістерін қолдану нәтижесінде минералды бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процестерін жылдамдату және шығымын арттыруға әсер етуші факторлары;

- МБЖ-ның органикалық бөлігін минералды бөлігінен бөліп алудың шығымын 96-98%, ал жылдамдығын 2-3 есеге арттыруды қамтамасыз ететін органикалық бөлікті еріткіште еріту, суспензиялау, сабындау (гидролиз), депрессорлар, ББЗ, флокулянттар қатысуымен механикалық және ультрадыбыспен өңдеу процестерінің негізгі көрсеткіштері;

- электронды микроскопия, ИҚ-спектрометрия, элементтік сараптама әдістерімен Иман-Қара кен орны МБЖ мен ластанған топырақтың минералдық

бөлігі шөгу процесінде ажыратылған органикалық бөлігінің құрылымы және мұнай өнімдері мен жол битумын алу мүмкіндіктері;

- Иман-Қара кен орны МБЖ және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алудың тиімді және экономикалық рационалды технологиясы.

**Жұмыстың теориялық құндылығы.** Еріткіште еріту, суспензиялау, сабындау, депрессорлар, ББЗ, флокулянттар қатысуымен механикалық және ультрадыбыспен өңдеу әдістерін қолдануға негізделген Иман-Қара кен орны МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералды бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу және соның негізінде мұнай өнімдерін және жол битумын алу технологиясын теориялық тұрғыдан негізделуі диссертациялық жұмыстың теориялық құндылығы болып табылады.

Иман-Қара кен орны МБЖ және ластанған топырақтан ажыратып алынған органикалық бөлігінен мұнай өнімдері және битум алуды қамтамасыз ететін кешенді процестердің параметрлері анықталынды.

Электронды микроскопия, ИҚ-спектрометрия, хроматография элементтік сараптама әдістерімен Иман-Қара кен орны МБЖ және ластанған топырақтан ажыратылған органикалық бөлігінің физика-химиялық қасиеттерін және құрылымын зерттеу нәтижесінде органикалық бөлігін ажыратып алу механизімі айқындалды.

**Жұмыстың тәжірибелік құндылығы.** Диссертациялық жұмыстың тәжірибелік құндылығы еріткіште еріту, суспензиялау, сабындау, депрессорлар, ББЗ, флокулянттар қатысуымен механикалық және ультрадыбыспен өңдеу әдістерін қолдануға негізделген Иман-Қара кен орны МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералды бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу және соның негізінде мұнай өнімдерін және жол битумын алу технологиясын құрастырғандығында болып табылады.

Еріткіште еріту, суспензиялау, сабындау, депрессорлар, ББЗ, флокулянттар қатысуымен механикалық және ультрадыбыспен өңдеу әдістерін қолдануға негізделген Иман-Қара кен орны МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералды бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алудың құрастырылған технологиясы болашақта ҚР мұнай өнімдерін және жол битумын алу өндірісінің ғылыми негізін қалауда өз үлесін қосады.

#### **Сенімділік дәрежесі және нәтижелер апробациясы.**

Еріткіште еріту, суспензиялау, сабындау, депрессорлар, ББЗ, флокулянттар қатысуымен механикалық және ультрадыбыспен өңдеу әдістерін қолданып, Иман-Қара кен орны МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералды бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алудың ұсынылған әдісі 5В072100 – Органикалық заттардың химиялық технологиясы, 5В073900 – Мұнайхимия мамандықтарының студенттерін, сонымен қатар 6М072100 – Органикалық заттардың химиялық технологиясы, 6М073900 – Мұнайхимия мамандықтарының магистранттарын дайындаудың оқыту үрдісіне ендірілді.

МБЖ органикалық бөлігін ажыратып алу және одан битум алу технологиясы, сонымен қатар битум алудың технологиялық және режимдік

параметрлерін рационалды таңдау бойынша ұсыныстар «ДезФумэкс» ЖШС сынақтан өткен және енгізілген.

Диссертациялық жұмыста айқындалған ғылыми тұжырымдар мен қорытындылардың шынайлығы мен дәлдігі зерттеу мақсаты мен міндеттеріне сай келетін бір бірін толықтыратын әдістер кешенін қолданумен, кең ауқымды материалдарды жинау мен оны жан-жақты талдаумен, сондай-ақ зерттеудің қазіргі заманғы әдістерін дұрыс қолдануымен қамтамасыз етіледі. Диссертациялық зерттеу жұмыстары кезінде отандық және шетелдік ғылыми әдебиет көздері талданып, қаралды. Ғылыми нәтижелер зерттеу барысында алынған мәліметтермен толықты.

**Жұмыс тақырыбы бойынша жариялымдар.** Диссертациялық жұмыс тақырыбы бойынша зерттеу нәтижелері 18 ғылыми жұмыста жарияланды, оның ішінде:

- 4 жұмыс ҚР БҒМ БҒСБК ұсынылған басылымдарда;
- 1 жұмыс «Scopus» компаниясының мәліметтер базасына кіретін ғылыми журналда;
- 7 жұмыс халықаралық конференциялар материалдарында, оның ішінде 3 жұмыс шетелдік конференцияларда;
- 2 оқу құралы;
- 1 монография;
- 3 инновациялық патент.

**Диссертация құрылымы мен көлемі.** Диссертациялық жұмыс 140 бетте мазмұндалған, 18 кестелер мен 43 суреттерден тұрады. Жұмыс кіріспеден, бес бөлімнен, қорытынды мен 219 пайдаланылған әдебиеттер көзінен тұрады.

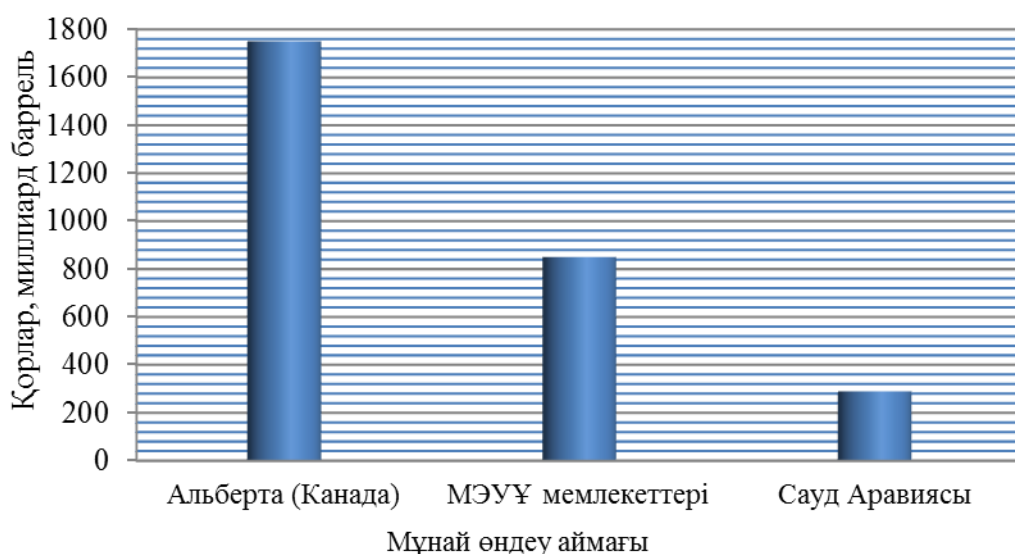
## 1 АНАЛИТИКАЛЫҚ ШОЛУ

### 1.1 Қазақстан және шет елдеріндегі мұнайбитумды жыныстардың қорлары

Мұнай ресурстары кез–келген мемлекеттің отын–энергетикалық қана емес, химиялық кешеннің де дамуын білдіреді. Мұнайды пайдаланудың артуы, табиғи қорларының азаюы, сонымен қатар оның құнының жоғарылауы, мұнай қалдықтарынан мұнайды ажыратып алу мәселесін үлкен маңызға ие етіп отыр. Оған қоса энергияның үлкен қайнар көзі битумдалған құмдарда сақталғанын айта кеткен жөн. Бұл кезде де битумдалған құмдардан мұнай өнімдерін ажырату мәселесі отын-энергетика саласында алдыңғы қатарлы орынға ие болады [17].

Қазіргі кездегі МБЖ-ның және тұтқырлығы жоғары мұнайдың (ТЖМ) бізге белгілі ресурстары 630–1050 млрд. тоннаға бағаланады. Бұл көрсеткіш кәдімгі мұнайдың дәлелденген қоры шамасынан асып түседі. Бұл шикізаттың едәуір әлеуетті ресурстары мына елдерде орналасқан (млрд. куб. м.): Канада – 425 шамасында, Венесуэла –180, АҚШ – 5,5, Иран – 4,5, Мадагаскар – 3,9.

Оптимистік бағалауларға қарағанда, Канаданың Альберта провинциясында және Венесуэланың Оринока провинциясында бұл қорлар сәйкесінше 1,7 және 1,8 триллион баррельді құрайды және 1-суретке сәйкес бұл әдеттегі мұнай резервтерінен айтарлықтай көп [18].



Сурет 1 – Канаданың Альберта провинциясындағы мұнайлы құмдарда көмірсутегінің басқа ірі мұнай көздерімен салыстырғандағы сақталған қорлары

Ресей аумағындағы мұнайбитумдарды алу мен қайта өндірудің негізгі мүмкіндіктері Волга–Орал битум мұнай газды провинциясының орталық аудандарының пермдік жыныстарымен байланысты [19].

Мұнда 400–ден аса битумдалған жер телімі анықталған, ал пермдік шөгінділердегі битумдардың болжанған ресурстары Девон–таскөмір

кабатының ресурсынан асып түседі. Ресейде битумдардың бастапқы сомалық ресурстары бірнеше миллиардтаған тонналарға бағаланады және барлану дәрежесі төмен болып отыр [20].

Сібір территориясы – битум құрамдас жыныстарың барланған қоры бойынша КСРО–да Волга–Орал мұнай–газды провинциясынан кейін екінші орында. Едәуір ірі орындар – Оленекс, Солтүстік жағалау–Оленекс, Шығыс – Акбар, Силигир–Мархин орындарында битумның құрамы 1,0–10%–ды құрайды. Барланған қорлары 15,2 млн. тоннаны құрайды, ал оның әлеуетті ресурстары, яғни болуы мүмкін қорлары - 2,5 млрд. тонна. Бұл орындардан бөлек, битум қорлары Батыс–Сібірде (Забайкал) табылған. Сібірдегі МБЖ–ның және ластанған топырақтың толық сипаттамаларын бірқатар авторлар өздерінің еңбектерінде келтірген [21].

Башқұртстанда 250 метрге дейін, битум жыныстарының қабаттары 83 барлау алаңдарында тіркелген. Битумның қорлары 5–10%–ға, жекелеген орындарда 22–30%–ға жетеді, жұмсақ, ағысты битум 20°C–та [22].

Битум жынысының Ягер кен орны Ухта қаласының оңтүстігіне қарай Комиде орналасқан. Бұл орынның көмірсутегісі бірегей және тұтқырлығы жоғары 500–ден 2253 сП–ға дейін, тығыздығы 0,936–дан 1 г/см<sup>3</sup>–ге дейін өзгеріп отырады, парафиндердің құрамы 0,2–0,7 құрайды; асфальтендердің – 1,6–36,1; күкіртқышқылды шайырдың – 32–46%. Аталған орын шахталық тәсілмен игерілуде [23].

Батыс Қазақстанның МБЖ–сын зерттеу мәселесі өткен ғасырдың қыркыншы жылдары алғаш рет қозғалған болатын. Сол кездері М.Ф. Иерусалимский, В.Б. Колпаков, С.В. Мешеряков Қазақ КСР–дегі МБЖ орналасуының схемасын жасады және басты орындарының визуалды сипатын берген болатын, 70–ші жылдардан бастап, Надиров Н.К., Алтаев Ш.А., Бочаров В.С., Стрельнякова В.Я., Бишимбаев В.К., Қалдығозов Е.К. және басқалардың күш салуымен [24–27] МБЖ–ны іздестіруге және өндіруге деген қызығушылық артты. Қазақ КСР–ның территориясында Ақтөбе, Атырау облыстарында іздестіру, құрылымдық–картирлік және барлау скважиналарында, сондай–ақ географиялық зерттеудің материалдардын талдау барысында 20–дан аса МБЖ пен ТЖМ орындары табылған. Жуықталған баға бойынша Түпқараған және Бекебаш құдықтың он екі орындардан 0–220 м интервалда 500 млн. тонна табиғи битум бар (5–6 млрд. т МБЖ). Олармен салыстырмалы қорлар Каспий маңы мұнайгазбитум бассейнінің көптеген локальды құрылымдарының тұз үстіндегі шөгінділерінде шоғырланған және Батыс Қазақстанда 120 метрге дейінгі тереңдікте 1 млрд. тонна табиғи битум (тіпті игеріліп жатқан мұнай және газ орындарындағы табиғи битум мен тұтқырлығы жоғары мұнайлар көкжиегін есептемегенде 15–20 млрд. тоннадан аса МБЖ қоры бар деп жорамалдауға мүмкіндік береді.

Геология–геохимиялық, литологоминералогиялық материалдарды авторлардың талдауы және жалпылауы МБЖ–ың негізгі қорлары негізінен Маңғышлақ локалды үстірті мен Каспий маңы ойпатының аумағында шоғырланған дегенді көрсетеді [28]. Осы орайда мұнайлардың, мальтаның және асфальтендердің табиғи шығуының орындары көбінесе терең эрозиялық

шұңқырларда, жыраларда шоғырланған. Мысалы мұнай құрылымдарының төбесін қиып өтетін жыраларда.

Өнімді қабаттардағы битумның жинақталу шарты мен сипатын қарастыра келе, коллекторлардың аса біртегіс емес болып қаныққандығын айта кету керек. Өйткені, ондағы битумның шоғыры бірыңғай емес және аумақ бойынша және пластар мен көкжиектердің 1–2 ден 89–90%–ға дейін шайылуына байланысты өзгереді. Осы орайда, МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігі топтық құрамы бойынша майлы, шайырлы және асфальтенді, ал консистенциясы бойынша сұйық, жартылай сұйық немесе қатты битумды. Шамасы бұл төменде жатқан пластарда әртүрлі жылдамдықтармен жүретін тотығу процестерімен байланысты болуы мүмкін [29].

Едәуір жақсы барланған МБЖ орындары Ақтөбе облысында – Мортық, ал Атырау облысында – Иман–Қара, Есекжал, Көлжан и Ақший орындары.

Мортық МБЖ орны Ақтөбе облысының Темір ауданында Темір қаласының оңтүстігіне 75 км жерде орналасқан. 1–ші қабаты (залез) МБЖ негізгі қорлары шоғырланған басты орын. Кеннің орташа қуаттылығы ену тереңдігі 6–111 метр болғанда 22 м–ді құрайды. Коллектор жыныстардың битуммен қанығуы жоспар бойынша да ену қуаттылығы бойынша да біртегіс емес, органикалық бөліктердің құрамы 9–дан 22 пайызға дейін өзгереді, орташа алғанда 9 пайыз. Битумдар қоры бойынша 40–45% млн. тоннаға бағаланады [30].

Екінші кен орны баррем қабатының етегінде орналасқан. Кеннің кеңістігі 1–ші кен контурының ішінде жатыр. Табиғи битуммен қанығуы аса біркелкі емес. Ал қарқындылығы бойынша біршама әлсіздеу. Органикалық бөліктің құрамы 8,6 пайыздан аспайды, ал битум қоры болжамдық мәліметтерге қарағанда шамамен 3 млн. тоннаға бағаланады [31].

Иман–Қара МБЖ Атырау облысының Ембі ауданында орналасқан, Құлсары поселкесінен солтүстік–шығысқа қарай 56 км және Доссор өнеркәсіп орнынан шығысқа қарай 130–140 км.

Иман–Қара тауына жақын жердегі битумның пайда болуын сипаттайтын алғашқы мәліметтер мен геологиялық бақылаулар ХІХ ғасырдың соңы мен ХХ ғасырдың басында белгілі бола бастады. 1965–1967 жылдары М.Н. Киселева Иман–Қара мұнай орнында геологиялық–барлау жұмыстарын, ал 1978–80 жылдар аралығында Бекбулатов Ш.Х. және т.б. бағалау жұмыстарын жүргізді [32].

Барлау мақсатындағы бұрғылау жұмыстары үш салыстырмалы негізделген учаскеде жүргізілді. Осы орайда скважиналардың тереңдігі жыныстардың қуаттылығына, пайдалы қазбаның пластарына және төсеніш шөгінділердің сипатына байланысты 6,5–тен 45,5 м–ге дейін өзгермелі, үш учаске бойынша орташа алғанда сәйкесінше 21,8; 16 және 10,5 м құрайды [33]. Үш учаскедегі МБЖ–ның соммалық қоры шамамен 1–1,3 млн. тонна. Өңдеу бойынша 9–21%, ал орын бойынша орташа алғанда – 18,9%.

Ашылған жыныстар орынның барлық территориясына тараған десе де болады және олардың қабаты 0 ден 12 метрге дейін өзгеріп отырады, орташа алғанда әртүрлі блоктар бойынша 1,2 метрден 6,3 метрге дейін жетеді.



Есекжал МБЖ орны өзімен аттас тұзды күмбезінде және Ембі ауданында орналасқан, оны анықтау мақсатында арнайы жүргізілген іздестіру–барлау жұмыстарының материалдары күмбезде барлау жұмыстарын жалғастыру керек деп айтуға мүмкіндік береді [34].

Ақши МБЖ орны Ембі ауданында Мұқұр темір жол станциясынан солтүстікке қарай 53 км қашықтықта орналасқан. 1956–1958 жылдары М. Н. Киселева орынға болжамдық және детальдық барлау жұмыстарын жүргізді және өнеркәсіптік маңыздылығына баға берілді. Залеждің қуаттылығы 1,7 м–ден 9, 0 метрге дейін өзгереді және орын бойынша орташа шамамен алғанда 4, 45 м–ді құрайды. Ашылу қуаттылығы 0–ден 3,5 м–де дейін өзгеріп отырады, орташа 105 метрге тең [35].

МБЖ–тың сынық–минералды бөлігі күмнан тұрады. Тастарының өлшемі 0,25–15–0,074 мм болатын фракциясы басым. Күмның минералды құрамы негізінен кварц (25–40 пайыз) және алаптық шпаттан (60–70 пайыз) тұрады. Жекелеген сынамаларда амфибол тастарының қоспасы кездескен (5 пайызға дейін). Бұл орындағы МБЖ–ның барланған қоры 798 мың тоннаны құрайды.

Осылайша, Батыс Қазақстандағы МБЖ–ның жату ерекшелігіне қарап, олардың негізгі бөлігі онша терең емес жерде жатыр және шығатын орны жердің бетінде жатыр деп айтуға мүмкіндік береді. Осы орайда орындардың топтық орналасуы салыстырмалы түрде айтқанда бір–бірінен алыс емес. Ашылу қуаттылығының айтарлықтай болмауы, тұтынушыға жақын орналасуы оларды рентабельді пайдалануға ыңғайлы жағдай жасайды. Аса маңызды тұсын айта кету керек, өзінің битум қанықтығы бойынша Батыс Қазақстанның МБЖ алу және өңдеу үшін аса тиімді, өйткені олардағы битум құрамы жыныс массасының 15–20 және одан да жоғары пайызын құрайды [36].

Сонымен қатар, әртүрлі МБЖ орындарының құрамы мен қасиеттері туралы қазіргі таңдағы қолда бар мәліметтері мен геологиялық–барлау жұмыстарының нәтижелері олардың өнеркәсіптік маңыздылығы мен өңдеу және халық шаруашылығында пайдалану бағытын айтарлықтай дәлдікпен анықтауға мүмкіндік бермей отыр [37].

Битумдалған құм – құмның, балшықтың, судың және тұтқыр мұнайдың немесе битумның тығыз қоспасы және ондағы битумның құрамы 20%–ға дейін жетеді. Құрамындағы битум 12 пайыздан асатын құмбай құм болып саналады. Битум көмірсутегілердің және олардың азоттық, оттегілік, күкірттік және металл құрамдас өнімдерінің қоспасын білдіреді. Оны тығыздығы  $1000 \text{ кг/м}^3$ –қа жақын жабысқақ, шайыр тәріздес мұнайлы масса деп сипаттауға болады [38].

Битумдар жол және аэродромдық жамылғылардың құрылысында, гидрооқшаулағыш, электрооқшаулағыш және шатыр материалдары үшін пайдаланылады, сондай–ақ қабықша түзуші лактар мен тұтқырлаушы пластмассалар алуда пайдаланылады. Соңғы кездері тиісті өңдеуден өткізген соң, битумдарды отын ретінде пайдалану жағдайы артып келе жатыр [39]. Бұған битумнан сұйық көмірсутегілерді рентабельді түрде ажыратып алуға мүмкіндік жасайтын жаңа технологиялық процестер ықпал етіп отыр [40].

## 1.2 Мұнай битумды жыныстың органикалық бөлігін алу мен өңдеу тәсілдері

Мұнай өнімдері ресурстарын кеңейту жолдарының бірі МБЖ-ды және ластанған топырақты өңдеу болып табылады. МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігінен минералды бөлігін ажыратып алу және оларды рационалды өңдеу тәсілін табу, сонымен қатар құны жоғары өнімдерді алу процесін зерттеу және әзірлеу маңызды мәселелердің бірі болып табылады. МБЖ-дан және ластанған топырақтан мұнай алу мұнай химиясы үшін шикізаттардың сан алуан түрлерін алудың болашағы зор көздерінің бірі болып табылады [41].

Битумдалған жыныстардан мұнайды алу мен өндіру ірі ауқымда тек Канадада ғана жүзеге асырылады. Бізде, Қазақстан Ресубликасында және ТМД–ның өзге де елдерінде мұнай битумды жыныстарды өңдеу мәселелері әзірше зерттеу және тәжірибелік–өнеркәсіптік жұмыстар сатысында.

Қазақстанда мұнай битумды жыныстардың орны өте көп және олардың физикалық–химиялық қасиеттерін, құрамын, қасиеттерін және сандық көрсеткіштерінің зерттеуге бірқатар еңбектер арналған [42].

Алайда, бұл зерттеулердің көпшілігі Қазақстандағы мұнай битумды бассейндерді геологиялық–барлау және генетикасына бағытталған және де қолда бар ақпараттар МБЖ өңдеу пен пайдаланудың ұтымды нұсқасын әзірлеуге байланысты мәселелердің барлығын дерлік шеше алмайды.

Қазақстан Республикасында МБЖ–ның қорлары мол және оның органикалық бөлігі өзінің физикалық және химиялық қасиеттері бойынша ауыр мұнайға және табиғи битумдарға ұқсас келеді [43]. МБЖ кешенді өңдеу құрылыс және жол битумының, отынның, майлардың және органикалық синтездің шикізаттық ресурстарын кеңейтеді. Осыған байланысты, МБЖ органикалық бөлігін алу мен өңдеу үлкен қызығушылық тудырады.

МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералды бөлігінен органикалық бөлігінен бөліп алудың бірнеше әдістері белгілі, соның бірі құмды майдалайды, сұйық көмірсутекті еріткішпен араластырып, содан кейін ыстық тұзды су ( $pH=7$ ) қосылады араластырады, бетіне қалқып шығатын заттарды алып тастайды және оларды ыстық тұзды судың 2–лік порциясымен араластырады. Тұзды судың құрамында этиленді отықты және ацильді топтары бар ББЗ бар, оның молекуласындағы атомы 10–22, және көмірсутегілерде және тұзды суда жақсы ереді. Содан кейін олардың құрамындағы қатты заттар мен сусыз көмірсутекті өнімдерді, тұзды судың сұйықтықтарын алып тастайды. Жұмыстың барлық сатысын  $100^{\circ}C$  температурада орындайды [44].

Битумды құмдардан ыстық су экстракциясымен битумды алу шарттарының ықпалын қарастырды [45]. Анықталғандай, суға күшті органикалық емес негіздерді қосқан кезде битумның шығуы артады және негіздің концентрациясына байланысты максимум арқылы өтеді. Аниондық ББЗ да дәл осындай ықпал етеді. Битумның шығуына битумды құмдағы тозаңның құрамымен алып болған соң құмды сақтау уақыты да айтарлықтай ықпал етеді. Суспензиядағы құмды арттырған кезде битумның шығуы артады [46].

Экстракцияны 20°C температурада және битумдалған жыныстың еріткішке қатынасы 1:4 болған кезде жүргізеді. Экстракция сатыларының саны 1–ге тең, ал бензиндік фракцияға алифаттық сульфидтер мен дисульфидтерді қосу битумдалған жыныстан мұнайды алу дәрежесін 20%–ға арттырады, ол мұнайды бензолмен алу дәрежесін арттырады. Битумды жынысты спирт бензолды қоспа мен экстракциялаған жағдайда мұнайдың шығуы массаның 18, 5% –ын құрады. Экстракция шарттары: еріткіш –20% этильдік спирт: 80 % бензол, температура 20°C, кезеңдік процестің байланыс сатысының саны 5, жыныстың қатынасы: әрбір сатыдағы еріткіш 1:1 [47].

Сонымен қатар табиғи битум сілтінің сулы ерітіндісімен 80°C–та мұнай өңдеу зауыттарының қалдықтарының еретінділерін пайдалану арқылы кирді экстракциялаумен алынған, органикалық затты алу дәрежесі – 90 % [48].

Битумдардың толуолмен экстракциясын жақсарту мақсатында құрамында оттегі жоқ ББЗ-ны қосады (салмақтың 0,01–0,1%) [49].

Белсенді құрылымды сақтау мақсатында битумдалған жыныстардан органикалық заттарды алу үшін ұзақ уақыт экстракциялау кезінде еріткіштердің өзі де өзгере алатындығы белгілі: хлороформ жарық пен қыздыру әсер еткен жағдайда ыдырауы немесе шайыр тәріздес заттарды түзуі мүмкін, спирттің бензолмен қоспасы экстракция өнімдерімен өзара әрекеттесуге түседі. Экстракцияны –9000 айн/мин жылдамдығымен араластырғышта өткізу ұсынылады, осы ретте сұйық көмірсутегілердің дербес құрамы кеңейеді, Н–С<sub>7</sub>–ден Н–С<sub>9</sub>–ға дейін. Олар Сокслет аппаратында экстракциялаған кезде жоғалады [50].

Н.К. Надиров қызметкерлерімен бірге [51] Қарамұрт қазба орнындағы құрамындағы битум салмағы 19–21% болатын битумдалған құмды зертханалық экстракторда сумен экстракциялау процесін зерттеді. Процесс 80–100°C температурада ұдайы араластыра отырып жүргізілді, әртүрлі реагенттердің кирлардан битумды алу процесінің тиімділігіне ықпалы зерттелді. Едәуір тиімді қоса ББЗ мен ЭП мен өткір калий салмақтың 3,8 – 6,3 %–ы мөлшерінде болып табылады. Битумдалған құмдардан битумды алу дәрежесі – 95–100%. Битумдалған құмдардан битум алу үшін оларды еріткішпен МБ: еріткіш = 0,5–2 қатынаста араластырады (пентан, гексан, гептан немесе пентан–бутан қоспада (1:1) сөйтіп сепараторға салады, экстракцияланған битумдалған құмнан органикалық бөлшегі бар битумның тұтқыр қоспасын бөледі [52].

Авторлар битумдалған құмнан (бқ) битумды алу үшін циклодекатриннің қоспасын (цд), суды битумдалған құммен цд/бқ 0,005–0,1 және бқ/су 1/7 қатынасымен суспензия алу үшін 80°C температураға дейін қыздырады. Оларды тұндырып, немесе 100°C–қа дейін қыздыра отырып, центрифугалаумен мұнай қабатына, сулы қабатқа және құм қабатына бөлінеді. Осы әдіс бойынша битум алу дәрежесі 90%–ды құрайды, құрамында 6–20 % болғанда.

Битумдалған құмдарды қыздырылған құммен өңдейді, сөйтіп, 450°C–тан аз температурадағы фракция бөледі, содан кейін қалдықты 820°C температура кезінде құрамында оттегі бар газбен өңдейді; немесе шикізаттың және еріткіштің қоспасын жоғары температура мен қысымда сепараторға жібереді, ол кезде еріткіш пен жеңіл фракцияны булы фазаға бөледі [53].

Битумдалған мұнайлы құмдарды жерасты өңдеудің тәсілі белгілі. Пластқа сұйықтықтар мен құрамында  $O_2$  бар газ ендіреді (ауа), пластта  $O_2$  әктаспен өзара әрекеттесіп,  $CO_2$  түзеді, ол қосымша көліктік сұйықтықпен босып жүреді [54].

Битумдалған жыныстардан сығымдалған көмірсутегілік газдармен экстракциялау арқылы мұнай алу тәсілі ұсынылды. Бұл тәсілде ары қарай экстракция өнімдері шіриді, газдар сығымдалады. Ал мұнайдың ауыр компоненттердің түсуінің алдын алу үшін ерітіндіге полиизобутилен қосады. Битумның сомалық шығуы 98%–ды құрайды, олардың ішінде май 27–42%, петролейндік –эфирлік шайырлар 49–80%, бензолды шайырлар 3–6, карбендер 3–6%–ды, асфальтендер 3,37%–ды құрайды [55].

Баш НИИП әзірлемелеріне сәйкес, [56], МБЖ өңдеу процесі келесі сатылардан тұрады: мұнайды ыстық сілтілік судан шайып алып, жынысты ұсақтау, мұнай концентратын бензинмен еріту, бензинді генерациялау. Алынған мұнай битум өндірісі үшін шикізат бола алады, немесе мұнай өңдеу зауытында бар схемасы бойынша одан әрі қарай өңделеді.

Әзірбайжанның ИНХП қызметкерлері [57] ығыстырушылар ретінде көмірсутегілік газды, сулы буды, ауаны пайдалана отырып, жыныстың құрамындағы мұнай өнімін ішінара жағып, қайнаған қабатта термиялық тәсілмен кирдан мұнай өнімдерін алды. Осы ретте органикалық бөліктің шығуы массаның 75–86%–ын құрайды. Н. к. –дан  $350^{\circ}C$ –қа дейінгі мұнай өнімдерінің фракциясы массаның 50%–ын құрайды және ДЛ типіндегі дизельдік отынға қойылатын талаптарға сәйкес келеді.  $350^{\circ}C$ –тан жоғары температурада қайнайтын біршама ауыр фракцияны қазандық отыны ретінде пайдалануға болады.

Канадада құрамындағы күкірт 6 % және асфальтендер 15–20 % болатын битумдарды  $430^{\circ}C$  кокстау процесінде битумға карбонаттардың немесе гидроксидтердің қоспаларын салып кокстың құрамындағы күкіртті 1 пайызға дейін төмендетіп, сұйық өнімдердің шығуы массаның 76 –дан 80% –на дейін арттырды [58].

Нәтижесінде 1998 жылы Канадада Атабаска мұнай орнында битумды құмдарды тәулігіне 300 т–ға дейігі қуаттылықпен өңдейтін зауыт эксплуатациялауға ендірілді [59].

Сонымен қатар Канаданың Атабаски мұнай орнының битумдалған құмдарынан битум гидрокрекингінің нәтижесінде авторлар [60] төменгі сұрыпты отын мен кокс алды. Алынған сұйық өнімнің меншікті салмағы жоғары, хош иісті көмірсутектердің құрамы қатысты түрде алғанда төмен, ал күкірт пен асфальтендердің, құрамы бастапқы битумға қарағанда біршама төмен. Жұмыста Colol lake (Канада) мұнай орны битумдарының  $430, 440$  және  $450^{\circ}C$  температура кезінде, 10 Па қысымда, шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы 0,27–1,25 сағат кезіндегі гидрокрекинг процесі зерттелді. Алынған өнімді жеті фракцияға бөлінді (жеңіл және ауыр нафталин, керосин, жеңіл және ауыр газойль, жеңіл вакуумдық газойль, вакуумдық қалдықтар  $>400^{\circ}C$ ) және әрбір фракцияның сапасы анықталды. Мұнайдың шығуы болар–болмас екендігі анықталды, керосин мен газойлдардың шығуы айтарлықтай

жоғары. Соңғы аталғандарының сапасы мұнай отындарына қойылатын талаптарды қанағаттандырмайды. Құрамында олефиндер мөлшері жоғары екендігі анықталды.

Зерттеушілер [61] Атабаски (Канада) орнының битумын катализаторлық гидрокрекинг тәсілін ұсынды. Процесс шарты: қысым 13,9 мПа, температура 450°C, битумды беру жылдамдығы 0,29 кг/сағ және сутегіні 1 бол/сағ. Құрамында оттегі мен күкірт бар қоспаларды жою дәрежесі 80 –нен 84 %–ға дейін ал азотты 53–тен 58%–ға дейін. Осы ретте сұйық өнімнің сапасы жақсарады; н/с қатынасы 1,61–ден 1,65–ке дейін артады. Катализатордағы кокстың шөгуі 0,33–тен 0,26–ға дейін азаяды. Канадада битумдалған құмдардан алынған шикі мұнайдың шамамен 10%–ы оны жақсартады және дизельдік отын алу мақсатында өндіріледі [62].

Зерттеушілер мұнай битумды құмның битумынан орта дистилляттың көмірсутегілік отынын оны гидротазарту арқылы алудың мүмкіндігін көрсетті [63].

Н.К. Надиров [64] Батыс Қазақстанның битумдалған құмдарынан Термокатализаторлық деструкция көмірсутектік шикізатты алу мүмкіндігін зерттеу нәтижесінде битумдалған жыныстардан ұшатын органикалық компоненттер көптеп бөлінуі, соның ішінде 3–5 % газ тәріздес 345 –350°C–қа дейін қайнайтын сұйық көмірсутегілер 28–32 % (жынысқа масс. %). Термиялық әдістермен жыныстардан құрамындағы органикалық заттардың құрамы 90% –дан кем емес алынған. Зерттеушілер анықтағандай Көлжан, Аралтөбе, Есенжол және Ақсай мұнай орындарында термокатализаторлық кректеумен жалпы органикалық бөліктен жасанды мұнайдың шығуы 69,41–82,47%–ды, ал газ тәріздес өнімдердің шығуы 9,28–18,57%–ды құрайды. Бұл жыныстарды ашық және газтәріздес өнімдерді алу үшін термокатализаторлық әдістермен өңдеуге болады. Газ тәріздес өнімдердің құрамы негізінен метаннан, этаннан, этеннен, пропеннен, пропаннан тұруы мүмкін және химия өнеркәсібі үшін көмірсутекті шикізаттың қосымша көзі қызметін атқаруы мүмкін.

Битумды құмдардан битумдардың гидрокрекингі синтетикалық отындарды алу мақсатында зерттелді. Тәжірибелер АҚМ катализатордың қатысуымен 450–500°C температурада, 7,0 және 10 мПа қысымда, көлемдік жылдамдығы 0,83 және 0, 89 сағ. жүргізілді. Сұйық өнімдердің шығуы массаның 91%. Олардың ішінде қайнау температурасы 340–350°C–қа дейінгі фракциялар 60%–ды құрайды.

Мұнайлы құмдардың битумында ауыр металдар мөлшері көбірек болады. Олар деметалдау процесінде толығымен жойылып кетпейді сондықтан да гидрокрекинг процесін екі сатыда жүргізген жөн [65].

Ауыр мұнай шикізатының және МБЖ битумының термиялық гидрокрекингі қайнау температурасы 524°C–пен дистилляттарды алу мақсатында кокстаумен салыстырғанда көптеген артықшылықтары бар, алайда реакторда металдардың түзілуімен және жинақталуымен күрделілене түседі [66].

Қазақстанның Көлжан, Аралтөбе, Түпқараған, Есенжол, Ақши сияқты орындарында МБЖ–ның және ластанған топырақтың синтетикалық мұнайдан

бензинді гидротазалау және риформингтеу процестері зерттелді және автокөлік бензинінің тауарлық сұрыбын алу мүмкіндігі көрсетілді [67].

Сонымен, МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігін ажыратып алудың көптеген тәсілдері бар. МБЖ битумды өңдеудің тиімді нұсқасын таңдау мұнай битумды жыныстың нақты орнының физика–химиялық қасиеттеріне тікелей байланысты және оларды тиімді өңдеу технологиясын құрастырудың болашағы зор тәсілдерінің бірі термокатализаторлық және гидрокатализаторлық процестер болуы мүмкін.

Аталмыш тәсілдер отындар мен майлардың және өзге де мұнай өнімдерінің тауарлық сұрыптарын алуға мүмкіндік береді. Сондықтан да осы бағытта жүргізілген кез–келген зерттеулер МБЖ-ны кешенді және қалдықсыз өңдеудің біршама тиімді технологиялық процестерін әзірлеуге ықпал етеді.

### **1.3 Мұнайбитум жыныстарының минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратуда ультрадыбыстық технологияларды қолдану**

Жоғарыда көрсетілгендей, МБЖ-дан және ластанған топырақтан мұнай бөлудің негізгі өнеркәсіптік технологиялары гидродинамикалық (механикалық араластыру немесе гидротранспорт), жылу (ыстық сумен және бумен араластыру) және химиялық (реагенттерді қосу) әсер етуді пайдаланады. Қуатты ультрадыбыста әсер етудің аталған барлық түрінің мүмкіндігі белгілі бір дәрежеде бойында бар. Ол сұйық ортаны немесе суспензияның қызуын, квитациясын және қарқынды араласуын тудырады, сондай–ақ, химиялық, жылу және масса алмасу процестерін жандандырады. Ультрадыбыстық тербелістер көпфазалық жүйенің әртүрлі салаларына енеді және фазааралық бетті бөлудің басқа әдістерін пайдаланғанда мүмкін бола бермейтін учаскелеріне, мысалы, ұсақ жарықтар, жабық саңылауларға дейін жетеді. Пульстаушы квитациялық көбіктердің және соққылық толқындардың әсерінен қатты бөлшектердің агрегаттары бұзылады, ластанған пленкалардың бөлшектерінде эрозия мен сызаттар пайда болады, олар бір–біріне қабатталып қалады. Түзілген сызаттар арқылы сілтілендіруші химиялық агент немесе ерітінді ультрадыбыстық капиллярлық әсерден күшейген капиллярлық күштердің ықпалымен бөлшектердің қуыстарына еніп кетуі мүмкін [68].

Осындай қасиеттерге ие бола отырып, ультрадыбыс гетерогендік қоспаларды ажырату процесіне әсер етудің ұтымды әдісі ретінде қызығушылық тудыратыны сөзсіз. Сондықтан да, қатты–сұйық қоспаларды бөлудің ультрадыбыстық технологиясы немесе оны басқа әдістермен, мысалы, химиялық әдістермен, үйлестіру дәстүрлі процестердің орнын тиімді әрі ұтымды басқан болар еді.

Битумдалған құмды бөлу, құмды тұтқыр мұнай өнімдерінен шаю кезінде ультрадыбысты пайдалану мәселесіне арналып жарияланған еңбектер айтарлықтай аз. Едәуір күрделі және толымды жұмыстарды Садегхи және басқалар жүргізген болатын [69]. Осы аталған авторлар битумды ажыратып алу процесіне ультрадыбыстың және жылы суға қосылатын сілтілік реагенттің аралас әсерлерін қарастырған. Сөйтіп, сонохимиялық нәтиже органикалық фазаның химиялық тасымалын индукциялайды және шикі битуммен

салыстырғанда шығатын битумның құрамын өзгертеді деген тұжырымға келген. Асфальтенді фракцияның конверсиясы нәтижесінде қалыпқа келтірілген битум біршама жеңіл фракциялармен байытылады (орташа тығыз 8–ден 15°API–ге дейін өзгереді, қалпына келген битумның Н/С атомдық қатынасы артады. Шайырдағы асфальтендердің және майдың бір бөлігіндегі орын алатын конверцияның осы сияқты процестер құрамында асфальтені бар материалдардың басқа түрін ультрадыбыстық зерттеу кезінде де байқалған (мысалы, асфальтті, ауыр мұнайды, мұнай сланецты) [70]. Осы материалдарды өңдеу барысында жұмыстық ерітіндіге көмекші қоспалар ретінде сілтілік реактивтермен қатар сутегінің асқын тотығы немесе натрий борогидридi (сутегі көзі), толуол (еріткіш), және жасанды ББЗ пайдаланылды. Жеңіл көмірсутегілерді (метан, этан, пропан, этилен, ацетилен) түзе отырып, трансформаторлық майдың декомпозициясы қуаттылығы бар болғаны 35 Вт болатын ваннаға химиялық қоспалар қоспай–ақ орын алады деген тұжырымның ықтималдылығы төмен.

Кимнің және басқалардың еңбектерінде NAPL (non–aqueous phase liquid) көмірсутегілермен өсімдік майы, дизельдік отын, ластанған топырақтарды сумен шаюға ультрадыбыстық әсер етудің тиімділігі зерттелді [71]. Ультрадыбыстық әсер етудің қуаттылығын арттыру шаю жылдамдығын ұлғайтады. Су ағысымен динамикалық шаю кезіндегі кавитация басталғанға дейін шаю артып, сосын бөлу дәрежесі аздап төмендеді (20 кГц жиілік кезінде 100 ден 140 Вт–ға дейін). Сонымен қатар, құрамында 1% отын бар граниттік топырақты шаю кезінде ағыссыз периодтық реактордағы тазарту дәрежесі қуаттылығы 500 Вт–қа дейін артуымен үздіксіз жоғарлатып отырды [71].

Фенг және басқалардың еңбегінде көрсетілгендей, сонохимиялық өңдеу дизельдік отынмен ластанған топырақты қалпына келтірудің тиімді тәсілі болып табылады [72]. Ультрадыбыстық өңдеу параметрлері мен ұзақтығының, суспензиядағы компоненттердің қасиеті мен концентрацияларының дизель отынының кварцтан десорбциясына ықпал етуі тәжірибе жүзінде зерттелді. Дизельдік отынмен ластанған құмды шаюдың үш тәсілінің тиімділігі техника–экономикалық тұрғыдан салыстырылды: механикалық араластыра отырып аппаратта шаю, ультрадыбыстық әсер және сызықтық реакторда өңдеу. Тазарту тиімділігі мен жұмсалған энергия шығыны бойынша әдістерді салыстыра келе, ультрадыбыстық технология сызықтық реакторға жол беретіндігіне көз жеткіздік. Дегенмен, жуу технологиясынан басып озады.

Ластанған топырақты қалпына келтіру үшін қуатты ультрадыбысты пайдаланудың мүмкіндіктері мен мысалдары Мейсон және басқалардың шолу мақалаларында қарастырылған болатын [73]. Топырақты тазартуға акустикалық әсер етудің екі механизмі қарастырылды (ластанған бөлшектердің бетін шаюды күшейту және олардың көлемінен сілтілендіруді қарқындету. Зертханалық зерттеулердің нәтижелері мен топырақты өнеркәсіптік ауқымда залалсыздандыру мүмкіндіктері талқылануда.

Сілтілеуді ультрадыбыстық жақсарту механизмі әлі де болса анық емес екендігі айтылған. Қуатты ультрадыбыс топырақтан химиялық ластануларды жою үшін пайдалануда таптырмас тәсіл деп көрсетілген. Ультрадыбыстық

технологияларды өнеркәсіптік пайдаланудың болашақ мүмкіндіктері масштабты мәселелерді шешумен байланысты деп айтылған [74].

Сонымен, мұнайлы жыныстардан және топырақтан мұнай мен мұнай өнімдерін ажыратып алудың ультрадыбыстық тәсілдері жөніндегі мәліметтер аса көп емес және айтарлықтай әр алуан сипатқа ие [75]. Тіпті битум–күм модельдік жүйелері үшін процестің негізгі параметрлерінен битумды ажырату жылдамдығының теориялық немесе эмпирикалық тәуелділерін есептеуге арналған қажетті әдістер де жоқ [76]. Әртүрлі ластанған мұнай өнімдері қасиеттерінің топырақтың типі мен құрамының оны тазарту тиімділігіне ықпал етуі зерттелмеген деуге келеді. Қолда бар тәжірибелік мәліметтер процестің кинетикалық параметрлерінің және соңғы өнім шығуының гетерогенді қоспалар компоненттер табиғаты мен қасиеттеріне тәуелділігінің сипатын анықтау үшін жеткіліксіз.

Ультрадыбысты пайдаланудың жаңа тәсілдері қазіргі таңға дейін ашылуда [77-78]. Мұнайлы жыныстарды бөлудің және ластанған топырақтарды тазалаудың ультрадыбыстық технологияларын жетілдіріп, масштабтау мен инженерлік есептеу әдістерін жасап шығару үшін мұнай және мұнай өнімдерін ажыратып алу процестерін біршама жүйелі түрде зерттеу керек.

#### **1.4 Мұнайбитумды жыныстардың органикалық бөлігінен битумды алу мен өңдеудің негізгі өнеркәсіптік тәсілдері**

Өткен ғасырдың 20–30 жылдары Кларктың классикалық жұмыстары мен осы уақытқа дейін (Викельдың, Шраммың, Маслиштің, Котлярдың және басқалардың еңбектері) бойынша битумдалған күм табиғаты мен құрамының ықпалын, суспензияны жасау жағдайларын және битумның шығуына экстракция процестерін зерттеу жұмыстары жүргізіліп келе жатыр [79-83]. Аталған жұмыстарда мұнай–күм кені түрінің ықпалы, жұмыс температурасындағы битум құрамының ықпалы, жасанды ББЗ–ның және әртүрлі иондар концентрациясының ықпалы зерттелді. Көпжылдық зерттеулерге қарамастан, құрамы, физикалық–химиялық қасиеттері мен компоненттері құбылмалы және көпфазалы жүйеден тұратын мұнайлы күмді бөлуге байланысты мәселелер көпқырлы және күрделі болғаны соншалық, әлі де көптеген сұрақтар ашық қалып, өзінің шешімін күтуде [84-85]. Атап айтар болсақ, табиғи ББЗ–ның, күмдар мен битум бөлшектері арасындағы су пленкасының рөлдері, ұсақ минералды бөлшектердің ықпалы жөніндегі мәселелер әлі де ашық түрде қалып отыр [86].

Мұнайлы күмнан битумды өнеркәсіптік жолмен алу мен негізгі шикізатты оның негізгі құрамдас өнімдеріне ажыратып өңдеу әрекеттері ХХ ғасырдың басында–ақ қолға алына басталған еді [87-89]. Химик әрі өз бетінше үйренуші К. Кларктың кездейсоқ ашқан жаңалығы болмағанда, шикізатты пайдалану идеясы жайында қалу мүмкін еді. 1920 жылы ол бірнеше ыдыс битумдалған күмды жылы суға салып, оған аздаған каучукты су құйып, шыққан массаны ол кір жуғыш машинадан өткізді. Барабан тоқтағаннан кейін оның түбінде таза күм жатты, ал судың бетінде мұнай қабықшасы қалқып жүрді. К. Кларктың [79]



патентінде ұсынылған бөлу тәсілі өз маңыздылығын осы күнге дейін әлі жоғалта қойған жоқ.

Мұнайлы құмды өнеркәсіптік қазып алу мен оны өңдеу өзені ауданында өткен ғасырдың алпысыншы жылдары басталды [90]. Мұнайлы құмның айтарлықтай бөлігі 100 метрден аз болатын аса терең емес орында жатқандықтан, негізгі қазып алу тәсілі ашық кен орындарының күшті техникаларын (шөміші 100 тонналық экскаватор мен жүк көтергіштігі 400 тонна болатын өзі аударғыш техника) пайдалана отырып, жер беті тәсілімен жүзеге асырылады. Күн сайын тек Syncrude Canada Ltd. компаниясының өзі–ақ шамамен 500 000 тонна мұнайлы құм өңдейді және әрбір екі тоннадан шамамен бір баррельдей синтетикалық шикі мұнай алады [91].

Бұл компания битумды алудың негізгі екі тәсілін пайдаланады. Милдред өзені учаскесінде айналатын үлкен барабандар, тумблерде, битумды экстракциондық өңдеудің ескі технологиясы пайдаланылады. Ол жерде мұнайлы құм сумен, бумен және натрий гидроксидімен араластырылады. Бұл процесс шамамен 80°C–та өтетін болғандықтан, битумның тұтқырлығын азайтуға мүмкіндік береді. Сілті битумның ауа көпіршіктерімен қосылысына және оның құм бөлшектерінен көбік түзе отырып бөлініп шығуына ықпал етеді. Тумблерден битум бөлуді бірінші аппараттарына (PSVs) беріледі де, ол жерде битум бетіне көбік сияқты жүзіп шығып бөлінеді, ал құм түбіне шөгіп қалады [92].

Екіншісі гидротранспорттық технология тәсілі болып табылады [93]. Бұл тәсіл өнеркәсіпте 1993 жылдан бастап қолданысқа ие болды. Бастапқы шикізатты тоқпақтап ұрып, жыныстың ірі кесектерін бөлгеннен кейін, битумдық құмысытылған сумен араластырылады. Ал шыққан суспензия ұзындығы 3–5 км болатын, 27 дюймдік гидротранспорттық құбырда сағатына 8000 тонна битумдық құм жылдамдықпен битумды алу қондырғысында шайқатылып пісіледі. Құбырға тасымалдау кезінде бөлінуді жеңілдететін қажетті химиялық реагенттерден тұратын қосымша ерітінді салынады. Нәтижесінде суспензия битумды алуға дайын күйінде бөлу аппаратына барып түседі. Ажырату процесіндегі температура 35–50°C, бұл барабанды экстракция процесімен салыстырғанда айтарлықтай төмен температура. Нәтижесінде, энергияны пайдалану дәстүрлі әдіспен салыстырғанда 40%–ға төмендейді. Гидротранспорттық жүйені іске қосу барлық технологиялық тізбектің энергетикалық және экологиялық көрсеткіштерін айтарлықтай жақсартты [94–95].

Соңғы жылдары мұнайлы құмдардың біршама тереңдегі көкжиегін (олар 800 м тереңдікке дейін орналасқан) өңдеуге мүмкіндік беріп, битумды тікелей шыққан жерінде бөлуді қамтамасыз ететін (in-situ), өндірудің арнайы технологиялары дами бастады және оларды зерттеу жалғасуда [96]. Битум тұтқырлығының төмендеуі мен оның скважиналарда ағуы будың немесе ерітінділердің көмегімен жүзеге асырылады [97].

Соңғы уақыттарда мұнай өндірісінде әртүрлі компаниялар (Suncor, Syncrude, Shell Canada) бірігіп өңдеу арқылы Канаданың Альберт штатында күніне бір миллион баррельге дейін жетіп отыр [91]. Мұнайлы құмды өңдеуді

100 миллиард долларға дейін инвестициялауды қарастыратын бірнеше жобалар бар. Оларды жүзеге асырған жағдайда 2020 жылдан кейін мұнай өңдеу өнімділігін күніне 2 миллионнан жоғары баррельге дейін жеткізуге болады. Мұнайдың бағасы қазіргіден жоғарылаған жағдайда, экологиялық шараларды орындай отырып, бұл жобалардың барлығы экономикалық тұрғыдан тиімді болатыны сөзсіз [98-99].

Сонымен, қорытындылай келе, МБЖ-ның органикалық бөлігінен битумды алу мен өңдеудің негізгі өнеркәсіптік тәсілдерін дамыту өте маңызды мәселе болып табылады [100-102].

## 2 ЗЕРТТЕУ НЫСАНДАРЫ ЖӘНЕ ӘДІСТЕРІ

### 2.1 Зерттеу әдістері

Қойылған міндеттерге қол жеткізу үшін физика–химиялық және аналитикалық зерттеу әдістері таңдалынып алынған: фотоколориметрия; вискозиметрия; ИҚ–спектроскопиялық сараптама ИК–Фурье спектрометрінде Shimadzu IR Prestige–21 ішкі бөлігін көрсететін тақтайшасы бар PikeTechnologies фирмасының Miracle аппараты және SPECORD 75IR спектрометрі; рентгенофазалық сараптама ДРОН–3 рентгендік дифрактометрде анықталды; элементтік құрамы және құрылымы INCAEnergy (Oxford INSTRUMENTS) рентгенді энергодисперсті микроанализатор; электронды сұйықтық микроскобы ISM–6490LV(IED) және т.б. анықталды [103].

Мұнай және мұнай өнімдерінің, МБЖ және ластанған топырақтың эксплуатациялық қасиеттері: тығыздығы, қату және шекті фильтрлену температурасы, реологиялық қасиеттері, сұйытылған және концентрациялық ерітіндісінің тұтқырлығы капиллярлы вискозиметрлер көмегімен 298–363 К температура шегінде МЕСТ–ке сәйкес анықталды [104].

**МБЖ-дан және ластанған топырақтан ажыратылған органикалық бөлігінің фракциялық құрамын АРНС приборында анықтау**

МБЖ және ластанған топырақтың тығыздығын ареометр көмегімен анықтау керек, содан кейін АРНС аппаратында айдауды жүргізеді [105]. Мұнайларды зерттеген кезде бұл әдіс мұнайдың техникалық құндылығын бағалауға, ал мұнай өнімдерін зерттеген кезде олардың қолдану дәрежесін, мақсатты өнімдердің мөлшерін анықтауға мүмкіндік береді. Сыналатын мұнай өнімінің құрамында су болған жағдайда оны  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  немесе  $\text{CaCl}_2$  көмегімен сусыздандырады [106].

Мұнай өнімдерін айдауға арналған АРНС аппараты автомобиль және ұшақ бензиндерін, реактивтік отындарды, лигроиндер, уайт–спирит, керосиндерді, газойл, дизель отындарын айдауға арналған (СТ СЭВ 758–77 «Мұнай өңдеу. Фракциялық құрамын анықтау әдісі» нұсқаулығы бойынша) [107].

#### **Техникалық көрсеткіштері**

1 АРНС аппаратының қыздыру элементінің қуаты кем дегенде 1000 Вт.

2 АРНС аппараты су ыдысының көлемі– 8 дм<sup>3</sup>.

3 АРНС аппараты талдаудың мынандай шарттарын қамтамасыз етуге мүмкіндік береді:

а) ашық түсті мұнай өнімдерін атмосфералық қысымда плюс 35°C–тан плюс 370°C–қа дейін қууға;

ә) мұнай өнімдерін қайнай бастау температурасына дейін қыздыру уақыты 5–тен 15 минутқа дейін;

б) дистиллятты қуудың жылдамдығы қуманың 5%–дан 95%–ға дейінгі диапазоннда 4–5 см<sup>3</sup>/мин;

в) бу температурасын өлшеу қателігі +–5°C.

4 Электр тогымен жабдықтау параметрлері:

Кернеуі – бір фазалы ток 220+–33 В;

Жиілігі – 50 Гц;

Қуаты – 1,5 кВт жоғары емес.

АРНС аппараты қыздыру блогынан, конденсаттау блогынан және шыныдан жасалынған бұйымдардан (колба, цилиндрлер, термометрлер, қабылдағыш цилиндрді салқындату үшін көлем) тұрады [108].

Айдау алдында суды үздіксіз төменгі түтікше арқылы беріп, жоғарғы түтікше арқылы төгеді. Сонан соң құрғақ және таза цилиндрмен 100 см<sup>3</sup> мұнай өнімін өлшеп алып, Энглер колбасына сұйықтық колбаның бұрылған түтікшесіне құйылып кетпейтіндей етіп аударып құяды.

Сыналатын МБЖ және ластанған топырақ колбаға тығын арқылы сынап шары колбаның түтікшесінің төменгі шетіне келетіндей етіп термометрді орналастырады, бұдан соң колбаны асбест төсемге орналастырады. Сонан кейін колбаның бұрылған түтікшесін тоңазытқышпен біріктіріп, өлшегіш цилиндрді түтікше астына қойып, мақтамен жабады. Приборды жинап болған соң, колбаны мұнай өнімін айдағанда алғашқы тамшы 5 минуттан ерте тамбайтындай етіп, баяу қыздыра бастайды. Алғашқы тамшы түскен кезде термометр көрсететін температураны «қайнаудың басы» деп қабылдайды. Қайнау бастау температурасын белгіленгеннен кейін өлшегіш цилиндрді дистиллят цилиндр қабырғасымен ағатындай етіп қояды. Әрі қарай қууды біркелкі 4–5 см<sup>3</sup>/мин жылдамдықпен жүргізеді. Фракциялық құрамды анықтаудың нәтижелерін жазуды берілген мұнай өніміне арналған техникалық шарттарға сәйкес жүргізеді: не қабылдағыш цилиндрдегі сұйықтық деңгейі куманың белгілі бір шамасына (%–бен), көбінесе 10, 50, 90, 97,5, 98% сәйкес келетін температураларды белгілейді, не, керісінше, белгілі бір температурадағы (мысалы, 100, 200, 260, 270<sup>0</sup>С) куманың мөлшерін белгілейді. Қажет болған жағдайда, сонымен қатар, қайнау соңының температурасын да белгілейді. МБЖ және ластанған топырақтың 90%–ы қуылғаннан айдаудың соңына дейін, яғни қыздыруды тоқтатқанға дейін 3–тен 5 минутқа дейін өтетіндей етіп реттейді [109].

Қайнау соңының температурасы деп термометрдің сынап бағанасы қайсы бір биіктікте тоқтап, одан әрі төмен түсетін сәтін қабылдайды.

Колбаны қыздыруды тоқтатқаннан соң оны суытып, колбадағы қалдықты 10 см<sup>3</sup> арналған өлшеуіш цилиндрге құйып, алынған көлемді айдаудың қалдығы деп қабылдайды. 100 см<sup>3</sup> және қалдық пен куманың қосындысы арасындағы айырманы айдау кезіндегі шығын деп есептейді [110].

### **Мұнайбитумды жыныстардан ажыратылған органикалық бөлігін АРН–2 аппаратында айдау**

Мұнай өңдеу зауыттарында мұнай мен мұнай өнімдерін айдау жолымен бөлу процесінің басым бөлігі жүзеге асырады. Мұнай және мұнай өнімдерін лабораториялық жағдайда зерттеу кезінде айдаудың маңызы зор [111].

Айдаудың бір–бірінен ерекше үш түрлі әдісі бар:

- 1 Бір рет буландыру немесе бір қалыпта буландыру.
- 2 Ректификаттаусыз біртіндеп буландыру.
- 3 Ректификатпен біртіндеп буландыру.

Осыдан басқа келтірілген айдау әдістері:

- а) атмосфералық айдау;

- б) вакууммен;
- в) жоғары қысымда (атмосфералықтан жоғары);
- г) су буы немесе инертті газ қатысуында болып бөлінеді.

### **Айдауды бір рет (бір қалыпта) буландыру арқылы жүргізу**

Бір рет буландыру дегеніміз – бұл айдалатын қоспаның қажетті температураға дейін қыздырылып, сол температураға жеткенде түзілген тепе-теңдік күйдегі сұйық және бу фазасы. Бір рет буландырудың температура координатасында сызылған қисық % ОИ қисығы деп аталады [112].

### **Айдауды ректификаттаусыз біртіндеп буландыру арқылы жүргізу**

Ректификаттаусыз біртіндеп буландыру дегеніміз – булар, өздерінің түзілуіне қарай колбадан шығарылатын және флегма немесе конденсат түрінде кері қайтарылмайтын айдау әдісі. Біртіндеп буландыруға келе жатқан процесс ескі куб батареяларында жүргізіледі. Ол кезде ректификатталатын және флегмаға бөлінбейтін жақсы құрылғылар болмаған. Лаборатория жағдайында біртіндеп буландыруға жақын жеңіл мұнай өнімдерін стандартты приборда бөлу (МЕСТ 2177–66) Вюрц пен Кляйзен колбаларында жүзеге асырылды [113].

### **Айдауды ректификатпен және біртіндеп буландыру арқылы жүргізу**

Ректификатпен айдаудың мақсаты, айдалатын қоспаның компоненттерін дәл және нақты бөлу. Бастапқы дапогондардың бөлінуін жақсарту үшін әртүрлі конструкциядағы дефлегматорларды қолданған (Глинский, Зубчиков және т.б.). Казанскийдің зерттеулері бойынша, жақсартылған дефлегматорлар ректификатты колонналардың 2–6 теориялық табақшалары көмегімен погондарды бөлу кезінде эквивалентті екенін көрсетті. Қазіргі кезде бұл дефлегматорлар жетерліктей органикалық қолданыс табуда [114].

### **Вакуумда айдау**

Термиялық ыдырауды болдырмау үшін, компоненттердің қайнау температурасын төмендету қажет болғанда вакуум жағдайында айдауды пайдаланады. Бұл әдіс, мысалы, мұнай өңдеуде мазутты айдау арқылы жеңіл газойль немесе май дистилляттарын алу, еріткіштерді регенерациялау және т.б. болып табылады.

Қойылатын талаптарға байланысты, вакуум тереңдігі мен лабораторияда қолданылатын вакуум түзгіш құралдарда әртүрлі қиындықтар бар. Мұнда көбінесе лабораториялық вакуум–сораптары кеңінен қолданылады. Ол 66,5 мПа (0,5 сын.бағ.) дейін қысым түзуді қамтамасыз етіп отырады [115].

### **Су буымен айдау**

Су буы вакуум тәрізді әсер етеді, яғни айдалатын сұйықтықтың аса қызып кетуі ыдырау туғызатын жағдайларда, мысалы май фракцияларын алу үшін тазартылған ароматты фракцияларды полимерден бөлу кезінде алынатын компоненттерді ректификаттау және бөлу температурасын анықтау болмаған жағдайда қолданылады. Егер айдау кезінде алынатын компоненттерді ректификаттау және айдау температураларын анықтау қажет болмаса, онда бумен айдау вакууммен айдауға қарағанда қарапайымдау әрі ыңғайлылау болып табылады [116].

### **Мұнайды тікелей айдау арқылы жеңіл мұнай өнімдерін алу**

Жеңіл мұнай өнімдерінің техникалық нормаларында бензин, лигроин мөлшерін және кейбір жеңіл керосиннің жіберу фракциялары қарастырылады. Мысалы, трактор лигроины құрамында кемінде 12% 150<sup>0</sup>С дейін қайнайтын фракциялар, 2–сортты керосин құрамында 20% 200<sup>0</sup>С дейін қайнайтын фракциялар болуы қажет [117].

Бензиндердің соңғы қайнау температурасы 175–200<sup>0</sup>С–ты, ал лигроиндардың соңғы қайнау температуралары 230<sup>0</sup>С–ты құрайтындығын ескере отырып, норма бойынша бензиннің ауыр фракциясымен лигроинның жеңіл фракцияларын, сонымен қатар лигроинның ауыр фракциясымен керосиннің жеңіл фракциясын алынған тауарлы фракцияларды айдау кезінде, төселуіне рұқсат етіледі:

- мұнайды МЕСТ 2177 бойынша;
- бензин (фр. б.қ. –150 – 200<sup>0</sup>С);
- лигроин (фр. 150 – 240<sup>0</sup>С);
- керосин (фр. 180 – 290<sup>0</sup>С);

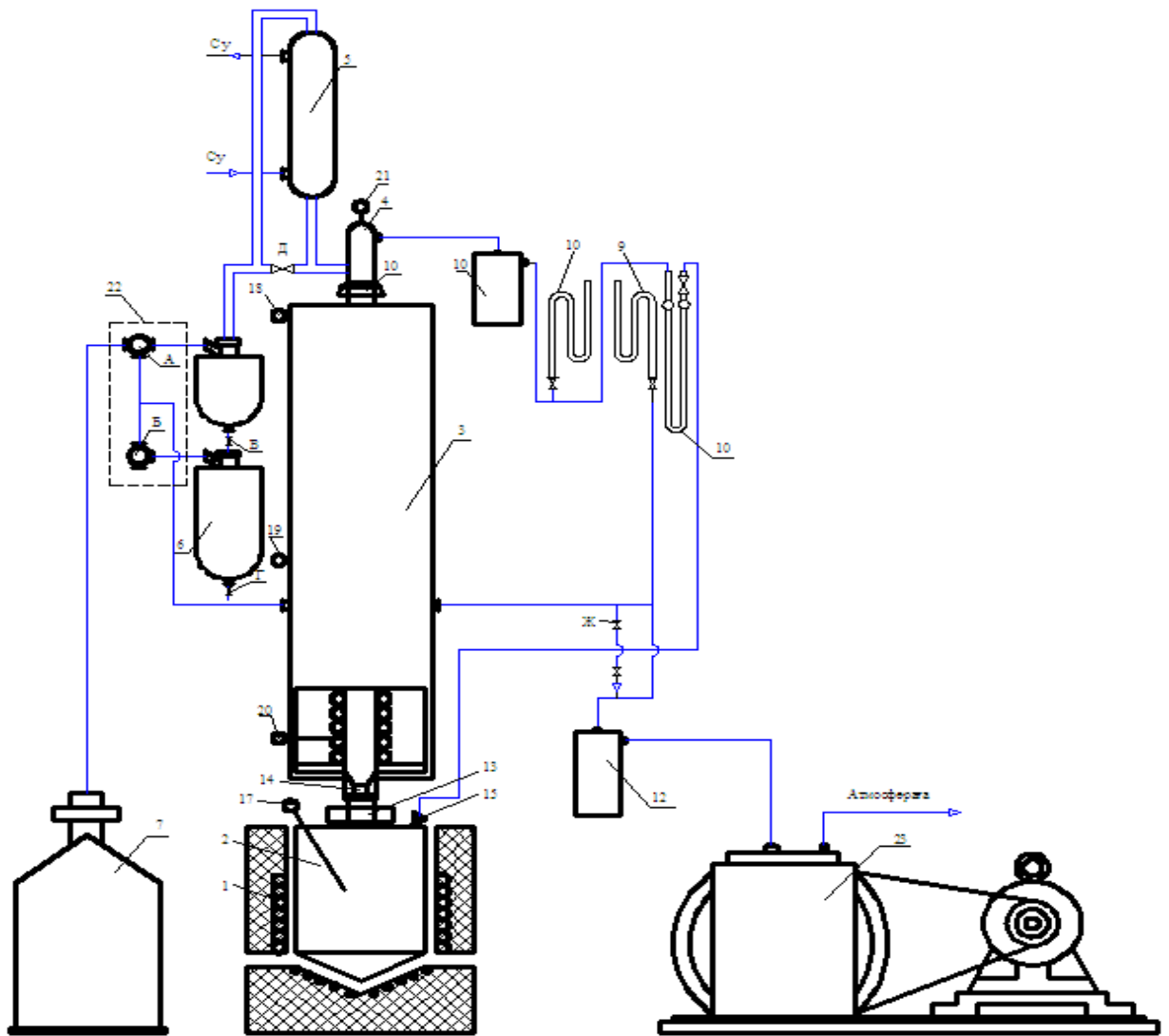
АРН–2 аппараты, стакандар, шыны–қабылдағыштар; шыны цилиндрлер 100 мл, 50 мл, 25 мл; вискозиметр, ареометрлер, термометрлерден тұрады.

АРН–2 стандартты аппаратында фракциялық құрамын анықтау үшін мұнайды ректификаттау арқылы айдауды жүргізеді [118].

**Ректификациялық АРН–2 аппараты** мұнайды 470–500<sup>0</sup>С-қа дейін айдауға арналып ондағы мұнай өнімдері мен компоненттер құрамын және мұнай фракцияларын бөліп алып зерттеуге арналған. АРН–2 аппараты бір метал қаңқаға орналастырылған технологиялық және электрлік блоктардан тұрады. Технологиялық блок айдауды жүргізуге арналған және сиымдылығымен 3 л пешке (2) орналастырылған кубтан (1), ректификаттау колоннасынан (3), конденсаттау тетігінен (4) және қабылдағыштан (5) тұрады [119].

Электрлі блок процесті бақылау және реттеуге арналған. Ол жазатын потенциометрден, авто трансформаторлардан, амперметрлерден, басқару нүктелерінен тұрады. Ректификациялық колонна–насадкалы нихром сымынан жасалған спираль кесінділерінен тұрады. Мұнда орам диаметрі – 5 мм, кесінді биіктігі–12 мм. Колоннаның диаметрі 50 мм және ұзындығы – 1016 мм. Колонна электрқыздырғыш және изоляцияның қалың қабатымен жабдықталған. Температураны өлшеу үш нүктеде (жоғарғы, төменгі, ортағы), колонна ішінде орналасқан термопаралар көмегімен жүзеге асырылады. Погондарды бөлу қабілеті 20 теориялық табақшаларға сәйкес келеді.

Колоннаның төменгі бөлігі кубқа гайка көмегімен біріктіріледі. Температураны өлшеу үшін куб термопараға арналған қалтамен жабдықталған. Колоннаның жоғарғы бөлігі кері мұздатқыш және дистиллятты құйып алуға арналған «Д» кранынан тұратын конденсаттардың басшасымен жалғанған. Конденсатор тоназытқышта фракцияны бөліп алу температурасын өлшеу үшін термопараға арнайы қалта орналастырылған. Куб пен колоннаны қыздыруды реттеу лабораториялық автотрансформатормен, ал қыздыру барысын бақылау амперметрлермен іске асырылады. 2-суретке сәйкес мұнайды ректификаттау аппараты АРН–2 келтірілген.



1 – пеш; 2 – куб (көлемі 1 немесе 3 литр); 3 – ректификациялық колонна; 4, 5 – конденсацияның жүйелері; 6 – қабылдағыш; 7 – буферлі көлем; 8, 9 – вакуумметрлер; 10 – дифманометр; 11, 12 – ұстағыштар; 13, 14 – тор; 15 – басы; 16 – гайкалар; 17, 18, 19, 20, 21 – термопаралар; 22 – манифольд; 23 – вакуумдық сорап.

Сурет 2 – Мұнайды ректификаттау аппараты АРН–2

Жұмысқа кірісу алдында фракциялық құрамды анықтау үшін келесілерді орындау қажет:

- майлағыш бұранда тесіктеріне кіріп кетпейтіндей етіп, бұрандалардың барлығын майлағышпен жағып шығу; конденсациялау тетігінің мұздатқышына су жіберу, қабылдағыш жейделеріне майдаланған мұз салу; таразыға тартылған бос кубқа сыналатын мұнайды берілген қажетті мөлшерін құйып, кейіннен сол құйылған мұнайдың массасын білу үшін, таразыға қайта тарту;

- айдау кезінде булардың шығып кетуін, толтырылған кубты колоннамен біріктіргенде болдырмау; кубтың термопараға арналған қалтасына

термопараны салып қою; жылу шығынын азайту үшін кубтың колоннамен біріктірілетін жерін асбест матасымен жабу;

- аппаратты электр жүйесіне «қосылған» –деген түймешесін басып қосады. «Жоғары» деген түймешесін басып электр пешін көтеріміз. Автотрансформатор көмегімен пеш және колонна қыздырылады. Потенциометр қосылады. Қыздыруды айдау, шамамен, 1 сағ. 30 мин. кейін басталатындай етіп реттеу қажет;

- колоннада тепе–теңдік орнағанша «Д» бұрандасы жабық тұрады. Тепе–теңдіктің орнауы, бұл булардағы температураның тоқтауы, ол бастапқыда флегма пайда болғанда бірден көтеріліп, кейіннен жоғарғы жағында жеңіл өнімдердің жиналуына қарай бір деңгейге орнайды. Содан кейін «Д» бұрандасы ашылып, фракцияны бөлу басталады. Мұндағы айдау жылдамдығы 2–3 см<sup>3</sup>/мин.;

- берілген температурада фракциялар бөлініп алынғаннан соң, олардың массасы анықталады. Фракцияларды бөліп алу 200<sup>0</sup>С–қа жеткенде айдауды тоқтатып, пешті және колоннаны төмен түсіріп, потенциометрді өшіреді. Кейіннен «ажыратылған» деген түймешені басу арқылы аппарат электр жүйесінен ажыратылуы қажет. Мұздатқышқа суды беру тоқтатылады;

- куб бөлме температурасына дейін суытылады да колоннадан ажыратылып, таразыға тартылады. Қалдықты бір ыдысқа құйып аламыз. Ол вакуумдық айдау жүргізгенде қажет болғандықтан, сақтап қоямыз.

### **Вакуумда айдау**

Өнімнің термиялық ыдырауын болдырмау мақсатымен, оның қайнау температурасын төмендету үшін вакуумдық айдауды пайдаланамыз. Вакуумдық айдауды АРН–2 аппаратында немесе Кляйзен колбасында жүргізуге болады. Вакуум қысымы 1–2 мм сынап бағанасында болатын лабораториялық вакуум –сорабының көмегімен түзіледі [120].

Айдауды жүргізу алдында жүйенің беріктілігін тексеріп алуымыз қажет. Фракцияға бөлу, тапсырмаға байланысты орындалады. Фракциялардың вакуумда айдау, қайнау температурасын, олардың атмосфералық қысым температурасына қайта есептеу үшін, Аз НИИ номограммасын қолданған дұрыс. Айдау біткеннен кейін қыздыруды тоқтатып, жүйені суытамыз. Мұнда мұздатқышпен құйып алатын түтікшелерде парафин тығындарының түзілуіне жол бермеуіміз қажет. Кейіннен суытылған жүйе қыстырғыштары баяу ашылып, атмосфераға қосылады. Содан соң сорапты өшіреміз. Куб және қабылдағыштағы фракциялар таразыға тартылады.

### **Парафиндердің мөлшерін анықтау әдістемесі**

Мұнайдағы парафиндерді анықтау МЕСТ 11851–85 бойынша жүзеге асырылады. Берілген стандарт мұнайдағы парафиндердің салмақтық мөлшерін анықтаудың екі әдісін орнатады (А және Б). А әдісі мұнайдан асфальтты–шайырлы заттарды алдын ала шығаруды, олардың экстракциясын және минус 20°С температурасында ацетон және толуол қоспасымен парафинді бөлумен, оларды адсорбциялауды қарастырады. Әдебиетте [121] көрсетілгендей экстрактор қолдануға болады.



## **Мұнай мен мұнай өнімдерінде шайырдың, парафиндер мен асфальтендердің мөлшерін анықтау әдістемесі**

Асфальтендердің, парафиндердің және шайырдың мөлшерін экстракция әдісін пайдаланумен және МЕСТ 11851–85 –ке сәйкес сұйықтықты хроматографияға қарай анықтайды. Майлардан асфальтендерді ажырату үшін хроматография әдісі қолданылады. Асфальтендерді шайырларды нығыздау үшін қолдануға болады [122]. Әдістеме еріткіштерде асфальт шайыр парафиндік шөгінділердің компоненттерінің әртүрлі ерігіштігіне және олардың силикагелге сорбциялық қабілеттілігіне негізделген.

Асфальт шайыр парафиндік шөгінділердің органикалық бөлігі 1:40 көлемдік қатынасында гептанмен құйылып, тиімді араластырылып және 15–16 сағатқа қараңғы бөлмеге қойылды. Гептанда көмірсутектер және шайыр ериді және гептанның порциясының сүзгісіне шайылатын, асфальтендер тұнады. Асфальтендері бар сүзгіні 80°C температурасында тұрақты салмаққа дейін кептірілді. асфальт шайыр парафиндік шөгінділер үлгісінің салмағына қатысты асфальтендердің пайыздық мөлшері анықталды.

Қалған көмірсутектер мен шайырды АСКГ маркалы силикагельмен 1:6 (масс) қатынасында араластырады. Бұл қоспаны жақсы адсорбциялануы үшін 6–8 сағат ұстайды. Сүзілген қағаздан патроннан қоспаны Сокслета аппаратына түсіреді. Көмірсутектерді гексанмен түссіз ерітінді пайда болғанға дейін экстрагирлейді. Осыдан кейін шайырды силикагельмен экстракциялауды спиртті–эфирлі қоспамен жалғастырады. Шайыр мен парафиндер ерітінділерінен ерітінділерді айдайды. Органикалық қалдығы бар колбаны кептіру шкафында тұрақты салмаққа дейін кептіреді және оның мөлшерін қалдығы бар колба мен бос колбаның салмағының айырмашылығы бойынша анықтайды. Әр қалдықтың салмағын асфальт шайыр парафиндік шөгінділер үлгісінің салмағына келтіріп, оның мөлшерін анықтадық (% масс.) [123].

### **Мұнайдағы судың мөлшерін анықтау әдістемесі**

Мұнайдағы судың мөлшерін МЕСТ 2477–65–ке немесе ASTM D4006–ға сәйкес анықтадық. Әдістің маңызы - суда ерімейтін еріткішпен мұнай үлгісін жылытуда және концентренген судың көлемін өлшеуде.

Мұнайдағы судың мөлшерін центрифугалаумен анықтау әдістемесі.

Әдістің маңызы - рычагтың айналуы кезінде пайда болатын ортадан тепкіш күштердің әсерінен және жоғары температурада дэмульгаторды мұнайға қосумен мұнайда судың еруі. МЕСТ 2477–65 бойынша 170°C температурада 3 минут көлемінде рычагтың айналуы 1000 айн/мин жылдамдықпен жүруі қажет [124].

### **Асфальтенді–шайырлы парафиндік шөгінділерді еріткіштерде ыдырату және еру қабілеттілігін анықтау әдістемесі**

Әдістеме АНК «Башнефть» ААҚ–мен СТП 03–153–2001 негізінде анықталады, ол термо өңдеуге жатпайтын, АСПВ–ны қиратуға, реагент–еріткіштердің тиімділігін бағалауға арналған.

АСПО шөгінділерінен диаметрі 10–15 мм болатын шариктерді жасап, сымнан жасалған торға орнатады және 25 см көлемдік еріткішке түсіреді.

Зерттеуді 6 сағат көлемінде жүргізеді және бұл кезде бірінші нәтижені визуалды бақылаудың негізінде 30 минуттан кейін кестеге ендіреді.

Уақыт біткеннен кейін шөгіндісі бар торды еріткіштен шығарып өлшейді де, еріткіштің тиімділігін АСПО–сы бар тордың зерттеуге дейін және кейінгі салмағының айырмашылығы бойынша есептейді [125].

### **Кинематикалық тұтқырлықты анықтау**

Мұнай және мұнай өнімдерінің кинематикалық тұтқырлығы МЕСТ 33–2000 бойынша анықталады. Динамикалық тұтқырлықтың өлшем бірлігі – Па·с, іс-жүзінде әдетте МПа·с қолданады. Динамикалық тұтқырлықты АКВ–2 және АКВ–4 автоматты капиллярлы вискозиметрлерінде немесе Реотест типті ротациялық вискозиметрде анықтайды [126].

Кинематикалық тұтқырлық сұйықтықтың динамикалық тұтқырлығының сол температурадағы тығыздығына қатынасын болып табылады. Бұл сұйықтықтың гравитациялық күштердің әсерінен ағуға қарсылығының өлшемі. Кинематикалық тұтқырлықтың өлшем бірлігі –  $m^2/c$ , іс жүзінде көбінесе  $mm^2/c$  қолданылады. Кинематикалық тұтқырлықты анықтаудың мәнісі – сыналатын сұйықтықтың белгілі бір көлемінің ауырлық күшінің әсерімен ағу уақытын өлшеуде. Мұнайдың кинематикалық тұтқырлығы ВПЖ–3 капиллярлы вискозиметрінде (капилляр диаметрі 1, 2 мм) 25+1 немесе 40+1 температурада жүргізіледі.

Сынауды ВПЖ–1 (нөлден жоғары температураларда өлшеу үшін), ВПЖ–2 және ВПЖ–4 типті (Пинкевич типті) вискозиметрлерінде (кез келген температурада өлшеу үшін) жүргізеді [127]. Мөлдір емес сұйықтықтардың тұтқырлығын ВНЖ вискозиметрінде, аз мөлшердегі ( $1\text{ см}^3$  көп емес) сұйықтықтың тұтқырлығын ВПЖМ микровискозиметрінде өлшейді.

Шартты тұтқырлық (ШТ) деп  $20^0C$ –тағы  $200\text{ см}^3$  зерттелетін сұйықтықтың осындай мөлшердегі судың ағу уақытына қатынасын айтады. Шартты тұтқырлықтың өлшем бірлігі – шартты градус.

Мұнай және мұнай өнімдерінің тұтқырлығына температура едәуір әсер етеді. Оның төмендеуімен тұтқырлық ұлғаяды. Мұнай өнімдерінің тұтқырлық-температуралық қасиеттері олардың фракциялық және көмірсутектік құрамына байланысты. Тұтқырлығы неғұрлым аз көмірсутектер – алифатты көмірсутектер, неғұрлым көптері – ароматты көмірсутектер.

Отындар мен майларды пайдалану кезіндегі маңызды көрсеткіші ағындылығы болып табылады. Мотор отындарының, газ–турбинді және қазандық қондырғыларға арналған отындардың ағындылығы едәуір дәрежедегі тұтқырлыққа байланысты. Тауарлы отындар мен жағар майларға арналған техникалық талаптарда тұтқырлыққа тиісті шектеулер қойылған. Мысалы, жылдам жүретін дизельдерге арналған отындардың кинематикалық тұтқырлығы  $20^0C$ –та  $1,5\text{--}6,0\text{ мм}^2/c$  аралығында болуы тиіс.

Температураның төмендеуімен жоғары тұтқырлықты мұнайлар, табиғи битумдар және қалдық мұнай өнімдері (мазут, гудрон) құрылымдық тұтқырлық деп аталатын тұтқырлық аномалиясын көрсетеді. Бұл кезде олардың ағуының түсірілген кернеуге пропорционал болуы тоқтайды, олардың ньютондық емес сұйықтыққа айналады. Құрылымдық тұтқырлықтың себебі – мұнай және мұнай

өнімдерінде шайырлы–асфальтенді заттардың және парафиндердің болуы. Белгілі температурада бұл компоненттер дисперсиялық жүйелердің түзілуіне әкеліп соғады. Ньютондық емес сұйықтықтардың дисперсиялық жүйесін бұзу үшін қажетті күшті серпімділік шегі деп айтады.

Жанар майлар үшін олардың тұтқырлығының температураға байланысты өзгеруін сипаттау үшін тұтқырлық индексі (ТИ) есептейді. Есептеуді  $40^{\circ}\text{C}$  және  $100^{\circ}\text{C}$ –тағы кинематикалық тұтқырлықтың негізінде жүргізеді.

### **Шартты тұтқырлықты ВУН–20 приборында анықтау**

Мұнайдың тұтқырлығы оның тығыздығына және фракциялық құрамына байланысты МЕСТ 33–2000 бойынша анықталады. Тұтқырлығы неғұрлым жоғары болған сайын, соғұрлым мұнай ауыр және соғұрлым оның құрамында жеңіл дистилляттар аз болады. Тұтқырлық динамикалық және кинематикалық болып бөлінеді.

Динамикалық тұтқырлық бірлігіне сұйықтықтың ауданы  $1\text{ см}^3$  екі қабатын 1 дин болатын сыртқы күш әсерімен жылдамдығы  $1\text{ см/сек}$  болатын араластыру кезінде оның көрсететін қарсылығын қабылдайды. Динамикалық тұтқырлықтың өлшем бірлігі 1 Пуаз. Динамикалық тұтқырлықтан басқа техникада кинематикалық тұтқырлық деген түсінік кеңінен қолданылады.

Кинематикалық тұтқырлық – бұл берілген сұйықтықтың тұтқырлығының абсолюттік оның сол температурадағы тығыздығына қатынасы. Кинематикалық тұтқырлық бірлігіне 1 стокс қабылданған. 1 стокс – бұл тығыздығы  $1\text{ г/см}^3$  сұйықтықтың бір–бірінен 1 см ара қашықтықта орналасқан ауданы  $1\text{ см}^2$  екі қабатының бір–біріне қатысты  $1\text{ см}^2/\text{сек}$  жылдамдық пен орын ауыстыруына көрсететін қарсылығы 1 дин–ге тең сұйықтықтың тұтқырлығы. СИ системасындағы кинематикалық тұтқырлықтың өлшем бірлігі  $1\text{ м}^2/\text{сек}$ .

Шартты тұтқырлық деп сынау температурасында  $200\text{ см}^3$  сыналатын мұнай өнімінің ВУ тәріздес вискозиметрден ағу уақытының  $200\text{ см}^3$  дистилденген судың  $20^{\circ}\text{C}$  температурадағы ағу уақытына қатынасын айтады. Бұл қатынастың шамасы шартты градуспен көрсетіледі [128].

### **Мұнай өнімдерінің анилин нүктесін АТ–ХП аппаратында автоматты анықтау**

Анилин нүктесі деп депанилин мен сыналатын мұнай өнімінің бірдей көлемі нормальды жағдайда біртекті қоспаға дейін араласатын минимальды температураны айтады.

Ароматикалық көмірсутектерді анилин нүктесі арқылы анықтау анилин мен еріткіштің бірдей көлемінің еріткіштен ароматикалық көмірсутектерді жою және оған дейінгі өзара араласу температурасын анықтаумен негізделген.

Аппаратта электрлі қыздырғыш құбырша көмегімен қыздыру қолданады, температураны қолмен бақылау, сонымен қатар, сынақты жүргізу талабына сәйкес, айналдырғыштың жылдамдығын сатылы емес бақылауды айтады.

Анилин нүктесін анықтау үшін келесілерді: соңғы нүктесін фотоэлектрлі автоматты анықтау, дыбысты және оптикалық сигнализация қолданады. Аппараттың негізгі құрылысы сынақты жүргізу талаптарына сай келеді, аппарат өте ыңғайлы және де пайдаланған кезде өте сенімді, анилин нүктесін жоғары дәрежелі дәлдікпен анықтауға мүмкіндік береді.

Аппараттың жұмыс істеу принципі мұнай өнімдері мен көмірсутекті еріткіштердің қайнау температурасы бөлме температурасынан жоғары болғанда, сонымен қатар, анилин нүктесі қайнау температурасынан төмен және анилин нүктесі қоспаның қату температурасынан жоғары (анилин – сынама) болған кезде анилин нүктесін анықтайтын әдіске, сонымен қатар, ароматикалық көмірсутектерді анықтау әдісіне негізделген [129].

### **Мұнай өнімдері құрамындағы механикалық қоспаларды СИМ–12 анализаторында анықтау**

Мұнай өнімдері құрамындағы механикалық қоспалар МЕСТ–6370–83 бойынша анықталады. Анализатор СИМ–12 түрлі жанар–жағар майлардың құрамындағы механикалық қосылыстардың массалық үлесін пайызбен анықтауға және аталған жанар–жағар майлардың механикалық қоспа мөлшерін оларды сақтайтын қоймалаларда лезде анықтауға арналған.

Анализатор МЕСТ–16851–71 стандарты бойынша автоматтандырылған анализатор қатарына жатады. Егер сынама адам қолымен жүргізілетін болса, онда механикалық қоспалардың пайыздық мөлшерін өлшеу автоматты түрде жүреді [130].

### **Бос асфальтогенді қышқылдардың бөлінуі**

Шамамен 5 г битум ілмекті 25 мл бензолда ерітеді және 200 мл этил спиртімен өңдейді. Асфальтогенді қышқылдар ерітіндіде қалады, ал асфальтендер, шайырлар және майлар шөгінді болып қалады.

Тұнған спирттік–бензолды еретіндіні бөлінген шайырлы заттардан құйып алады. Шайырлы шөгіндіні спиртпен жуады және оны спирттік–бензолдық ерітіндіге қосып, фенолфталиннің қатысуымен өткір натрийдің 0,1 н. ерітіндісімен титрлейді.

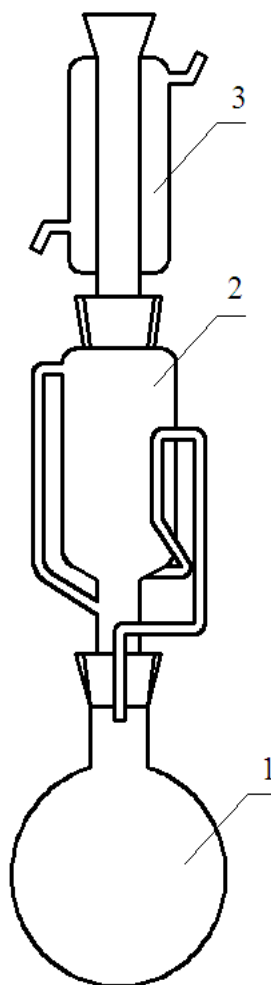
Осы спирттік–бензолдық ерітіндіден бос асфальтогенді қышқылдарды бөлуге болады. Ол үшін спирттік–бензолды еретіндіні сумен араластырады (тендей көлемде), жуылмаған заттарды жою үшін бензолмен экстракциялайды, содан кейін булап, минералды қышқылдың әсерімен асфальтогенді қышқылдарды бөледі [131].

### **Асфальтендердің бөлінуі**

Асфальтогенді қышқылдарды бөлген соң шайырдың шөгіндісін қайтадан 10 мл бензол мен ерітінді және ерітіндіге 50<sup>0</sup>С–қа дейін қайнаған 200 мл бензин құяды. Осы кезде асфальтендер аморфты қара–бурыл ұнтақ ретінде шөгеді. Оларды сүзгілейді, сүзгіде бензинмен жуады, кептіреді және салмағын өлшейді [132].

### **Бейтарап шайырлар мен майлардың бөлінуі**

Асфальтендерден сүзілген бензинді ерітіндіде бейтарап шайырлар мен майлар болуы керек. Оларды бөлу үшін бензин еретіндісін түбі дөңгелек немесе эрленмейерлік колбада қуа отырып, 25 мл–ге дейін булайды. Қалдықты бөлме температурасына дейін суытып, оны 25 г қатты адсорбентке өңдейді (мысалы, силикагельді). 3-суретке сәйкес осы массаның барлығын Сокслетт құралына ауыстырады, оның экстракторына сүзілген қағаздың гильзасы алдын ала салынған.



1 – колба; 2 –экстрактор; 3 – тері тоназытқыш

Сурет 3 – Сокслетт құралы

Гильзаны толтыру кезінде адсорбенттің кесектері экстрактордың сифонды түтігіне түсіп кетпеуін қадағалап отыру керек. Қоспаны бензиннің экстракциясына ұшыратып майларды алады, бейтарап шайырлар адсорбенттің бетінде қалады. Бензинмен экстракциялауды толық жүзеге асыруға қол жеткізген соң, бензинді экстрактіні Вюрц колбасына ауыстырады, бензинді қуады, қалдығын алдын ала тура таразыларда өлшенген табақшаға немесе тигельге ауыстырады. 0,5–1 сағатқа бензиннің іздерін жою үшін кептіру шкафына салады.

Осыдан кейін, май құйылған табақшаларды суытып, бөлінген майларды таразыға тартады, мөлшерін анықтайды. Ары қарай Сокслетт құралына 100 мл хлороформды құяды, қайтадан адсорбент сіңіріп алған органикалық заттарды экстракциялайды.

Экстракцияның толық орындалуына қол жеткізген соң, хлороформалық экстрактіні жоғарыда сипатталған бензиндік экстрактіге арналған әдіс бойынша өңдейді және бейтарап шайырлардың мөлшерін қалдықтың салмағын өлшеу арқылы анықтайды.

Асфальтендерді анықтаудың көптеген тәсілдері бар. Тәсілдердің әрқайсысын нақтырақ қарастырамыз.

#### **Асфальтендердің құрамын Гольденің «суық» тәсілі бойынша анықтау**

Сыналып отырған өнімнің 5–тен 10 грамға дейінгі аспасын конустық колбаға салады, 65–95° аясында қайнаған хош иісті көмірсутегілерден тұрмайтын бензиннің 40 реттік көлемінде ерітеді (аспаның салмағына). Еріту аяқталған соң, ішінде ерітіндісі бар колбаны тығынмен жабады және бір түнге қараңғы орынға асфальтендердің шөгуі үшін 15 – 20°–қа қояды. Екінші күні сүзгілік қағаздан жасалған екі тығыз сүзгі арқылы сүзеді, осы кезде колбада шөгіп қалған үлбіректерді бұлыңғырламауға тырысады, әйтпесе сүзгінің көзін бітеп қоюы мүмкін. Шөгіндіні бензиннің жаңа порцияларымен сүзгіге ауыстырады және оны бензин мөлдір болып аққанша және оны сүзгілік қағазда булағанда майлы дақ көрінбегенге дейін бензинмен жуа береді. Осыдан кейін сүзгіде шөгіндіні (асфальтендердің еруі қиын болатын күйге өтуіне жол бермес үшін) тез арада ыстық бензолда ерітеді және бензол түссіз болғанға дейін сүзгіні жуады [133].

Егер колбаны жуу кезінде (асфальтендер шөгіп қалған) асфальтендердің қалдықтары оның қабырғасына берік жабысып қалып, бензинмен жуылмайтын болса, алдымен колбаны бензинмен шайып алып, содан кейін асфальтендерді еріту үшін бензолмен шаяды және ерітіндіні бензоодаға асфальтендердің жалпы ерітіндісіне (филтратқа) қосады. Асфальтендерді бензолда ерітіп, ерітіндісі бар колбаны сулы моншаға салады (температура 85–90°С) және бензолды қуып, шөгіндіні (таза асфальтендерді) кептіру шкафында 102–105°С температурада ұдайы салмаққа дейін жеткізеді.

Сыналып жатқан өнімдегі асфальтендердің (асф.) құрамы (%–бен) мына формула бойынша анықталады

$$\text{асф} = 100 * a / A, \quad (1)$$

бұл жерде: а–алынған шөгіндінің салмағы;

А–сыналып жатқан өнімнің аспасы.

Асфальтендерді анықтаудың сипатталған тәсілінің үлкен кемшілігі бар: ол өте ұзаққа созылады.

Төменде асфальтендердің құрамын анықтаудың жетілдірілген, нақтыланған Гольде тәсілі келтіріледі.

Анықтауды келесі түрде жүргізеді:

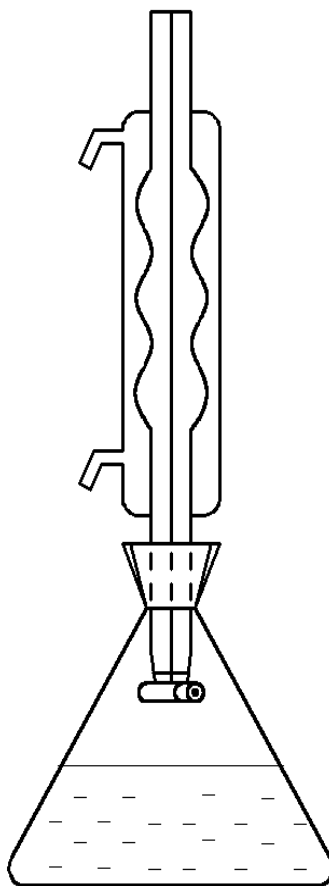
- сыналып отырған өнімнің сынамасын  $\frac{3}{4}$  бөлігіне дейін толтырылған клянкада бензимен бірге шайқай отырып, 5 минут бойы араластырады. Бөлме температурасында суитын немесе жай ағатын мұнай өнімдерін алдын ала 40–45° С сулы моншада қыздырады;

- сыналып отырған өнімнің 4 – 5 г аспасын 300 мл конус колбаға салады да бензиннің 40–реттік көлемінде ерітеді;

- тікелей күн сәулесі түспейтін орында бөлме температурасында 12–20 сағат тұрған соң, ерітіндінің басым бөлігін бірінің үстіне бірі қойылған екі воронка арқылы сүзеді;

- күкірт қышқылды барийдің шөгінділерін сүзу үшін қолданылатын диаметрі 9–12 см тығыз сүзгілерді алады.

Колбадағы қалдықты сүзгіге құйып алады және фильтрат буланған соң ешқандай майлы шөгінді қалдырмағанға дейін мұздай бензинмен жуады. Жуған соң сүзгілерді воронкалардан мұқият алады, бірінің үстіне бірін қояды, түтікке айналдырады және жіңішке алюминий сыммен немесе кәдімгі жіппен байлайды. 4-суретке сәйкес байланған сүзгілерді шағын экстракциялық аппаратқа салады және түссіз болып аққанға дейін бензинмен қайнатады.



Сурет 4 – Асфальтендерді тазалауға арналған экстракциялық аппарат

Май мен шайырды экстракциялау аяқталған соң бензинді колбаға құйып алады, таза бензол салып, оны барлық асфальтендер еріп, колбаға түссіз болып аққанша қайната береді. Асфальтендермен ерітілген бензолды ерітіндіні кристалдау шыға ауыстырады, бензолды буландырады және термостатта  $105^{\circ}\text{C}$ –та жарты сағат бойы кептірген соң асфальтендердің салмағын өлшейді.

Алынған асфальтендер морт және жылтыр, қара–қоңыр түсті болуы керек. Бұлдыр және жақпамай тәріздес түр болса, майлар мен парафиндердің бар екендігін білдіреді.

Асфальтеннің тазалығын анықтау кезінде оған суық бензин құяды, кристалдаушының қабырғаларынан кішкентай шыны таяқшамен тазалайды.

Бензинді сүзеді, ал сүзгіде қалған асфальтендерді қайтадан бензолда ерітеді. Бензолды ерітіндіні экстрактордың колбасына ауыстырады, булайды.

Алынған қалдықты сол экстракциялық аппаратта қайнаған абсолютті спиртпен өңдейді және спирттік тартқышты сүзеді.

Суыған соң, спирт бұлыңғырланбаса немесе басқа түске боялмаса және егер оның алдында қалыпты бензин сары түске боялмаса, онда өлшенген қатты асфальтендердің құрамында майлар мен парафиндер жоқ. Егер қалыпты бензин немесе спирт сары түске боялса және суыған соң шөккен парафиндерден немесе церезиндерден бұлыңғыр болып кетсе, онда асфальтендерді қайтадан бензинмен және абсолютті спиртпен өңдейді, бірінші тазартудан кейін асфальтендердің салмаған алдын ала анықтайды.

Экстрактордың колбасындағы шөгіндіні ыстық бензолда ерітеді, асфальтендердің тазалығын тексеру кезінде асфальтендердің бензинді ерітіндісін сүзген сүзгі арқылы сүзеді және бензолды булап, асфальтендерді термостатта 105°C температурада жарты сағатқа кептіреді.

Бензинмен, абсолютті спиртпен және бензолмен өңдеу қатты бөлінген

Екі қатарлас тәжірибелер асындағы жол берілетін айырмашылық құрамында асфальтендер бар болған кезде мынаны құрайды:

0,01%–ға дейін	0,003%
0,01 – 0,10%–дан	0,020%
0,1– 1,0%	0,050%
0 –2,0%	0,15%

#### **Майлардың құрамындағы асфальтендерді анықтаудың америкалық стандартты әдісі**

Әдіс бензинді ерітіндіні центрифугалауға негізделген, соның нәтижесінде асфальтендер әлдеқайда жылдамырақ шөгеді. Анықтау үшін конус тәрізді пробиркалары бар центрифуганы пайдаланады.

Еріткіш ретінде мұнайлы бензинді пайдаланады. Асфальтендерді келесі түрде анықтайды.

Екі құрғақ және таза пробиркаларды центрифугалау үшін сыналып жатқан майды тура дәл 10 мл салады. Әрбір пробиркаға 100 мл белгіге дейін бензин құяды және оны тығынмен тығыздап жауып тастайды.

Қоспаны күшпен араластырады, содан кейін пробирканы 5 минутқа 32,9 – 35°C температурадағы сулы ваннаға қояды. Пробиркада қысым түзіліп, тығындарын сыртқа атып жібермес үшін, оны түзілген газдарды шығару үшін бірнеше минутқа ашып қояды. Аталған уақыт өткен соң пробиркаларды моншадан алады, қоспа толығымен бірыңғай болуы үшін қоспаны қайтадан күшпен араластыра түседі.

Пробиркаларды центрифуганың қарама–қайшы жақтарына орналастырады да, минутына 1400–1500 айналыммен 10 минут айналдырады. Қатты шөгіндінің (асфальтендердің) көлемін есептейді және 0,05 мл–ге дейінгі дәлдікпен жазады. Содан кейін пробиркаларды қайтадан центрифугаға салады және қайтадан 10 мин. айналдырады, содан кейін шөгіндінің көлемін есептейді. Бұл операцияны әрбір пробиркадағы шөгіндінің көлемі ретімен үш есептеулерде тұрақты



болғанға дейін қайталай береді. Асфальтендер мөлшерін аз ғана майлар үшін, әдетте үшеуден артық емес центрифугалау жеткілікті.

Қатты шөгіндінің көлемін (асфальтендердің) 0,1мл–ден аз емес дәлдікпен есептеу керек.

Егер екі рет анықтаудың нәтижелерінің айырмашылығы 0,1мл–ден асып кетпесе, осы нәтижелердің орташасы шөгінділердің (асфальтендердің) саны ретінде белгіленеді. Егер екі анықтаманың нәтижелерінің арасындағы айырмашалық 0,1мл–ден асып кететін болса, онда тағы да екі анықтау жүргізеді және төрт анықтаудың орташасын алады.

Қажет болған жағдайда шөгіндінің (асфальтеннің) мөлшерін пайызбен көрсетуге болады.

Америкалық стандартты әдіс бойынша анықталатын асфальтендердің мөлшері Гольде бойынша анықтаудан барлық уақытта жоғары болады, өйткені бірінші жағдайда шөгіндіге құлайтын асфальтендер бензиннің қайсы бір мөлшерін ұстап тұрады.

Сипатталып отырған әдіс аса жуықталған, ол тек жобалық анықтаулар үшін қызмет атқара алады. Оның жалғыз артықшылығы – анықтаудың жылдамдығы [134].

### **Шайырлы–асфальтенді заттардың жиынтық құрамын анықтау Адсорбциялық тәсіл**

Бұл тәсіл (Маркуссон ұсынған) шайырлы–асфальтенді заттардың қаныққан және үлкен химиялық энергиясы бар атомдар тобынан тұратын қоспалар ретінде адсорбенттердің: ағартушы балшықтардың (гумбрин, асканит), силикагельдің, алюминий тотығының және бірқатар басқа да заттардың бетінде тұру қабілеттеріне негізделген. Әдетте гумбринді, силикагель және алюминий тотығын пайдаланады [135].

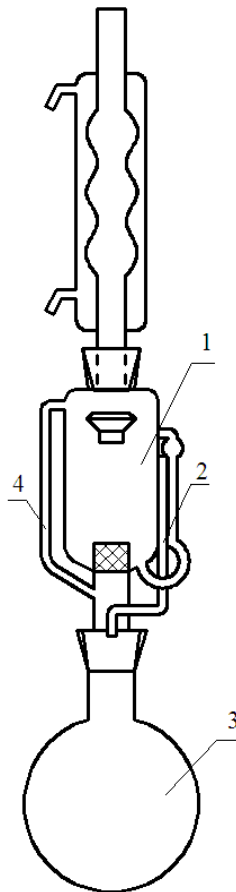
Гумбринді тым ұсақ етпей алады, дән тәрізді болғаны жөн, осы ретте оны пайдаланудың алдында гидроскопиялық суды кетіру үшін 200–250°C температурада аздап күйдіреді. Егер біршама жоғары температурада күйдіретін болса, гумбриннің адсорбциялық қасиеті құлдырауы мүмкін, өйткені мұндай кезде оның микроқұрылымы бұзыла бастайды.

Силикагель әдетте шағын кесектер түрінде қолданылады. Ол да қолданылар алдында 200–250°C температурада қыздырылуы керек.

Ағартушы балшықтар, атап айтқанда, гумбрин, өзінің бетінде шайырлы заттардың молекуласын полимерлеу және кейбір жоғары молекулалық көмірсутегілерді, фенолдарды, басқа да беттік белсенді қоспаларды ұстап тұру қабілетіне ие. Сондықтан да силикагельді немесе алюминий тотығын пайдалануға кеңес беріледі. Осыларда жоғарыда аталған қабілет біршама әлсіздеу байқалады.

Шайырлы заттардың құрамына адсорбциялық тәсілмен келесідей анықтайды.

Сыналып жатқан өнімнің 5–8 г аспасын табаққа силикагельдің немесе алюминий тотығының 8-реттік мөлшерімен араластырады. Қоспаны арнайы картон патронға салып, оны 5-суретке сәйкес Сокслетт құралының экстракциялық ыдысына салады.



Сурет 5 – Сокслетт экстрактор

Ыдыстың түбі алдын ала мақтамен сифонды түтіктің 2 тесігін жауып тұратындай етіп жабады. Содан кейін табақшаны бірнеше рет петролейнді эфирмен (50°-қа дейін қайнаған) немесе қалыпты бензинмен шаяды және шайынды сұйықтықты ыдысқа 1 құйып алады. Аппараттың колбасына 3 эфир немесе бензин құяды, олардың мөлшері 1 ыдысқа құйылған шайынды сұйықтықпен бірге колба көлемінің шамамен жартысын құрайтындай етіп құйылуы керек. Содан кейін экстракторға шарлы тоңазытқышты жалғайды.

Құрал түгелдей дерлік штативтің лапкаларының көмегімен бекітілуі керек және барлық алынатын шлифтелген бөліктері бір-біріне тығыз кіріп тұруы керек [136].

Жиналған және жүктелген аппаратты 4–6 сағатқа өнімнің шайырлы заттары силикагельмен немесе таңдалған басқа адсорбентпен адсорбциясы мүмкіндігінше толық келу үшін қойып қояды. Көрсетілген уақыт өткен соң экстракциялауға кіріседі. Айта кету керек, 3 колбаны өртті болдырмас үшін тек электр плитасында қыздыру керек.

Колбада 3 қайнау кезінде түзілетін петролейнді эфирдің немесе қалыпты бензиннің булары қырлы кең түтік 4 бойынша көтеріледі және эксикаторға 1, ол жерден тоңазытқышқа түседі. Осы жерде конденсацияланған эфирдің (бензиннің) булары тамшылар түрінде адсорбентпен араласқан өнімі бар патронға түседі және одан көмірсутегілерді ажыратып алады. Шайырлы

заттардың басым бөлігі эфирмен (бензинмен) жуылмайды, өйткені олардың адсорбентке тартылыс күші эфирдегі (бензиндегі) ерігіштікке қарағанда айтарлықтай жоғары.

Біртіндеп ыдыстағы 1 және сәйкесінше оған жалғанған түтіктегі 2 сұйықтықтың деңгейі жоғарылайды. Ол соңғысының майысқан жерінен біршама биік көтерілгенде түтік сұйықтыққа толып, сифонға әсер ете бастайды, яғни, ыдыстағы барлық сұйықтықты колбаға 3 тартады. Тоқтатпай қайнаған кезде колбадан тек эфир (бензин) және мұнайдың біршама төмен қайнайтын фракциялары буланып шығады, ал ауыр фракциялар сонда қалып қояды [137].

Эфир түтіктен түссіз болып аққанда көмірсутегілерді алу аяқталған болып саналады. Әдетте оған 3–4 сағат қажет болады, ал эфирлік (бензиндік) конденсаттың тоңазытқыштың оңынан ағу жылдамдығы секундына 3–4 тамшыға дейін болады.

Кейде құрал дұрыс жұмыс жасамай қалатын кездер де болады: петролейндік эфир экстрактор толмай жатып, ыдысқа 1 толға мұрша бермей үздіксіз аға бастайды. Бұл құбылысты болдырмау үшін бүкіл құралды суытып, экстракциялауға алдымен кірісу керек. Адсорбенттен көмірсутегілер алынған соң, экстракция процесін тоқтатады, аппаратты суытады, колбадан көмірсутегілердің эфирлі (бензинді) ерітіндісін құйып алады және шайырларды экстракциялауға кіріседі. Ол үшін эфирге қарағанда біршама тиімді еріткіштерді алады.

Еріткіштер ретінде хлороформды, төрт хлорлы көміртегіні, спирт–бензолды (1:4) алуға болады. Спирт–бензолды пайдалануға кеңес беріледі.

Бензолдың өзі барлық мұнайлы шайырларды еріткенімен, оларды адсорбенттен (силикагельден) толығымен ажыратуға мүмкіндік бермейді. Өйткені шайырлар молекуласының соңғы аталғанға адсорбциялық ұқсастығы олардың бензолдағы ерігіштігінен асып кетеді. Спирттің молекулалары, шайырдың молекулаларына қарағанда, абсорбентке көбірек жақын бола отырып, оларды ығыстырып шығарады, ал ығысқан шайырлар спирт–бензолда ериді. Спирттің өзінде мұнай шайырлары ерімейді деп айтса да болады.

Шайырды алу үшін спирт–бензолдың (1:4) мөлшерін көмірсутегілерді ажырату үшін алынған эфирдің (бензиннің) мөлшеріне теңдей етіп алады. Экстракциялауды спирт–бензол түтіктен түссіз болып аққанға дейін жалғастыра береді. Шайырлардың спирттік–бензолдық ерітіндісін сараптамалық таразыларда стакандарға салады, спирт–бензолды суды моншада булайды, ал шайыры бар стаканды 110<sup>0</sup>С температурада термостатта тұрақты салмаққа дейін жеткізеді, ол үшін 25 минут бойы бір рет ұстап тұрудың өзі жеткілікті.

## 2.2 Зерттеу нысандары

### 2.2.1 Еріткіштер, депрессорлар, ББЗ, флокулянттар

**Депрессорлар ДПН–10 және ДПН–12.** Бұл депрессорлардың аз мөлшерін (0,01–0,5%) МБЖ–ға қосылғанда кристалдану дәрежесін өзгертіп, жүйенің тұтқырлық қасиеттерін реттеу арқылы минералдық бөліктерінен органикалық бөлігін ажыратып алу процесін жеңілдетеді [138].

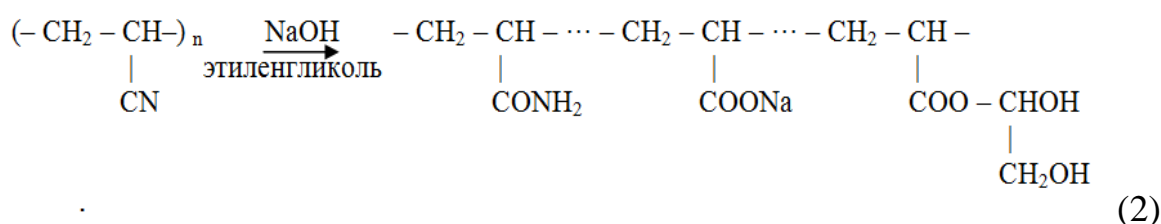
**Депресатор ДПН–10.** Бутилметакрилат және олейн қышқылының метил эфирі негізінде мономерлерді 1:1 қатынаста 100<sup>0</sup>С 8 сағат бензоилдың асқын тотығынан (0, 5%) қосып, сопорлимелену реакциясының нәтижесінде алынған [139].

**Депресатор ДПН–12.** Фенилантранил және себацин қышқылдарымен этиленгликольді қышқылдық катализаторлардың (күкірт қышқылы 0,5%) қатысында поликонденсация және этерификациялау (1:1:1 қатынаста, 90<sup>0</sup>С, 3 сағат) процестерін жүргізу нәтижесінде алынған [140].

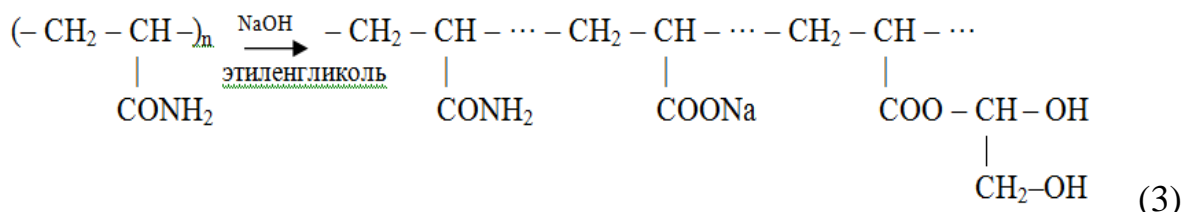
**ББЗ.** ББЗ госсипол шайыры негізінде синтезделінген, яғни, госсипол шайырын жоғары температурада 95–100<sup>0</sup>С 20% NaOH ерітіндісімен гидролиздеу нәтижесінде майлы қышқылдар (R–COONa) C<sub>11</sub>–C<sub>17</sub>–COONa реакция нәтижесінде госсипол шайырының сабынданбаған бөлігі сабынданған ерітіндіге өтеді. Қалғаны шайыр түрінде шөкпеге түседі, ал сабынданбаған фракцияларды экстракциялау үшін, вакуум аппараты арқылы 50 мл уайт-спритін қосып, сұйық бөлігі ажыратып алынады. Алынған өнім 60–70% натрий тұзынан және C<sub>11</sub>–C<sub>17</sub> құрамы бар қанықпаған май қышқылдарынан тұрады. Бұл өнімге 10 мл гексил спиртін қосып, 0,5–1,0 сағат көлемінде 70–80<sup>0</sup>С-де этерификациялау реакциясын жүргізу нәтижесінде ББЗ синтезделінген [141].

**Флокулянттар.** МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігін минералдық бөлігінен ажырату процесінде флокулянттар ретінде полиакрилнитрил (ПАН) және полиакриламид (ПАА) гидролиздеу процесін этиленгликоль қатысында алынған этерификацияланған туындылары қолданылды [142], яғни ЭПАНТ, ЭПААТ. Олардың химиялық формуласы төмендегідей:

### 1 ЭПАНТ



## 2 ЭПААТ



**Ластанған топырақтар.** Мұнай-газ өнеркәсібінің кәсіпорындарында түзілетін техногенді материалдарды газ тәріздес, сұйық және қатты деп бөлуге болады. Бөлінетін поллютанттардың бізге белгілі 400 мың атауы бар, олардың ішінде қоршаған ортаға едәуір зиянын тигізетін қатты заттардың арасындағы негізгі классикалық лаस्ताушылар – мазутталған топырақ пен мұнай қоқыстары.

Мазутталған топырақ [143] мұнайды құюдың және жан-жаққа жіберудің нәтижесінде оны өндіру, тасымалдау, даярлау және өндеудің технологиялық процестерінің барлық сатыларында, кейде апаттық жағдайларда, түзіледі. Уақыт өте келе, технологиялық өнімдер топырақпен өзара әрекеттескен соң мазутталған топырақты түзеді, ол негізінен мұнайдан және топырақтан тұрады. Әрине, құраушыларының қасиеттеріне байланысты, олардың әртүрлі физикалық-механикалық және физикалық-химиялық сипаттамалары болады. Осы орайда, жерге сіңу тереңдігіне байланысты, тіпті жергілікті орнында мазутталған топырақ өзінің қасиеттері бойынша қатты ерекшеленеді. Мысалы, "Өзенмұнайгаз" ААҚ НГДУ мазутталған топырақ келесі сипаттамаларды көрсетеді:

- 0–2 см – қуаңсары-сұр және қуысты сазды қабықшадан тұрады;
- 2–10 см – құрылымы қоңыр-қара, кейде құрғақ және қопсыған болады;
- 10–22 см – нығыздалған бурыл қоспаны білдіреді;
- 24–40 см – түйіршікті-кесекті карбонаттардан кірлі ақ дақтары бар қоспа;
- 40–59 см – түсі қоңыршыл –бурыл түсті;
- 59–85 см – айтарлықтай нығыздалған, тұздың түстері бар құрылымсыз қоспа;
- 85–1000 см – құмда сырықты гипс басым болады.

### Еріткіштер.

**Гексан** – әлсіз иісі бар түссіз сұйықтық. Сыну көрсеткіші  $n_D=1,3754$ ,  $t_{\text{КМП}}=68$ ,  $9^\circ\text{C}$  (760мм рт. ст. кезде). Атмосфералық қысым кезінде қуумен тазаланды [144].

**Гептан** – әлсіз иісі бар түссіз сұйықтық. Сыну көрсеткіші  $n_D=1,3876$ ,  $t_{\text{КНП}}=98$ ,  $4^\circ\text{C}$  (760мм рт. ст. кезде). Атмосфералық қысым кезінде қуумен тазаланды [145].

**Бензол** –  $(\text{C}_6\text{H}_6)$  иісі бар түссіз сұйық, органикалық химиялық қосылыс. Жай иістендірілген көмірсутек. Бензол бензиннің құрамына кіреді, өндірісте кеңінен қолданылады, дәрілерді, әртүрлі пластмассаны, синтетикалық резинаны және бояғыштарды өндіру үшін бастапқы шикізат болып табылады. Бензол шикі мұнайдың құрамына кіретін болса да, өндірістік масштабта ол оның басқа

компоненттерінен синтезделеді. Токсикалық, канцерогенді. Басқа көмірсутектерге ұқсас бензол да жанады және көп күйе бөледі [146].

Еру температурасы = 5,5°C, қайнау температурасы = 80,1°C, тығыздығы = 0,879 г/см<sup>3</sup>, молярлық массасы = 78,11 г/моль. Қаныққан көмірсутектерге ұқсас бензол қатты жалынмен жанады. Ауамен жарылысқа қауіпті қоспалар қалыптастырады, сумен қайнау температурасы 69,25°C (бензолдың 91%-ы) болатын азеотропты қоспаны қалыптастырады, бензин мен басқа да органикалық еріткіштермен, эфирмен жақсы араласады. Судағы ерігіштігі 1,79 г/л (25°C).

**Дизельдік отынның сипаттамасы.** Дизельдік отын өндірісінде мұнай өңдеудің бұл өнімінің ондаған параметрлері мен сипаттамалары пайдаланылады. Біз солярканың тұтыну қасиеттеріне әсер ететін, негізгі көрсеткіштерге тоқталамыз, МЕСТ–тер мен регламенттер дизельдік отынның келесі негізгі сипаттамаларын бөледі, ғылыми тілде айтқанда, дизельдік отынның негізгі пайдалану көрсеткіштері [147-149].

**Керосин** – мұнайдан бөлініп алынған, қайнау температурасы 200–300°C болатын, көмірсутектер қоспасынан тұратын, қозғалтқыштарға арналған отын. Тығыздығы 0,78 – 0,85 г/см<sup>3</sup> (20 °С кезінде), тұтқырлығы 1,2 – 4,5 мм<sup>2</sup>/с (20 °С кезінде), лап ету температурасы 28 – 72<sup>0</sup>С, өздігінен жану температурасы 400°C, жану кезіндегі жылуы 43 МДж/кг.

**Гексил спирті** суда нашар ериді, оны бөлгіш воронкасы арқылы фенолят ерітіндісінен бөліп алады. Фенолды еріткіштен қышқыл арқылы бөледі, қышқыл фенолятты ыдыратады. Меншікті салмағы 0,820, балқу температурасы 51,6°C, қайнау температурасы 155,7 °С [150].

**Уайт–спирит** еріткіш болып табылады, оны Нефрас–С4–155/200 немесе Стоддардтың ерітіндісі деп атайды. Уайт–спирит алифатты және ароматты көмірсутектердің қоспасынан тұрады. Оны мұнайды тікелей дистилляциялау арқылы қосымша гидротазалаудан өткізіп алады. Тығыздығы 0,795 г/см<sup>3</sup> (20<sup>0</sup>С кезінде), 165°C температурада қайнайды, құрамында күкірт 0,025% дан көп емес. Ароматты көмірсутектердің массалық бөлігі 16%-дан аспау керек. Уайт–спиритті көбіне лак бояу өндірісінде еріткіш ретінде қолданады [151].

Диссертациялық жұмыста зерттеу нысандары ретінде Иман–Қара кен орнының мұнай битум жыныстары және физика–химиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері берілген.

### **2.2.2 Иман–Қара кен орнының мұнай битум жыныстарының физика–химиялық қасиеттерін зерттеу**

МБЖ-ны минералдық және органикалық бөліктерге бөлу үшін экстракция әдісі пайдаланылды. МБЖ ажырату жұмыстарын 80<sup>0</sup>С температурада спиртобензол қоспамен жүргізді (1:1, 1:2), экстракция сатысының саны 1. Мұнайбитумды жыныстағы органикалық бөліктің құрамы массаның 13–16 пайызын құрады.

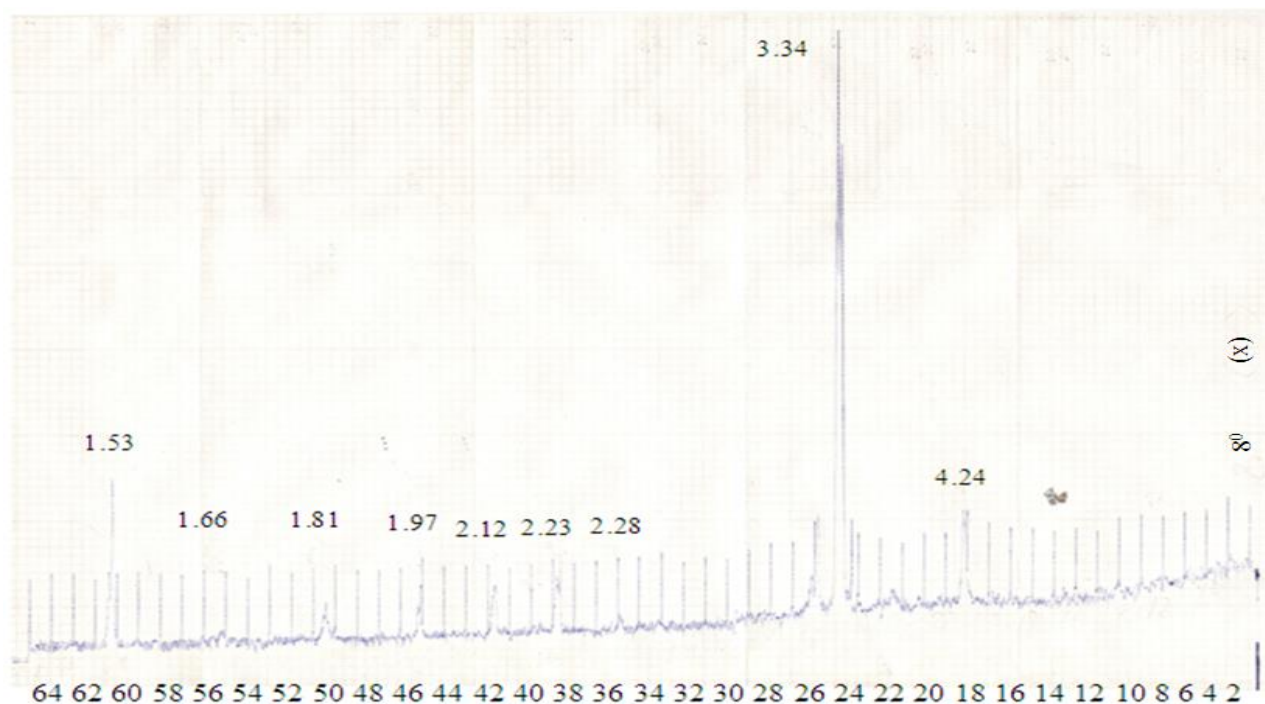
МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігін зерттеуді INCA Energy (Oxford INSTRUMENTS) рентгендік энергодисперсиялық

микроанализаторында (онда ISM–649LV электрондық микроскопия орнатылған) және ДРОН–3 рентгентік дифрактометрінде жүргізілді [152].

### 2.2.2.1 Рентгенофазалық сараптаманың көмегімен МБЖ минералды бөлігін талдау

Рентгенофазалық сараптама ДРОН–3 рентгендік дифрактометрінде, шағылысу бұрышы  $9^\circ\text{C}$ -та жүргізілді. Мұнда МБЖ-ның минерологиялық құрамы б-суретке сәйкес сапалы анықталған. Фазаларды етенелестіру үшін бетаралық қашықтықтарды анықтап тауып, олар бойынша минералдардың құрамы сапалы анықтады. Иман–Қара қазба орнындағы МБЖ-ның минералдық бөлігі ( $\text{CaOFe}_2\text{O}_3$ ) ферриттерден, ( $3\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaOAl}_2\text{O}_3$ ) алюминаттардан, (анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , диопсид  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) кальций силикаттарынан, ( $\text{SiO}_2$ ) кремний тотығынан, ( $\text{Ca}$ ,  $\text{MgCO}_3$ ) карбонаттардан, кальций мен магний силикаттарынан ( $2\text{CaOMgO}_2\text{SiO}_2$ ), ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) натрий алюмосиликаттарынан, ( $\text{CaOAl}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $5\text{CaO}\cdot 5\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ) кальций гидроалюминаттары мен гидросиликаттарынан тұрады [153].

Салыстыру мақсатында дәл сол қазба орны МБЖ-ның минералды бөлігін жер бетінен алып зерттелді (б-сурет), сынамалар мыналар болатын  $\text{Mg}_{1-x}$ ,  $\text{Fe}_{2/3}\times\text{Al}_2\text{O}_3$  магноалюмототық,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}$  диоксид,  $2\text{CaSO}_4\times\text{H}_2\text{O}$ , опал  $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times 13\text{H}_2\text{O}$  гидроалюминат,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  брусит,  $\text{MgCO}_3$  магнезит, ангидрид,  $\beta - \text{C}_2\text{S}$  белит,  $\text{NaFe}(\text{SiO}_2)$  эгирин,  $2\text{CaO}_3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  және  $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$  биотит.



Сурет 6 – Мұнайбитумдық жыныстың рентгеннограммасы

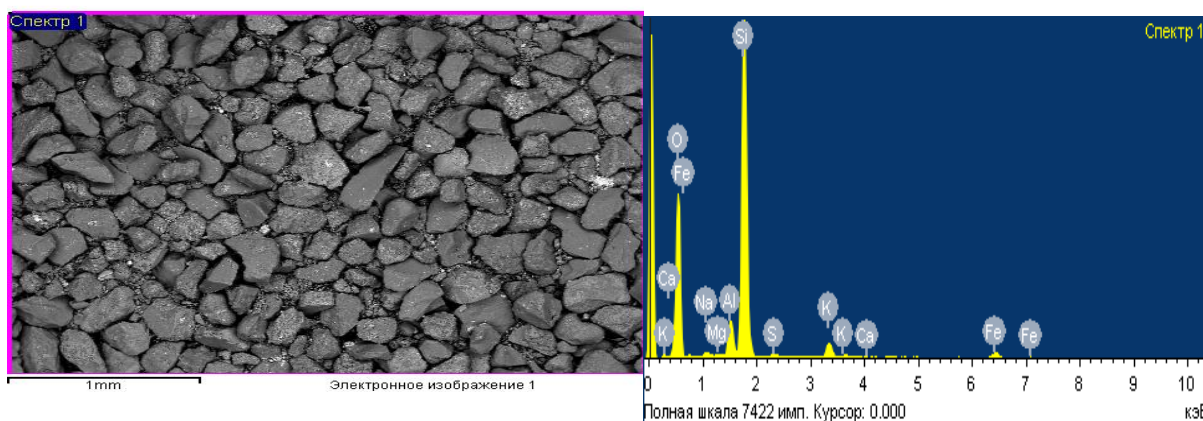
МБЖ-ның минералдық бөлшектерінің спектральды микроанализі РЭМJSM – 6490 LV, ал энергодисперсионды микроанализ жүйесі INCAEnergy

350 жүргізілді. МБЖ минералдық бөлшегін алдын–ала кесіп (30%), содан кейін талдау учаскесін бөлді, бөлінген учаскелердің рентген сәулелерінен спектр алды. Спектр шыңдарының идентификациясын және сандық талдауын орындадық. Зерттелетін үлгінің спектрдегі шыңдарды жабу әдебиеттерде берілген стандартты шыңдармен салыстыру арқылы талданды. Спектралды микроанализдің (1-кесте) нәтижелері бойынша байқағанмыз, бірінші үлгінің минералды бөлшегі әртүрлі силикаттардан, карбонаттардан, кальций, натрий, калий ферриттарынан, титан қос тотығынан құралған саздан, ал екінші үлгі құмнан тұрады [154].

Кесте 1 – Иман–Қара кен орнындағы МБЖ минералдық құрамы (үлгі 1)

Элемент	Салмақ мөлшері, %	Атомдық, %
O	51.72	66.25
Na	0.77	0.68
Mg	0.17	0.15
Al	3.81	2.89
Si	37.24	27.17
S	0.39	0.25
K	2.67	1.40
Ca	0.18	0.09
Fe	3.05	1.12

7 - суретке сәйкес МБЖ-ның минералдық бөлігінің спектрлік микроталдауы көрсетілген.



Сурет 7– МБЖ-ның минералдық бөлігінің спектрлік микроталдауы (үлгі 1)

Спектрлік микроталдаудың нәтижелері бойынша, үлгілердің минералдық бөлігі сазды жыныстан тұратындығы белгілі болды деуге болады. Ол әртүрлі силикаттардан, карбонаттардан, кальций, натрий және калийдің ферриттерінен тұрады, сонымен қатар титанның диоксиді мен құмды жыныстарды қамтиды.

Берілген микроқұрылымда көрініп тұрғандай Иман–Қара МБЖ–ның және ластанған топырақтың үлгісі негізі кристалды бөліктерден тұрады.



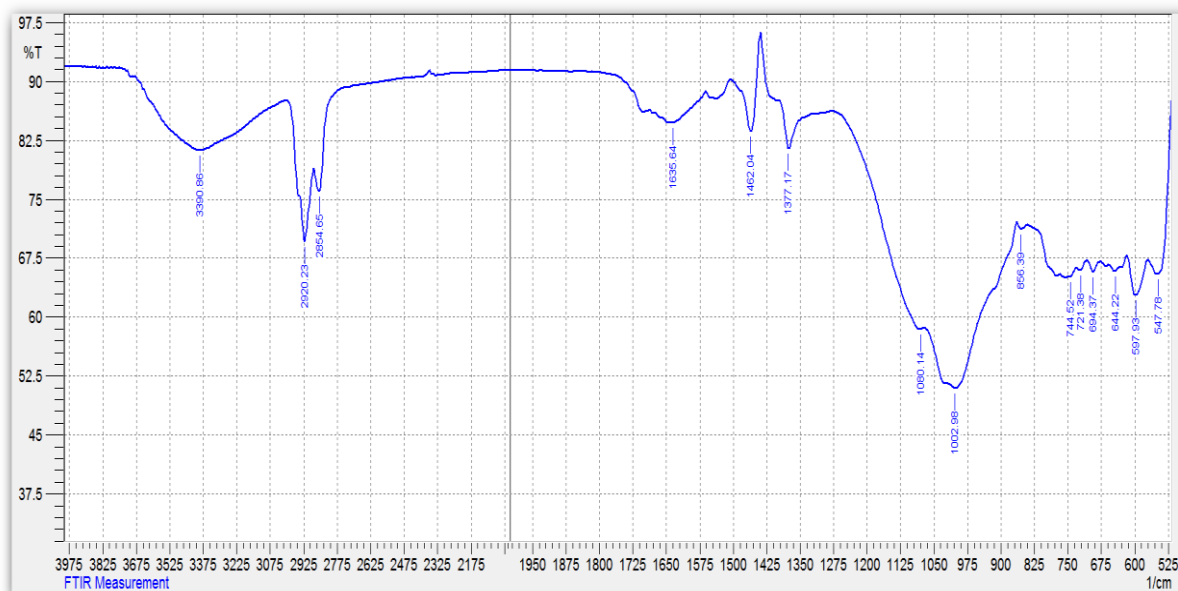
### 2.2.2.2 Иман–Қара кен орны МБЖ–сының органикалық бөлігін зерттеу

#### Иман–Қара кен орны МБЖ–сының органикалық бөлігін ИҚ-спектроскопияның көмегімен талдау

8 - суретке сәйкес Иман–Қара кен орны МБЖ–сының органикалық құраушыларының құрамын анықтау және салыстырмалы түрде зерттеулер 3 – сынамада жүргізілді.

1–сынаманың инфрақызыл спектроскопиялық зерттеулері Фурье спектрометр құрылғысында, PikeTechnologies фирмасының толық ішкі шағылысушысы бұзылған приставкасы бар ShimadzuIRPrestige–21 құралында 4000–400 см<sup>-1</sup> аралығында жүргізілді.

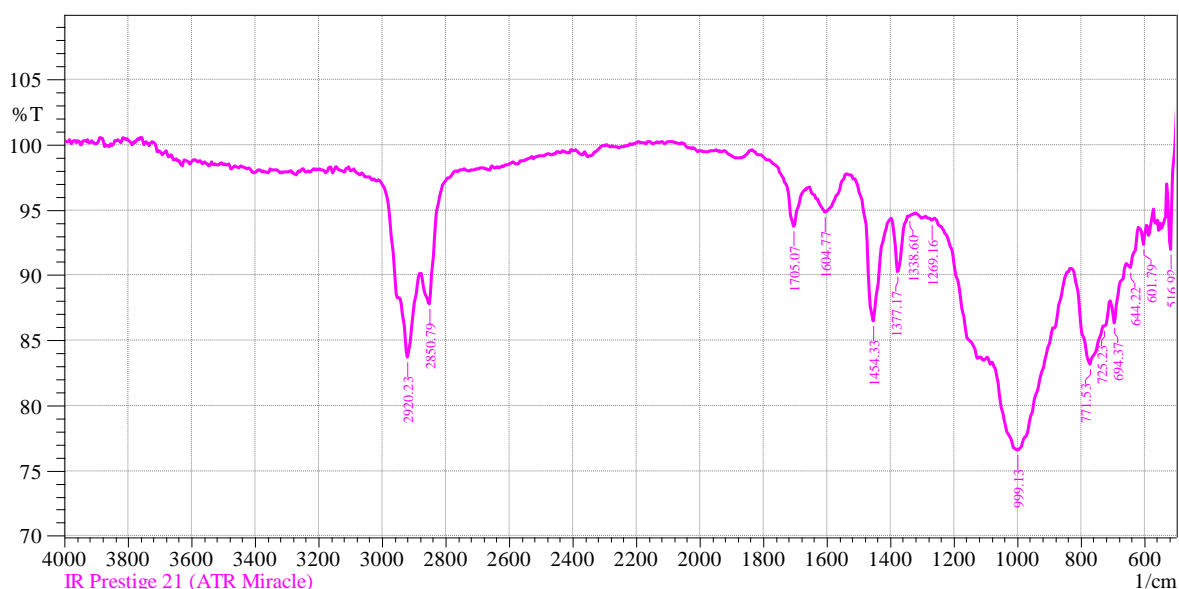
Иман–Қара кен орны МБЖ–сының органикалық бөлігін бромды калийден жасалған кюветаларға жұқа пленка (қабықтың қалыңдығы 0, 03мм) түрінде жақты, содан кейін 15мм/100 см–1 арттырып, спектрді алынды. ИК –спектрде Иман–Қара кен орны МБЖ–сының органикалық бөлігі толқындарының ұзындығы 1300–1458 см–1, 2854–2954 см–1, 1080,14 см–1 аясында және 856 см–1 аясында айқын байқалады. Бұл С–Н қоспалардың деформациялық өзгерісі мен S–Н және С–Н типтердің қарқынды өзгерістерінің басым екендігін білдіреді. Сонымен, 1377,17 см–1 және 1462,04 см–1 толқындарының деформациялық өзгерістері алифаттық тізбектерде СН<sub>2</sub> топтармен және СН<sub>3</sub> топтармен қоспалардың бар екендігін білдіреді. Циклопарафиндерде 1002 см–1 –СН<sub>2</sub>– аясында сіңірудің кең жолағы байқалады, сонымен қатар 744,52 см–1, 721,38 см–1 аясында өзіне тән –(СН<sub>2</sub>)<sub>n</sub> қоспалар мен ауыстырған этилендік жүйелерде –СН=СН– деформациялық ауытқулар байқалады.



Сурет 8 – Иман–Қара кен орны МБЖ-сының органикалық бөлігінің ИҚ-спектрі 1–сынама

8 - суретте Иман–Қара кен орны МБЖ–сының органикалық бөлігінің 2–сынаманың ИҚ-спектрі берілген, онда 1604,77 және 1454,33  $\text{cm}^{-1}$  сіңіру аймағында С=С хош иісті сақинаның әртүрлі құбылысы байқалады. Карбонды қышқылдарын, кетондарын, күрделі эфирлерін карбонды топтардың сіңіру жолағы толқындық сандардың диапазонында (1650–1750  $\text{cm}^{-1}$ ), бұл 1705,07  $\text{cm}^{-1}$  кезінде қарқынды жолақ басты максимумда екендігі білдіреді. 900-1800  $\text{cm}^{-1}$  диапазон аралығында сіңірілу аймағы байқалады.

9 - суретке сәйкес Сол қазба орнының жер бетінен алған мұнайбитум сынамасының сараптамасының сипаттамалары төмендегідей: 3000 – 2800  $\text{cm}^{-1}$  тұсындағы тербелістер  $\text{CH}_3-$ ,  $\text{CH}_2-$  байланыстардың бар екендігін аңғартады. Циклопарафиндермен асфальтендер 999  $\text{cm}^{-1}$   $-\text{CH}_2-$  аясында сіңірудің кең жолағы байқалады, сонымен қатар 744. 52  $\text{cm}^{-1}$ , 721. 38  $\text{cm}^{-1}$  аясында өзіне тән –  $(\text{CH}_2)_n$  қоспалар мен ауыстырған этилендік жүйелерде  $-\text{CH}=\text{CH}-$  деформациялық ауытқулар байқалады.



Сурет 9 – Иман–Қара кен орны МБЖ-сының органикалық бөлігінің ИҚ-спектрі (2 сынама)

Асфальтендер қаныққан жартылай циклдық қоспалар болып табылады, циклдың құрамында көміртегі мен сутегіден бөлек, тағы да оттегі, күкірт және азот бар. Шайырлар секілді, асфальтендер – бейтарап заттар.

Өздерінің химиялық белсенділігі бойынша асфальтендер бейтарап шайырларды еске салады. Егер бейтарап шайырлар еріткіштермен бірге кәдімгі физикалық ерітіндіні түзетін болса, асфальтендер коллоидалды ерітінділерді түзеді, яғни, олардың ерігіштігі еріткіште алдын–ала ісінуімен байланысты. Олар осылайша бензолда, хлороформада, төрт хлорлы көміртегіде, сонымен қатар ауыр шайырлы мұнайларда және мұнай өнімдерінде ериді. Аталып өткен еріткіштердің барлығына қатысты асфальтендер лиофильді коллоидтар болып табылады.

Асфальтогенді қышқылдар және олардың ангидридтері (қышқыл шайырлар) тығыздығы бірден жоғары және шайыр тәріздес заттарды білдіреді; олар спиртта, бензолда және хлороформада ериді, бірақ жеңіл бензинде ерімейді десе де болады. 120°С-ге дейін қыздырған кезде олар ангидридтерге өтеді, содан кейін сабындалуға қабілетсіз заттарға өтіп, еру процесі төмендеу нәтижесінде минералдық бөлігінен ажырату қиындайды.

#### **Қорытынды:**

Бұл бөлімде Иман–Қара кен орны МБЖ және мұнай өнімдерімен ластанған топырақтың органикалық және минералдық бөліктерінің физика–химиялық қасиеттері мен олардың құрамы мен құрылымдары анықталды.

Зерттеулер нәтижесінде негізгі құрамы парафиндер, циклопарафиндер, олефиндер, ароматты қосылыстар, асфальтендер, шайырлар және әр түрлі силикаттардан, карбонаттардан, кальций, натрий және калийдің ферриттерінен, сонымен қатар титанның диоксиді және құмды жыныстардан тұратындығы анықталды.

Құрамында парафиндер, асфальтендер және шайырлар бірігіп құмға адсорбциялануымен бірге адгезиялық қасиеттердің, молекулааралық байланыстар нәтижесінде топтасып қабатталған кристалды құрылымдар түзілетіндігі анықталды. Бұл, әсіресе, МБЖ–ны және ластанған топырақты еріткіштерде ерітіп суспензиялау процесінде айқын көрінеді. Сол МБЖ–ның және ластанған топырақтың құрылымдық дәрежесін өзгерту немесе бұзу үшін әдебиеттік шолуда нақтыланғандай не жоғары температурада өңдеу қажет, немесе суспензиялау, сабындау, депрессорлар, ББЗ–ның аз мөлшерін қосып, ультрадыбыстық технологияны қолдану арқылы мақсатқа жету мүмкіндігі айқындалды.

Жоғары температурада (120–600°С) өңделген МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігі, яғни асфальтендермен асфальтогенді қышқылдардың ангидридтерге өтіп, еріткіштерде толық ерімейтін қосылыстарға өтуі ажырату процесін қиындатады. Сол себепті Иман–Қара кен орнының мұнайбитум жыныстарынан және ластанған топырақтан органикалық бөлігін ажырату процесінде бірінші МБЖ–ны және ластанған топырақты еріткіштерде еріту, суспензиялау және сабындау жүргізілсе, молекулааралық байланыстардың әлсізденуімен адгезиялық қасиеттерінің төмендеуі, одан ары ББЗ, депрессорлар, флокулянттар қатысында механикалық, ультрадыбыстық технологияны қолдану нәтижесінде кристалдық құрылымды өзгерту арқылы жүзеге асыру мүмкіндігі артады.

### **3 ИМАН–ҚАРА КЕН ОРНЫ МҰНАЙБИТУМ ЖЫНЫСТАРЫНАН ЖӘНЕ ЛАСТАНҒАН ТОПЫРАҚТАН ОРГАНИКАЛЫҚ БӨЛІГІН АЖЫРАТЫП АЛУ ПРОЦЕСІНДЕ ЕРІТКІШТЕРДІҢ, ДЕПРЕССОРЛАР, БЕТТІК БЕЛСЕНДІ ЗАТТАР, ФЛОКУЛЯНТТАР ЖӘНЕ УЛЬТРАДЫБЫСТЫҢ ӘСЕРЛЕРІН ЗЕРТТЕУ**

#### **3.1 Мұнайбитум жыныстарының және ластанған топырақтан органикалық бөлігін еріткіштерде ерітіп және минералдық бөлігін ажыратып алу процесінде жүйенің құрылымына және ажырату жылдамдығына сабындау процессінің, депрессорлар, беттік белсенді заттар, флокулянттар және ультрадыбыстың әсерлерін зерттеу**

Депрессорлар, флокулянттар қатысуымен ультрадыбыстық өңдеу әдісі арқылы минералды бөлшектен органикалық бөлігін ажыратып алудың әзірленген тәсілі ҚР мұнай алу салалары үшін маңызды саналатын МБЖ және ластанған мұнай араласқан топырақ негізінде энергетикалық шикізатты алу жөніндегі міндетті шешуге үлес қосады. Минералды бөлшектен және мұнаймен ластанған топырақтан мұнай мен мұнай өнімдерін алудың МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігін ажыратудың оңтайлы шарттарын құрастыру келесі бағытта жүзеге асырылады: Иман–Қара кен орны мұнай битумды жынысынан немесе ластанған топырақтан минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу үшін бензол, керосин, гексан, гексильді спирт, дизельдік отын және уайт–спирит секілді еріткіштерде 5:1–ден 1:5–ке дейінгі қатынастарда еріткіштерде ерітіп араластыру арқылы суспензияға өткізіледі және КОН ерітіндісін қосып сабындау процесі жүргізіледі. Содан кейін ББЗ депрессорлар мен флокулянттар қосып, 0–45 минут және 6 сағат аралығында ультрадыбыстық және механикалық өңдеулер әсері зерттелінді.

Процесті жүргізудің толық сипаты төмендегідей:

МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процесін оңтайландыру мақсатында МБЖ–ны және ластанған топырақты госсипол шайырынан алынған ББЗ–ның қатысуымен сабындау процесі жүргізілді. МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігін ажыратып алу процесі 2–сатыдан тұрады.

1–саты. Темір араластырғышпен ультрадыбыстық аппаратымен жабдықталған сулы моншаға салынған 500 мл цилиндрлі ыдысқа 100 г Иман–Қара кен орны МБЖ–ын 100 мл бензол және 2 мл әртүрлі депрессорлар және ББЗ (госсипол шайырынан алынған) қосып араластырғыштың көмегімен сулы моншаны біртіндеп қыздыру арқылы 80<sup>0</sup>С–ге дейін көтеріп, 30 минут уақыт бірлігінде ұстап тұрылады. Содан соң қоспаға 1–2 мл ЭПАНТ немесе ЭПААТ флокулянттың қосу арқылы 30 сек. минералды бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу зертханалық центрифугада орындалады. Бөліп алынған минералдық бөлігінде қара түсті қоймалжың (мальта) шайырлы заттардың құммен бірге қалып қойғандығы байқалады, яғни бұл – асфальтендер мен шайырлардың толық ажырата алмағандығын көрсетеді. Сонымен қатар қосылған бензолдың көлемі 100 мл болса, ажырап шыққан органикалық

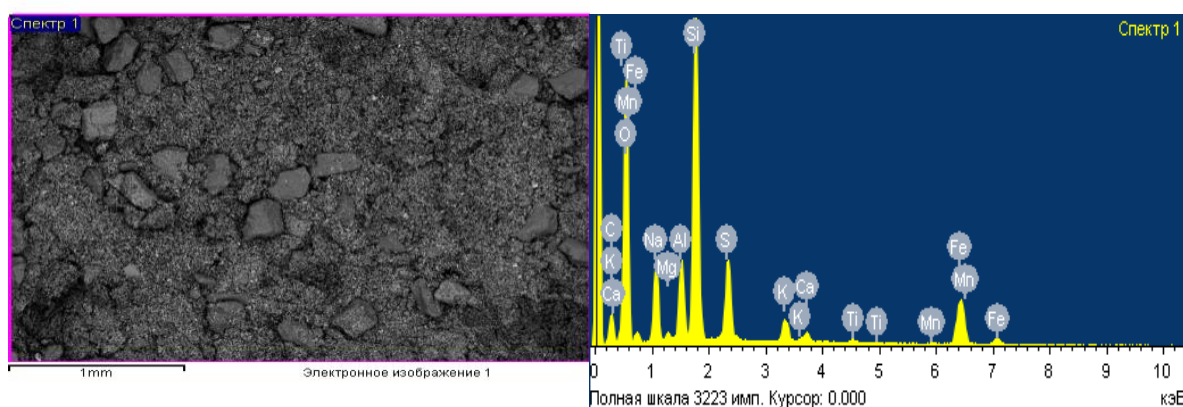
бөлігінің көлемі 75 мл құрады. Ал ажыралып шыққан шөгіндіні екінші сатыда қайта қолданамыз [155].

Бірінші сатыда органикалық бөлікті минералдық бөлігінен бөліп алуда асфальтендермен шайырлардың толық ажыратылмағандығын анықтау үшін элементтік, минералдық талдау және микроскопиялық зерттеулер жүргізілді (2-кесте).

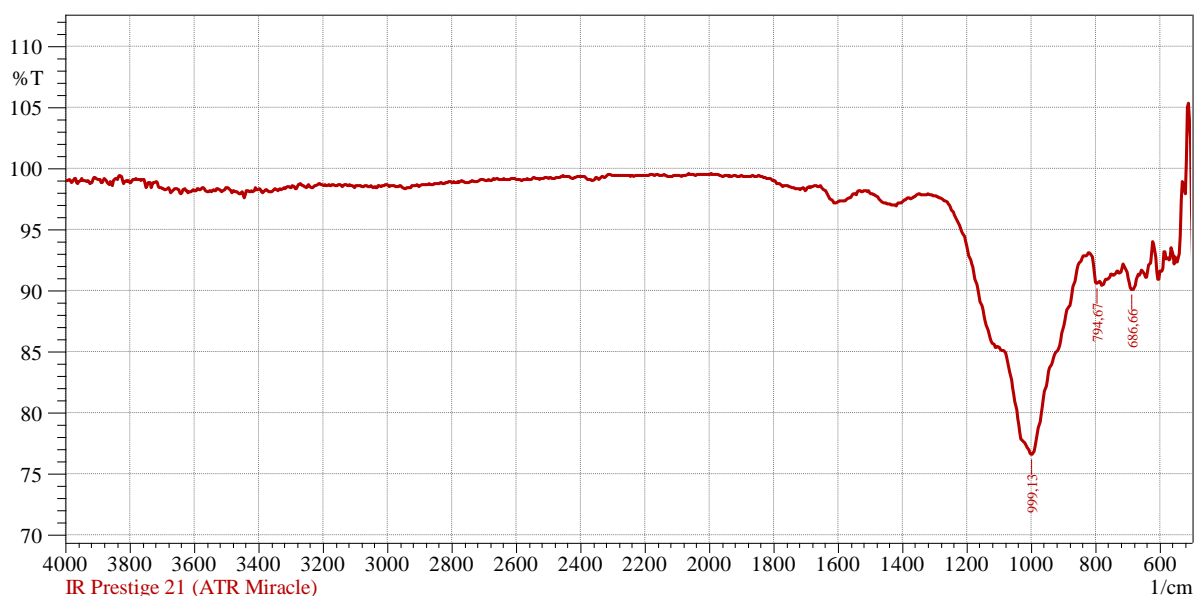
Кесте 2 – Иман–Қара кен орны МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алудың 1-сатысындағы шөгіндінің элементтік және минералдық құрамы

Элемент	%	Оксидтер	%
C	19,57		
O	39,32		
Na	6,50	Na <sub>2</sub> O	8,8
Mg	0,42	MgO	0,696
Al	3,69	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,97
Si	14,56	SiO <sub>2</sub>	31,2
S	4,15	SO <sub>2</sub>	10,4
K	1,55	K <sub>2</sub> O	1,87
Ca	0,68	CaO	0,95
Ti	0,31	TiO <sub>2</sub>	0,52
Mn	0,15	MnO <sub>2</sub>	0,19
Fe	9,10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,01

10 - 11 суреттерге сәйкес Иман–Қара кен орны МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алудың 1-сатысындағы шөгіндінің минералдық құрамы мен микроқұрылымы мен ИҚ-спектрі көрсетілген.



Сурет 10 - Иман–Қара кен орны МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алудың 1 - сатысындағы шөгіндінің минералдық құрамы мен микроқұрылымы



Сурет 11 - Иман–Қара кен орны МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процесінің 1 - сатысындағы шөгіндінің ИҚ-спектрі

2–саты. Бірінші сатыда органикалық бөліктің 90-95% ажыратып алынғандықтан, екінші сатыда ультрадыбыстық өңдеу жүргізілмейді, сондықтан 1-сатыда ажыралып шыққан шөгіндіні (25 г) үш мойынды колбаға салып, 100 мл дистелденген суда 4 г NaOH ерітіндісі (4%) қосылады. Араластырғышты қосып, 2–3 минуттан соң оған 1 мл госсипол шайырынан алынған ББЗ қосамыз. Моншаның температурасын 80<sup>0</sup>С қа дейін көтеріп 50 минут сабындану процесін жүргіземіз. Содан соң жүйеге 1 мл. ЭПАНТ (10%) флокулянтты қосылады және 1 минут араластырылады. Нәтижеде құм және минералдық бөлігі оңай шөкпеге түседі. Ал органикалық бөлігін 1–сатыда бөліп алынған сұйықтыққа қосып айдауға жіберіледі.

Осылайша бөліп алынған органикалық бөлігін үш мойынды колбада, яғни айдау аппаратында, 30 минут төңірегінде 80–90<sup>0</sup>С-де бензолда еріген бөлігін айдап бөліп аламыз. Органикалық бөлікті жүйеден ажырату алдын сулы бөлігін, кейін органикалық бөлігін ажырату (қайнау температурасына байланысты) жүргізіледі. 98–100<sup>0</sup>С-де сулы бөлігі ажыратылады, органикалық құрамына байланысты ажыратылды.

Бөліп алынған органикалық бөлігі (қалқып шыққан бөлігі, мл), минералдық бөлігі (шөкпеге түскен бөлігі, мл) және бөлу процесінің жылдамдығы мен көлемдерінің орташа мәндері 3-кестеде келтірілген. Осы ретте МБЖ ерітінділерін ультрадыбыстық өңдеудің оңтайлы уақыты 10–15 минут, ал ластанған топырақты өңдеу уақыты 2–3 минут болатындығы анықталды [156].

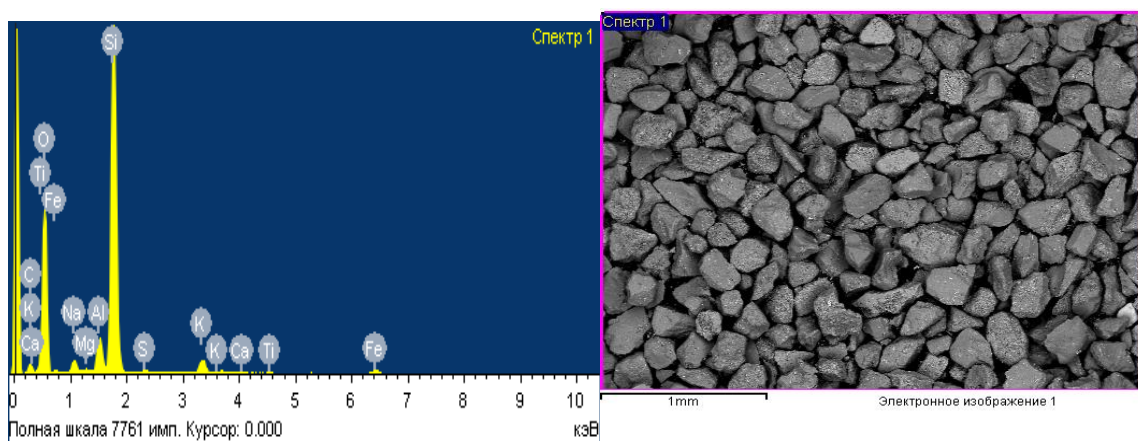
Бұл 1–сатыда органикалық бөлігінің толық ажыратылмау себебінің бірі, МБЖ–ның және ластанған топырақтың құрамында асфальтогенді қышқылдардың және ангидридтердің болуы (4–5 % төңірегінде). Олар шайыр түрінде болады және тығыздығы 1-ден жоғары болады. Екіншіден, олардың

молекулалық массалары жай қышқылдарға қарағанда жоғарғы болғандықтан еру процесі баяу жүреді. Асфальтогенді қышқылдардың молекуласында – COOH карбоксил тобынан басқа – OH гидроксил тобы бар. Жоғарыдағыларды ескере отырып, сабындану процесін ББЗ-мен бірге жүргізу өз тиімділігін арттыратындығы сөзсіз.

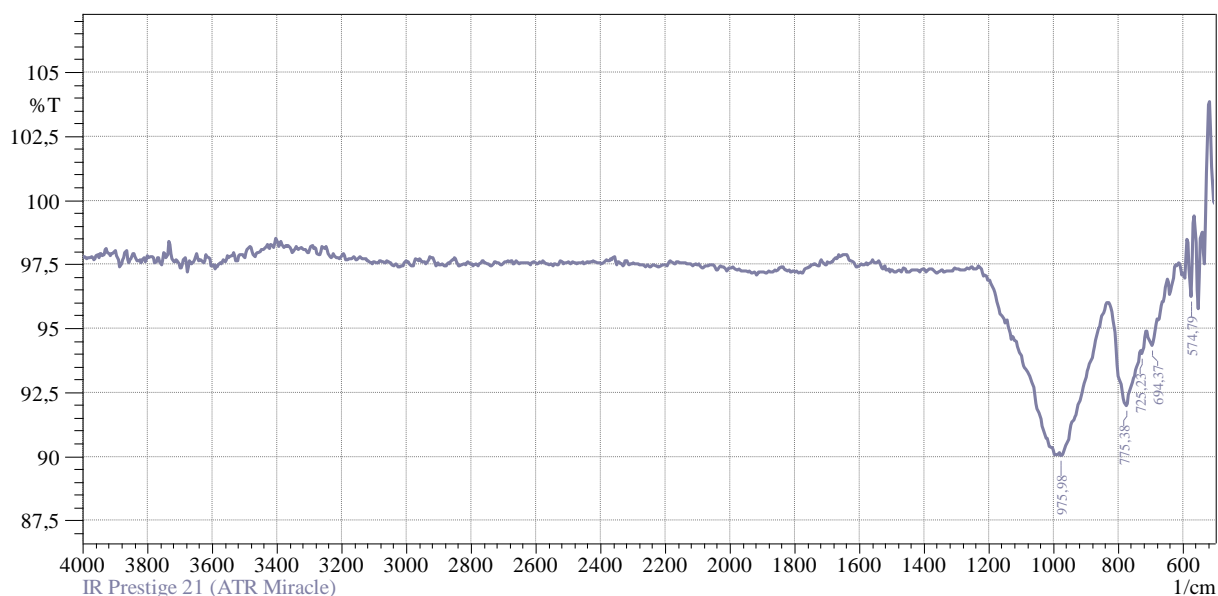
МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алудың бірінші сатысында асфальтендер мен шайырлардың толық ажыратылғандығын анықтау үшін 12-13-суреттерге сәйкес шөгіндінің (минералдық бөлігі) элементтік, минералдық анализ, ИҚ-спектроскопиялық және микроскопиялық зерттеулер жүргізілді. Зерттеулер нәтижесінен көрініп тұрғандай, шөгіндінің элементтік және минералдық құрамы бастапқы шикізаттың, яғни, МБЖ-дың құрамына сәйкес келеді. Иман–Қара кен орны МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процесінің 1-сатыдағы шөгіндінің ИҚ-спектроскопиялық анализде шөгіндінің сіңірілу аймағында циклопарафиндер мен асфальтендер  $1180-900\text{ см}^{-1}$  аралығында, яғни  $999,13\text{ см}^{-1}$  –CH<sub>2</sub>– аясында сіңірудің кең жолағы байқалады, сонымен қатар  $794,67\text{ см}^{-1}$ ,  $686,66\text{ см}^{-1}$ , ал 2-сатыдағы  $1180-900\text{ см}^{-1}$ , яғни  $975,98\text{ см}^{-1}$  кең жолақты сіңіру аймағы және  $775,38\text{ см}^{-1}$ ,  $694,37\text{ см}^{-1}$  сіңіру жолақтары, тиофен және –(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> мен –CH=CH– деформациялық ауытқулар байқалады. Бұл ИК-спекторларды бастапқы шикізаты – МБЖ-ның ИҚ-спектроскопиялық сіңіру аймақтарымен салыстырғанда, бірнеше органикалық қосылыстардың сіңіру аймақтарының жоқтығы байқалады, яғни, ол органикалық бөлігінің ерітіндіге өткендігін растайды. Циклді қосылыстар органикалық бөлігін ажыратып алудың бірінші сатысына қарағанда екінші сатысында өзгеріске ұшырайды, яғни,  $794,67\text{ см}^{-1}$ -дің  $775,38\text{ см}^{-1}$  және  $686,66\text{ см}^{-1}$ -дің  $694,37\text{ см}^{-1}$ -ге қарай жылжығандығы байқалады.

Кесте 3 – Иман–Қара кен орны МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алудың 2-сатысындағы шөгіндінің элементтік және минералдық құрамы

Элемент	%	Оксидтер	%
C	15.95		
O	47.11		
Na	1.76	Na <sub>2</sub> O	2,37
Mg	0.16	MgO	6,26
Al	2.76	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,3
Si	28.33	SiO <sub>2</sub>	60,6
S	0.29	SO <sub>2</sub>	0,725
K	1.83	K <sub>2</sub> O	2,2
Ca	0.18	CaO	0,25
Ti	0.15	TiO <sub>2</sub>	0,25
Fe	1.47	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1



Сурет 12 - Иман–Қара кен орны МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алудың 2-сатысындағы шөгіндінің минералдық құрамы мен микроқұрылымы



Сурет 13 - Иман–Қара кен орны МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процесінің 2-сатысындағы шөгіндінің ИҚ-спектрі

Иман–Қара кен орны МБЖ-сының минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алудың жылдамдығы градуирленген цилиндрлерде (100 мл) жүргізілді. Градирленген 100 мл цилиндрге алдын ала еріткішпен (18,75 мл) МБЖ–ты (43,75 г) қосып араластырылады. Тексерілетін үлгінің және еріткіштің көлемін сол қатынаста 100 мл–ге дейін жеткізу керек. ББЗ, депрессорлар мен ЭПАНТ флокулянттың салу, араластыру процесінде алдымен ББЗ немесе депрессорлар, содан кейін 5–10 минуттан соң ЭПАНТ флокулянттың қосады. МБЖ–дан және ластанған топырақтан органикалық бөлігін ажыратып алу процесінің жылдамдығын және жете тексеру үшін еріткіштерге депрессорлар, ББЗ және флокулянттар кезек–кезегімен қосылып, одан ары ультрадыбыстық



өңдеу жүргізілді. Цилиндрдегі сұйықтықты белгілі бір уақыт аралығында он рет араластыру қажет. МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералды бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алуды минералды бөлік қабатының шөгінді биіктігінің және органикалық бөліктің, яғни, жоғары қабаты қалыңдығы ( $h_{\text{сұйық қабат}}$ ) шөгіндіден жоғары орналасқан сұйық қабатының биіктігімен анықталды, сонымен қатар, сүзілудің жылдамдығы анықталынды ( $V_{\text{кат}}$ ) (4-кесте).

Флокуляциялаушы әсерді шөгінді көлемінің ( $V_{\text{шөгінді}}$ ) ультрадыбыспен өңделмеген МБЖ бақылау үлгісімен салыстырғанда өзгеруі бойынша бағаланды.  $AV=f(C)$  тәуелділігі экстремалды сипатқа ие, қосылған ББЗ, депрессорлар мен флокулянттың ықпалы айдан анық, олар МБЖ–ның және ластанған топырақтың флокуляциясы мен тұрақтануы процесіне ықпал етеді (4-кесте).

Қосылатын ББЗ, депрессорлар мен ЭПАНТ флокулянттының концентрациясына байланысты МБЖ шөгіндісінің көлемі мен сүзу жылдамдығының өзгеруі жөніндегі мәліметтер көрсетіп отырғандай, МБЖ-ның суспензиясы шөгіндісінің өзгеруі қолданылатын еріткішке және қосылатын ББЗ мен флокулянттың концентрациясына, сонымен қатар тұну уақытына байланысты болады.

Иман–Қара кен орны МБЖ-сының минералдық бөлігінен органикалық бөлігінің шығуын 10–15 минут ішінде 4 кВт қуаттылығымен 70°C температурада ультрадыбыстық өңдеу кезінде зерттеудің нәтижелері көрсеткендей, бензолды, дизельдік отынды, керосинді пайдалану кезінде, 25–32 минут органикалық бөлігінің шығымы 10–12 мл құраса, минералды бөліктің (шөгіндінің) шығымы 39–41 г құрайды. МБЖ еріткіш ретінде уайт–спирит (16 мл) гексил спиртын пайдаланғанда органикалық бөліктің шығуы 10–15 минут ішінде 2 есеге, яғни, 18 мл–ге дейін жетеді. Ал шөгінді көлемі еріткіштердің ішінде бензолда 41,2 г, ал уайт спиритте 43,0 г.

Иман–Қара кен орны МБЖ-сының минералды бөлігінен органикалық бөлігін ажырату уақыты қоспаларсыз 2 тәулікті құраса, қоспаларсыз ультрадыбыстық өңдеу нәтижесінде 90–120 минут, бензол еріткішін қолданылғанда 32 минутты құрады. Депрессорлар, ББЗ және флокулянт қосылатын болса 32 минуттан 9 минутқа қысқарады, шөгіндінің көлемі 47 г, органикалық бөлігі 18 мл құрайды.

Кесте 4 – Иман–Қара кен орны МБЖ-сын және ластанған топырақты ЭПАНТ флокулянттының қатысуымен ультрадыбыстық өңдеу процесінде минералды бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу жылдамдығы және олардың шығымына тәуелділігі

№	Еріткіштер	Мл	%	МБЖ, гр	Органикалық бөлік, мл	Шөгінді, гр	Жылдамдығы, минут
1	2	3	4	5	6	7	8

4 - кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8
1	–	18,75	37	43,75	2–3	10–15	2 тәулік
2	Ультрадыбысты өңделгеннен кейін	18,75	37	43,75	5–7	25–30	90–120
3	Бензол	18,75	37	43,75	9	41,2	32
4	Дизельдік отын	18,75	37	43,75	10	40,4	30
5	Керосин	18,75	37	43,75	12	39,6	25
6	Уайт–спирит	18,75	37	43,75	16	43	10
7	Гексан	18,75	37	43,75	17	40	10
8	Гексил спирті	18,75	37	43,75	18	40	11
8	Еріткіш (керосин+уайт–спирит)+ депрессор ДПН–12	18,75	37	43,75	18	41,8	15
9	Еріткіш (керосин+уайт–спирит)+ББЗ	18,75	37	43,75	15	46,8	9,5
10	Еріткіш (керосин+уайт–спирит)+ББЗ +ЭПАНТ флокулянты	18,75	37	43,75	18	42	9
11	Еріткіш (бензол)+ББЗ+ЭПАНТ флокулянты	18,75	37	43,75	18	47	9

Бензол, бензол–спирт еріткіштерінде бұндай көрсеткіштермен сипатталуы, ол МБЖ құрамындағы асфальтендер бензолда коллоидты ерітінділер түзеді, олардың еруі еріткіште ісіну процесі арқылы жүретіндігін және сол үшін олар лиофильды коллоидқа жататындығын растайды. Сол себепті бензол немесе бензол–спирті қоспаларды еріткіш ретінде қолдану және депрессорлады, ББЗ, флокулянттарды қосу органикалық бөлігіктің толық бөлінуіне мүмкіндік туады.

Мұнай битумды жыныс пен еріткіштің оңтайлы қатынасы 2:1–ді құрайды.

Минералды бөліктен органикалық бөлігін ажырату жылдамдығын анықтау үшін 15, 20, 30 минутта ультрадыбыстық өңделген суспензияға ЭПАНТ флокулянтын 0,01–1,0% концентрация аралығында қосып, шөгіндінің көлемі, яғни биіктігі және салмағы арқылы анықталды (5–кесте).

Шөгінді (минералды бөлшектің) көлемінің ( $V_{oc}$ ) және еріген сұйықтық қабатының (органикалық бөліктің – бензол еріткіші) биіктігінің ( $h_{сұйық}$  қабат) ультрадыбыстық өңдеуден кейін ЭПАНТ флокулянтының концентрациясына байланысты өзгеруінің зерттеу нәтижесі 5-кестеде көрсетілген.

Кесте 5 – Шөгінді көлемінің және еріген (бензолда) сұйықтық қабатының биіктігінің ультрадыбыстық өңдеуден кейін ЭПАНТ флокулянттының концентрациясына байланысты өзгеруі

ЭПАНТ концентрациясы, С, %		V <sub>шөгінді</sub> (м <sup>3</sup> •10 <sup>-3</sup> )			h <sub>сұйық қабат</sub> · (м•10 <sup>-3</sup> )
Еріткіште	Қоспада	Тұну уақыты, минутпен			
		15	20	30	
0	Бақылау				
0,01	0,005	39,3	40,5	41,5	9,5
0,025	0,0125	30	37,4	39,5	12,6
0,75	0,0375	25	24,5	23,0	16,2
0,1	0,050	9	10	9,5	18,0
0,25	0,125	15,4	13,5	12,3	17,3
0,5	0,25	18,5	19,3	16,8	15,4
1,0	0,5	20,6	20,4	19,5	12,0

Жүйеге ЭПАНТ флокулянттының концентрациясы 0,1% қосылғанда органикалық бөліктің шығуы 9 минут ішінде 18 мл–ге дейін жетеді. Демек, флокулянттың концентрациясы 0,1%-ға, жүйеде молекулааралық өзара әрекеттесулердің әлсіреуіне байланысты МБЖ-ның тұрақтылығы төмендейді.

Барлық жағдайларда флокулянттың аз мөлшердегі концентрациясын қосқанда (0,001–0,1%), флокуляция процесі байқалады. Бұл біршама тығыз, қатысты түрде жылдам бөлінетін шөгінделердің түзілуін және МБЖ-ның сұйықтық қабатының биіктігі үлкен болатындығын білдіреді.

Кестеде көрсетілгендей, ЭПАНТ флокулянттының концентрациясы төмен болғанда (0,01–0,1%) жүйеде МБЖ суспензиясының тұрақтылығы, яғни осы ретте еріген сұйықтық қабатының биіктігі 18 мл, ал тұну уақыты 9 м•10<sup>-3</sup>–ге дейін, төмендейді. ЭПАНТ флокулянттының қатысуымен ультрадыбыстық өңдеу кезінде құрылым түзіледі, соның нәтижесінде біршама ірі агрегаттар түзіліп, шөгіндінің седиментациялық көлемінің артуына ықпал етеді.

Минералды бөлігінің шөгу жылдамдығы, ең алдымен, түзілетін флокулалардың концентрациясы мен өлшемдеріне байланысты болады, ол өз кезегінде дисперстік фазалардың бөлшектері арасындағы қашықтыққа, абсорбцияның локальданған орталықтарының табиғаты мен концентрациясына, бөлшектер бетіндегі макромолекулалар сегменттерінің тығыздығына байланысты болады [157]. Сонымен, ЭПАНТ флокулянтты нақты жүйелерде бірқатар параметрлерге байланысты болады және көптеген жағдайларда нақты фактордың нәтижесінде макроскопиялық құрылым түзуші әсерге ықпалын тигізеді (сурет). ЭПАНТ флокулянттының ерітіндісінің МБЖ суспензиясының құрылымына оңтайлы әсер етуі макромолекулалар құрамында ластанған топтардың белгілі бір құрамы мен функционалдық топтарға, молекулаалық массаға байланысты болатын қолайлы конформациялық жағдайлар әсер етеді. Флокулянттының флокуляциялаушы қабілеті адсорбцияланған макромолекулалардың жалпы санымен емес, дисперсиялық фазаның екі және одан көп бөлшектері арасындағы «көпір» байланыстардың құрылуына ықпал ететін макромолекулалардың санына, [158], сонымен қатар макроиондардың

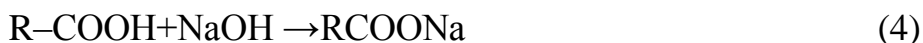
дисперстік бөлшектерді бейтараптандырып, сол арқылы жүйенің кинетикалық тұрақтылығын төмендетуге ықпал ету қабілетіне байланысты. Жүргізілген зерттеулердің нәтижесінде анықталғандай, ЭПАНТ флокулянттының флокуляциялаушы әсері зерттелген концентрациялар (0,01–0,1%) макромолекулалық адсорбциясы нәтижесінде МБЖ–ның және ластанған топырақтың дисперстік жыныстардың араларында «көпірлі» байланыстар түзілуінің негізінде агрегацияланып, шөкпеге тусу процесі жылдамдатылады. Флокулянт еріткіштерінің концентрациясының алар орны ерекше, ол еріткіштердің өзінде МБЖ суспензиясының құрылымдық түзілісін өзгертеді.

Жүйедегі флокулянт концентрациясын 0,25–ке және одан да жоғары жүйеде тұрақталу (стабилизация процесі) орын алады. Осы ретте еріген органикалық құраушылар қабатының биіктігі 12 мл–ге дейін азаяды, ал тұну жылдамдығы  $20 \text{ м} \cdot 10^{-3}$ –ге дейін артады.

Көріп тұрғанымыздай, ЭПАНТ флокулянтты МБЖ суспензиясының тұрақтылығына әсері макромолекулалардың конформациялық күйінің күрт өзгеруімен түсіндіріледі. Жүйедегі флокулянттың жоғары концентрациясының әсерінен макромолекулалардың полимолекулалық адсорбциясы орын алады, нәтижеде кеңістікте жаңа құрылым түзілу нәтижесінде тұрақтылыққа алып келеді. Нәтижеде шағын топтасқан конформацияға өтеді, ол жерде иондалған карбоксилатты топтардың қарама–қарсы итеріліс, яғни электростатистикалық күштердің ассоциациясы, молекулааралық күштерден басымдығы орын алады. Бұл құбылыстар карбоксилатты топтардың болуымен жеңілдетілген ерітіндідегі кеңістіктік торлы құрылымның түзілуінің себебі болар, сонымен, ол флокуляциялаушы әсердің жойылуына және зерттелген ерітінділердің МБЖ суспензиясына тұрақтандырушы әсерінің пайда болуына алып келуімен түсіндіреді.

Жоғарыда көрсетілгендей, МБЖ–ның және ластанған топырақтың микроқұрылымы аморфты және кристалды бөліктерден тұратындығы, жалпы жүйенің адгезиялық қасиетінің жоғарылауы және кристалды құрылым түзу дәрежесі, оның құрамындағы парафиндердің асфальтендер және шайырлардың жиынтық мөлшеріне тәуелді екендігі анықталды. МБЖ–ның кристалды құрылымды ыдырату және адгезиялық қасиетін төмендету бірінші кезектегі негізгі мәселенің бірі екендігі айқындалды. Бұдан бұрында ғалымдар жүргізген ғылыми–зерттеулер нәтижелерінде, олар МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігін ажыратып алуда ББЗ–ны сілтілік ортада қолданғаны белгілі (NaOH, NaSiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> және т.б.). Бірақ бұл жағдайда толық мақсатқа жету қиындығы айтылған. Сол себепті МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алуда бірнеше бір–бірімен байланысқан, яғни, адгезиялық, кристалдық құрылымнан, басқа жібіткіштік диспергациялау, депрессорлық процестерді қолдану және кристалдық құрылымның бөліктерін локализациялау арқылы адгезиялық қасиеттерін төмендетуді жүзеге асыру қажеттілігі туындайды. Сол себепті МБЖ–дан және ластанған топырақтан органикалық бөлігін ажыратып алу процесін оңтайландыру және тиімді технологияны қолдану үшін МБЖ–ны және ластанған топырақты бастапқыда еріткіште (бензол) ерітіп, суспензиялау мен сабындау

(гидролиз) процесін жүргізу қарастырылған. Асфальтендермен шайырлар молекулалық массасы 1500–2200 олар бензолда ериді. Себебі қышқылды шайырлар, яғни асфалттогенді қышқылдар және олардың ангидридтері, онда карбоксил топтарымен бірге гидроксил топтары есебінен ериді. Шайырлардағы карбоксил топтарының барлығын ескере отырып гидролиз процесін жүргізу қажет, бірақ 100°C-ден төмен температура, себебі олар 120°C-ден жоғары қыздырғанда ангидридтерге өтіп сабындау процесін жүргізу мүмкін болмайды.



МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алуы, сілтілік ортада ББЗ, депрессорлар, флокулянттардың қатысында механикалық араластырудың және ультрадыбыстық өрістің бірлескен әрекетінің нәтижесінде жүзеге асырылды, яғни МБЖ–ның және ластанған топырақтың құрамындағы компоненттерімен химиялық әсерлердің үйлескен өзара әрекеттестікке негізделген факторлары, бөліну процестерін жандандырып, синергизм процесін арттырады.

МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігінің құрамы күрделі материал, компоненттері және молекулалық салмақтары әр түрлі, химиялық құрылымы және гидрофильді–липофильді тепе–теңдік шамасы бойынша бір–бірінен айырмашылықтары бар. Оның құрамында парафиндер, олефиндер, ароматты және циклді қосылыстардан басқа амфотерлік сипатқа ие және беттік белсенді қасиеттерге ие көптеген компоненттерден (асфальтендер, шайырлар, карбоксилді қышқылдар және т.б.) тұрады.

Демек, осы полярлық байланыстырушылар иондалушы топтарымен бірге органикалық қосылыстардың, битумдалған құм–жұмыс ерітіндісі жүйесіндегі фазааралық қасиеттерді анықтайды және бірқатар параметрлердің (мысалы фазааралық тартылыс) ерітіндідегі рН мәні мен электролиттер концентрациясына тәуелділігінің сызықтық емес сипатын негіздейді. Органикалық бөліктердегі асфальтендер, шайырлар, карбоксилді қышқылдар – қатты бөлшектер–су гетерогенді жүйесінің бөліну процесінде фазааралық қасиеттер маңызды рөл атқарады. Фазааралық тартылыстар фазааралық беттердің (мұнай–су, мұнай–қатты) реологиялық және электрлік қасиеттері сілтілік сулы ортада сабындандыру жүргізіліп жатқан бөліну процесінің тиімділігіне күшті әсер етеді.

Сілтілік ортада депрессорлар, ББЗ мен ЭПАНТ флокулянты әсерінен ерігіш тұздар формасындағы табиғи ББЗ түзе отырып, органикалық қышқылдарды бейтараптандыру, ББЗ–ның рН ортасы мен концентрациясының артуы, ерітінді компоненттерінің иондалуы, жүйенің фазааралық бетіндегі электр зарядтарын өзгертеді.

ББЗ мен ЭПАНТ флокулянтының концентрациясы мен рН шамасының артуы нәтижесінде, біріншіден, гидрофильдік–липофильдік тепе–теңдікті гидрофильділіктің тұсына қарай (–COOH топтарын–COON ауыстыру) ығыстырылады; екіншіден, органикалық ерітіндіде және сулы ортадағы табиғи ББЗ–ның концентрациясын арттырады; үшіншіден, МБЖ–ның және ластанған

топырақтың құрамындағы органикалық бөліктер/еріткіш, битум/су және мұнай/су шекарасындағы фазааралық тартылысты белгілі бір шеңберге дейін төмендетеді; төртіншіден, құм мен битум (мұнай) бөлшектерінің теріс зарядын күшейтеді. Сабындану процесін жүргізу МБЖ-дағы және ластанған топырақтағы органикалық бөлігін сулы органикалық еріткішке майлы қабат түрінде қалқып шығуды қамтамасыз етеді және жалпы жүйенің жібіткіш қасиетін жоғарылатып, беттік тартылыстың артуы флокулянттың дисперстік фазаны агрегациялау және шөктіру процесін оңтайландырады.

Сілтілік деңгейі төмен болса, органикалық бөлік құрамындағы асфальтендер, шайырлар, карбоксилді қышқылдар мен кварцтық құм арасындағы адгезияның төмендеуіне, итерілістің электростатикалық күшінің артуына, құм бөлшектерінен битум бөлінуіне және оның жұмыс ерітіндісіне және оның бетіне қалқып шығуына ықпал етеді.

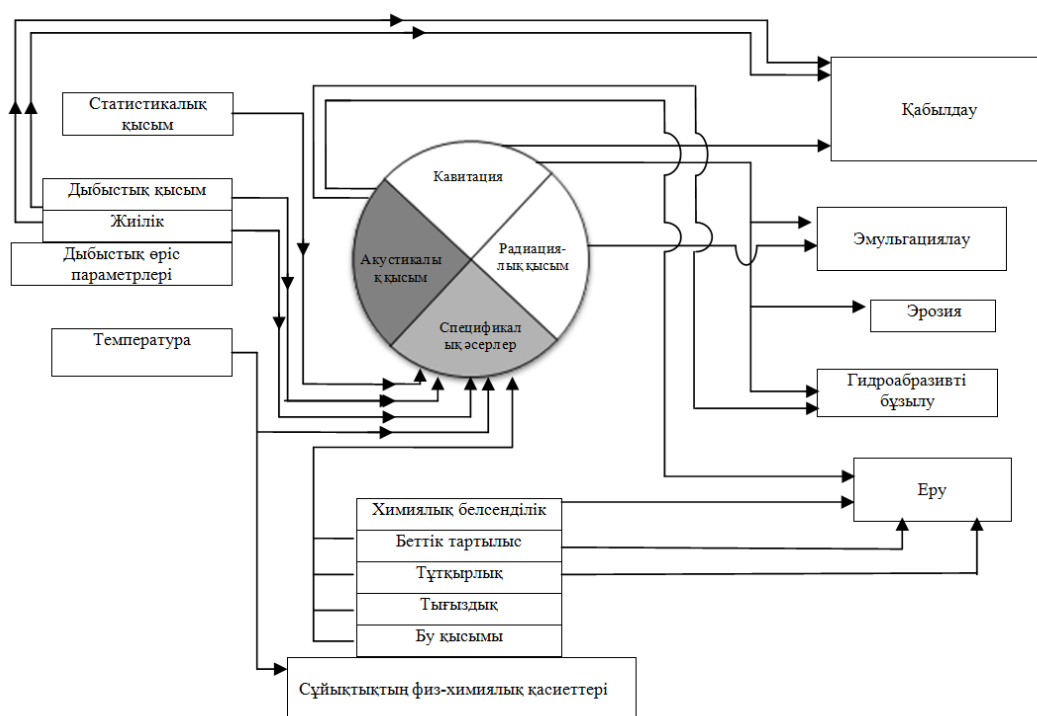
### **3.2 Иман–Қара кен орны МБЖ–сының минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алуда механикалық, химиялық әсер мен ультрадыбыстық өрістің гетерогенді жүйелерге әсерін зерттеу**

#### **3.2.1 Ультрадыбыстық өрістің, механикалық араластырғыштың, ББЗ–ның МБЖ ерітінділерінде адгезиялы беттік жұқа қабаттарына әсер етуші факторлары мен механизмдері**

Ультрадыбыстың әсер етуінен кристалдық құрылымдардың бұзылуы, адгезия қасиеттерінің және сұйықтықтағы қатты бөлшектерде беттік мұнай қабыршақтарының бұзылуы кавитацияның және акустикалық ағыстардың әсерінен орын алады. Кавитация мен акустикалық ағындардың мөлшері мен жылдамдығы, сондай-ақ, радиациялық қысымның мәні, дыбыстық өрістің жиілігі мен қарқындылығына, сұйықтықтың физикалық қасиеттеріне, әсіресе оның температурасына тәуелді. Ультрадыбыстық лас қабыршақтардың бұзылуы, бөлінуі немесе аздап еруінің себебі - сұйықтықта акустикалық өрістің жатуы салдарынан пайда болатын химиялық белсенді орта мен факторлардың бірлесуі. Ультрадыбыстық механизмге әртүрлі факторлардың ықпал етуін төмендегі сызба түрінде көруге болады.

14 - суретке сәйкес бағдарлардың бағыты беттік қабыршақтардың бұзылу процесіне әрбір фактор қалайша әсер ететіндігі көрсетеді. Жоғарғы қатарында ультрадыбыстық әсер механизмінің мүмкін болатын бес нұсқасы көрсетілген, қатты фаза бетінің ластану табиғатына байланысты, тазарту кезінде әртүрлі процестер маңызды рөл ойнауы мүмкін [159]. Адгезия және әлсіз өзара байланысқан бұзылыстар негізінен пульстік кавитациялық көпіршіктердің әсерінен болады. Мұнайлы немесе басқа да ластанушы қабыршақтардың жиектерінде көпіршіктер қарқынды тербеле отырып, кристалдық құрылымын бұзылуымен қабыршақтың бетпен ілінісу күшін жояды, пленканың астына енеді, бұзып, оны қабаттайды. Радиациялық қысым және дыбыс капиллярлық әсер жұмыс ерітіндісінің микротесіктерге, ақауларға және бос арналарға енуіне ықпал етеді. Акустикалық ағыс беттерде ластанулардың жылдам жойылуына әрекет жасайды. Егер ластықтар бетпен берік байланыста болса, онда оларды бұзып жою үшін

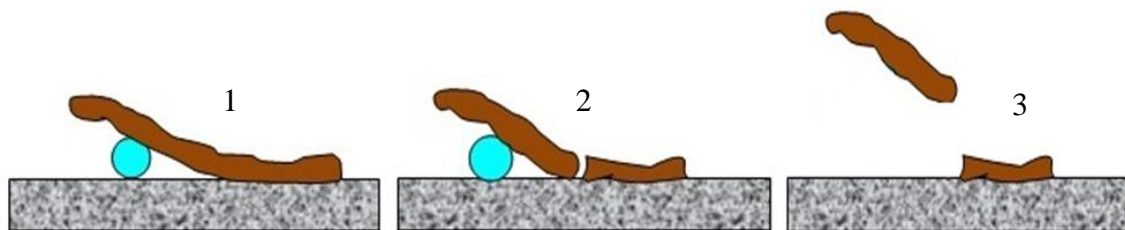
бетте микросоққылық әсер тудыратын, атылатын кавитациялық көпіршіктердің болуы шарт.



Сурет 14 – Ультрадыбыстық өрісте беттік мұнай қабыршақтардың бұзылуы

Кавитациялық көпіршіктер пульс жасаған кезде мұнайлы немесе басқа да ластаушы бетке динамикалық жүктемелер әсер етеді. Кавитациялық көпіршіктер қабыршақтың бетін микросоққымен бұзады. Микросоққылық жүктемелердің қысымы белгілі бір шамаға дейін бірден артады, содан кейін жүктеме қайтадан лезде азаяды. Осындай жүктемелерден туындаған кернеу локаль және бірыңғай болмағандықтан, қабыршақта ластанулар, сызаттар, сондай-ақ эрозия пайда болады. Пульс жасаушы көпіршіктер сұйықтық-қатты дене шекарасында айтарлықтай микросоққылық жүктемелер тудырмайды. Пульстеуші кавитациялық көпіршіктердің беттік қабыршақтарды бұзуы мүмкін үш механизмі бар: қабатталу, сызықтықталу және эмульгациялау. Бұл жерде ББЗ-ны қолдану нәтижесінде МБЖ-ны және ластанған топырақты диспергациялау, эмульгациялау нәтижесінде Ребиндер эффекті артып, депрессорлардың әсерінен кристалдық құрылым түзілу дәрежесі өзгереді.

Қабатталу механизмі келесіге негізделген: пульстеуші көпіршік қатты фазаның бетіне және қабатталған қабыршақтың ішкі бетіне «жабысады» және Ребиндер эффектісіне байланысты төмендегідей механизмде жүру мүмкіндігі 15-суретке сәйкес жоғары [160]. Көпіршіктің тербелісі қарқынды болған кезде қабыршақтың бетінде оны бетінен үзіп жіберетін күштер әсер ете бастайды. Егер қабыршақтың бетпен ілінісу күштері қабыршақтың беріктігінен асып түсетін болса, онда оның бос кесегі үзіледі.



1 – қабатталудың бастапқы фазасы; 2 – қабыршақ кесектерінің үзілуі; 3 – ажыратылған мұнай қабыршағы және ерітіндіге өтуі

Сурет 15 – Кавитациялық көбіктің пульс жасауы кезінде мұнай қабыршағының қабатталу схемасы

Егер қабыршақтың беріктігі ілінісу күшінен асып кететін болса, қабыршақ бетпен қабатталады. Көп ретті пульстен кейін кейбір көпіршіктер үлкен жылдамдықпен жарылады және ластану қабыршағы кавитациялық көпіршік үшін қарастырылған жағдайға ұқсас бұзылады.

Адгезиясы әлсіз жіңішке қабыршақтарды жою кезінде пульс жасайтын көпіршіктердің әсерінен жоюдың басқа механизмі былай сипатталады: беттерде орын алмастырып жүрген пульстеуші көпіршік «тазартылған ашытқылар» қалдырады. Аталған ашытқылардың бағыты көпіршіктердің қозғалу траекториясымен сәйкес келеді. Бұл жағдайдағы кавитациялық көпіршіктердің жойқын әсерін ірі тұрақсыз көпіршіктердің ұсақ көпіршіктерге бөлінуі кезінде үлгінің бетіндегі сұйықтық сызықтарының соққыларымен түсіндіруге болады. Пульс жасайтын көпіршіктер бетке әлсіз адгезиялы қабыршақтарды бұза отырып, тазартылып жатқан бетпен тығыз байланысқан қабыршақтарға ешқандай әсер етпейді [161].

Диспергациялау және эмульгациялау кезінде қабыршақтың бұзылу механизмі келесідей негізделген: өңделетін жыныс пен мұнайлық фазадағы газ көпіршіктері дыбыстық өрісте пульс жасап және акустикалық ағыстардың әсерінен орын ауыстыра отырып, өзін қоршаған заттардың бір бөлігін өзіне ілестіреді.

Массалардың орын ауыстыруы мұнай қабыршақтарының үзілуіне түрткі болды. Кавитациялық көпіршіктер газ көпіршігін талшықтайтын қабыршақтың бетіндегі судың ұсақ тамшыларын шашады. Пульс жасаушы көпіршік ультрадыбыстық тербелістердің көзі болатындықтан, оның беткі тамшылары жерге түсіп, соғылып, ультрадыбыстық сәулелендіргіштің бетіндегі сұйықтықтың жіңішке қабатының ұшып кетуін еске түсіреді [162].

Газ көпіршіктері өз кезегінде екі жақты рөл атқарады: микроағыстардың есебінен тамшыларды өзіне тартып алады, сосын оларды соққылайды, сөйтіп олардың бетіне түскен тамшыларды жіңішке дисперсті эмульсиялар түзе отырып шашыратады. ББЗ–ның және ультрадыбыстың әсерінен тамшылардың қалыңдыққа ену дәрежесі өзгеріп, мұнай қабыршағының физика–механикалық қасиеттері айтарлықтай өзгереді және оның бетпен ілінісуінің беріктігі азайғандықтан, қабыршақтың жойылуы оңайлайды. Қабыршақ беттік қабаттан



бастап жойыла бастайды, оның қабаты қаншалықты қалың болса, қабыршақтың жойылуы да соншалықты қиын болады, өйткені ақауға оңай ұшырайтын төменгі қабаттар кавитациялық көбіктердің пленканың бұзуына кедергі жасайтын демпфердің қызметін атқарады.

Қабыршақ өте жұқа болса да, оның беттен жойылуы қиын болады, өйткені қалған ластанулар мөлшері аз болғандықтан оның тамшыларының түзілуіне жағдай болмайды.

Ерімейтін ластықтарды жою кезінде химиялық бейтарап ерітінділерде тазалау жылдамдығы ультрадыбыстық кавитацияның қарқындылығына тәуелді. Ерігіш ластарды жою кезінде акустикалық ағыстар айтарлықтай маңызды орын алады, әсіресе, қатты дененің бетіне жаңа еріткіштердің келуін жандандыратын шекаралық қабатта пайда болатын құйындық микро ағыстар [163].

Қатты денемен шекаралас жатқан ламинарлы қатпар қабатының қалыңдығының азаюы механикалық араластырудың, ультрадыбыстық өрістің және химиялық әсерлердің нәтижесінде жүзеге асырылады.

Шприцтен ағатын мұнай тамшысы мен жұмыстық ерітінді шекарасындағы фазааралық тартылыс мына қатынастар негізінде жүргізілді:

$$2\pi r\sigma = \Delta\rho g V = 4/3\pi R^3 \Delta\rho g, \quad (5)$$

мұндағы:  $\sigma$  – фазааралық қатынас, мН/м;

$r$  – капилляр радиусы (шприц инелері),  $r = 5 \cdot 10^{-4}$  м;

$\Delta\rho$  – мұнай мен жұмыс ерітіндісі тығыздығының айырмасы,  $\Delta\rho = 200$  кг/м<sup>3</sup>;

$g = 9.8$  м/с<sup>2</sup> – еркін түсу үдеуі;

$V$  – мұнай тамшысының көлемі, м<sup>3</sup>;

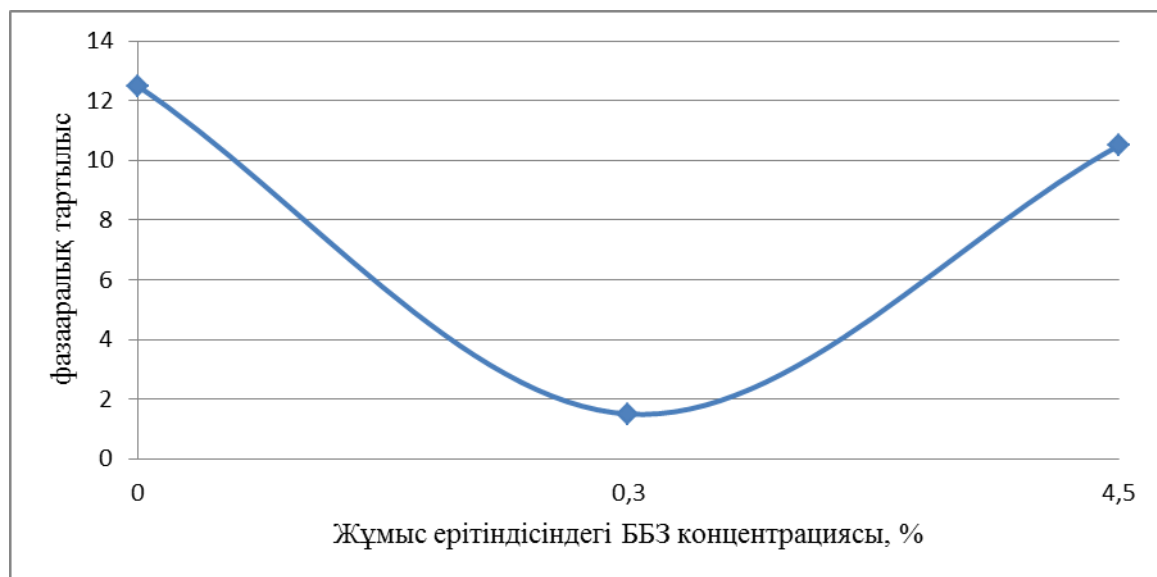
$R$  – мұнай тамшысының радиусы, м.

Соған сәйкес,  $\sigma$  есептеуге арналған теңдеу мынадай болады:

$$\sigma = \frac{2 \cdot \Delta\rho \cdot g \cdot R^3}{3 \cdot r} \quad (6)$$

Төмендегі 16 - суреттен көріп отырғанымыздай, фазааралық тартылыс минимумы ББЗ–ның 1% массаға тең концентрациясына сәйкес келеді. Бұл кезде мұнай өнімінің шығуы төмен болады және ұсақ дисперсті эмульсиялар түзіледі. ББЗ концентрациясы төмен болған облыстарында эмульсия мүлдем түзілмейді, ал жоғары болған облыстарда эмульсия бұзылады. ББЗ жоғары ортада еритін ББЗ түзілу мүмкіндіктері жойылады және ерімейтін ББЗ құрамы ғана арта түсуі мүмкін. Қышқылды функционалдық топтар толығымен иондалды және ББЗ иондарының концентрациялық ион күштерінің артуы фазааралық тартылысты көбейтеді. Соған сәйкес эмульсияның төзімділігі төмендеп, коалесценция процестері күшейеді. Соңында ББЗ иондарының артық мөлшері эмульсияның тепе–тендігін толық жояды.

Фазааралық қатынастың жұмыс ерітіндісіндегі ББЗ–ның концентрациясына тәуелділігін есептеу нәтижелері 16-суретке сәйкес көрсетілген.



Сурет 16 – Фазааралық қатынастың «мұнай–жұмыс ерітіндісі» шекарасындағы ББЗ концентрациясына тәуелділігі

Сонымен, беттік және фазааралық тартылысы өлшеуге жүргізілген зерттеулер мұнай құрамдас гетерогендік қоспаларды аралас химика–ультрадыбыстық өңдеу процесінде ББЗ–ның жаңа табиғи формалары түзілетіндігін жанама түрде растайды және олардың бөліну кинетикасы жөніндегі тәжірибелердің нәтижесімен сәйкес келеді.

МБЖ-да беттік қабыршақтардың бұзылу процесіне, органикалық қосылыстардың адгезия және өзара байланыстарының үзілуі кристалдық құрылымының бұзылуы немесе өзгеруі бірнеше факторларға яғни химиялық, механикалық, ультрадыбыстық өрістің әсеріне тәуелді екендігі анықталды.

Бастапқы сатыда жүйенің сабындану, суспензиялау, диспергация, эмульгациялау процестерін дамытатын акустикалық ағыс, пульстік кавитация, микро соққылық әсерлердің артуы нәтижесінде Ребиндер эффектінің артуы және депрессорлардың әсерінен кристалдық құрылым түзу дәрежесі өзгеретіндігі байқалады.

Екінші сатыда органикалық бөліктің ерітіндіге өтіп минералдық бөліктің процесінде агрегация және флокуляцияда дисперсті жүйеде, көпірлі байланыстар механизмі бойынша жүреді. Нәтижесінде МБЖ-дың органикалық бөлігінің минералдық бөлігінен ажырауын қамтамасыз етеді.

Сонымен қатар беттік және фазааралық тартылысы өлшеуге жүргізілген зерттеулер мұнай құрамдас гетерогендік қоспаларды аралас химиялық және ультрадыбыстық өңдеу процесінде ББЗ-ның жаңа табиғи формалары түзілетіндігін жанама түрде растайды және олардың бөліну кинетикасы жөніндегі тәжірибелердің нәтижесімен сәйкес келеді.

### 3.3 Иман–Қара кен орнының мұнайбитум жыныстарынан бөлініп алынған органикалық бөлігінің фракциялық құрамын зерттеу

#### МБЖ органикалық бөлігінің фракциялық құрамын анықтау

МБЖ-дан бөліп алынған органикалық бөлігін фракциялық құрамын қайнау температураларының интервалы және экстракция әдістері бойынша анықталды. Фракцияларға ажырату 470–500°C-ге дейін айдауға арналып, ондағы мұнай өнімдері мен компоненттер құрамын және мұнай фракцияларын бөліп алып зерттеуге арналған ректификациялық АРН-2 және АРНС приборында жүргізілді.

Иман–Қара қазба орнындағы органикалық бөлшегінің фракциялық құрамы қайнау температурасының интервалдары бойынша анықталды: 150; 150–200; 200–250; 250–350°C.

6 - кестеден көріп отырғанымыздай, бензиндік және лигроиндік фракциялар 180°C-ге дейінгі температурада қайнайды, яғни үлгінің жоғалтқан массасы 0,87 г-ға сәйкес келеді. Содан кейін керосиндік–газойлдық массалар 200–300°C (320°C) температурада қайнайды да, масса жоғалту 0,9 г, майлардың қайнау температурасы 300°C–тан жоғары, масса жоғалуы 0,9 г және соңғысы 350°C–тан жоғары температурада қайнайтын парафиндер, жеңіл майлы фракциялар, орташа және ауыр фракциялар, шайырлар, асфальтендер және карбендер. Масса жоғалту 12,95 г құрайды (6-кесте).

Кесте 6 – Иман–Қара қазба орнындағы органикалық құрамының фракциялық құрамы (1 үлгі)

Қайнау температураларының интервалы, °С	Кирдің массасына қатысты фракцияның құрамы%	Кирдің органикалық бөлігінің массасына қатысты фракцияның құрамы%
150–ге дейін	0,86	5,5
150 – 200	0,51	3,2
200 – 250	0,32	1,92
250 – 300	0,11	0,64
300 – 350	0,91	5,77
350–ден жоғары	12,94	83
Қорытынды	15,6	100
Қайнау температуралары бойынша		
150–ге дейін	0,87	5,5
200–ге дейін	1,36	8,63
250–ге дейін	1,64	10,57
350–ге дейін	2,64	16,99
350–ден жоғары	15,4	100

3, 4 - кестелерден шығатын қорытынды екінші үлгімен салыстырғанда бірінші үлгіде жеңіл фракциялар көбірек, ал екінші үлгінің құрамында ауыр фракциялардың мөлшері айтарлықтай басым (12,95 г немесе 83%).

Шайырлар мен асфальтендер құрамының мөлшерін жұмыста сипатталған әдіске сәйкес анықтады. МБЖ-ның органикалық құрамын адсорбционды бөлуді орындай келе айтатынымыз, 2-ші үлгіде ақ реңі бар қарақоңыр аумақтар бар. Бұл шайырлы заттардың 0,345 г немесе 28,63% бар болуымен, сондай-ақ полицикл хош иісті көмірсутегілердің 0,455 г немесе 37,76% және асфальтендердің – 0,405 г немесе 33,6% бар болуымен түсіндіріледі. Ал 1-ші үлгіде асфальтендер – 1, 87% немесе 0, 02 г, сондай-ақ, едәуір мөлшерде шайырлы заттар бар, 13% немесе 1,05 г, бұған қара-қоңыр аумақтардың бар екендігі куә.

Алынған нәтижелерді салыстыру мен растау үшін, сонымен қатар МБЖ-ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігін минералды бөліктен ажыратудың әзірленген әдістердің тиімділігін бағалау үшін экстракция әдістері қолданды.

Экстракция әдісімен МБЖ-ны алуды келесідей жүзеге асырылды: спирт-бензолды қоспамен (1:1, 1:2) 80°C температурада, экстракциялар сатысының саны 1. Мұнайбитумдалған жыныстағы органикалық бөлшектің құрамы 13–16%-ын құрады.

Осы ретте анықталғандай, МБЖ-ның және ластанған топырақтың органикалық құрауышы майлардан, шайырлардан, асфальтендерден тұрады, ал бөлінген зат мальталар болып табылады. Битумдардың барлығында оңай қайнайтын (бензиндік) көмірсутектер аз болады, олардағы 200°C кезіндегі дистилляттардың құрамы бар болған 4–4,5%-ды құрайды. 350°C ашық отындық фракциялардың сомалық шығуы тек 20%-ға жетеді.

Битумдалған жыныстан битумның бөлінуі Сокслет аппаратында бензол қоспасымен экстракциялау әдісі қолданылып жүзеге асырылды: этанол мен МБЖ-ның қатынасы 1: 1 экстрагентті толық түссіздендіріледі. Содан кейін еріткіш айдау арқылы бөліп алынады, айдалған және буланбаған органикалық зат 40–50°C кезінде вакуумда тұрақты массаға дейін кептірілді. Органикалық массаның шығымы бастапқы шикізат массасының шамамен 20 %-ын құрайды [164]. Сонымен бөлінген табиғи битумның құрамында күкірттің, азоттың, оттегінің, ванадийдің, никельдің гетероорганикалық қоспалары бар екендігі анықталды.

Асфальтендерді МБЖ-дан және ластанған мұнайлардан және битумнан Гольденің модификацияланған ыстық әдісі бойынша жүргізілді. Бастапқы материалдың өлшенген салмағын петролейндік эфирдің 40 мл көлемінде ерітілді. Ерітінді 24 сағат бойы қараңғы орында бөлме температурасында сақталады, содан кейін 50°C-та 1 сағат бойы ұстап тұрылды. Асфальтендерді майлар мен шайырлар Сокслет аппаратында петролейндік эфирмен жуылды. Экстракция аяқталған соң, асфальтендер Сокслет аппаратынан хлороформен экстракциялау арқылы алынды. Ол еріткішті түссіздендіруге дейін жүргізілді [164]. Хлороформды айдап шығарылған соң, асфальтендерді вакуумда 40–50°C-та тұрақты массаға дейін кептірді.

МБЖ-ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігінің фракциялық құрамын қайнау температураларының интервалы бойынша анықтады. МБЖ-ның және ластанған топырақтың петри тостағаншасында теңдей қабатпен

алынған өлшенген салмағын (25 г) кептіру шкафына қойып, белгіленген температурада (150; 150–200; 200–250; 250–350°C) ұстап тұрылды. Әрбір сағат сайын сынаманы суытып, салмақ жоғалуын анықтады. Жоғалтқан массаның мөлшері бойынша кирдің органикалық бөлігінің мөлшері жайында тұжырым жасалынды. Иман–Қара қазба орны МБЖ-ның органикалық бөлігінің фракциялық құрамы 150; 150–200; 200–250; 250–350°C–қа дейін қайнау температурасының интервалдары бойынша анықталды (7-кесте).

Кесте 7 – Иман–Қара кен орны МБЖ-ның органикалық бөлігінің фракциялық құрамы

Қайнау температурасының интервалы, °С	Фракцияның құрамы, % кир массасына қатысты	Фракцияның құрамы, % кирдің органикалық бөлігінің массасына қатысты
150 –ге дейін	1,59	12,08
150 – 200	1,52	11,55
200 – 250	0,99	7,52
250 – 300	0,97	7,37
300 – 350	1,87	14,21
350 –ден жоғары	6,22	47,26
Барлығы	13,16	100
Қайнау температурасы бойынша		
150–ге дейін	1,59	12,08
200–ге дейін	3,11	23,63
250–ге дейін	4,1	31,16
350–ге дейін	6,94	52,736
350–ден жоғары	13,16	100

Бензиндік және лигроиндік фракциялар (180°C) бұл үлгі массасының 1,59 г жоғалуына сәйкес келеді, содан кейін керосинді – газойлды фракциялар 200–300°C–қа дейін температурада қайнайды (320°C), массаның жоғалуы 3,48 г құрады, майлы фракциялар 300°C–тан жоғары температурада қайнайды, массаның жоғалуы 1,82 г және 350°C–тан жоғары температурада (парафиндер, жеңіл майлы фракциялар, орташа және ауыр майлы фракциялар, шайырлар, асфальтендер және карбендер) массаның жоғалуы 8,09 г құрады.

Элементтік талдау мен ИҚ–спектроскопияның негізінде анықталғандай, МБЖ органикалық құраушысы битумды мұнай коллоидты дисперстік жүйені білдіреді. Ол майлардан, шайырлардан, асфальтендерден тұрады. Осы ретте бөлінген битумдар мальта болып табылады және күкірттің, оттегінің, магнийдің, титанның, ванадийдің, марганецтің, никельдің, мырыштың гетер органикалық қоспаларынан тұрады. Алған нәтижелерге сәйкес, МБЖ-ның органикалық бөлігінің құрамы массаның 8 ден 20%–ға дейін құбылады [165].

**Түтікте күйдіру әдісімен жалпы күкірттің құрамын анықтау.** МБЖ-ның жалпы күкірттің құрамын анықтау үшін түтікте күйдіру әдісі пайдаланылды. Бұл әдісте үлгілерді түтік тәріздес пеште 30–40 минут күйдіреді. 450–500°C температура кезінде бөлініп шығатын газдар абсорберде

сіңіріледі, содан кейін шыққан ерітінді аралас индикатордың қатысуымен 0,02 натрий гидроксидімен титрленеді. 1–ші үлгідегі күкірттің массалық үлесі 1,65%, ал 2–ші үлгідегі күкірттің массалық үлесі 2–0,4%–ды құрады.

Иман-Қара кен орнының МБЖ-ң органикалық бөлігіннің шығымы мен қасиеттері 8 кестеде келтірілген.

Кесте 8 –Иман-Қара кен орнының МБЖ-ң органикалық бөлігіннің шығымы мен қасиеттері

Көрсеткіштер	Иманқара
Күкірттің жалпы құрамы, % мас.	1,16
Тығыздығы $\rho_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	1,022
Элементтік құрамы, % мас.:	
Көміртегі	86,10
Сутегі	10,18
Оттегі	3,55
Азот	3,26
Коксталуы, % мас.	28,11
Күлділігі, % мас.	0,24
Сақина және шар әдісі бойынша жұмсару температурасы	23,1
80 <sup>0</sup> С кинематикалық тұтқырлығы	28,5
Қату температурасы <sup>0</sup> С	18,11
Иненің ену тереңдігі, d=0.1	25.13
Құрамы, % мас.	
Май	52,7
Шайыры	31,2
Асфальтен	16,2
МБЖ органикалық бөлігінің құрамы, соның ішінде:	14,92/100
Бензин (фр.нк-180 <sup>0</sup> С)	0,07/0,55
Дизельдік отын (180-350 <sup>0</sup> С)	1,62/10,63
Майлы дистилляттар:	
Фр. 350-400 <sup>0</sup> С	1,25/8,2
Фр. 400-460 <sup>0</sup> С	3,32/21,95
Барлығы	15/100

### 3.4 Иман–Қара кен орны мұнайбитум жыныстарының және ластанған топырақтың органикалық бөлігінен битум өндіру

Қазіргі таңда шетелдерде (Ресей, Канада, Швеция, Беларусь, Финляндия) өндіріліп жатқан битумдардың жалпы көлемінің 65%-ы жол битумдарын құрайды және олардың климаты бір бирине жақын болғандықтан, тотықтырылмаған және компаундирленген битумдарды қолдануда. Себебі олардың құрамында ауыр ароматты қосылыстар, шайырлардың болуы жоғары созылымдылық пен адгезиялық қасиеттерінің болуына сәйкес келеді. Соңғы екі он жылдықта, әдебиеттік шолулардан белгілі, тотықтырылған битумдардың топтық құрамын тексеру нәтижелері көрсеткендей, шикізаттар құрамында ароматты қосылыстардың мөлшері аз болса, онда битумның созылғыштығы

төмен болады. Сол үшін шикізаттар құрамында, ароматты қосылыстардың мөлшері төмен болған жағдайда, оларды тотықтыру нәтижесінде битумның созылғыштығын стандарттардың талаптарына сәйкестендіріледі [166].

Соңғы жылдары ғалымдар тотықтырылмаған және компаундирленген жол битумдарын қолданылғанда, асфальтты-бетонды төселген жолдардың жарылу-тұрақтылығы тотықтырылған жол битумдарына қарағанда едәуір жоғары екендігі анықталды [167].

МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен ажыратып алынған органикалық бөлігін айдау арқылы, яғни ректификациялау (термиялық деструкция) процесінің нәтижесінде мотор отындарды, майларды бөліп алған соң кубтық қалдықтан битум алу процесі зерттелінді. Битум алу процесінде битумның физика-механикалық қасиеттеріне госсипол шайыры және полиакриламидтың модификацияланған туындылары негізінде алынған компаундаушы полимерлердің ықпалы зерттелінді [168].

Тәжірибені компаундаушылардың концентрациясының диапазоны 0,01–1% болу кезінде қуаттылығы 60 Вт ультрадыбыстық ваннасы бар қондырғыда жүргізді. Қатты ұсақ немесе ірі бөлшектердің шөгу жылдамдығы және көлемі сидиментациялық әдіспен, ал олардың үлесі әр түрлі өлшемдердегі електерден өткізілген фракциялық зерттеулер нәтижесінде анықталды. Ал олардың коллоидты құрылымдарын салыстырғанда тотықтырылмаған жол битумдары майда дисперсті 84-87% бөлшекті (0,8-1,1 нм) құрайды және 11-14% ірі бөлшектерден (40,6-41,7 нм) тұрады.

Тотықтырылған битумда майда бөлшектер 29-32%, (1,5 нм), ірі бөлшектер 68-72% (43,5 нм) құрайды.

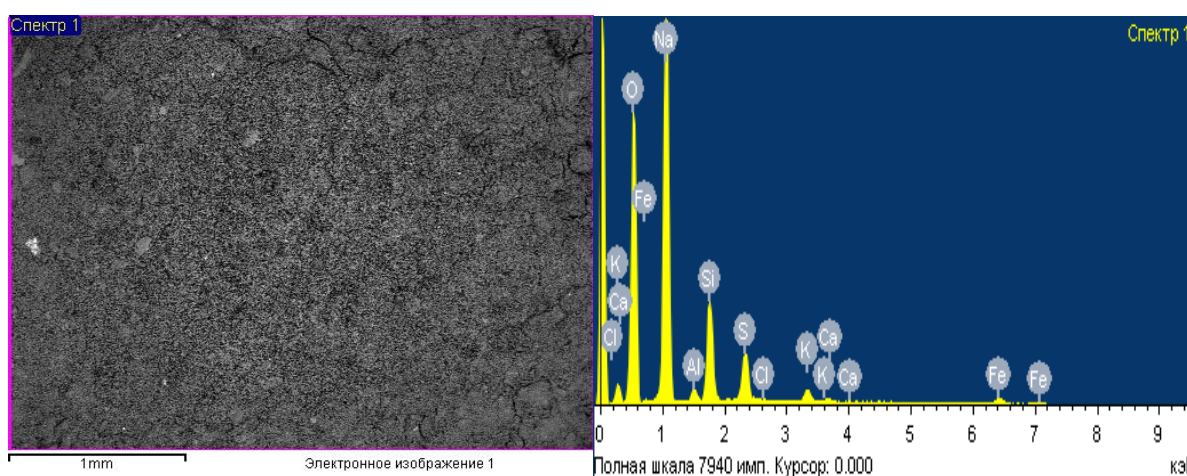
9 – кестеде Иман–Қара кен орнының мұнайбитум жыныстарынан бөлініп алынған органикалық бөлікті ректификациялау (термиялық өңдеу) нәтижесінде қалған кубтық қалдықтан алынған жол битумының физика– химиялық қасиеттері берілген. Сақина және шар әдісі бойынша битумның жұмсару температурасын анықтау уақыты ауада 30 мин. 61,60С, суда 15 мин. 63,20С, пенетрация ауада 30 мин. 85, суда 90 мин. 81–ге тең. Бұл көрсеткіштер синтезделінген жол битумдары қасиеттеріне қойылатын МЕСТ 22245–90 талабына сәйкес келеді. 17-сурет және 10-кестеге сәйкес Иман–Қара МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігінен алынған битум күлі сынамасының элементтік және минералдық құрамымен микроқұрылымы берілген.

Жол битумы сынамасының элементтік және минералдық құрамы әртүрлі силикаттардан, карбонаттардан, кальций, натрий, калий ферриттарынан құралғандығы көрініп тұр. Микроқұрылымы біркелкі майда дисперсті кристалды және аморфты бөліктерден құралған. Оның себебі жол битумы құрамындағы госсипол шайыры және полиакрилонитрил негізінде алынған полимердің диспергациялаушы, байланыстырушы және иілімді қасиеттерінің жиынтық әсерінің нәтижесі екендігі айқын [169].

Кесте 9 – Иман–Қара кен орнының мұнайбитум жыныстарынан бөлініп алынған органикалық бөлікті ректификациялау (термиялық өңдеу) нәтижесінде

қалған кубтық қалдықтан алынған жол битумының физика– химиялық қасиеттері

Қасиеттері	Ауада	Суда	Орташа
СжШ әдісі бойынша битумның жұмсару температурасын анықтау уақыты	$12^{40}$ – $13^{10}$ (30мин)	$13^{10}$ – $13^{25}$ (15мин)	(22,5 мин)
Температурасы $^{\circ}\text{C}$	61,6	63,2	62,4
Пенетрациясын анықтау уақыты	$10^{00}$ – $11^{30}$ (30 мин)	$11^{30}$ – $13^{00}$ (90 мин)	(60 мин)
Пенетрация	П <sub>1</sub> –85	П <sub>2</sub> –81	П <sub>орт</sub> –83



Сурет 17 – Иман–Қара МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігінен алынған битум күлі сынамасының элементтік құрамы және микроқұрылымы

Демек, алынған битумды майда дисперсті коллоидты жүйелерге, яғни, зөлді типке жатқызуға болады, ал тотықтырылған болса, үлкен дисперсті, золь-гель типіне жатқызуға болады [170].

Модификацияланған, яғни госсипол шайыры мен полиакриламид негізінде алынған полимерлерді қосу нәтижесінде алынған жол битумы иілімді, жақсы адгезиялық қасиетке ие екендігі анықталды, ол асфальт-бетонның гидрофобтығын жоғарылатып, су тұрақтылығын қамтамасыз етеді. Су тұрақтылығының артуы жол битумының көп жылдар бойы мүлтіксіз қызметін арттырады. Бұл нәтиже коллоидтық тұрақтылыққа алып келеді, тотықтануға жол бермейді және оның қызмет көрсету мерзімін арттырады [171-173].

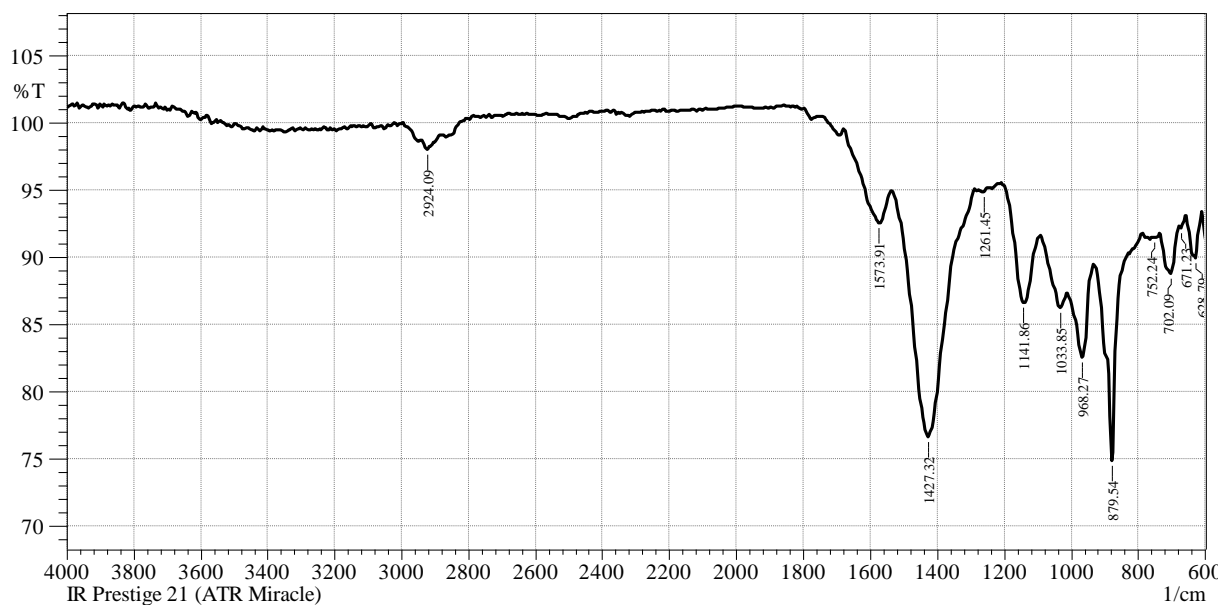
Сонымен қатар [174] жүргізілген зерттеулер көрсеткендей, су-лайлы, қара топыраққа қарағанда құмды топырақты тазалау әлде қайда тиімді.

Кесте 10 – Иман–Қара МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігінен алынған битум күлі сынамасының элементтік және минералдық құрамы

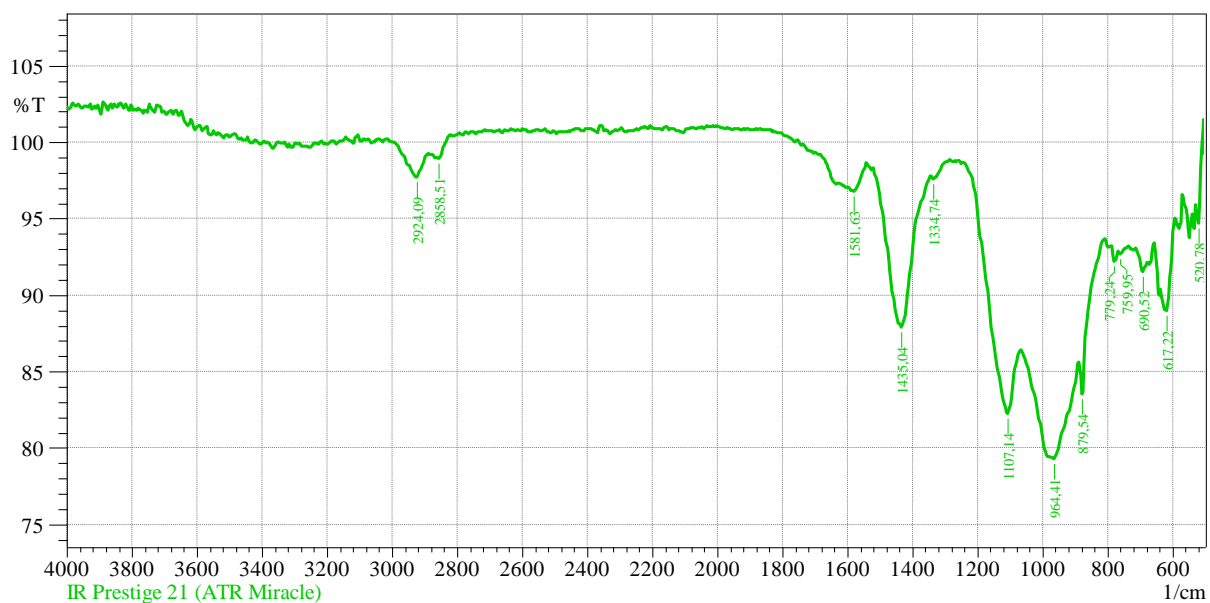


Элементтер	%	Оксидтер	%
O	41.78		
Na	41.23	Na <sub>2</sub> O	55,58
Al	1.08	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,04
Si	8.26	SiO <sub>2</sub>	17,67
S	4.12	SO <sub>2</sub>	10,3
Cl	0.17		
K	1.31	K <sub>2</sub> O	1,58
Ca	0.22	CaO	0,31
Fe	1.83	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,62

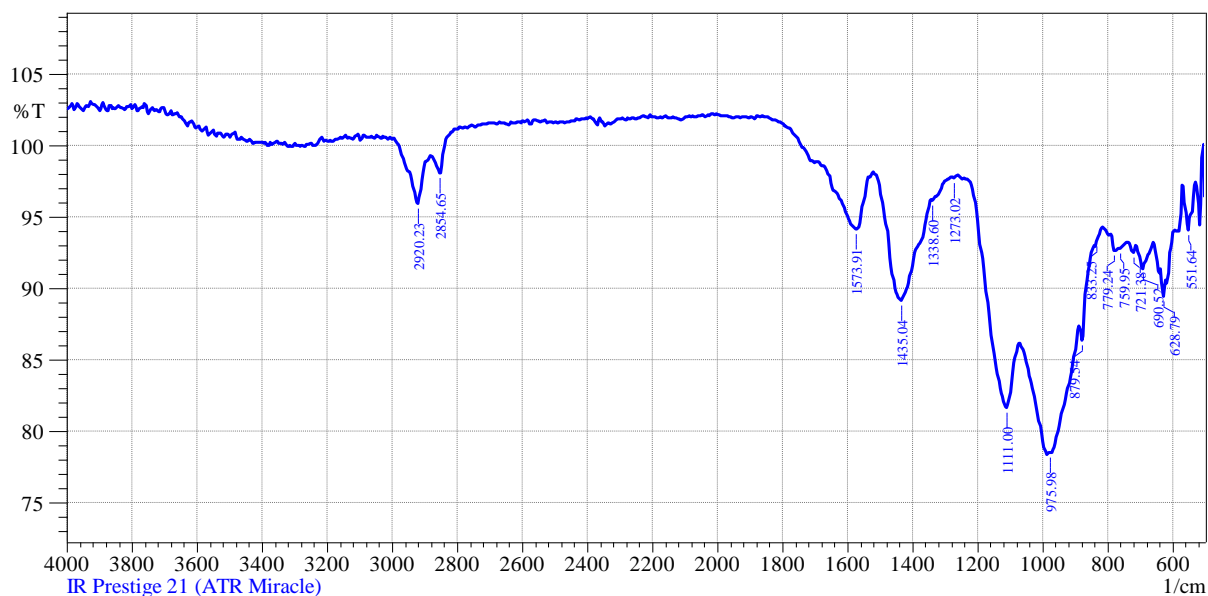
18, 19, 20-суреттерге сай Иман–Қара МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігінен алынған битум күлі (18-сурет), полиакриламид негізіндегі (19-сурет) және госсипол шайыры негізіндегі компаундаушылар қосу нәтижесінде алынған битумдардың (21-сурет) ИҚ–спектрі берілген. 18, 19, 20 суреттен көрініп тұрғандай негізгі ИҚ–спектрлер бір-біріне өте ұқсас. Жалпы алғанда Иман–Қара МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігінен алынған битум күлі сынамасының ИҚ–спектрінде бірнеше сіңіру жолақтары бар, атап айтсақ 2924, 1421, 1141, 1033, 968, 879, 702 және 678 см<sup>-1</sup> аймақтарында байқаймыз. Бұл сіңіру жолақтары 1427см<sup>-1</sup> –CH<sub>2</sub>–CO–метилен тобының деформациялық тербелістерін, 879см<sup>-1</sup> C–O–O–C байланыстарға тән. 1573, 1261 және 1141см<sup>-1</sup> сіңіру аймақтарын қанықпаған аминдермен NH топты байланыстарға жатқызуға болады. 600–800 см<sup>-1</sup> аралығындағы жолақтарды күкіртті байланыстармен CH<sub>2</sub> тобының деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді. 19, 20 суреттердегі ИҚ–спектрлерде аз мөлшерде өзгерістер байқалады. 1141, 1033, 968, 879 см<sup>-1</sup> сіңірілу жолақтары –CH<sub>2</sub>–CO–метилен тобының деформациялық тербелістерін, 879см<sup>-1</sup> C–O–O–C байланыстарға тән және ол сіңірілу жолақтарының ығысуы нәтижесінде кең көлемде жаңа сіңіру жолақтары пайда болады, яғни 1107, 964, 879 см<sup>-1</sup>. Бұл сіңіру жолақтардан кубтық қалдықтардан алынған жол битумының негізі асфальтендер, асфальтенді қышқылдар және шайырлардан тұратындығын болжауға болады. Демек, тотықтырусыз алынған жол битумы амфотерлік сипатқа ие және беттік–белсенді қасиеттерге ие көптеген компоненттерден (асфальтендер, шайырлар, карбоксильді қышқылдар) тұрады.



Сурет 18 - Иман-Қара МБЖ-ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігінен алынған битум күлінің ИҚ-спектрі



Сурет 19 - Иман-Қара МБЖ-ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігінен полиакриламид негізіндегі компаундашыны қосу нәтижесінде алынған битумның ИҚ-спектрі



Сурет 20 - Иман–Қара МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігінен госсипол шайыры негізіндегі компаундаушыны қосу нәтижесінде алынған битумның ИҚ–спектрі

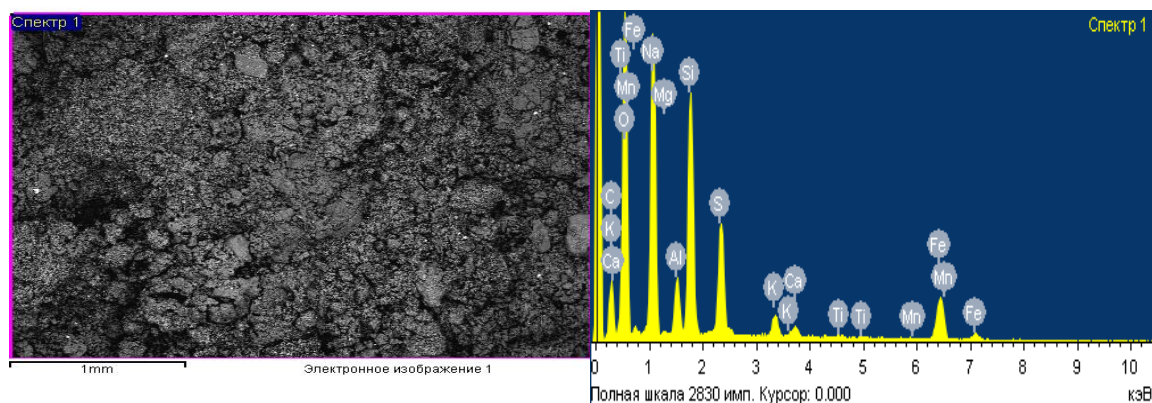
21 - сурет және 11 - кестеге сай Иман–Қара МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігінен полиакриламид, 22 - сурет және 12 - кестеге сай госсипол шайыры негізіндегі компаундаушыны қосу нәтижесінде алынған битумның элементтік және минералдық құрамы келтірілген. Жол битумы сынамасының элементтік және минералдық құрамы әртүрлі силикаттардан, карбонаттардан, кальций, натрий, калий ферриттарынан құралғандығы айқын. Компаундаушы полимерлерді қосу нәтижесінде адсорбциялық процестің дамуы мен дисперстік жүйенің агрегациялану нәтижесінде микроқұрылымы өзгеріске ұшырап, дисперсті кристалды және аморфты бөліктерден құралған құрылым түзілетіндігі байқалады.

Кесте 11 - Иман–Қара МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігінен полиакриламид негізіндегі компаундаушыны қосу нәтижесінде алынған битумның элементтік және минералдық құрамы

Элемент	%	Оксидтер	%
C	23.87		
O	35.19		
Na	17.27	Na <sub>2</sub> O	23,27
Mg	0.26	MgO	0,431
Al	2.13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,025
Si	8.53	SiO <sub>2</sub>	18,24

## 11-кестенің жалғасы

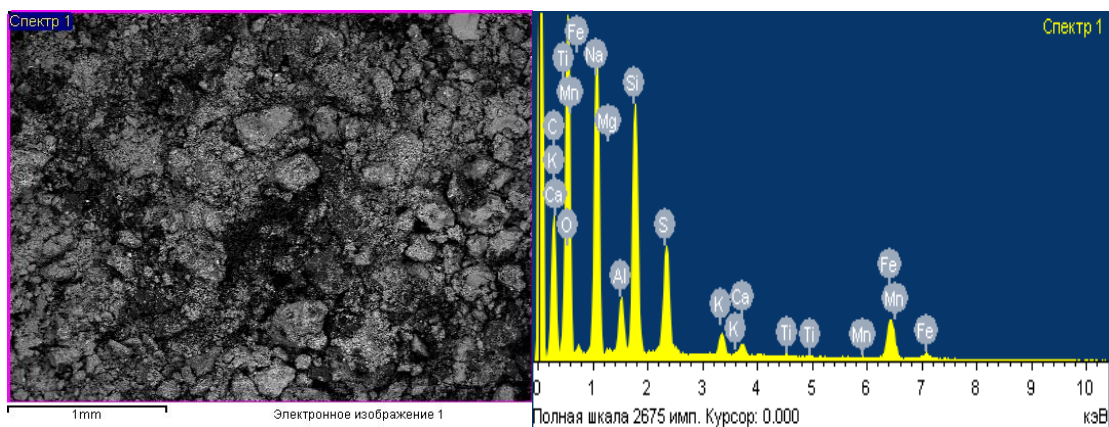
1	2	3	
S	4.34	SO <sub>2</sub>	10,85
K	1.07	K <sub>2</sub> O	2,359
Ca	0.56	CaO	0,783
Ti	0.16	TiO <sub>2</sub>	0,266
Mn	0.12	MnO <sub>2</sub>	0,154
Fe	6.49	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,280



Сурет 21– Иман–Қара МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігінен полиакриламид негізіндегі компаундаушыны қосу нәтижесінде алынған битумның элементтік құрамы және микроқұрылымы

Кесте 12 - Иман–Қара МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігінен госсипол шайыры негізіндегі компаундаушыны қосу нәтижесінде алынған битумның элементтік және минералдық құрамы

Элемент	%	Оксидтер	%
C	32.34		
O	34.23		
Na	14.45	Na <sub>2</sub> O	19,48
Mg	0.17	MgO	0,28
Al	1.58	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,99
Si	7.19	SiO <sub>2</sub>	15,38
S	3.33	SO <sub>2</sub>	8,325
K	0.89	K <sub>2</sub> O	1,07
Ca	0.52	CaO	0,73
Ti	0.15	TiO <sub>2</sub>	0,25
Mn	0.10	MnO <sub>2</sub>	0,13
Fe	5.04	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,2



Сурет 22 – Иман–Қара МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігінен госсипол шайыры негізіндегі компаундаушыны қосу нәтижесінде алынған битумның элементтік құрамы және микроқұрылымы

Зерттеулер нәтижесінде анықталғандай, компаундаушы полимерлерді қосу үрдісі оң нәтиже берді және ажыратып алынған органикалық бөлігінен ҚР мұнай өнімдері және жол битумы өндірісін жолға қоюға негіз бола алады.

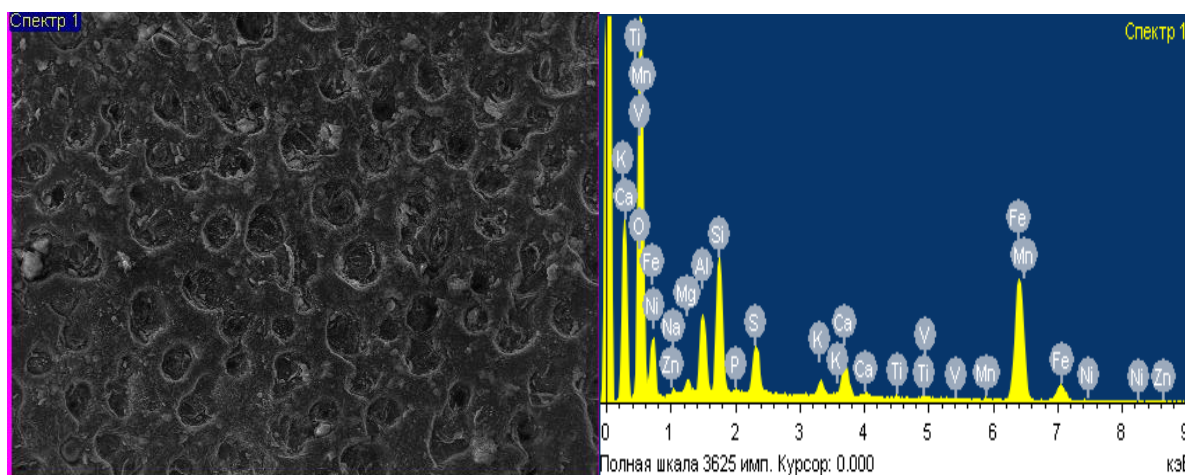
**3.5 Иман–Қара кен орнының мұнайбитум жыныстарынан және ластанған топырақтан органикалық бөлігін ажыратып алу процесінде еріткіштердің, депрессорлар, беттік белсенді заттар, флокулянттар ультрадыбыстық әсерін зерттеу арқылы механизмін анықтау**

**3.5.1 МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен, органикалық бөлігін ажыратып алу процесінде еріткіштердің әсерін зерттеу**

Иман–Қара кен орны МБЖ уайт–спиритте ерітіп суспензияны ультрадыбыстық өңделгеннен кейінгі минералдық құрамы мен микроқұрылымы 10-кестеде және 21-суретте көрсетілген. 10-кестеден және 21-суреттен көріп отырғанымыздай, үлгінің минералогиялық құрамында органикалық ерітіндіде механикалық құраушылар жеке–жеке жиналып қалған. Минералдық құраушылардың айтарлықтай бөлігі (~40%) қызыл–қара түсті кристалдары кальций мен кремний ферриттерінің минералдарынан ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  және  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) құралғандығын айқындайды. Алумосиликатты құраушы минералдардың құрылымы жанама гексагоналды және кестелі, басым бөлігінде пішіні құрт тәріздес, әдетте түссіз және платалы массаларда жасылдау болады (~40%). Аралық минералдар кальций мен магнийдің сульфатты қоспаларының аз мөлшердегі қосылыстары болып табылады, түссіз немесе аздап көк бояумен кестелік керілген пішіннің көмкерілген құрылымымен анықталады (~20%). 23-сурет және 13-кестеге сәйкес Иман–Қара кен орны МБЖ уайт спиритте еріген суспензиясы үлгісінің ультрадыбыстық өңдеуден кейінгі минералогиялық құрамы мен микроқұрылымы көрсетілген.

Кесте 13 – Иман–Қара кен орны МБЖ уайт спиритте еріген суспензиясы үлгісінің ультрадыбыстық өңдеуден кейінгі минералогиялық құрамы мен микроқұрлымы

Элемент	%	Оксидтер	%
O	48,28		–
Na	0,76	Na <sub>2</sub> O	1,024
Mg	0,99	MgO	1,64
Al	5,30	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,01
Si	8,16	SiO <sub>2</sub>	17,45
P	0,23	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,526
S	3,07	SO <sub>2</sub>	3,13
K	0,98	K <sub>2</sub> O	1,18
Ca	2,84	CaO	3,97
Ti	0,21	TiO <sub>2</sub>	0,35
V	0,22	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,34
Mn	0,19	MnO	0,27
Fe	28,38	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,58
Ni	0,14	NiO <sub>4</sub>	0,24
Zn	0,25	ZnO	0,31



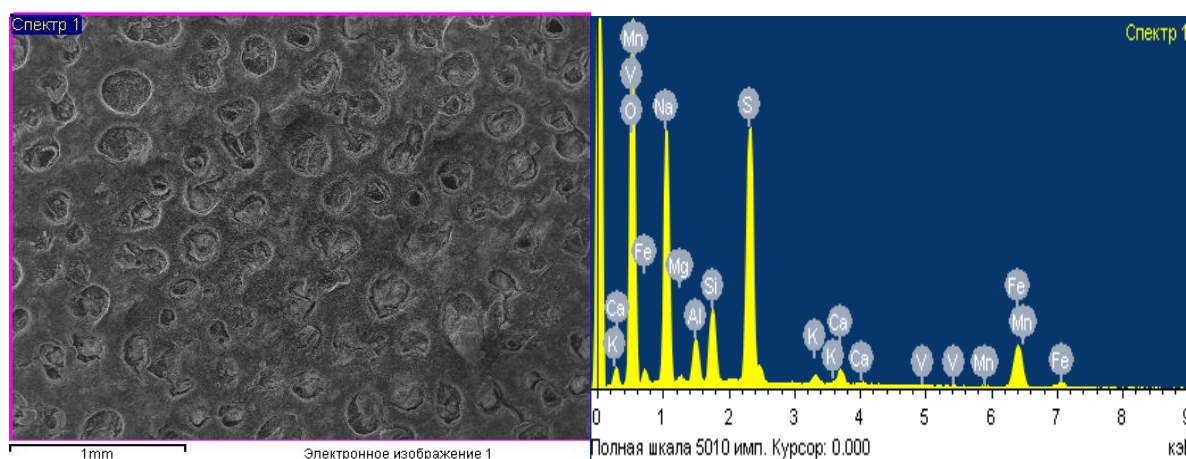
Сурет 23 – Иман–Қара кен орны МБЖ-сын уайт-спиритте еріген суспензиясының ультрадыбыстық өңделгеннен кейінгі үлгісінің минералдық құрамы мен микроқұрылымы

Иман–Қара кен орны МБЖ-сын уайт–спиритте және керосинде 1:1 еріген суспензиясының ББЗ қатысуымен ультрадыбыстық өңделгеннен кейінгі үлгісінің минералогиялық құрамы мен микроқұрлымы 12-кестеде және 23-суретте көрсетілген.

14 - кесте және 24 - суретке сай, сынаманың минералды бөлігінің құрылымында темір мен натрий тұздарының сульфатты құраушыларынан жеке–жеке жиналып қалған. Жиналып қалған жерлердегі натрий шпаты түссіз кестелі кристалдармен сипатталады, пішіндері көбінесе призмалы болады. Жиналған жерлердің қара жерлерінде темірдің сульфатты және тотықты минералдары бар, басым бөлігінің құрылымы тығыз және түсі қара.

Кесте 14 – Иман–Қара кен орны МБЖ үлгісінің уайт–спиритте және керосинде (1:1) еріген суспензиясының ультрадыбыстық өңделгеннен кейінгі минералдық құрамы мен микроқұрылымы

Элементтер	%	Оксидтер	%
O	43,67		–
Na	23,14	Na <sub>2</sub> O	31,19
Mg	0,56	MgO	0,928
Al	2,58	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,87
Si	3,91	SiO <sub>2</sub>	8,36
S	14,91	SO <sub>2</sub>	15,20
K	0,60	K <sub>2</sub> O	0,723
Ca	1,22	CaO	1,706
V	0,18	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,88
Mn	0,12	MnO	0,17
Fe	9,12	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,04



Сурет 24 – Иман–Қара кен орны МБЖ үлгісінің уайт-спирит және керосинді (1:1) ерітілген суспензиясының ультра–дыбыстық өңделгеннен кейінгі минералдық құрамы және микроқұрылымы

Сонымен, Иман–Қара кен орны МБЖ үлгісінің уайт–спиритте және керосинде (1:1) еріген суспензиясының ультрадыбыстық өңделгеннен кейінгі минералдық құрамы мен микроқұрылымын зерттеу кристалдану құрылымының пайда болуын және қара түсті тығыз құрылымының жүйеде басым болуын көрсетіп отыр. Электрондық микрофотографиялардан көрініп тұрғандай МБЖ-ның органикалық бөлігінің құрамындағы майда ұсақталған түйіршіктердің агрегация нәтижесінде бірнеше бір-біріне ұқсас, агрегаттар шар тәрізді пішімге ие құрылым түзіледі.

МБЖ минералды құрушыларының белгілі бір анық байқалатын жинақтарымен сипатталады, олардың үлкен бөлігі натрийлік өрістік шпаттың және кальций қосылған темірдің сульфатты қоспаларының кристалдары түрінде болады (~50–10%). Натрийлік өрістік кристалдардың құрылымы түссіз кестелік немесе дұрыс емес призмалық кристалдармен сипатталады. Сульфаттық және ферритті құраушылар қызыл және қара жинақтардың тығыз

кара құрылымдарынан тұрады. Жинақтағы калолинаттың кейбір кремний-алюминий минералдары майысқан кристалмен сипатталады.

Демек, еріткіштермен ультрадыбыстық өңдеу МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процесінде МБЖ–ның және ластанған топырақтың кристалдану дәрежесін айтарлықтай өзгертпейді. Сол себептен сол кристалдық құрылымды өзгерту үшін немесе қабатты кристалдану дәрежесін төмендететін, әлсіз құрылымды қамтамасыз ететін депрессорлар, ББЗ қолданып, одан ары органикалық бөлігін ажыратып алу процесін жылдамдататын флокулянттарды қолдану арқылы минералдық бөлігін шөктіріп және центрифуга көмегімен бөліп алу процесін қолданудың технологиялық тұрғыдан тиімді және қолайлы шарттарын қарастырамыз.

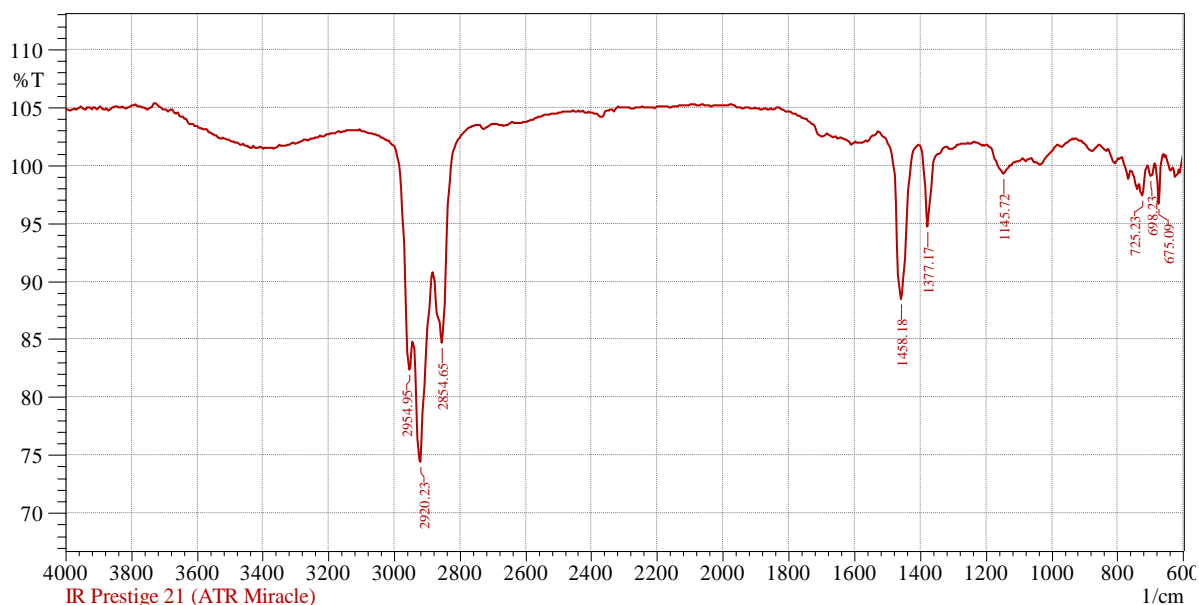
Сол себепті келесіде Иман–Қара кен орны МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процесінде өзге депрессорлардың, флокулянттардың және диэтиленгликоль қатысында сабындалған госсиполды шайыры негізінде синтезделінген ББЗ–ның әсерлері қарастырылады.

### **3.5.2 МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процесінде еріткіштердің, депрессорлар, ББЗ және флокулянттардың әсерін зерттеу**

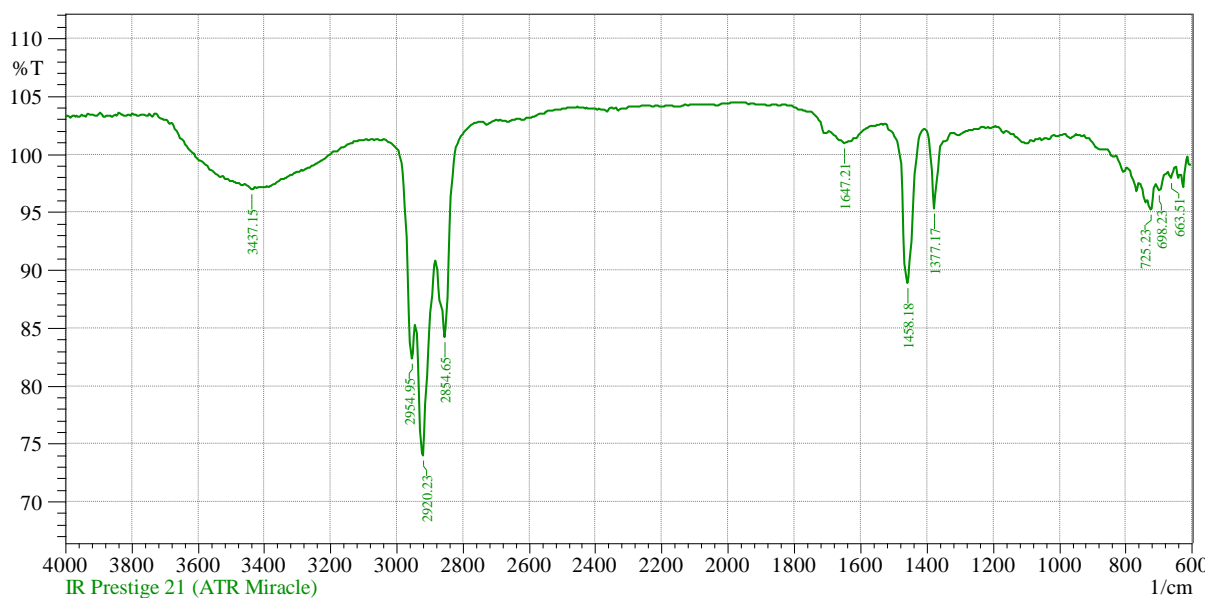
МБЖ және ластанған мұнайды алдын ала үш мойынды колбаға салып, әртүрлі еріткіштер қосып 5–10 минут араластырып, суспензия дайындалды, КОН ерітіндісін қосып сабындалу процесі жүргізілді. Депрессорлар, ББЗ мен ЭПААНТ, ЭПААТ флокулянттарының қатысуымен ультрадыбыстық өңделген сынамалардың минералды бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процесі зерттелінді. Ажыратып алу процесін зерттеудің мақсаты - олардың әсер ету факторларының механизмін анықтау. Сол үшін үлгілерге элементтік анализ, ИҚ–спектроскопиялық және электронды–микроскопиялық зерттеулер жүргізілді.

25, 26 - суреттерге сай Иман–Қара кен орнының спиртте және керосинде (1:1) ерітіп ББЗ (госсипол шайырынан алынған ББЗ, яғни госсипол шайырын жоғары температурада 95–100°C 20% NaOH ерітіндісімен гидролиздеу нәтижесінде майлы қышқылдар (R–COONa) ерітіндіге өтеді, одан бөліп алынған ерітіндіні модификациялау арқылы алынған ББЗ–ны қолданылады) мен ЭПААНТ, ЭПААТ флокулянттарының қатысында ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөліп алынған органикалық бөлігі сынамаларының ИҚ–спектрінің нәтижелері берілген.





Сурет 25 – Иман–Қара кен орны МБЖ-ны уайт–спиритте және керосинде (1:1) ерітіп госсипол шайыр негізінде алынған ББЗ, ЭПААТ флокулянттың қатысында ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөліп алынған органикалық бөлігінің ИҚ-спектрі



Сурет 26 – Иман–Қара кен орны МБЖ-ны уайт–спиритте және керосинде (1:1) ерітіп госсипол шайыры негізінде алынған ББЗ, ЭПААТ флокулянттың қатысында ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөліп алынған органикалық бөлігінің ИҚ-спектрі

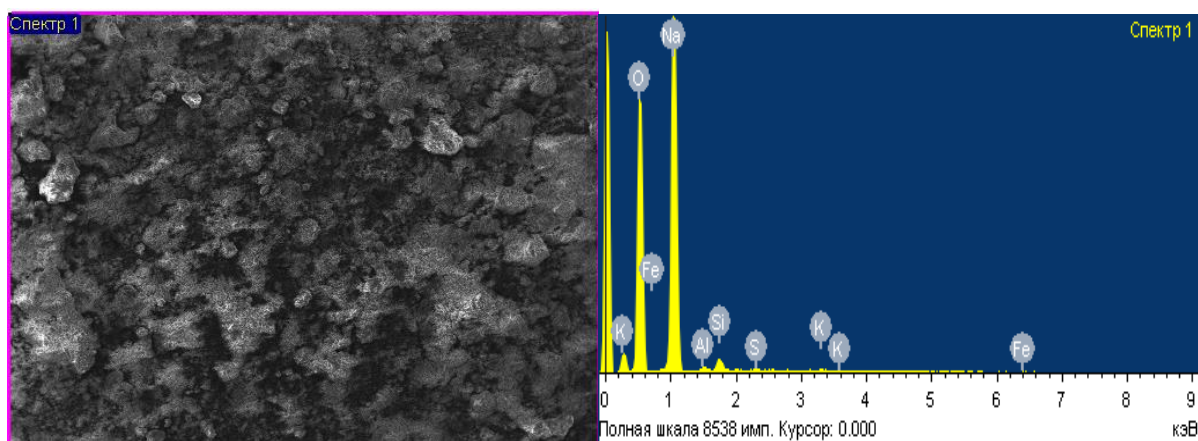
25, 26 - суреттерден көріп отырғанымыздай, Иман–Қара кен орны МБЖ-ны уайт–спирит және керосинде (1:1) ерітіп, госсипол шайыры негізінде ББЗ мен ЭПААТ, ЭПААТ флокулянттары қатысында ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан ажыратып алынған

органикалық бөлігінің ИҚ–спектрін зерттеулер нәтижесі, яғни, бастапқы бұдан алдын зерттелінген органикалық бөлігі сынамаларының фракциялық құрамдарын растайды, яғни, толқындарының ұзындығы  $1300\text{--}1458\text{ см}^{-1}$ ,  $2854\text{--}2954\text{ см}^{-1}$ ,  $1080,14\text{ см}^{-1}$  аясында және  $856\text{ см}^{-1}$  аясында айқын байқалады. Бұл С–Н қоспалардың деформациялық өзгерісі мен S–Н және С–Н типтердің қарқынды өзгерістерінің басым екендігін білдіреді. Сонымен,  $1377,17\text{ см}^{-1}$  және  $1462,04\text{ см}^{-1}$  толқындарының деформациялық өзгерістері алифаттық тізбектерде  $\text{CH}_2$  және  $\text{CH}_3$  топтарымен қоспалардың бар екендігін білдіреді. Циклопарафиндерде  $1002\text{ см}^{-1}$  – $\text{CH}_2$ – аясында сіңірудің кең жолағы байқалады, сонымен қатар  $744,52\text{ см}^{-1}$ ,  $721,38\text{ см}^{-1}$  аясында өзіне тән – $(\text{CH}_2)_n$  қоспалар мен ауыстырылған этилендік жүйелерде – $\text{CH}=\text{CH}$ – деформациялық ауытқулар байқалады.

Иман–Қара кен орны МБЖ-ның органикалық құраушыларын ЭПААНТ (24 сурет) флокулянтының қатысуымен ультрадыбыстық өңделген сынамамен ЭПААТ флокулянтының 15-кесте, 27-суретке сай ИҚ–спектрлерін салыстырғанда сіңіру жолағының  $3390,86\text{ см}^{-1}$  пиктермен (бастапқы шикізаттың ИҚ–спектрі сурет)  $3437,15\text{ см}^{-1}$ -ге қарай орын ауыстырғаны байқалады. Бұл МБЖ мен ЭПААНТ флокулянтының амидтік тобының арасында молекулааралық сутектік байланыстардың түзілу ықтималдылығын растайды. Сонымен қатар,  $1145,72\text{ см}^{-1}$  аясында госсипол шайыры (26-сурет) негізінде алынған ББЗ–ның шекті емес алифаттық қышқылдарының (R– $\text{COONa}$ )C–O байланыстарының қатысуымен сіңіру жолақтарының күшеюі және  $2954,95\text{ см}^{-1}$  аясында  $\text{CH}_3$  байланыстарының күшеюіне негіз болатын иық пайда болады (23, 24-сурет). Бұл ББЗ мен ЭПААТ және ЭПААНТ молекулааралық байланыстар МБЖ–дан және ластанған топырақтан ажыратылған органикалық бөлігінің минералдық құрамы мен микроқұрылымын зерттеулер нәтижелері, яғни құрылымдардағы өзгерістерді растайды.

Кесте 15 – Иман–Қара кен орны МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процесінде госсиполды шайыр негізінде синтезделінген ББЗ және ЭПААНТ флокулянтының қатысында ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөліп алынған органикалық бөлігінің минералдық құрамы

Элементтер	%	Оксидтер	%
O	44,06		–
Na	53,48	$\text{Na}_2\text{O}$	72,09
Al	0,51	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,96
Si	1,49	$\text{SiO}_2$	3,18
S	0,19	$\text{SO}_2$	0,19
K	0,12	$\text{K}_2\text{O}$	0,14
Fe	0,14	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,20



Сурет 27 – Иман–Қара кен орны МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процесінде госсиполды шайыр негізінде синтезделінген ББЗ және ЭПААНТ флокулянттының қатысында ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөліп алынған органикалық бөлігінің минералдық құрамы мен микроқұрылымы

Электрондық микрофотографиядан ББЗ+ЭПААНТ аз тығыздықтағы матрициялық микроқұрылымға ие, онда барлық көлемде ориентацияланбаған дисперсті бөлшектерден тұрады. Сынама натрий силикатының балқитын учаскелері түріндегі силокогельді қоспалардың құрылымымен сипатталады, ашық сары түсті жер сазы мен қою түсті темір қосылған.

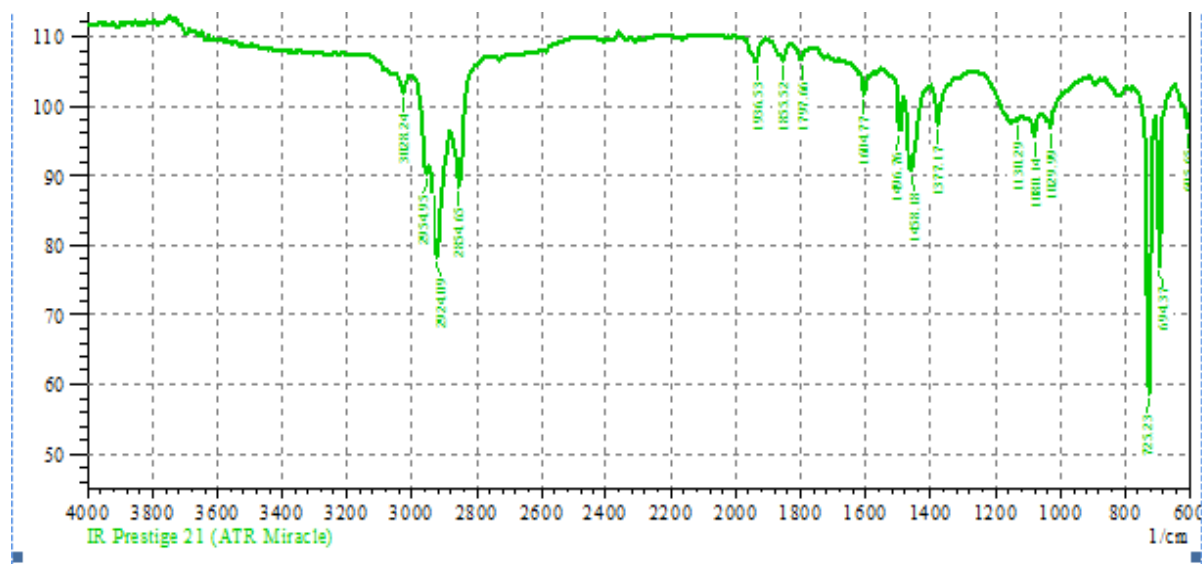
Суреттен және кестеден көріп отырғанымыздай, минералды құраушы-битумдалған құмның қабаттарымен битумдалған балшықты білдіреді. Минералды құраушысының химиялық құрамы негізінен мыналардан тұрады –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ .

Суреттен көрініп тұрғандай, МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігіне ББЗ және ЭПААНТ флокулянтты қосылған жағдайда бұдан алдыңғы МБЖ–ны және ластанған топырақты еріткіште ерітілген құрылым нәтижелерін, яғни ББЗ мен ЭПААНТ қосылмаған жағдайымен салыстырғанда (16, 17-сурет) кристалдық құрылымы өзгеріске ұшырап кристалдық–аморфты құрылым түзілгендігі байқалады. ББЗ мен ЭПААНТ, ЭПААНТ флокулянттарының ИҚ–спектрлерін зерттеулер нәтижесінде анықталған сутектік және басқа байланыстар құрылымның өзгеруіне себеп бола алады. Бұл МБЖ–ның және ластанған топырақтың кристалдық құрылымының өзгеруі минералдық бөліктен органикалық бөлігін ажырату процесінің тиімділігін арттыратындығы сөзсіз.

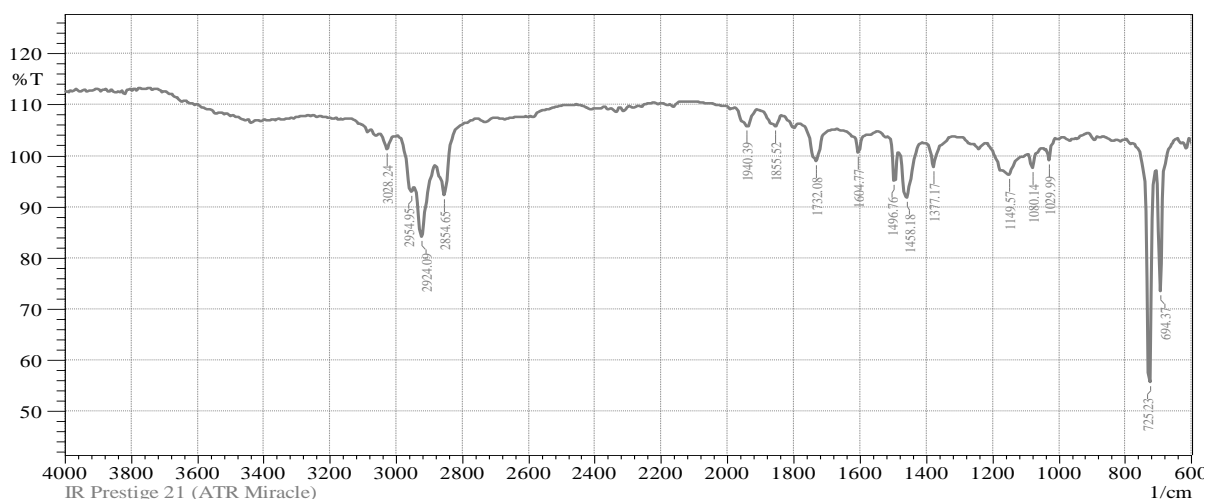
Келесі 28 - 31 суреттерге сай Иман–Қара кен орны МБЖ–ны және ластанған топырақты бензолда ерітілген ДПН–12 депрессоры қатысында (28-30 сурет) ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде бөліп алынған сынамаларының ИҚ–спектр көмегімен зерттеу жүргізілді.

Иман–Қара кен орны МБЖ–сын бензолда ерітілген ДПН–12 депрессоры және флокулянттар қатысында (29-31 сурет) ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде бөліп алынған сынамаларының ИҚ–спектр көмегімен зерттеу жүргізілді.

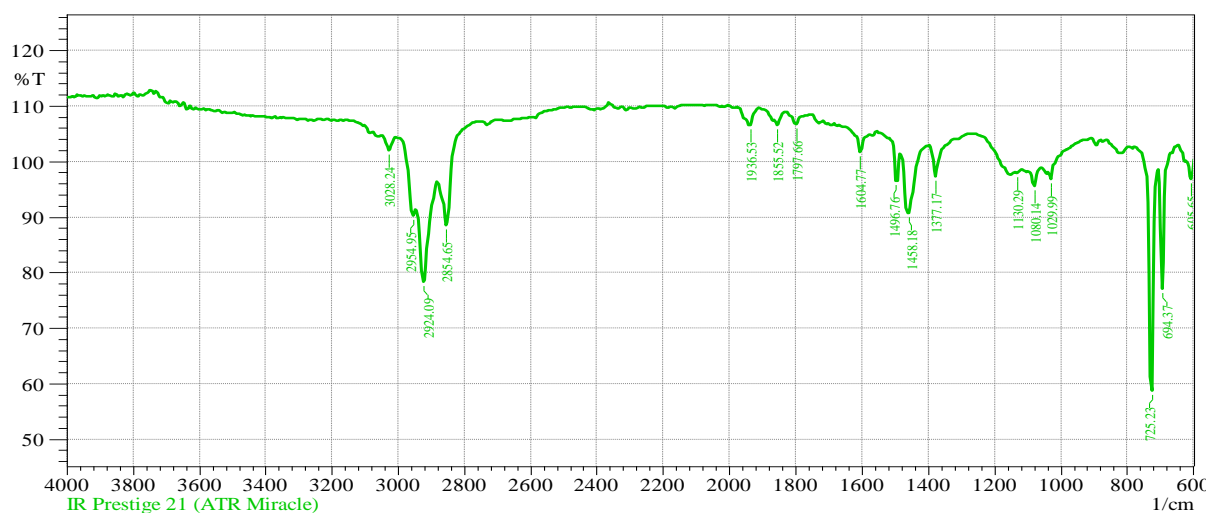
Төменде көрсетілген 28 – 31 суреттерден көріп тұрғанымыздай МБЖ–ны және ластанған топырақты бензолда ерітілген суспензияларды депрессорлармен флокулянттар қатысында ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде органикалық бөлігінің ИҚ–спектрлары, алдыңғы уайт–спиритте және керосинде ерітілген суспензияны ББЗ мен флокулянттар қатысында өңделген сынамалардың ИҚ–спектрларымен салыстырғанда ұқсастық байқалады, бірақ қосымша сіңіру жолақтары пайда болады.



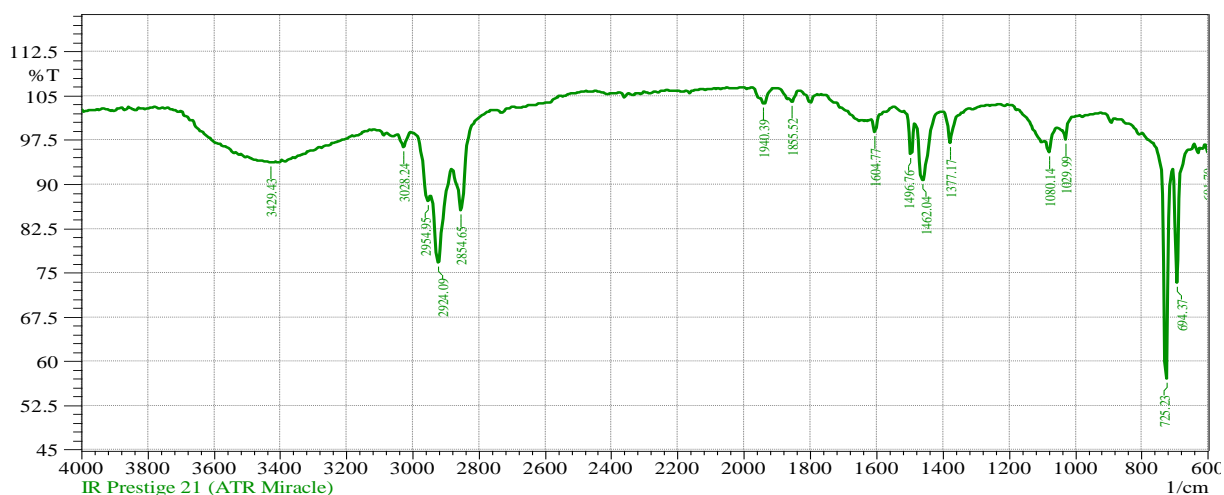
Сурет 28 – Бензолда ерітілген Иман–Қара кен орны МБЖ–ны және ластанған топырақты ДПН–12 депрессордың қатысында ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөліп алынған органикалық бөлігінің ИҚ–спектрі



Сурет 29 – Бензолда ерітілген Иман–Қара кен орны МБЖ–ны және ластанған топырақты ДПН–12 депрессорлармен ЭПААТ флокулянттының қатысында ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөліп алынған органикалық бөлігінің ИҚ–спектрі



Сурет 30 – Бензолда ерітілген Иман–Қара кен орны МБЖ–ны және ластанған топырақты ДПН–10 депрессорлардың қатысында ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөліп алынған органикалық бөлігінің ИҚ-спектрі



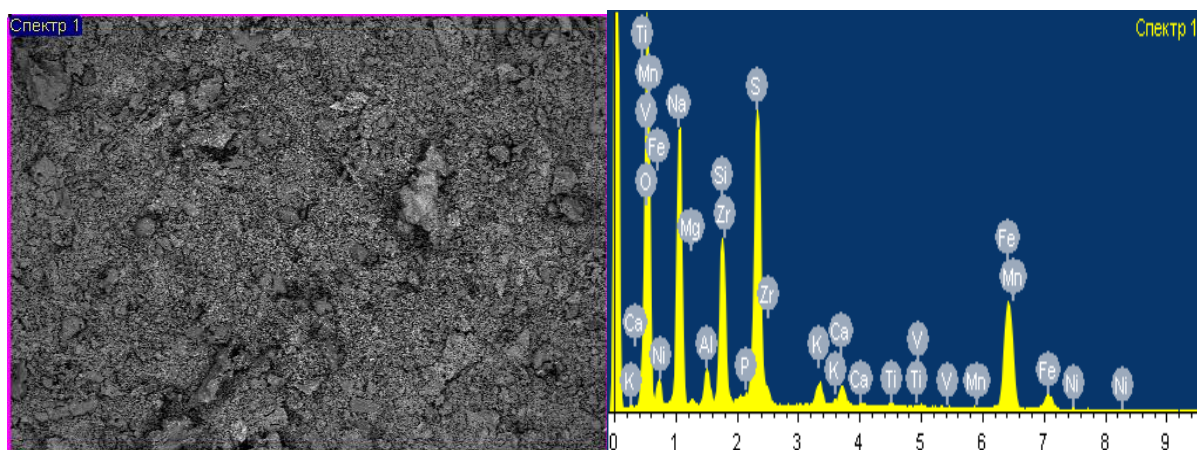
Сурет 31 – Бензолда ерітілген Иман–Қара кен орны МБЖ–ны және ластанған топырақты ДПН–10 депрессорлармен ЭПАНТ флокулянтының қатысуымен ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөліп алынған органикалық бөлігінің ИҚ-спектрі

Иман–Қара кен орны МБЖ-сын бензолда ерітілген депрессорлармен 32-35 суреттерге және 16-19 кестелерге сәйкес флокулянттардың қатысында ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде бөліп алынған органикалық бөлігі сынамаларының элементтік, минералдық құрамы мен микроскопиялық суреттерін зерттеу нәтижелері ұсынылған. Бұл суреттерден көріп тұрғандай, МБЖ–ны және ластанған топырақты бензолда ерітілген және депрессорлардың қатысында бөліп алынған органикалық бөлігінің ББЗ мен салыстырғанда құрамы да сапасы да өзгергендігі байқалады, элементтік және минералды құрамы Mg, Mn, V, Ti, Zr элементтері және оның қосылыстарымен толыққан, ал

микроқұрылымы сол элементтердің қатысында кристалдық құрылымының аморфты құрылымға өтуі байқалады. Оның себебі депрессорлар жоғары молекулалық қосылыстар және олардың макромолекуласындағы шоғырланған карбоксил топтарымен бірге хелатты комплекстер түзуге бейім. Ал енді сол жүйеге қосымша флокулянттарды қосып өңдеулер нәтижесі, тіптен ұсақ дисперсті аморфты микроқұрылымға өтетіндігі анықталды.

Кесте 16 – Бензолда ерітілген Иман–Қара кен орны МБЖ–ны және ластанған топырақты ДПН–12 депрессорлардың қатысуымен ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөліп алынған органикалық бөлігінің элементтік және минералдық құрамы

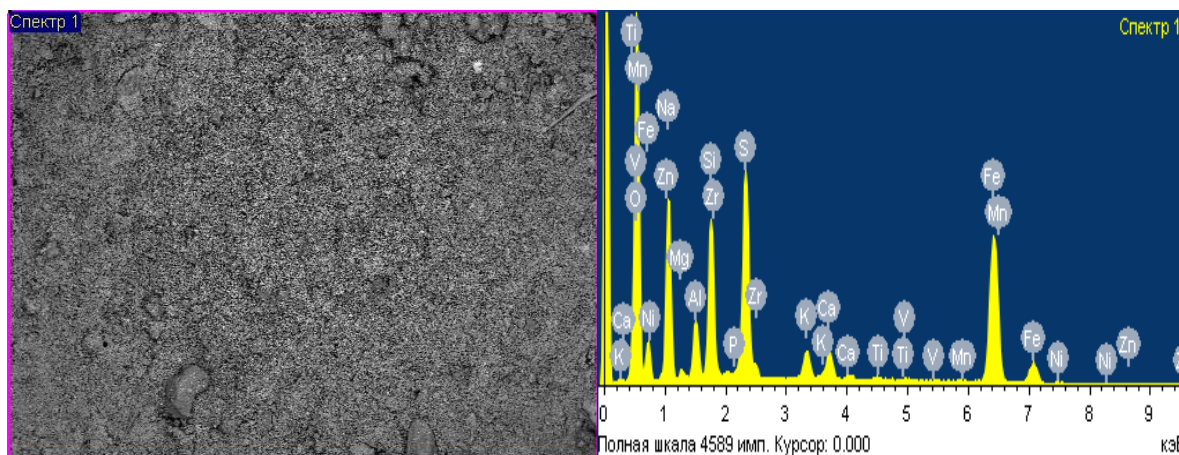
Элементтер	%	Оксидтер	%
O	35.12		
Na	21.47	Na <sub>2</sub> O	28,94
Mg	0.35	MgO	0,58
Al	1.50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,83
Si	7.02	SiO <sub>2</sub>	15,01
P	0.10	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,23
S	12.96	SO <sub>3</sub>	32,4
K	1.32	K <sub>2</sub> O	1,60
Ca	1.20	CaO	1,68
Ti	0.18	TiO <sub>2</sub>	0,30
V	0.16	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,23
Mn	0.10	MnO	0,13
Fe	18.05	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,81
Ni	0.16	NiO	0,20
Zr	0.30	ZrO <sub>2</sub>	0,40



Сурет 32 – Бензолда ерітілген Иман–Қара кен орны МБЖ–ны және ластанған топырақты ДПН–12 депрессорлардың қатысуымен ультрадыбыстық өңдеу нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөліп алынған органикалық бөлігінің минералдық құрамы мен микроқұрылымы

Кесте 17 – Бензолда ерітілген Иман–Қара кен орны МБЖ–ны ДПН–12 депрессорлармен ЭПААТ флокулянтының қатысуымен ультрадыбыстық өңдеу нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөліп алынған органикалық бөлігінің элементтік және минералдық құрамы

Элементтер	%	Оксидтер	%
O	33.80		
Na	16.31	Na <sub>2</sub> O	21,98
Mg	0.61	MgO	1,01
Al	2.83	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,35
Si	7.06	SiO <sub>2</sub>	15,10
P	0.20	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,46
S	9.32	SO <sub>3</sub>	23,3
K	1.71	K <sub>2</sub> O	2,06
Ca	1.61	CaO	2,25
Ti	0.20	TiO <sub>2</sub>	0,33
V	0.15	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22
Mn	0.21	MnO	0,27
Fe	25.30	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,18
Ni	0.24	NiO	0,30
Zn	0.24	ZnO	0,30
Zr	0.20	ZrO	0,27

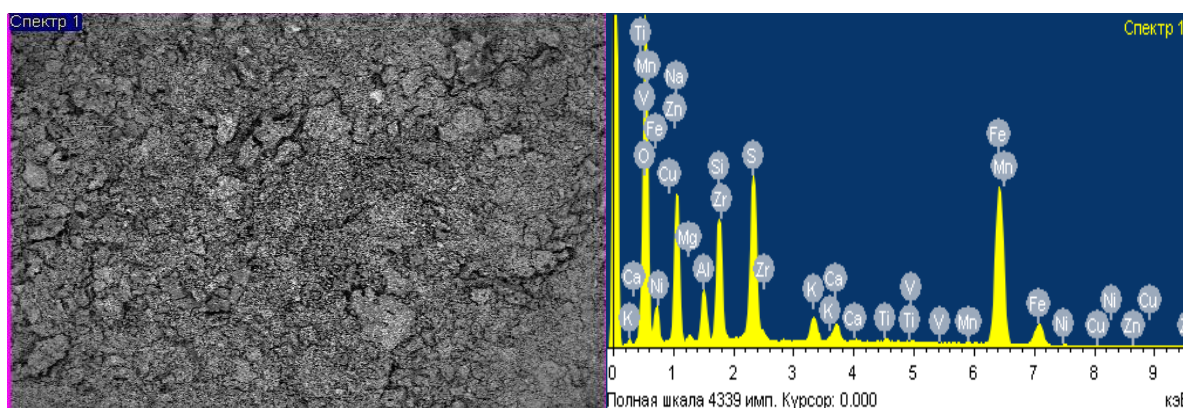


Сурет 33 – Бензолда ерітілген Иман–Қара кен орны МБЖ–ны және ластанған топырақты ДПН–12 депрессорлармен ЭПААТ флокулянтының қатысуымен ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөліп алынған органикалық бөлігінің минералдық құрамы мен микроқұрылымы

ПАА сынамасы гексагоналды дұрыс емес кристалдар түріндегі сульфатты–натрийлі кристалдармен және құрт тәрізді, ашық сары немесе жасыл–сары түстегі қабыршықты құрылымымен сипатталады.

Кесте 18 – Бензолда ерітілген Иман–Қара кен орны МБЖ–ны және ластанған топырақты ДПН–10 депрессорлардың қатысуында ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөліп алынған органикалық сынаманың элементтік және минералдық құрамы

Элементтер	%	Оксидтер	%
O	31.71		
Na	16.35	Na <sub>2</sub> O	22,04
Mg	0.52	MgO	0,86
Al	2.86	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,40
Si	6.34	SiO <sub>2</sub>	13,56
S	8.43	SO <sub>3</sub>	21,07
K	1.61	K <sub>2</sub> O	1,94
Ca	1.20	CaO	1,68
Ti	0.20	TiO <sub>2</sub>	0,33
V	0.13	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,19
Mn	0.14	MnO	0,18
Fe	29.61	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,34
Ni	0.23	NiO	0,29
Cu	0.17	CuO	0,21
Zn	0.30	ZnO	0,37
Zr	0.19	ZrO <sub>2</sub>	0,26



Сурет 34 – Бензолда ерітілген Иман–Қара кен орны МБЖ–ны және ластанған топырақты ДПН–10 депрессорлардың қатысуында ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөліп алынған органикалық бөлігінің минералдық құрамы мен микроқұрылымы

Кесте 19 – Бензолда ерітілген Иман–Қара кен орны МБЖ–ны және ластанған топырақты ДПН–10 депрессорлармен ЭПАНТ флокулянттының қатысуында ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөліп алынған органикалық бөлігінің элементтік және минералдық құрамы

Элементтер	%	Оксидтер	%
1	2	3	4
O	32.77		

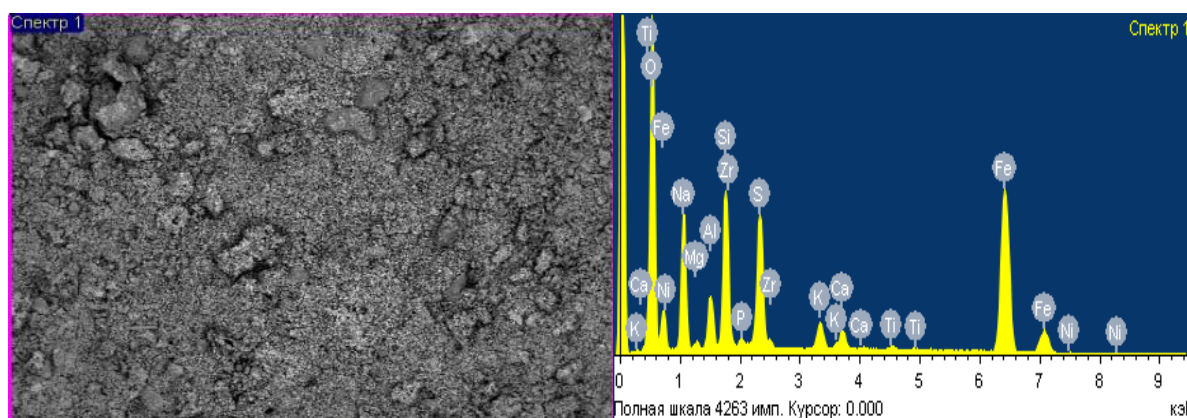


## 18-кестенің жалғасы

1	2	3	4
Na	14.47	Na <sub>2</sub> O	19,50
Mg	0.51	MgO	0,84
Al	2.95	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,57
Si	7.89	SiO <sub>2</sub>	16,88
P	0.38	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,87
S	6.83	SO <sub>3</sub>	18,07
K	1.58	K <sub>2</sub> O	1,90
Ca	1.18	CaO	1,65
Ti	0.28	TiO <sub>2</sub>	0,47
Fe	30.64	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,81
Ni	0.16	NiO	0,20
Zr	0.37	ZrO <sub>2</sub>	0,50

Жоғарыда келтірілген зерттеулер нәтижелер негізінде төмендегідей қорытындылар нақтыланды, оларды атап айтсақ:

Еріткіштермен ультрадыбыстық өңдеу МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процесінде МБЖ–ның және ластанған топырақтың кристалдану дәрежесін айтарлықтай өзгертпейді. МБЖ–ны және ластанған топырақты бензолда ерітілген және депрессорлардың қатысында бөліп алынған органикалық бөлігінің ББЗ мен салыстырғанда құрамы да сапасы да өзгергендігі анықталды. МБЖ–дан минералдық бөлігінің органикалық бөлігін ажырату процесінде ДПН–10 және ДПН–12 депрессорлар тиімділігі жөніндегі мәліметтерді салыстырғанда негізінен адсорбционды механизм бойынша жүзеге асырылады.



Сурет 35 – Бензолда ерітілген Иман–Қара кен орны МБЖ–ны және ластанған топырақты ДПН–10 депрессорлармен ЭПАНТ флокулянттының қатысында ультрадыбыстық өңдеулер нәтижесінде МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөліп алынған органикалық бөлігінің минералдық құрамы мен микроқұрылымы

МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігіне ББЗ және ЭПАНТ флокулянтты қосылған жағдайда бұдан алдыңғы МБЖ–ны және ластанған топырақты еріткіште ерітілген құрылым нәтижелерін, яғни ББЗ мен

ЭПАНТ қосылмаған жағдайымен салыстырғанда кристалдық құрылымы өзгеріске ұшырап кристалдық–аморфты құрылым түзілгендігі анықталды ББЗ мен ЭПАНТ, ЭПААТ флокулянттарының ИҚ–спектрлерін зерттеулер нәтижесінде анықталған сутектік және басқа байланыстар құрылымның өзгеруіне себеп бола алады. МБЖ–дағы парафиндер аз мөлшерде болса да өте ұсақ дисперсті кристалдар түрінде кристалданады. Қосылған ББЗ, депрессорлар үлкен көлемдегі және тармақталған макромолекулалары парафиннің кристалдарына адсорбцияланып немесе бірлесе кристалданып, олардың беттік қасиеттерін өзгереді және олардың бір–бірімен жақындауына кедергі келтіріледі, нәтижеде гель түзілуі қамтамасыз етіледі. Бұл кезде кристалдардың бір–біріне және қатты беттерге, яғни құмдарға адгезиясы төмендейді.

Адсорбционды механизм тұнбаның шығыны аз және парафиндер кристалының бетінде мономолекулалық қабатты жасаудың шығынымен ғана анықталады [121–122].

ЭПАНТ немесе ЭПААТ флокулянттарын МБЖ–ны және ластанған топырақты еріткіште ерітілген суспензияға 0,01–0,2 мөлшерде қосқанымызда, оның МБЖ–ның, қатты бөлшектерінде мономолекулярлық адсорбциясы орын алады және макромолекулалардың функционалдық топтарымен әрекеттесуі нәтижесінде агрегаттар түзіліп, олар бір–бірімен көпірлі механизм бойынша байланысудың нәтижесінде агрегаттардың жалпы салмағының артуы шөгуді қамтамасыз етеді.

### **3 бөлім бойынша негізгі нәтижелер мен тұжырымдар**

Орындалған теориялық, физика–химиялық, тәжірибелік зерттеулердің нәтижесінде диссертациялық жұмыстың келесі тұжырымдары жасалды.

1 МБЖ–дың және ластанған топырақтан органикалық бөлігін органикалық еріткіштерде еріту және минералдық бөлігін ажыратып алуда жүйенің құрылымына және ажырату жылдамдығына сабындау процесі мен ББЗ, депрессорлар, флокулянттар және механикалық араластыру мен ультрадыбыстың әсері зерттелінді. Нәтижесінде сабындану процесін жүргізу МБЖ–дағы органикалық бөлігін сулы органикалық еріткішке майлы қабат түрінде қалқып шығуды қамтамасыз етеді және жалпы жүйенің жібіткіш қасиетін жоғарылатып, беттік тартылыстың артуы флокулянттың дисперстік фазаны агрегациялау және шөктіру процесін оңтайландыратындығы анықталды. МБЖ–дың органикалық бөлігін минералды бөлігінен толықтай ажыратуды қамтамасыз етуде суспензияны сабындау, ББЗ, депрессорлар, флокулянттар мен ультрадыбыстың рөлі және олардың бірнеше процестерді ұйымдастырушы, жылдамдатушы ретінде рөл атқаратындығы (бастапқыда жібіту, ұсақтау (диспергациялау), седиментациялау, ал соңында агрегациялау, флокуляциялау) айқындалды.

2 Ажырату процесінде органикалық бөлігін ажыратып алу жылдамдығы мен ерітінді және шөгінді көлемінің өзгеруі ультрадыбыстық өңдеуге ғана емес, қолдыналытан еріткіштердің түрлеріне (бензолды, дизельдік отынды, керосинді пайдаланған кезде өнімнің шығуы 25–32 ішінде 10–12 мл құрайды уайт–спирит пен керосинді пайдалану кезінде шығуы 10–15 минут ішінде 18 мл–ді құрайды)

сілтілік ортаға (рН 8–10) және қосылатын ББЗ, флокулянттардың концентрациясына да байланысты болатындығы анықталды (0,1%). Флокулянттардың 0,5% концентрациясында органикалық құраушылардың шығуы 18 мл жетеді және шөгу уақыты  $39-40 \text{ м}^3 \cdot 10^{-3}$  –тен  $9 \text{ м}^3 \cdot 10^{-3}$  ке дейін төмендейдігі анықталды және процессті 4 есеге арттыратындығы байқалды. МБЖ–ды және ластанған топырақты қол жетімді еріткіштерде ерітіп, суспензиялау, сабындау, одан ары депрессорлар, госсиполды шайырынан синтезделген ББЗ, депрессорлар, ЭПАНТ немесе ЭПААТ флокулянттар қатысында механикалық және ультрадыбыстық өңдеулер әдісімен, ажыратып алынған органикалық бөлігінен мұнай және мұнай өнімдерін алу тәсілі әзірленді.

3 Иман–Қара кен орны МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алуда механикалық, химиялық әсермен ультрадыбыстық өрістің гетерогенді жүйелерге әсері зерттелінді.

МБЖ-да беттік қабыршақтардың бұзылу процесіне, органикалық қосылыстардың адгезия және өзара байланыстарының үзілуі кристалдық құрылымының бұзылуы немесе өзгеруі бірнеше факторларға яғни химиялық, механикалық, ультрадыбыстық өрістің әсеріне тәуелді екендігі анықталды.

Бастапқы сатыда жүйенің сабындану, суспензиялау, диспергация, эмульгациялау процестерін дамытатын акустикалық ағыс, пульстік кавитация, микро соққылық әсерлердің артуы нәтижесінде Ребиндер эффектінің артуы және депрессорлардың әсерінен кристалдық құрылым түзу дәрежесі өзгертіндігі байқалады.

Екінші сатыда органикалық бөліктің ерітіндіге өтіп минералдық бөліктің процесінде агрегация және флокуляцияда дисперсті жүйеде, көпірлі байланыстар механизмі бойынша жүреді. Нәтижесінде МБЖ–дың органикалық бөлігінің минералдық бөлігінен ажырауын қамтамасыз етеді.

Сонымен қатар беттік және фазааралық тартылысы өлшеуге жүргізілген зерттеулер мұнай құрамдас гетерогендік қоспаларды аралас химиялық және ультрадыбыстық өңдеу процесінде ББЗ–дың жаңа табиғи формалары түзілетіндігін жанама түрде растайды және олардың бөліну кинетикасы жөніндегі тәжірибелердің нәтижесімен сәйкес келеді.

4 Иман–Қара кен орны МБЖ–дан және ластанған топырақтан бөлініп алынған органикалық бөліктің фракциялық құрамы, қайнау температураларының интервалы және экстракция әдістері АРН-2, АРГНС приборларында хроматография әдістерімен зерттелінді.

Қайнау температураларының интервалдарына сәйкес органикалық бөліктік фракциялық құрамы және мөлшері анықталды. Бензиндік және лигроиндік фракциялар ( $180^\circ\text{C}$ ), бұл үлгі массасының 1, 59 г жоғалуына сәйкес келеді, керосинді – газойлды фракциялар ( $200 - 300^\circ\text{C}$  және  $320^\circ\text{C}$ ), массаның жоғалуы 3,48 г құрады, майлы фракциялар ( $300^\circ\text{C}$ ), массаның жоғалуы 1,82 г және ( $350^\circ\text{C}$ ) (парафиндер, жеңіл майлы фракциялар, орташа және ауыр майлы фракциялар, шайырлар, асфальтендер және карбендер) массаның жоғалуы 8,09 г құрайды.

5 МБЖ–ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен ажыратып алынған органикалық бөлігін айдау арқылы, яғни ректификациялау (термиялық деструкция) процесінің нәтижесінде мотор отындары, майлар бөлініп алынған соң кубтық қалдықтан битум алу процесінде модификациялаушы (компаундаушы) ББЗ-ның және ЭПАНТ ықпалы зерттелінде.

Модификацияланған, яғни компаундаушы полимерлер қосып алынған битумның коллоидты құрылымдарын салыстырғанда (тотықтырылмаған) майда дисперсті 84-87% бөлшекті (0,8-1,1 нм) құрайды және 11-14% ірі бөлшектері (40,6-41,7 нм) тұратындығы және сол кубтық қалдықты ауа беру арқылы 180<sup>0</sup>С 30-60 минут тотықтырылған битумның майда бөлшектері 29-32%, (1,5 нм), ірі бөлшектері 68-72% (43,5 нм) құрайтындығы анықталды.

Нәтижеде алынған битумды сақина және шар әдісі бойынша битумның жұмсару температурасын анықтау уақыты ауада 30 мин. 61,6<sup>0</sup>С, суда 15 мин. 63,2<sup>0</sup>С, пенетрация ауада 30 мин. 85, суда 90 мин. 81-ге тең. Бұл көрсеткіштер синтезделінген жол битумдары қасиеттеріне қойылатын МЕСТ 22245-90 талабына сәйкес келеді.

Нәтижеде модификацияланған, яғни госсипол шайыры мен полиакрилонитрил негізінде алынған полимерлерді қосу нәтижесінде алынған жол битумын иілімді, жақсы адгезиялық қасиетке ие екендігі анықталды, ол асфальт-бетонның гидрофобтығын жоғарылатып, су тұрақтылығын қамтамасыз етеді.

6 Органикалық бөлігінде депрессордың әсерінен бүкіл көлемдегі кристалдану дәрежесі төмендеп, парафиндердің, асфальтендердің, шайырлардың, жоғары молекулалық қоспалардың молекулааралық байланыстары әлсіреген жаңа кристалдық құрылым түзу механизмдері анықталды.

Депрессорлар, ББЗ, ЭПАНТ немесе ЭПААТ бірге қолдану нәтижесінде ББЗ және флокулянттардың карбоксил топтары мен сутегі байланыстарының түзілу процесі қатты бөлшектердің сыртқы қабаттарында адсорбцияланбаған макромолекулаларының ықшамдалуы нәтижесінде функционалды топтардың иондалу дәрежесі төмендейді және гидрофобизация процесі жүреді. Нәтижеде ББЗ, ЭПААТ макромолекулаларының ассоциациясы жүріп агрегацияланған дисперсті фазаның қатты бөлшектерінің арасындағы «көпірлі» байланыстар механизмдері бойынша жүретіндігі айқындалды.

Бұндай эффектiнiң пайда болуы, сол бөлшектер сыртында қаныққан адсорбциялық қабаттың түзілуі және ЭПАНТ флокулянтымен ББЗ молекулаларының гидрофильді топтарының сулы-органикалық еріткіштерге қарай бағытталуы мүмкіндігімен түсіндіріледі.

7 Иман–Қара кен орнының мұнайбитум жыныстарынан және ластанған топырақтан ажыратып алынған органикалық бөлігінен битум алуды қамтамасыз ететін кешенді процестердің параметрлері анықталып және тиімді шарттары айқындалды. Ажыратылған органикалық бөлігінің және оның негізінде алынған битумның физика–химиялық қасиеттерін зерттеу нәтижесінде құрылымы мен химиялық құрамы анықталынып, өндіру технологиясы құрастырылды. Сонымен МБЖ–ды еріткіштерде ерітіп сілтілік

ортада суспензиялау, сабындау, одан ары ББЗ, депрессорлар, флокулянттар қатысында ультрадыбыстық, механикалық өңдеулер көмегімен минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу және оның негізінде битум мен мұнай өнімдерін өндіруге негізделген бәсекеге қабілетті және экологиялық тиімді кешенді әдіс құрастырылды.

#### **4 ТЕОРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ. БЕТТІК–БЕЛСЕНДІ ЗАТТАР МЕН ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТТЕР ҚОСЫЛҒАН ОРТАДА МҰНАЙБИТУМДАЛҒАН ЖЫНЫСТАРДАН БИТУМДЫ БӨЛІП АЛУ ПРОЦЕСІН МОДЕЛЬДЕУ**

##### **4.1 Мәселенің ахуалы және оны шешудің мүмкін болатын тәсілдері**

МБЖ көп фазалық, өте күрделі және көп компонентті жүйе болып есептелінеді де, МБЖ-ның бөліну тиімділігі көптеген факторларға тәуелді болады [175]. Бұл процесті модельдеу үшін төменде келтірілген әрекеттерді жүзеге асыру керек:

а) тәжірибелік ақпараттар негізінде, бөліну тиімділігіне ықпал ететін негізгі факторларды анықтау қажет (бөлінетін қоспаның негізгі қасиеттері мен процестің маңызды параметрлері);

ә) бөліну процесінің кинетикасын ұтымды дәлдікпен сипаттайтын математикалық модельді ұсыну, яғни, мақсатты мұнай мен мұнай өнімінің шығуының уақытқа тәуелділігі және соған орай, процесс уақыты барысында қол жетімді шығымның максималды шамасын анықтау;

б) қоспа және процестің моделі коэффициенттері мен негізгі сипаттамалары арасындағы сандық байланысты (функционалдық тәуелділіктердің түрі) анықтау, олар тәжірибелік және есептік динамикалық қисықтар арасындағы едәуір дұрыс сәйкестікке жетуге мүмкіндік туады [176].

Осындай жолмен алынған кинетикалық тәуелділіктер физикалық және химиялық қасиеттері мен құрамы белгілі нақты гетерогендік қоспаларға арналған бөлінудің мүмкін тиімділігінің болжамдық бағалауды жасауға мүмкіндік береді [177].

Модельдеу мәселесін шешудің екі тәсілін жасауға мүмкін болып отыр. Бірінші тәсілі – қолда бар мәліметтерді жинақтау және бөлу тиімділігін бағалау үшін тиісті математикалық тәуелділіктерді алу мақсатында барлық мәліметтерді ары қарай статистикалық өңдеумен жаңа тәжірибелік зерттеулер жүргізу. Бөлу процесіне көп факторлар әсер ететіндіктен және бір–біріне өзара қиылыспа әсер ететін болғандықтан, бұл тәсіл өте көлемді тәжірибелік мәліметтерді қажет етеді. Мұндай жолмен алынған тәуелділіктер қандай–да бір физикалық мәннен айырылады, ал оларды қолдану жүргізілген тәжірибелердегі параметрлердің өзгеру диапазонымен шектелінеді [178].

Екінші тәсіл – бұл негізгі физика–химиялық, химиялық және масса алмасу процестері үшін жасалынған теориялық базадағы ұқсас химика–технологиялық есептерді модельдеу тәжірибесін пайдалану [179].

Мұнайбитумды жыныстарды модельдеу есептерінің аса күрделі және факторының көптігіне байланысты бұл салада белгілі еңбектер өте аз. Бірінші және екінші тәсілдердің негізі ретінде битумдалған құмдарды және МБЖ-ны өңдеу саласындағы әлемдік көшбасшы болып табылатын – Канадада жүргізілген зерттеу жұмыстарын келтіруге болады.

Битумдалған құмды және МБЖ-ны өңдеу бойынша белгілі компаниялар Sun crude (Канада) J. Chong [180] қызметкерлерінің еңбектерінде тәжірибені және Бокс–Бенкеннің белгілі әдісін пайдалана отырып, тәжірибелік

мәліметтерді статистикалық өңдеу нәтижесінде құмнан және лайданбитумды бөлу процесінің математикалық сипатын алу әрекеттері орындалды. Тәжірибелерде бөлшектерінің орташа өлшемі сәйкесінше 180–15 мкм болатын кварцты құмның екі фракциялы битум (құмның жалпы үлесі 85 %) мен рН белгілі аздап су қосып дайындалған модельдік қоспасы негізінде жүргізді. Бөлу үшін сулы–сілтілік экстракцияның стандартты процесі қолданылды. Гетерогендік қоспадағы битум мөлшерінің, ұсақ фракция бөлшектері үлесінің, салынатын NaOH-тың сілтісі мөлшерінің және суды жібіту үшін қосылған рН мәнінің бөліну дәрежесіне тигізетін ықпалы зерттелінді. Сілті концентрациясының (0–ден 0,01 м–ға дейін өзгерді) және ұсақ бөлшектер үлесінің (10 нан 45%–ға дейін өзгерді) битум шығуына шешуші ықпалы анықталынды. Одан басқа, NaOH–ң тиімді концентрациясы құмның ұсақ фракциясының үлесіне тәуелді (қиылыс әсер) болып келеді. Басқа нақты жағдайларда кеннің сұрыбын анықтайтын битумның үлесі (салмағының 7 ден 12%–ға дейін өзгерді) мен жібітетін судың рН мәні айтарлықтай рөлі ойнамайды. Тәжірибелік мәліметтерді статистикалық өңдеу нәтижесінде битум шығуына арналған эмпирикалық полиноминалды тәуелділік ұсынылды:  $Y$  ( $0 < Y < 100$  %):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \varepsilon, \quad (7)$$

Мұнда,  $X_1$ ,  $X_2$  – минералды ұсақ пен сілтінің (біздің тәжірибемізде, ББЗ мен ПЭ) айнымалы қатысты концентрациялары,  $\beta_0$  – тұрақты модельдер,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  – сызықтық коэффициенттері,  $\beta_{12}$  – коэффициент ( $\beta_{12} X_1 X_2$  мүше қиылыс тигізетін әсерінің ықпалын көрсетеді),  $\varepsilon$  – кездейсоқ қатенің шамасы.  $X_1$  және  $X_2$  мәндері мына шамамен анықталынады:

$$X_i = \frac{0.5x_i (x_{i,\max} + x_{i,\min})}{0.5(x_{i,\max} - x_{i,\min})}. \quad (8)$$

Коэффициенттер үшін (1)–іншіде келесі сандық мәндер алынды  $\beta_0 = 78, 7$ ,  $\beta_1 = -17, 3$ ,  $\beta_2 = 11, 2$ ,  $\beta_{12} = 10$ . Аппроксимацияның сенімділігі  $R^2 = 0, 75$ . Грачев және басқа авторлардың айтуынша (1) тәуелділік басқа да көптеген факторлардың ықпалын көрсетпейді және әрбір қосымша фактордың рөлін айқындау үшін үлкен зерттеулер циклы қажет болады [181].

Өте келе, сол авторлар тәжірибелердің жаңа сериясын жүргізді [181] және нәтижелерді статистикалық өңдеу нәтижесінде  $X_1$  қоспадағы ұсақ бөлшектер қоспасының ғана емес,  $X_3$  битумдағы асфальтендердің де ықпалын ескеретін тәуелділік алынды. Сілті концентрациясы орынды болған кезде сілтінің шығуы келесі мәнмен анықталынады:

$$Y = 81,0 + 15,0 X_1 + 17,5 X_3 - 16,5 X_1 X_3. \quad (9)$$

Тәуелділік (8) көрсетіп тұрғандай, битумның құрамында асфальтендердің болуы битумның шығуын жоғарлата отырып, маңызды рөл ойнайды. (9) және (10) салыстырып, ұсақ минералды бөлшектердің рөлі бірыңғай емес екені анық болды. Олар сілтілік қоспаның концентрациясына байланысты оң ( $X_1$  плюс коэффициент кезінде) және теріс ( $X_1$  минус коэффициент кезінде) әсер етуі мүмкін. Алайда, авторлар [181] көп факторлардың әсерін ескеретін біршама күрделі тәуелділік ала алмады деген ақиқат статистикалық тәсіл мүмкіндігінің шектеулі екендігін көрсетті.

М. А. Sadeghi және басқалардың еңбегін біршама мәндестірілген екінші тәсіл ретінде қабылдауға болады. Олардың еңбегінде тұжырымдалған. Бұл ұсыныс битум шығуының динамикалық қисықтарының (авторлар Канаданың Атабаски қазба орнында битумдалған құмның сулы-сілтілік экстракциясы кезінде тәжірибе жүзінде алған) химиялық автокатализаторлық процесс кезіндегі реагент шығынының қисықтарына сырттай формальды ұқсастығына негізделген. Мұндай процестердің динамикасы бірінші қатардағы кәдімгі реакцияның және екінші қатардың автокатализаторлық реакцияның екі теңдеулерімен сипатталады:

$$v_1 = K_1 C \text{ және } v_2 = K_2 C (1 - C), \quad (10)$$

бұл жерде:  $K_1, K_2$  – реакциялар жылдамдығының константтары;  
 $C$  – реагент концентрациясы.

Жалпы  $v$  жылдамдық  $v = v_1 + v_2$  суммамен анықталады. Битумның бір бөлігі өнім түрінде шыққан жағдайда жүйеде  $C$  концентрациямен қалған битум реагент болып саналады ( $C_0$  сәйкесінше уақыттың бастапқы кезеңі) [182].

Суммалық реакция жылдамдығының дифференциалды теңдеуін сандық шешіп, жылдамдықтың екі константын іріктеу нәтижесінде битум шығуының кинетикалық S-тәріздес қисығы алынды. Бұл қисық нақты процесс барысын қанағаттанарлық дәрежеде көрсетеді. Алайда, битум шығуының анализдік шешімі мен процестің ағымдық уақытқа функционалдық тәуелділігінің жоқ болуы мұндай модельдеу нәтижелерінің анализін жасауға қиындық туғызады және оны пайдалану мүмкіндіктерін шектейді [183].

#### **4.2 Ультрадыбыстың әсерімен және механикалық араластыру мұнайбитумдалған жынысты бөлу процесінің ерекшеліктері**

Құрамында мұнай мен мұнай өнімдері гетерогендік қоспаларды бөлу процестерін модельдеудің қиын міндеттері бөлу процесінде ультрадыбыстық әсерді пайдалану кезінде одан бетер қиынға түседі. Өйткені, ультрадыбыстық әсердің механизмі толық анықталмаған, ол бойынша зерттеулер жүргізілуде. Кавитациялық көпіршіктердің жарылуы кезіндегі қуатты ультрадыбыстық әсер локальдық микрокөлемдердегі температура мен қысымның мәні өте жоғары мәндерге дейін жоғарлатуы мүмкін [184] және соның салдарынан бөлінетін қоспа құрамы мен қасиеттерінің өзгеруіне себеп болуы мүмкін. Осы жағдайлар



жуықтық сандық шешімдерді алу үшін эвристикалық тәсілдер мен интуитивтік әдістерді жеткілікті дәрежеде пайдалану қажеттіліктерін тудырады.

Әртүрлі қоспалар үшін алынған және компоненттер қасиеті мен процестің жұмыстық шарттарының бөліну тиімділігіне ықпал етуін анықтауға мүмкіндік беретін ауқымды тәжірибелік мәліметтер негізінде ғана мүмкін. Модельдік тәжірибелердің нәтижелерін сосын нақты технологиялық процестің заңдылықтарын болжау үшін пайдалануға болатыны анық [185].

Мұнай мен битум шығуының көптеген тәжірибелік зерттеулерде, басқа да зерттеушілердің еңбектеріндегі алынған динамикалық қисықтары S–тәріздес түрде болғандықтан, тапсырма қайсыбір дәрежеде жеңілдейді. Динамикалық қисықтардың мұндай түрі көптеген диффузиялық және химиялық процестерге тән. Әртүрлі мұнай мен мұнай өнімдері шығуының тәжірибелік жолмен алынған қисықтарының негізгі ерекше тұсы иілу бұрышы кішкентай бастапқы жер телімінің үлкен немесе кіші мәнде бой көрсетуі. Бұл сол кезеңде бөліну жылдамдығының баяу болғандығын білдіреді. Кейбір жағдайларда ультрадыбыстық өңдеудің мұнай мен мұнай өнімінің бірінші тамшысы шыққанға дейін қажет болатын аздаған индукциялық кезеңі көрінеді. Ең ұзақ бастапқы кезең ББЗ мен ПЭ жоқ, қуаты төмен ультрадыбыстық ваннада сулы ортада битумдалған құмды бөлу кезінде байқалады, ал ең қысқа бастапқы кезең ББЗ мен ПЭ қосылған жұмыс ерітіндісі құйылған механикалық араластырғышы бар қуатты ультрадыбыстық реакторда байқалған [186].

Битум шығуының мұндай кідіруінің механизмі тасымалдау құбылысымен байланысты физика–химиялық, химиялық табиғатқа ие. Бірінші жағдайда ол сонохимиялық реакция нәтижесінде түзілетін битум компоненттері мен беттік қасиеттері (май қышқылы тұздары) жақсы аралық өнімдердің түзілуімен байланысты. Түзілетін ББЗ жыныс бөлшектерінен мұнай мен мұнай өнімі пленкасының үзілуіне, битум тамшыларының түзілуіне жәй шығуына ықпал етеді. Ерітіндіде ББЗ-ның жиналуы мөлшеріне байланысты бөліну процесі жылдамдайды (автокатализатор реакциясының механизмі жұмыс жасайды) және динамикалық қисықтың майысу бұрышының тангенсі жылдам артады. Кідіру сондай–ақ бастапқы кезеңде ББЗ пен ПЭ бар жұмыс ерітіндісінде битумның бір бөлігінің еруімен (шынайы ерітінді немесе коллоидтті лақап ерітінді – микроэмульсиялардың түзілуімен) байланысты болуы мүмкін. Осындай ерітінді қаныққан соң ғана битум оның бетіне шығып, екінші кезең басталады. Жұмыс ерітіндісіндегі ББЗ қоспалардың концентрациясы әртүрлі болған кездегі алынған тәжірибелік мәліметтер көрсетіп отырғандай, ерітіндінің түсі қаншалықты қаныққан болса, оның оптикалық тығыздығы соншалықты артады және битум шығуы соншалықты аз болады. Битумның қаншалықты көп бөлігі ерітіндіге өтсе, бастапқы кезеңнің ұзақтығы да соған сәйкес көп болады. Бірінші және екінші механизм де (бірінші жағдайда екінші рет пайдаланылған ерітіндіде түзілген ББЗ болады, ал екінші жағдайда – ол битуммен қаныққан) өңделген ерітіндіні қайтадан пайдалану кезінде бастапқы кезеңде органикалық бөліктің шығу жылдамдығы артатындығын айтады [187].

МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процесінің бақыланып отырған динамикасының басқа да

түсіндірмесі бар, барлығы көп жағдайда ауысу құбылысымен байланысты болады.

Мұндай жағдайда динамикалық қисықтардың өзіне тән ерекшеліктерін ескеретін және процестің негізгі режимдік параметрлерінің әсерін (органикалық бөлігін ажыратып алу механизмінің детальдеріне байланысты емес) көрсететін процестің математикалық сипаты мен тәуелділіктерді алға ұсыну керек еді.

#### 4.3 Химиялық процестердің лимиттеуші рөлдеріне негізделген модель.

Алдымен мұнай мен мұнай өнімдері компоненттері мен ББЗ-ның түзілуіне жауапты ерітінді арасындағы химиялық процестердің маңызды рөліне негізделген модельдің шешімі алынды [188].

Бұдан бұрын айтып кеткеніміздей, жүргізілген тәжірибеде битум шығуының кинетикалық қисығы жаратылатын реагент мөлшерінің автокатализаторлық реакцияға тән уақытқа тәуелділігін сипаттайтын S – тәріздес формада болды. Мұндай реакцияның битумды ажырату процесіне қолданылатын дифференциалды теңдеуі төмендегідей болады:

$$\begin{aligned} dm/dt &= k_1(m_0 - m) + k_2(m_0 - m)m \text{ немесе} \\ dM/dt &= k_1(1 - M) + k_2(1 - M)M, \end{aligned} \quad (11)$$

бұл жердегі:  $M = m/m_0$ ,  $m$  – шыққан битумның мөлшері;

$m_0$  – өңделетін қоспадағы битумның жалпы мөлшері;

$k_1$  және  $k_2$  – реакция жылдамдығының константтары.

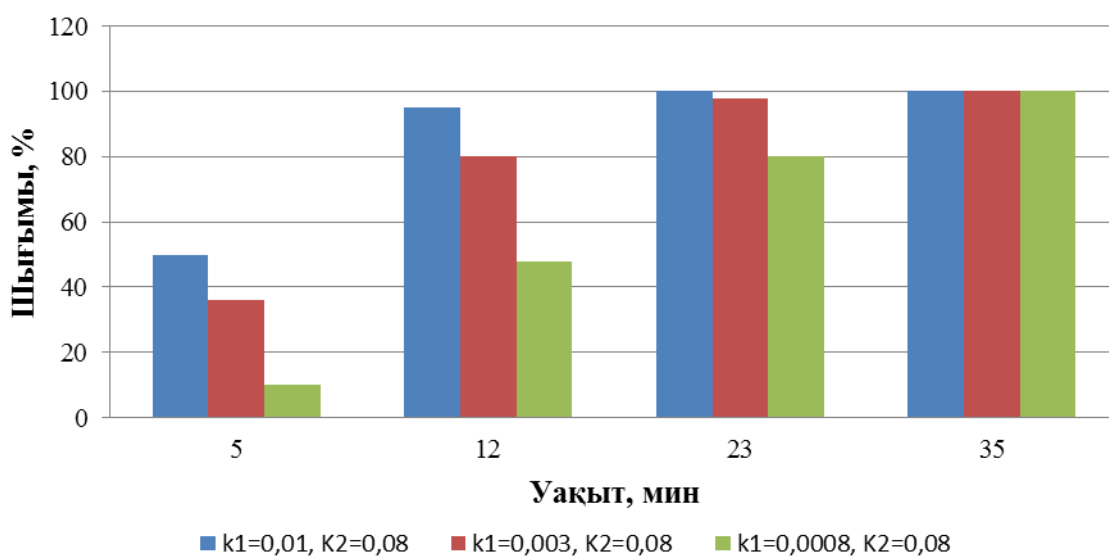
Кинетикалық теңдеудің оң жағындағы бірінші қосынды бірінші қатардағы қарапайым реакцияны білдіреді. Екіншісі – екінші константаның туындысы ретінде берілген автокатализаторлық реакцияны білдіреді, МБЖ-дан қалған битумның мөлшері  $(m_0 - m)$  және шыққан битумның мөлшері  $m$ . Жиі кездесетін шарттар  $t = 0$  болған жағдайда  $m = 0$ , және  $t \rightarrow \infty$  болғанда  $m \rightarrow m_0$ . Бұл теңдеудің анализдік шешуі мұнай өнімі шығуы үшін келесі тәуелділік түрінде алынды:

$$\begin{aligned} M &= \frac{\exp(k_1 + k_2)t - 1}{\exp(k_1 + k_2)t - 1 + (k_1 + k_2)/k_1} \text{ немесе} \\ M &= [\exp(kt) - 1] / [\exp(kt) - 1 + k/k_1], \end{aligned} \quad (12)$$

бұл жерде:  $k = k_1 + k_2$ .

$k_1$  шамасы ББЗ түзілуінің жылдамдығын анықтайды және сәйкесінше, уақыттың бастапқы кезеңінде кинетикалық қисықтың  $M = f(t)$  иілу бұрышына көбірек әсер етеді, ал  $k_2$  шамасы процестің ортасында автокатализаторлық реакция үшін эксперименталдық қисықтың иілу бұрышын анықтайды. Егер бастапқы учаскеде иілу бұрышы айтарлықтай аз болса, яғни,  $k_1 \ll k_2$  онда ББЗ түзілу жылдамдығы айтарлықтай төмен және оның жылдамдығының шамасы  $k_1$  бүкіл процестің кинетикасын лимиттейді [189].

36 - суретке сәйкес мұнай өнімі шығуы тәуелділіктерінің графиктері  $M = f(t)$  пайыздық шамамен берілген, бұл шама  $k_2$  жылдамдығы константалары тұрақты, ал  $k_1$  мәндері әртүрлі болған кезде (12) теңдеу бойынша құрылған.

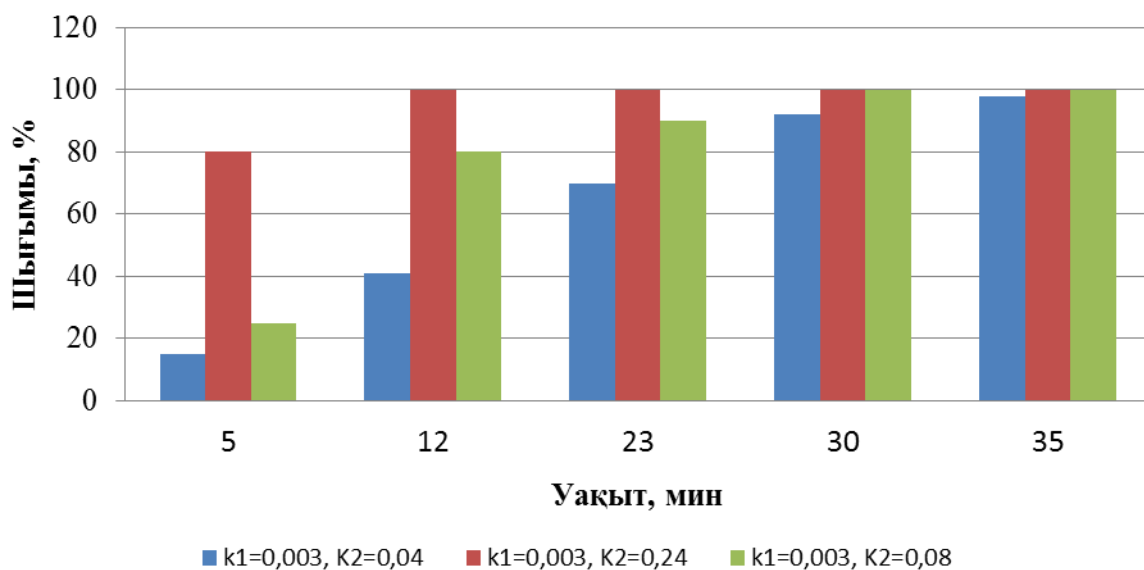


Сурет 36 –  $k_2 = 0,08$  болғанда  $k_1$  шамасы өзгерісінің мұнай өнімі шығуының кинетикасына ықпал етуі

Суретте көргеніміздей, ББЗ түзілуі жылдамдығы константаларының азаюы бастапқы кезеңде мұнай өнімі шығуының жылдамдығын қатты өзгертеді және соған сәйкес, бүкіл процестің уақытын ұзартады ( $k_1 0,03$ –ден  $0,008$ –ге дейін өзгерген кезде уақыттың бастапқы кезеңі шамамен 30 минутқа дейін ұзарады және бүкіл процестің ұзақтығы дәл сонша шамаға ұзарады). Процестің ортасында  $k_2 = \text{const}$  болған кезде барлық кинетикалық қисықтардың иілуі шамамен бірдей.

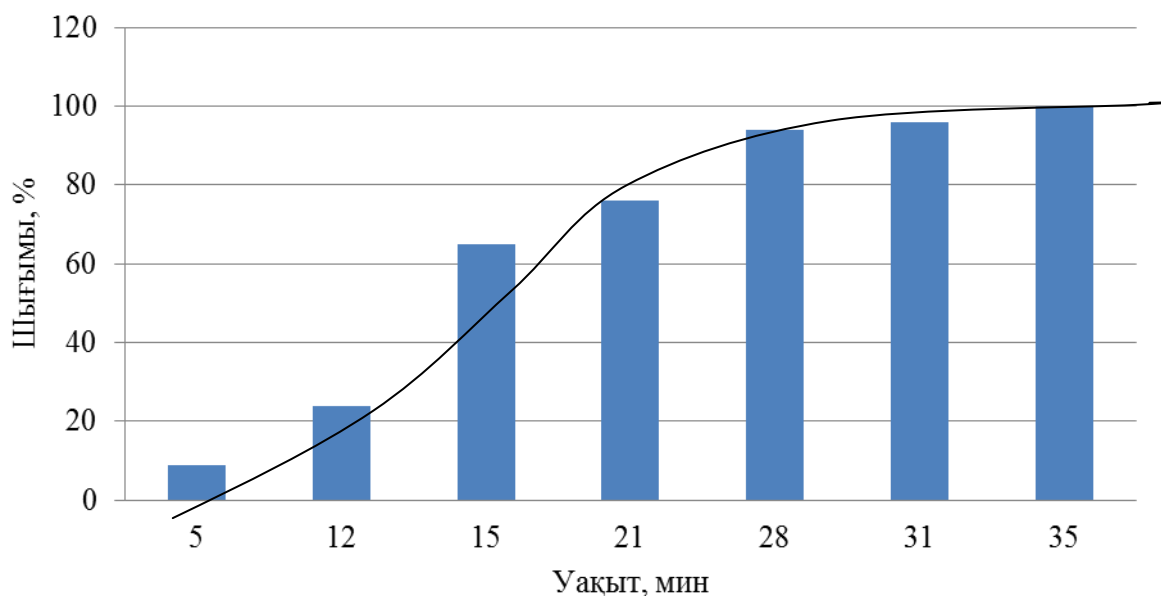
37 - суретке сәйкес  $k_1$  жылдамдығы константаларының мәні тұрақты, ал  $k_2$  мәні әртүрлі болған кездегі мұнай өнімі шығуы тәуелділіктерінің графиктері көрсетілген. Көріп тұрғанымыздай,  $k_2$  мәнінің азаюы орта облыста кинетикалық қисық иілуінің қатты төмендеуіне және бүкіл процестің едәуір ұзаруына алып келеді ( $k_2 = 0,24$  болғанда 24 минуттан  $k_2 = 0,004$  болғанда 165 минутқа дейін).

Битумдалған құмнан битумның шығу кинетикасы жөніндегі есептік кинетикалық қисықтарды эксперименттік мәліметтермен салыстырса екеуінің сәйкестігі қанағаттанарлық бағаны беріп тұр [190].



Сурет 37 –  $k_1 = 0,003$  болғанда  $k_2$  мәні өзгеруінің мұнай өнімінің шығу кинетикасына әсері

Мысалы 38 - суретке сәйкес  $T = 65$  °С–та 6 мас. % концентрациядағы натрий силикатын жұмыс ерітіндісіне салып, ультрадыбыстық өндеу кезінде битум шығуы бойынша теориялық және тәжірибелік мәліметтердің нәтижелері салыстырылған.



Сурет 38 –  $k_1 = 0,004$  және  $k_2 = 0,09$  болған кезде (5, 6) теңдеудегі есеп бойынша битумдалған құмнан битум шығу жөніндегі тәжірибелік мәліметтерді салыстыру

Жүйелік ауытқулар процестің соңына қарай байқалып отыр, өйткені, модель өнімнің 100% шығуы есебіне құрылған, ал тәжірибеде ылғи да кейбір шығындар орын алады және өнімнің максималды шығуы әдетте 95–96% –дан аспайды [191].

Сонымен, тұтас алғанда, кинетикалық модель бөліну процесінің барысын дұрыс сипаттайды. Сонымен бірге бұл күрделі процестің химиялық тәсілі және алынған есептік тәуелділік формалды түрде жаман емес нәтижелер беруі мүмкін (әсіресе, ББЗ түзілетін химиялық өзара әрекеттестіктердің рөлі маңызды бастапқы алаңда), алайда жалпы бөлінудің тиімділігіне келгенде ауысу құбылысының физикалық маңыздылығы мен рөлін анық көрсете алмайды [192].

#### **4.4 Масса алмасудың лимиттеуші рөліне негізделген модель**

Алдыңғы кезеңде қатты бөлшектерден тұратын қоспадан мұнай өнімдерін шығарудың кинетикасын сипаттау үшін мұнай өнімі мен сілтілік жұмыс ерітіндісінің химиялық өзара әрекеттесуінің маңыздылығына сүйене отырып алынған математикалық модель ұсынылған болатын [193]. Нәтижесінде алынған экспоненциалды тәуелділік гетерогендік қоспадан жұмыс ерітіндісінің бетіне шығатын, алынатын заттың шығу заңдылықтарын көрсету дәрежесі қанағаттанарлықтай. Осы тұста эксперименттік мәліметтермен салыстыру көрсетіп отырғандай сілтілік ерітінді (мысалы жуылу реакциясы бойынша:  $R-COON + NaOH = R-COONa + H_2O$ ) еритін ББЗ-ның түзілу кинетикасын көрсететін  $k_1$  жылдамдығының константасы автокатализаторлық реакция жылдамдығының  $k_2$  константынан әлде қайда төмен. Сол себептен, автокатализаторлық реакция бастала салысымен жоғары жылдамдыққа жұмыс жасайды [194].

Битумның айтарлықтай жақсы шығуын қамтамасыз ететін сілтінің минималды концентрациясы  $C = 0,005$  мас. %, яғни, 1 л жұмыс ерітіндісіне 50 мг. ББЗ түзілуіне арналған органикалық қышқылдың эквиваленттік мөлшері жоғарыда көрсетілген реакция бойынша, шамамен 350–450 мг құрайды (молекулалық салмақ шамамен 300–дей болған кезінде). Битумдалған құм мен құрамында мұнай мен мұнай өнімдері бар топырақ пен ерітіндінің қатынасы 1:5 болған кезде бір литр ерітіндіге 25–30 г битумнан келеді. Осылайша, битум құрамында 1,5 % м карбон және нафтен қышқылдары болса, 0,04 мас. %–ға дейінгі концентрацияда тиісті ББЗ–ң түзелуі үшін жеткілікті. ПЭ орнына жұмыстық ерітіндіге 0,04 мас. % жасанды ББЗ салып жүргізген арнайы тәжірибе көрсеткендей, осындай мөлшердегі ББЗ жыныстан 90 %–дан астам битум шығуына негіз болады [195].

Тәжірибелік нәтижелермен сәйкестігі қанағаттанарлық болатындығына карамастан, химиялық өзара әрекеттестіктерге негізделген модель көп фазалық жүйеде болып жатқан процестердің физикалық мәнісін көрсетпейді, атап айтар болсақ, компоненттердің масса алмасуымен байланысты процестер. Химиялық реакциялар жылдамдығының екі константасы да  $k_1$  және  $k_2 > 0$  болғандықтан, онда химиялық модельге сәйкес, органикалық бөлігінің ажырату процесінің бірінші минутынан бастала беруі керек. Негізі әртүрлі мұнай өнімдері

шығуының тәжірибелік жолмен алынған қисықтарының ерекше тұсы аздаған иілу бұрышы бар бастапқы учаскенің азды немесе көпті дәрежеде көрініс беруі болып табылады. Бұл осы кезде ажырату жылдамдығын ойдағыдай білдіреді. Жылы жұмыс ерітіндісімен жүргізілген тәжірибелерде бұл кезең ажырату жағдайларына байланысты 1–ден 10–минутқа дейін созылуы мүмкін (бөлме температурасында одан төменірек). Оның ұзақтығы ультрадыбыстың қуаттылығы, механикалық араластыру мен ББЗ және ПЭ концентрациясына қатты тәуелді (ең қысқа кезең – қуатты реакторда, белгілі температурада, араластыру кезінде және ББЗ мен ПЭ 6% ерітіндісінде) [196].

Бұндай кідіріс механизмінің химиялық немесе физика–химиялық табиғаты бар. Бірінші жағдайда ол сонохимиялық реакциялар нәтижесінде битум компоненттері мен беттік белсенді қасиеттерге ие аралық өнімдердің жұмыстық ерітіндісінің түзілуіне тәуелді болады. Реакцияға түскен ББЗ мен ПЭ битум тамшыларының үзілуіне және қоспаның бөлінуіне ықпал етеді. Ерітіндіде ББЗ–ның жинақталуына байланысты бөліну процесі жылдамдайды және динамикалық қисықтың иілу бұрышының тангенсі жылдам артады.

Екінші жағдайда кідіріс бастапқы кезеңде жаңа жұмыс ерітіндісінде органикалық бөліктің бір бөлігінің еріп кетуімен (шынайы ерітіндінің немесе өте төзімді, ерітінді тәріздес микроэмульсияның түзілуімен) байланысты болуы мүмкін. Осындай ерітінді қаныққан соң ғана екінші кезең басталады да оның бетіне органикалық бөлігі қалқып шығады [197].

Жұмыс ерітіндісіндегі ББЗ мен ПЭ әртүрлі концентрациясымен алынған тәжірибелік мәліметтер көрсеткендей, ерітіндінің түсі қаныққан сайын және оптикалық тығыздығы артқан сайын органикалық бөліктің ажырауы соншалықты төмендей береді. Органикалық бөліктің қаншалықты көп бөлігі ерітіндіге айналған сайын, бастапқы кезеңнің ұзақтығы да соншалықты ұзара түседі. Бірінші және екінші механизм де ерітіндіні қайтадан пайдаланған кезде бастапқы кезеңде органикалық бөлігінің ажырау жылдамдығы артқанын түсіндіреді (бірінші жағдайда екінші рет пайдаланылып отырған ерітінді де бірінші пайдаланғанда ақ түзілген ББЗ болған, екінші жағдайда ол бірінші сатыда битуммен қаныққан) [198].

Жаңа ерітіндіде және химиялық әрекеттесудің нәтижесінде ББЗ түзеліп қойған өңделген, пайдаланылған жұмыс ерітіндісінің тәжірибелері нәтижесін салыстыра келе байқағанымыздай, олардың түзілуі үшін бірнеше минуттардай–ақ уақыт қажет. Соған сәйкес, бөлінудің біршама ұзақ процесінде (бір сағатқа дейін және одан да ұзақ) мұнай мен мұнай өнімі шығуының заңдылықтары гетерогенді жүйе компоненттерінің кинетикасымен анықталатыны баяғыдан белгілі [199, 200].

Осыған байланысты, бөлінетін жүйедегі масса ауысу процестерінің лимиттеуші рөліне негізделген басқа модель әзірленді.

Модельді КСРО ҒА–ның корреспондент мүшесі П.Г. Романков негізін қалаған және профессор С.П. Рудобаштың еңбектерінде ары қарай дамытылған қатты фаза қатысқан химиялық технология процестерінің кинетикасы ортақ болады деген қағидаға негізделген [201]. Бастапқы МБЖ–ның бөліну процесі барысында өзгертін әртүрлі формадағы және әртүрлі өлшемдегі

агломераттардан тұратындықтан, теориялық шешімдер негізінде модель құру мүмкіндігі болмайды. Нақты технологиялық процестің кинетикалық заңдылықтарын болжап айту үшін зертханалық модельдік тәжірибелерден алынған кең ауқымды ақпарат пайдаланылады. Модельдік тәжірибелердің нәтижелері бөліну тиімділігіне едәуір ықпал ететін негізгі параметрлерді анықтауға мүмкіндік берді: мұнай өнімінің физика–химиялық қасиеттері (тұтқырлық, тығыздық), қатты фазаның қасиеттері (бөлшектердің орташа өлшемі және олардың өлшем бойынша таралуы, атап айтқанда, ең ұсақ бөлшектердің үлесі), процестің жұмыс жағдайы (ең алдымен ерітіндінің температурасы мен араластыру жылдамдығы), сыртқы әсердің қарқыны (ультрадыбыстық әсердің меншікті қуаты немесе амплитуда және тербелістердің жиілігі) жұмыс ерітіндісі мен мұнай және мұнай өнімінің құрамымен анықталатын фазааралық қасиеттер [202].

Органикалық бөлігін ажырату мен шығару жылдамдығының максималды мәндері қоспаның концентрациясы тиімді болғанда, фазааралық тартылыс аздап төмендегенде, температура жоғары болғанда, мұнай мен мұнай өнімі температурасы төмен болғанда, қатты фаза бөлшектері айтарлықтай ірі және басым бөлігі монодисперсті болғанда, жиілігі төмен ультрадыбыстық әсердің қуаты жоғары болған кезде орын алады [203].

Едәуір ыңғайлы жағдайларда алынған тәжірибелік мәліметтердің негізінде, қатты–сұйық қоспадан мұнай өнімінің шығу динамикасын көрсететін стандартты функцияның түрі анықталды. Модельдік тәжірибенің нәтижелері мен басқа диффузиялық есептермен белгілі бір дәрежедегі ұқсастығы (ең алдымен табиғи кендерден және саңылау материалдардан экстраттау) стандартты функцияны экспоненциалды түрде көрсетуге мүмкіндік берді:

$$M = 1 - \exp(-kt), \quad (13)$$

мұндағы:  $M = m/m_0$  – мұнай өнімінің алынатын үлесі;

$m, m_0$  – алынған мұнай мен мұнай өнімінің массасы және оның бастапқы қоспадағы жалпы массасы;

$t$  – уақыт;

$k$  – кинетикалық коэффициент, нақты жүйелер мен бөлінуге берілген жағдайлар үшін тұрақты шама.

Стандартты кинетикалық функцияны бөліну процесін ары қарай математикалық модельдеу үшін пайдаланамыз. Нақты кинетикалық қисықтардың  $M = f(t)$  стандартты тәуелділіктерден (13) ауытқуы бөлінудің нақты жағдайлары едәуір ыңғайлы режимнен алыстаған сайын және гетерогенді қоспаның қасиеттері органикалық бөлік пен қатты бөлшектер арасындағы ілінісу күшінің артуы жағына қарай өзгеру дәрежесіне байланысты күшейе түседі. Бұл ауытқулар жоғарыда аталған негізгі параметрлердің әсерін ескеретін ауытқу функциясының  $F$  көмегімен жуықтап есепке алынады. Сонда:

$$M = 1 - F \exp(-kt). \quad (14)$$

Жалпы жағдайда:

$$F = 1 + [kt + (kt)^2/2! + (kt)^3/3! + (kt)^n/n!], \quad (15)$$

мұнда:  $n$ -факториал:  $n! = 1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot n$ ,  $n! \approx (2\pi n)^{0.5} (n/e)^n$ .

(14) және (15) тәуелділіктерді біршама ыңғайлы түрде көрсетуге болады. Ол берілген модельді химиялық өзара әрекеттесулердің лимиттеуші рөлін болжайтын бұдан бұрын айтылған тұжырыммен салыстыруға мүмкіндік береді. (16) теңдеудің квадраттық жақшасының ішіндегі қатардың суммасы төмендегідей түрге салып:

$$S = \sum_{i=1}^n \frac{(kt)^i}{i!}. \quad (16)$$

Мына нәтижені аламыз:

$$M = 1 - \exp(-kt) - S \exp(-kt). \quad (17)$$

Немесе түрлендірген соң:

$$M = [\exp(kt) - 1 - S] / \exp(kt). \quad (18)$$

(19) тәуелділігін бұдан бұрын химиялық модельдеу шеңберінде алынған  $m$  (20) теңдеуімен қатар қойып, мынаны аламыз

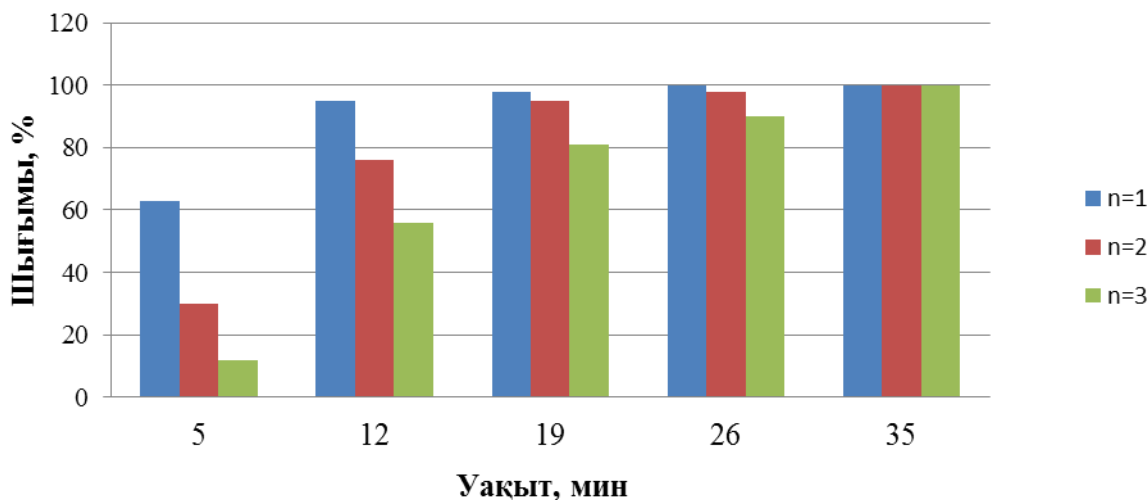
$$M = [\exp(kt) - 1] / [\exp(kt) + k/k_1 - 1]. \quad (19)$$

Көріп тұрғандай, олардың арасындағы айырмашылық бар, бірақ, салыстырмалы түрде алып қарағанда болар-болмас қана: егер (17) экспоненциалды тәуелділікте (20) айырма  $S$  шамасынан аз болса, ал, (19) теңдеуде керісінше, алымы  $(k/k_1 - 1)$  шамасынан көп. Мұндай нәтиже жоғарыда келтірілген химиялық технологияның әртүрлі процестерінің кинетикалық ортақтығы қағидасының растығын тағы бір дәлелдейді.

Екі модель де 0-ден шығатын және уақыттың артуымен 1-ге қарай асимптотикалық ұмтылатын өздеріне тән  $S$  – тәріздес қисық пайда болады. Ыңғайлы жағдайларда ұсынылып отырған модельдер сандық жақын нәтижелерді көрсетеді. Алайда, қоспада жыныстың ірі агломераттары болса немесе органикалық бөліктің тұтқырлығы аса жоғары және адгезиясы күшті болса, физикалық факторлардың рөлі артады, бастапқы индукциялық кезеңнің уақыты көбейеді және диффузиялық модель жыныстың қабаттарында болып жатқан процестердің физикалық маңызын анығырақ көрсетеді. Индукциялық кезеңнің артуы және органикалық бөлігінің ажырауының кешігуі диффузиялық модельде  $n$  коэффициентінің шамасымен ескеріледі:  $n$  мәні қаншалықты жоғары болса,  $S$  соммасы да соншалықты көп және соған сәйкес, органикалық бөлігінің шығуы да аз (нөлдік мәнге дейін) [204].

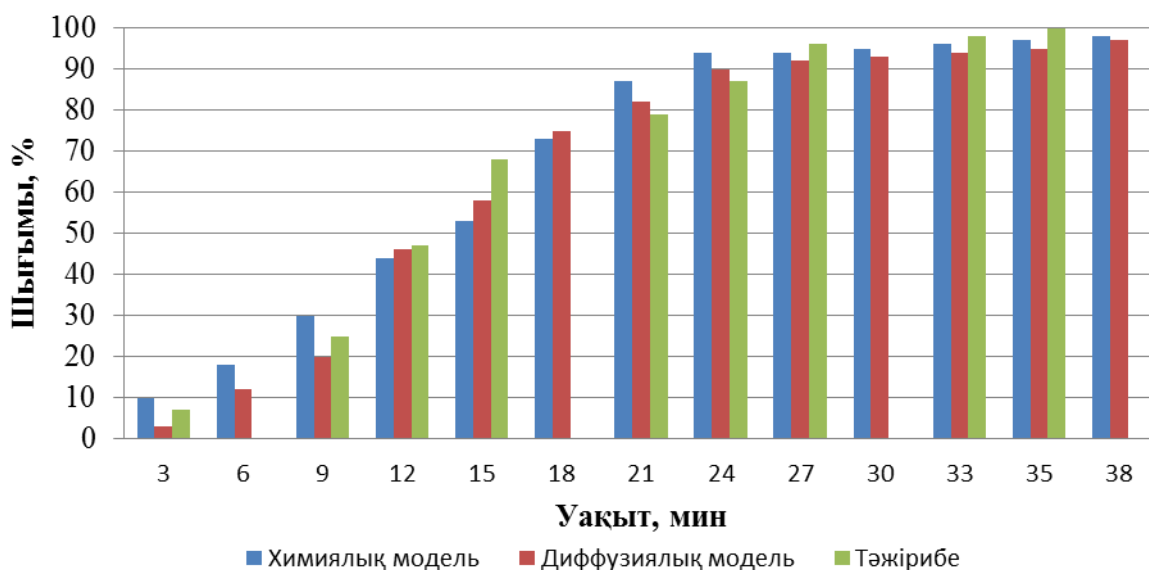


39 - суретке сай мұнай құрамдас қоспадан органикалық бөлігінің шығу кинетикасын  $M = f(t)$  кинетикалық коэффициенттің мәні  $k$  тұрақты ал  $n$  мәні әртүрлі болған кезде есептеудің (21) теңдеу бойынша құрылған нәтижелері көрсетілген.



Сурет 39 –  $k = 0,081$  болған кезде  $n$  шамасы өзгеруінің органикалық бөлігінің шығу кинетикасына әсер етуі

40 - суретке сай анық көріп тұрғанымыздай,  $n$  мәнінің артуы бөліну процесінің баяулауына әкеліп соқтырады және органикалық бөлігінің шығуы жұмыс ерітіндісінің жыныс агломераттарына енуіне және ерігіш ББЗ–ның түзілуіне қажетті кейбір индукциялық кезеңнен  $t_{ind}$  кейін басталады [205].



Сурет 40 – Диффузиялық ( $k = 0,081, n = 2$ ) және химиялық модельді ( $k = 0,094, k_1 = 0,004$ ) битумдалған құмды бөлу жөніндегі тәжірибелік мәліметтермен салыстыру

Есептік кинетикалық қисықтарды битумдалған құмнан битумның шығуы кинетикасы жөніндегі тәжірибелік мәліметтерді салыстыру арқылы сәйкестіктің жақсы екендігін көріп тұрмыз. 40-суретте  $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ –та мас. % концентрациядағы натрий силикатын жұмыс ерітіндісіне салып, ультрадыбыстық өңдеу кезінде битумдалған құмнан битум шығуы бойынша теориялық және тәжірибелік мәліметтерді салыстыру нәтижелері берілген. Суретте көріп тұрғанымыздай, диффузиялық модель химиялық модельге карағанда, тәжірибелік мәліметтермен процестің бастапқы және соңғы кезеңдерінде сәйкес.

#### **4.5 Кинетикалық модельдің дамуы – тәжірибелік мәліметтер бойынша модель коэффициенттерін анықтау**

(18) теңдеуінде өлшеусіз коэффициент  $k$ , өз кезегінде бөлінетін қоспа компоненттерінің қасиеттеріне тәуелді, ал бастапқы индукциялық кезеңнің ұзақтығын анықтайтын  $n$  мәнінің шамасы әсердің қуаттылығына, органикалық бөлікпен жұмыстық ерітіндінің қасиеттеріне тәуелді болып келеді.  $n = 0$  болған кезде тежелу мүлдем жоқ және (20) тәуелділігі компоненттің саңылаулы денеден ерітіндіге шығуының қарапайым теңдеуінің түріне енеді. Мұндай тәуелділікті басқа да гетерогендік жүйелердің бөліну кинетикасын сипаттау үшін де пайдалануға болады екен, осы орайда ультрадыбыстық әсер мен пайдалану міндетті емес (жүйеге ендірілетін энергияның қуатын білген жеткілікті, мысалы, араластырғыштың жұмыс қуаттылығын).

Мұнай құрамдас гетерогенді жүйенің, жұмыс ерітіндісінің қасиеттерінің ықпалы,  $k$  және  $n$  коэффициенттерге бөліну шарттары тәжірибеден анықталады және эмпирикалық тәуелділіктермен сипатталады [206]. Мұндай тәуелділіктер қолда барда органикалық бөліктің ажыратылуын белгіленген дәрежесін және өнімділігін, энергияның шығыны аз жұмсалуын қамтамасыз ететін шарттарын анықтай отырып, бөліну процесін тиімді етіп жүргізуге болады [207].

Көптеген тәжірибелердің нәтижесінде бөлінудің және органикалық бөліктің ажыратылуының тиімділігіне едәуір ықпал ететін негізгі факторлар анықталды:

а) органикалық бөліктің физика–химиялық қасиеті (тұтқырлық, тығыздық);  
ә) қатты фазаның қасиеттері (дисперстілігі, меншікті беті және оның жағдайы);

б) фазааралық қасиеттер (жұмыс ерітіндідегі реагенттің табиғаты мен концентрациясына байланысты фазааралық тартылыс күші);

в) жұмыстық параметрлер (жұмыс ерітіндісінің температурасы және түзілетін суспензия);

г) сыртқы әсердің қарқындылығы (араластырушы қондырғының немесе ультрадыбыстық әсердің қуаты).

Адгезия күшінің әсерінен пайда болатын қатты бөлшектердегі оларды қоршап тұрған тұтқыр сұйықтыққа қатысты ұстап тұру қасиеті органикалық бөлігі мен бөлшектердің меншікті бетінің тұтқырлығы артуымен жоғарылай түседі. Тіркелген сомалық массаның немесе көлемнің барлық бөлшектерінің жалпы беті олардың өлшемі азайған сайын ( $d$  бір өлшемдегі бөлшектер үшін

1/d шамасына пропорционалды) көбейе түсетінін байқаймыз. Сонымен қатар, бөлшектер өлшемінің төмендеуімен өңделіп жатқан ортадағы кесектердің микросызаттары мен тесіктерінің ені азая түседі. Сөйтіп оларға реагент ерітіндісі мен ультрадыбыстық тербелістердің енуін қиындататынын байқаймыз. Сол себептен де әртүрлі қоспалардан органикалық бөліктің ажыратылу жылдамдығы оның тұтқырлығына  $\mu$  кері прапорционалды және бөлшектер өлшемі  $\sim d^m$  жоғарылаған сайын арта түседі [208].

Органикалық бөліктің тұтқырлығы да, қатты фаза бөлшектерінің өлшемдері де өте кең диапазонда өзгере беретіндіктен, онда бөліну нәтижесі осы параметрлерге өте күшті тәуелділік жағдайында олардың қатынасының кері бағытқа қарай өзгеруінің салдары өте нашар болатыны мүмкін. Мысалы, битумның тұтқырлығы мұнайдың тұтқырлығына қарағанда мың есе жоғары, ал мұнайдың тұтқырлығы мұнай өнімдерінен әлде қайда жоғары болуы мүмкін. Соған сәйкес мұнайды бөлу жылдамдығы да тұтқырлығына байланысты айтарлықтай төмен болады. Мысалы, тұтқырлығы төмен мұнай жаңадан дайындалған құмы бар қоспадан бірінші минуттардан бастап, тіпті  $T = 300 \text{ K}$  болған кезде де бөліне береді, ал битум мұндай температурада алынбайтынын көреміз [209].

Белгілі бір уақыт аралығында кварцты құм қоспасынан мұнай мен мұнай өнімін алу дәрежесі  $\eta$  үшін біз  $\eta = 3 \cdot 10^{-3} d^{3/2}$  мәнін тауып шығардық. Өлшемдерінің диапазоны кең минералды бөлшектерге жүргізілген тәжірибе көрсеткендей, біршама ұсақ бөлшектер мұнай өнімін көбірек мөлшерде ұстап қалатыны анық. Сонымен бірге, бөлшектері ірілеу гетерогенді қоспаларда осындай өлшемдегі бөлшектердің болуы олардың мұнай өнімдерінен тазартуды да нашарлатады. Бөлшектерінің диаметрі  $d = 0,25 \text{ мм}$  болатын құмдары бар мазуттың модельдік қоспаларына сан тәжірибелер жүргізді. Оларға орташа өлшемдері 10–20 мкм болатын әктастың 10 мас. % бөлшектерін қостық. Соның нәтижесінде бөліну процесінің ұзақтығы 3 есеге ұзарды, ал мазуттың шығуы 79%–ға дейін төмендеді. Ұсақ дисперсті бөлшектер ірі бөлшектер арасындағы аралықты толтырады және меншікті бетінің үлкен болуының арқасында мұнай өнімінің айтарлықтай бөлігін өзінде ұстап тұрады [210].

Ластанған топырақтың бөлшектер бетінен дұрыстап алып тастау үшін кавитациялық микросызықтарға тән өлшем  $d$  шамасымен бір ретте болуы керек. Кавитациялық көпіршіктердің коллапсы кезінде де микросызықтардың орташа өлшемі ондаған микронға бағаланады. Микрондық өлшемдердің бөлшектері кезінде, әсіресе олардың формасы дұрыс болмаса (диатомит, окалин) ультрадыбыстық әсер ету тиімсіз [211].

Органикалық бөліктің қалқып шығатын тамшыларының тығыздығы да оның шығуына әсер етпей қоймайды. Көптеген мұнай өнімдерінің тығыздығы суға қарағанда төмен. Тіпті көптеген битумдардың тығыздығы қыздырған кезде дәл осы температурадағы сумен салыстырғанда (кеңеюдің әртүрлі температуралық коэффициенттерінің арқасында) әлдеқайда төмен екен. Бірақ, флотация кезінде тіпті біршама ауыр битумдық тамшылар ауаның көтерілетін көбіктеріне жабысып қалады және олармен бірге бетке шығады. Ультрадыбыстық әсер тағы да мұнайбитум жынысынан және сулы ортадан

газдың бөлінуіне ықпал етеді, сондықтан мәжбүрлеп флотация жасамаған күнде де ауыр битум ажыратып алуға болады [212].

Процестің кинетикасына жұмыс ерітіндісінің температурасы айтарлықтай әсер ететіні белгілі. Жұмыс ерітіндісінің температурасының әсері негізінен органикалық бөлігінің тұтқырлығы мен тығыздығының сәйкесінше өзгеруімен анықталады. Температураның жоғарылауымен әртүрлі мұнай құрамы бар қоспалардан бөлу жылдамдығы экспоненциалды заң бойынша өзгереді. МБЖ-дан органикалық бөлігінің, битумдалған құмнан құмның және құмы бар модельдік қоспадан мазуттың максималды шығу уақытының тәуелділіктері тұтқырлықтың температуралық тәуелділігі сияқты мына түрде болады  $t = A \exp(B/T)$ . Осыған байланысты біршама тұтқыр битумның  $B$  коэффициентінің мәні мазутқа қарағанда жоғары [213].

Ультрадыбыс бөлінудің механикалық және масса алмасу процестерімен байланысты маңызды сатыларын едәуір деңгейде жандандыратынын көреміз. Ультрадыбыстық әсердің меншікті қуатының  $N$  артуымен және араласудың кавитация мен қарқынының сәйкесінше күшеюімен мұнай өнімдерін бөліп алу жылдамдығы артады (бірінші жуықтауда  $k \sim N$ ).

Фаза аралық қасиеттер мен реагенттің табиғаты мен концентрациясының оларға ықпалын эксперименттік зерттеу негізінде әртүрлі реагенттерге (силикат, карбонат және натрий гидроксиді) арналған, процесті жүргізгенде пайдаланылатын екі жұмыстық диапазон анықталынды. Бірінші диапазон кезінде  $C = 0,005–0,01$  моль/л реагент шығыны аз және алудың бастапқы жылдамдығы жоғары, ал екінші диапазон  $C = 0,2–0,5$  моль/л болғанда мұнай өнімі тамшыларының қатты бөлшектерді ілестіріп шығуы төмен болатынын байқаймыз [214].

Тәжірибелердің көпшілігінде жұмыстық орта ретінде әртүрлі концентрациялы ББЗ мен ПЭ ерітіндісі пайдаланылды. Бұл кезде негізгі параметр температура  $T$ , қатты бөлшектердің (құмдардың) орташа өлшемі  $d$ , және әсердің меншікті қуаттылығы  $N$  болып қала берді. Ультрадыбыстық әсер үшін біршама ыңғайлы өлшенетін шама тербелістік араластырудың амплитудасы  $\xi$  болып табылады, ол жүктемеге ендірілетін әсердің меншікті қуаттылығымен  $N$  байланысты болды. Тәжірибелік мәліметтердің өңдеу нәтижесінде битум–құм жүйесі үшін келесі эмпирикалық тәуелділік пайда болды:

$$k = \xi (16,7 \ln d + 87) \exp [0,0755(T - 340)], \quad (20)$$

Мұндағы,  $\xi$  және  $d$  мм–мен берілген.  $n$  шамасы  $n = 2–4$  диапазонында дискретті өзгереді (есептік және тәжірибелік мәліметтерді салыстыру негізінде  $k > 0,4$  үшін  $n = 2$  және  $0,1 < k < 0,4$  үшін  $n = 3$ ,  $k < 0,1$  үшін  $n = 4$  ұсынуға болады).

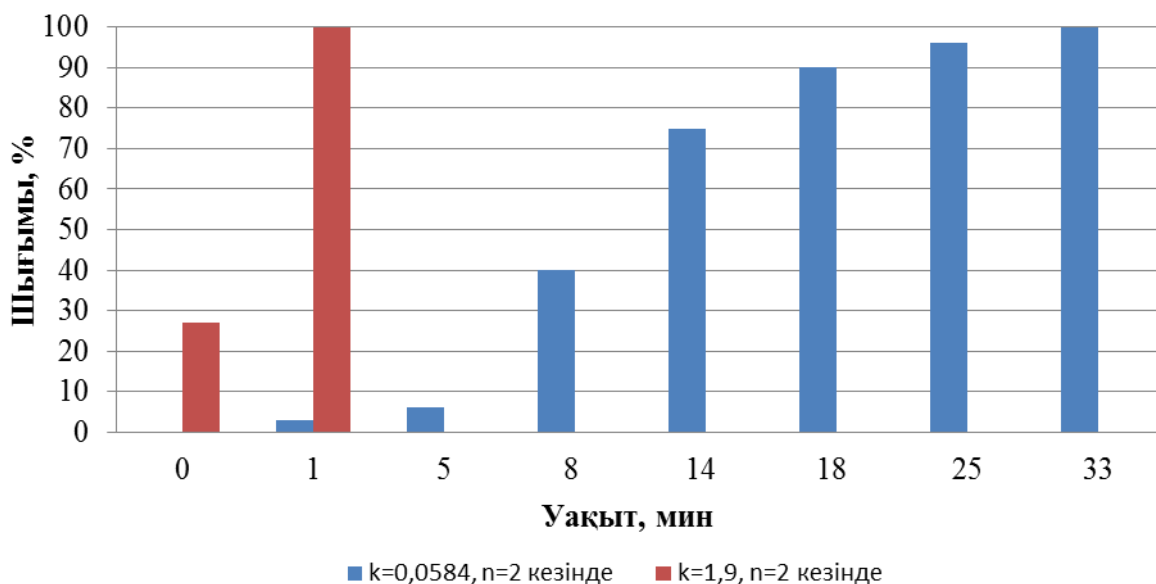
Қиын жағдайларға арналған есептердің мысалдары – жақсы және нашар бөлінуі.

1) Әсер ету қуаттылығы 400 Вт және  $\xi = 15$  мкм ультрадыбыстық зонды бар реактор,  $T = 345$  К, ірі құмдар мен топырақтың диаметрі  $d = 1$  мм битум

қоспасы. Сонда алатынымыз  $k = 1,9$  және  $n = 2$  болғанда битумның толық шығуы 4–5 минут жеткілікті.

2) Қуаттылығы 60 Вт және  $\xi = 3$  мкм ультрадыбыстық ванна,  $T = 335$  К және ірі құмдарының диаметрі  $d = 0,03$  мм битум қоспасы. Сонда шығатыны  $k = 0,0584$  және  $n = 2$  болады.

Екі жағдай үшін де битум шығудың динамикасы 41-суретке сай көрсетілген.



Сурет 41 – Жаксы және нашар бөліну жағдайындағы битум шығуының (20) және (21) тәуелділіктерді пайдаланып есептелген динамикасы

(20) теңдеуден шығатыны,  $16,7 \ln d = -87$  болғанда  $k = 0$  болады. Бұл зерттеліп отырған параметрлердің өзгеруі диапазон шеңберінде бөлінудің мүмкін емес екендігін көрсетеді. Бұл шарт  $\ln d = 5,21$  немесе  $d = 0,0055$  мм = 5,5 мкм мәніне сәйкес келеді. Қатты бөлшектердің минималды өлшемдерінің мұндай мәні жоғарыдағы кавитациялық микросызықтар өлшемдері негізінде алынған мәліметтерге сәйкес болады.

$k$  шамасының температураға тәуелділігі мұнай мен битум тұтқырлығының температураға тәуелділігі деген белгілі экспоненциалды тәуелділікке сәйкес келеді (егер температура 10 градусқа жоғарылағанда, тұтқырлық 2 есеге дейін төмендесе, онда  $k$  екі есе артады). Сол себептен де сондай шартпен тұтқырлығы аздау мазут алу үшін 2–3 есе аз уақыт қажет болады немесе дәл сондай уақыт қажет, бірақ жұмыс температурасы 10–15 градусқа төмен болады.

Алынған тәуелділіктерді бөліну тиімділігін алдын ала бағалау үшін және қажетті өнімділікті қамтамасыз ететін жұмыс параметрлерін таңдау барысында пайдалануға болатындығын көрсетті. Бөліну тиімділігін және олардың алу жылдамдығы мен мұнай және мұнай өнімінің шығуына ықпал ету дәрежесін белгілейтін параметрлерді анықтау арқылы бөлу процесінің технологиялық режимі жөніндегі бірқатар ұсыныстарды әзірлеуге мүмкіндік туды.

Тәжірибелерде пайдаланылған мұнайбитум жынысы мен құрамында мұнайы бар құм үшін бөлудің келесі режимі ұсынылады: жұмыс температурасы 40–50°C (тұтқырлықты 2–3 Па деңгейге жеткізу үшін), жұмыстық орта ББЗ-ның 0,5 % концентрациясымен өңделген ерітінді, шикізатты мүмкіндігінше алдын-ала жылы жұмыс ерітіндісіне батырып алу, бөліну процесінің ультрадыбыстық реактордағы ұзақтығы шамамен 10 мин (механикалық араластырумен бірге). Пульпаларды статистикалық реакторда ультрадыбыстық үздіксіз өңдеу мүмкін немесе сәулелендіру зонасында кемі 1–2 минут уақыт болып, қуаттылығы 3–4 кВт ағындық реакторда үздіксіз өңдеуді жүргізуге болады.

Зертханалық тәжірибелер мен ірілендірілген ауқымдағы жекелеген ультрадыбыстық түйіндерді сынаудың нәтижелері бойынша әртүрлі мұнай құрамдас қоспаларды бөлуге арналған әмбебап құрастырылған қондырғының сызбасы ұсынылды.

#### **4 Бөлім бойынша негізгі нәтижелер мен тұжырымдар**

- МБЖ-ға және ластанған топыраққа аралас ультрадыбыстық және химиялық әсер ету кезінде битум немесе басқа мұнай мен мұнай өнімдерін алу процесіне математикалық модельдеу жүргізілді. Химиялық өзгерту немесе масса ауыстыру процестерінің маңызды орын алатыны кезінде органикалық бөліктің, мұнай мен мұнай өнімі шығуының кинетикасын сипаттайтын экспоненциалды тәуелділіктер алынды;

- Есептік және тәжірибелік динамикалық қисықтар салыстырылды. Аралас процестің әртүрлі сатыларының кинетикалық ерекшеліктерін масса ауыстыру моделі жақсырақ сипаттап көрсететіндігі анықталынды, өйткені, ультрадыбыстық әсер көбіне механикалық және масса ауыстыру процестеріне қарқын береді;

- Тәжірибелік мәліметтерді өңдеу нәтижесінде кинетикалық модельдің коэффициенттерін бөлінетін жүйенің маңызды сипаттамалары (бөлшектердің орташа өлшемі, мұнай өнімінің тұтқырлығы) мен процестің негізгі параметрлері (процестің температурасы, ультрадыбыстық әсердің қуаты) арқылы бағалауға мүмкіндік беретін қатынастар алынды. Алынған мәліметтер қатты минералды бөлшектері бар гетерогенді жүйеден аралас ультрадыбыстық бөлу процесі кезінде органикалық бөліктің, мұнай мен мұнай өнімінің шығуын алдын ала бағалауға мүмкіндік береді;

- Бөліну тиімділігін, алу жылдамдығы органикалық бөліктің, мұнай мен мұнай өнімінің шығуына ықпал ету дәрежесін анықтайтын негізгі параметрлерді белгілеу арқылы бөлу процесінің технологиясы бойынша бірқатар ұсыныстарды әзірлеу мүмкіндіктері туды;

- Зертханалық мәліметтердің нәтижелері бойынша әртүрлі мұнай құрамдас қоспаларды бөлуге арналған әмбебап қондырғының принциптік сызбасы ұсынылды. Ағындық типтегі ультрадыбыстық реакторлар үшін энергия шығынының бағалауы жүргізілді.

## **5 Мұнайбитумды жыныстардың органикалық бөлігін минералды бөліктен және ластанған топырақтан мұнайды бөліп алу технологиясы**

1) МБЖ және ластанған топырақтан органикалық бөлігін ажырату.

МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процесіне көбінесе еріткіштерде ерітіп, суспензияны гидродинамикалық қыздыру және қарқынды араластыру нәтижесінде кавитация тудыру, сондай-ақ химиялық процестер қолданылады. Сол себептен туындаған мәселелер қуатты ультрадыбыстық ағындық жүйелерді қалыптастыру саласындағы жетістіктер жартылай өнеркәсіптік (мобильдікті қосқанда) және өнеркәсіптік масштабтағы өнімділігі жоғары бөлу қондырғыларын әзірлеуге жол береді.

Ұсынылып отырған технология ультрадыбыстық, химиялық және механикалық процестерді біріктіруге негізделген. Ол табиғи жыныстардан мұнаймен және мұнай өнімдерін құм және ластанған топырақтан ажыратуға мұнай қалдықтары мен өнеркәсіптік қалдықтарды ажыратып алуға арналған.

Осыған орай МБЖ–дан минералды бөлігінен органикалық бөлікті ажырату үшін, біріншіден, оның адгезиялық қасиетін төмендету, екіншіден, оның органикалық бөлігін, яғни мұнайды ББЗ-мен немесе депрессорлардың көмегімен кристалды құрылымдарды бұзу, молекула аралық байланыстарды әлсіздендіру, одан ары флокулянт ЭПАНТ көмегімен МБЖ–ны және ластанған топырақты агрегациялау және, үшіншіден, кавитация мен акустикалық ағыстар әсері арқылы, яғни, ультрадыбыстық өрісті қолданып, ажыратудың тиімді технологиясы құрастырылды.

### **5.1 Ультрадыбыстық реакторды құрастыру**

Сәулелендіргіш тот баспайтын болаттан жасалған жарты толқынды цилиндр толқын өткізгішпен жабдықталған. Толқын өткізгіштің торцы акустикалық қуатты өңделетін ортаға жеткізіп отырады. Сәулелендіргіш тағанға бекітілген және ағын сумен мұздайды. Тәжірибені жүргізу барысында сәулелендіргіштің торц зерттелетін орталығына 2-3 см тереңдікте салынады. Генератор мен сәулелендіргіштің параметрлері сәулелендіргіштің қарқындылығы Вт/см<sup>2</sup>-тан аз болмайтындай етіп таңдалып алынған. Осындай қарқындылықта шығыстық ерітінді мен суспензиялардың көпшілігінде акустикалық әсердің негізгі факторы болып саналатын кавитациялық процесс пайда болады. Зерттеу жүріп жатқанда сұйықтықты өңдеу зонасында барлық уақытта кавитация пайда болып отыру керек. Бұл генератор құралдарының көрсеткіштері бойынша және сол процеске тән кавитациялық шуммен бақыланып отырады. Тиісті реттегішпен генератор жиілігін баяу өзгерте отырып генераторды күйге келтіреді. Қуатты акустикалық өрістердің әсерінен орын алатын физика-химиялық процестерді анықтайтын негізгі факторлар мыналар:

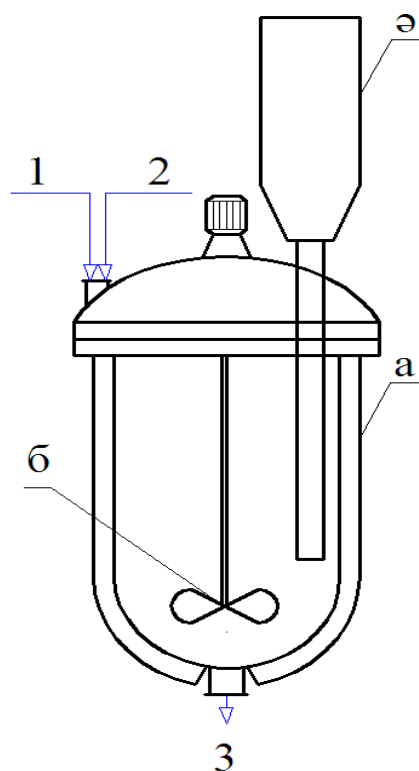
- акустикалық әсердің жиілігі;
- акустикалық әсердің қарқыны;
- акустикалық әсердің ұзақтығы;
- акустикалық әсерді локалдау.

Жалпы жағдайда акустикалық әсердің жиілігі ондаған кГц-тен жүздеген МГц-ке дейін өте кең шеңбер аралығында өзгеруі мүмкін. Біздің жағдайымызда сәулелендіргіштің электромеханикалық жүйесі резонансты сипатта болғандықтан, жиілік өзгермейді және  $18 \pm 1$  кГц аралығында болады. Басқа жиіліктерде зерттеулер жүргізу үшін мысалы, 44 кГц, 66 кГц жиіліктерде, тиісті генераторлар мен сәулелендіргіштер қажет. Бір жағынан алып қарағанда, көптеген зерттеулер көрсетіп отырғандай, сұйықтықтарды  $16 \div 25$  кГц диапазондағы жиілікте ультрадыбыстық акустикалық өңдеу біршама тиімді болып табылады. Біз таңдаған жиілік осы диапазонға сәйкес келеді. Акустикалық әсердің қарқындылығы зерттелетін немесе өңделетін ортаға сәулелендіргіштен берілетін акустикалық қуатпен анықталады. Акустикалық қуатты арнайы акустикалық датчиктердің және өлшеуіш аппаратуралардың көмегімен тікелей өңделетін ортада өлшеуге болады, ультрадыбысты көрсеткіштері бойынша жанама анықтауға болады. Осы екі әдісте толық сенімді нәтижелерді бере алмайды, алайда, біздің жағдайымызда өлшеуіш акустикалық аппаратураның жоқ болуына байланысты, біз өлшеудің жанама әдісін пайдаланамыз [215].

Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, сұйықтықтардағы кавитация зонасы сәулелену көзіне тікелей жақын ара қашықтықта болады және берілген сұйықтықта және берілген жиілікте толқын ұзындығының ара қашықтығынан аспайды. Біздің жағдайда бұл шарт барлық уақытта орындалуы керек және толқын өткізгіш жұмыстық торцынан өңделетін ортаға дейінгі ара қашықтық 10 см-ден аспауы керек. Акустикалық әсер ету кезінде қарқын жоғары болғанда сұйықтық температурасы артып, қызады. Температураның артуы қарқындылық және ұзақтық факторларының әсер ету салдары болып табылады. Ақиқаты сол, температура акустикалық әсердің екінші дәрежелік факторларына жатады және бірінғай емес мұнай-құрамдас орталарды бөлудің физико-химиялық процестеріне ықпал етеді.

42 - суретке сай, зерттеу нәтижелеріне сүйене отырып, ультрадыбыстық қондырғыны қоршаған ортаға және цех қызметкерлерінің техникалық қауіпсіздігін қамтамасыз ету мақсатында қорғаныс қабаттарымен қапталған және жейделі реактордың ішкі қабатына орналастырылды. Сол себепті ішкі диаметрі 150 мм болатын ағындық ультрадыбыстық қондырғыны пайдаланды. Еркін қиысу алаңы  $176 \text{ см}^2$ . Жүктелген суспензиялық өнімділігі  $6 \text{ м}^3/\text{сағ}$ , ағыстың орташа жылдамдығы  $a \sim 0,1 \text{ м/сек}$ , бұл сәулелену зонасында болатын бар болғаны 5 сек. Жалпы бөлу уақыты 1 минуттан тұратын 12 реттік қуылу – қажетті минимум болып саналады. Жалпы суспензия 50 л болғанда 10 рет қуылу үшін 6 минут қажет болады.





1 - ажыратып алынған МБЖ-ның органикалық бөлігі; 2 - флокулянттар; 3 – дайын өнім; а) реактор; ә) ультрадыбыстық қондырғы; б) механикалық араластырғыш

Сурет 42 - Реактор

Жаңа ерітіндімен жүргізілген тәжірибедегі энергия шығынын есептеу: қуаттылығы 0,5 кВт насос 6 минут ішінде 0,05 кВтсағ энергия тұтынады, ал қуаттылығы 4 кВт – 0,4 кВт ультрадыбыстық қондырғы, суспензияны алдын-ала қыздыру  $20\text{ C}^\circ$  – 0,8 кВт/сағ (жылу сыйымдылығы 1 ккал/кг 30 кг су, жылу сыйымдылығы 0,25 ккал/кг болатын 20 кг мұнай құм). Қорытындыда: 25 кг битум шыққан кезде  $0,05 + 0,4 + 0,8 = 1,25$  кВт/сағ. Мұнай барреліне қайта есептеген кезде 76 кВт/сағ. Энергия құны 10 цент/кВт/сағ болса, онда энергияның бір баррельге кететін энергия шығынының құны 7,6 долларды құрайды.

Мұндай мөлшердегі энергия шығын айтарлықтай жоғары болып табылады. Энергия шығынның шамамен 60%–ы суспензияны қыздыруға кететіндіктен, шығынды төмендетудің негізгі тәсілі – жылы жұмыс ерітіндісін бірнеше рет пайдалану.

Өңделген жылы ерітіндіде өткізілген тәжірибедегі энерго шығынын есептеу: бір баррельге кететін энерго шығын шамамен 35 кВт/сағ. Барреліне жұмсалатын энерго шығынның құны 3,5 доллар тиімді мөлшер болып табылады.

Аралас ультрадыбыстық қондырғыны пайдаланудың ұсынылып отырған технологиясы тиімділігіне, органикалық еріткішті бірнеше рет қолдануға

байланысты қоршаған ортаны ластау дәрежесін минимумға әкелуге және бөлу процесінің өзіндік құнын айтарлықтай төмендетуге мүмкіндік береді.

## **5.2 Мұнай–битумды жыныстардан және ластанған топырақтан органикалық бөлігін ажырату технологиясы**

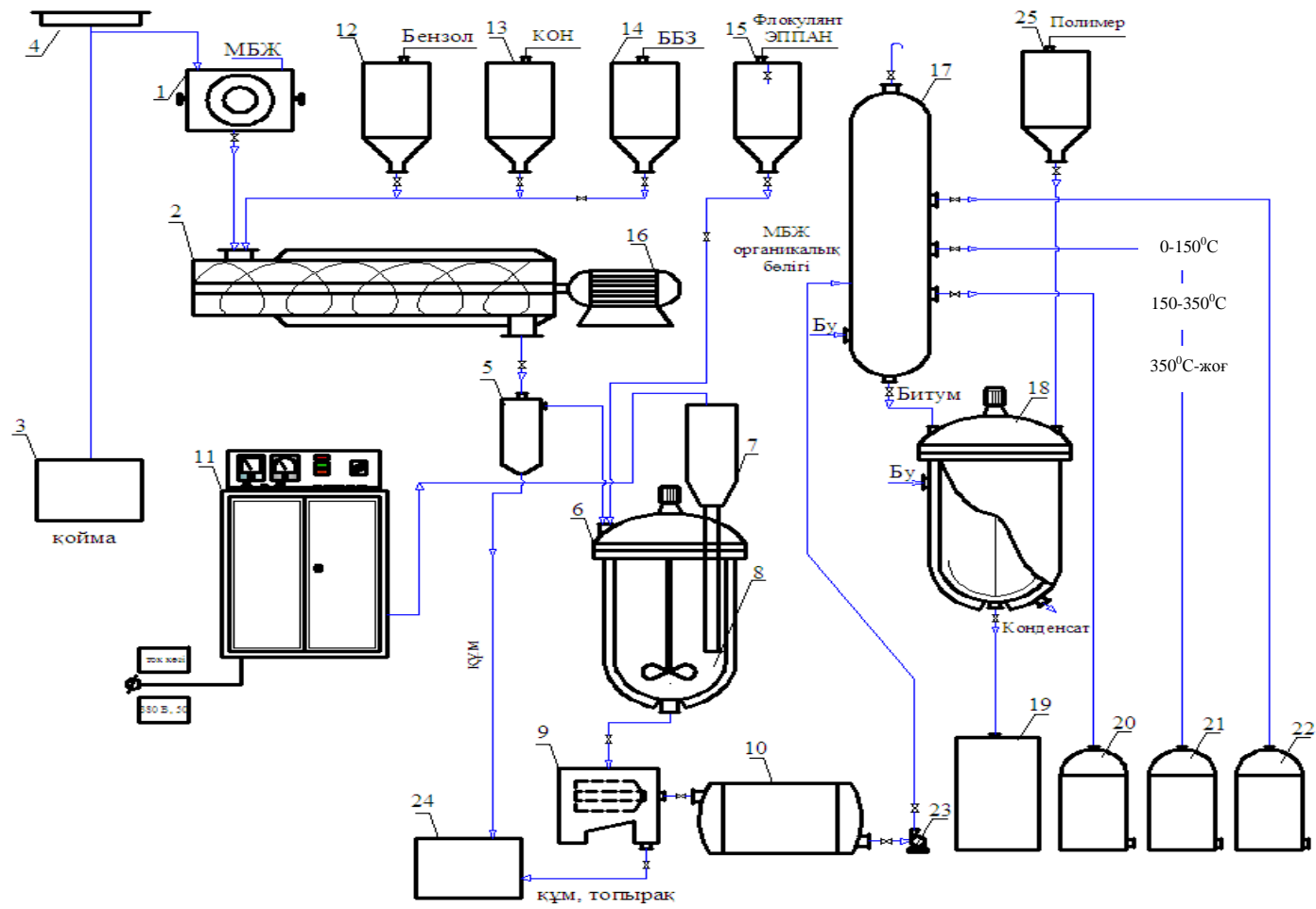
МБЖ-ның және ластанған топырақтың минералды бөлігінен органикалық бөлігін ажырату технологиясы 43-суретке сәйкес бірнеше сатыдан тұрады [216].

1–сатыда контейнерлерге салынған МБЖ–ды және ластанған топырақты қоймадан (3) тельфер (4) арқылы ұсақтағышқа (1) жеткізіледі, одан 2–3 см көлемінде ұсақталып, шнекті араластырғышқа (2) беріледі. МБЖ–ны немесе ластанған топырақты бензолмен араластыру нәтижесінде суспензия дайындау процесі жүргізіледі. Суспензия дайындау 60<sup>0</sup>С–та 15 минут көлемінде жүргізіледі, онда құмды қоймалжың тұтқыр ерітінді пайда болады. Бірақ зерттеулер нәтижесі көрсеткендей, бензолды қолдану, органикалық бөлігінің, яғни асфальтендер, шайырлардың толық ерітіндіге өту процесі толық қамтамасыз етпейді [217]. Сол себепті оған қосымша өлшегіш ыдыстан (13) аз мөлшерде NaOH ерітіндісін қосып (рН 8–10) 15 минут сабындану процесі жүргізіледі. Кристалдық құрылымдарын өзгерту, адгезиялық қасиеттерін реттеу үшін өлшегіш ыдыстар (14, 15) госсипол шайыры негізінде алынған ББЗ немесе депресатор және ЭПААНТ флокулянтты 0,1–0,3 % көлемінде қосылып, 10 минуттай араластырылады.

Флокулянттар ЭПААНТ немесе ЭПААТ және ББЗ әсерінен минералдық және органикалық бөліктер арасында жаңа құрылымдар түзіледі. Жүйенің адгезиялық қасиеттері төмендеп, молекулааралық байланыстар әлсізденеді. ББЗ, депресорлар және флокулянттар әсерінен МБЖ–ның және ластанған топырақтың бөлшектері диспергацияланып, одан ары агрегация процесі дамиды және көпірлі байланыстар түзілуі нәтижесінде үлкен флокулалар түзіліп минералдық бөлігінен ажырату процесі жүзеге асырылады [218].

Оңай ажыратылатын минералды бөлікті ажырату (1–сатысы) келесі ортадан тепкіш (5) цилиндрлі–конусты сеператорда жүргізіледі. Ал екінші сатысы 6 ультрадыбыстық реакторда жүргізіледі, ол үшін араластырғышын қосып, 5 сеператордың жоғарғы бөлігінен органикалық бөлік реакторға беріледі және ЭПААНТ (15), ББЗ ерітінділері (14) қосылады.

Реактордағы (6) қоспаларды 10–15 минут араластырып ультрадыбыс қосылады.



1 – МБЖ–ды ұсақтағыш; 2 – шнекті араластырғыш; 3 – қойма; 4 – тельфер; 5 – ортадан тепкіш циклон; 6 – ультрадыбыстық реактор; 7 – ультрадыбыс; 8 – түрлендіргіш; 9 – центрифуга; 10 – МБЖ–ның және ластанған топырақтың органикалық бөлігіне арналған ыдыс; 11 – электр шкафы; 12 – 15, 25 – өлшегіш ыдыстар; 16 – қозғалтқыш; 17 – ректификациялық колонна; 18 – реактор; 19 – битум қаптағыш; 20 – 22 – сыйымдылық; 23 – плунжерлі сорап; 24 – құм жинағыш

Сурет 43 - Мұнай–битумды жыныстардан және ластанған топырақтан органикалық бөлігін ажырату технологиясы

Флокулянт ЭПАНТ және ББЗ әсерінен органикалық бөлік, біршама кристалдану дәрежесін өзгертеді. Сол себепті құммен органикалық бөлік тұндырғыш – центрифугаға беріледі. Қондырғының акустикалық жүйесі компьютерлендірілген ультрадыбыстық генератормен, 25–40 кГц жиілік диапазонында, 1–ден 7кВт–ға дейінгі қуаттылықта жұмыс жасауға арналған магниттік стрикционды түрлендіргішпен және қажетті конфигурациядағы толқын өткізгіш жүйелермен қамтылған. Ол сұйық ортаның немесе суспензияның қарқынды араласуын, қызуды, кавитацияны тудырады, химиялық үдерістерді белсендіріп, жылу мен массаның алмасуы үдерістерін белсендіреді. Ультрадыбысты ауытқулар көп фазалы жүйенің әртүрлі облысына кіріп, бөлудің басқада әдістерімен қол жеткізілмейтін фаза аралық беттік бөлімдерге (жарықтар, ұсақ тесіктер) жетеді. Қуатты ультрадыбыстың кейбір мұнай компоненттері мен химиялық қоспаларымен өзара әрекетінің нәтижесінде белсенді бөлетін агенттер түзілуі мүмкін. Сонымен бірге, мұнай компоненттері жеңіл бөлшектер үлесінің артуына алып келетін сонохимиялыққа алмасуы мүмкін. Сондықтан гетерогенді мұнайлы қоспаны бөлудің жаңа құрастырылған ультрадыбысты технологиясы тиімді баламалы дәстүрлі үдерістер болуы мүмкін. Нәтижесінде МБЖ ерітіндіде механикалық және ультрадыбыстық өрістің әсерімен бірге құрылымды өзгеріске алып келетін ББЗ, депресаторлар және флокулянттар әсерінен толығымен минералды жыныстардан ажыратылады. Минералды жыныстардан ажыратылған органикалық бөлік сыйымдылықта (10) сақталады және одан өңдеуге жіберілді.

Қатты фазаның құрамында құм мен балшықтың бөлшектерімен қатар бағалы металдармен (титан, ванадий, никель) байланысты преасфальтендер, асфальтендер бар. Олар кокс тәріздес агломераттар түрінде шөгеді. Жыныс бөлшектері аталған агломераттарға мүлде жабыспайды және қажет болған жағдайда ары қарай пайдалану үшін бөлінуі мүмкін.

2) Органикалық бөлігін фракцияға ажырату процесі;

Одан ары ажыратылған органикалық бөлік қоймадан (10) плунжерлі сорғы арқылы (23) ректификациялық колоннаға (орталық бөліктен) беріледі. Органикалық бөлікті фракцияға ажырату төменде берілген температуралық аралықтарды жүзеге асырылады.

Фракциялар, яғни 0–150<sup>0</sup>С, 150–350<sup>0</sup>С және 350<sup>0</sup>С жоғары бөлек бірнеше ыдыстарға (21–23) құйылады, одан ары өңдеуге және қолданысқа жіберіледі.

3) Битум алу процесі;

Ректификациялық колоннаның (17) төменгі бөлігінде қалған куб, ол негізгі битумды құрайды. Ол ыстық күйінде келесі реакторға (18) беріледі [219]. Реактордың араластырғышын қосып, температураны 98<sup>0</sup>С дейін жоғарылатып, ауа сығымдағыштан жүйеге ауа беру арқылы 20–30 минут төңірегінде тотықтыру процесі жүргізіледі. Битумның эксплуатациялық қасиеттерін реттеуші ретінде госсипол шайыры және полиакрилнитрил негізінде алынған полимер қосылады. Одан ары битум қаптағыш ыдыстарға құйылып, қоймаға жіберіледі.

### **5 бөлім бойынша қорытынды**

МБЖ және ластанған топырақты еріткіштерде ерітіп суспензиялау, сабындау, госсипол шайырынан алынған ББЗ, депрессорлар, ЭПАНТ, ЭПААТ флокулянттарының қатысуымен ультрадыбыстық технологияны қолдану арқылы диспергациялау, эмульгациялау, флокуляциялау процестерінің көмегімен минералдық бөлігінен органикалық бөлігі ажыратылды және оның негізінде мотор отындары мен битум алудың оңтайлы және экономикалық тиімді технологиясы құрастырылды.

## ҚОРЫТЫНДЫ

1 Иман–Қара кен орны МБЖ–ның және мұнаймен және оның өнімдерімен ластанған топырақтардың физика–химиялық қасиеттері зерттелініп, құрылымы мен химиялық құрамы анықталды. Нәтижеде негізгі құрамы парафиндер, циклопарафиндер, олефиндер, ароматты қосылыстар, асфальтендер, шайырлар және әртүрлі силикаттардан, карбонаттардан, кальций, натрий және калий ферриттерінен, сонымен қатар титанның диоксиді және құмды жыныстардан тұратындығы айқындалды.

2 МБЖ және ластанған топырақты еріткіштерде ерітіп суспензиялау, сабындау, госсипол шайырынан алынған ББЗ, депрессорлар, ЭПАНТ, ЭПААТ флокулянттарының қатысуымен ультрадыбыстық технологияны қолдану арқылы диспергациялау, эмульгациялау, флокуляциялау процестерінің көмегімен минералдық бөлігінен органикалық бөлігі ажыратылды және оның негізінде мотор отындары мен битум алудың оңтайлы және экономикалық тиімді технологиясы құрастырылды.

3 Иман–Қара кен орны МБЖ–дан және ластанған топырақтан органикалық бөлігімен мұнайды ажыратып алу жылдамдығына және шығымына еріткіштердің, сабындау процесінің, ББЗ, флокулянттардың қатысында механикалық араластыру, қуатты ультрадыбыстық өрістің әсерлері зерттелінді. Нәтижеде қолданылған процестерді шектейтін факторлар анықталып, мотор отындары мен битум алуды қамтамасыз ететін кешенді процестердің параметрлері мен тиімді шарттары айқындалды.

4 МБЖ–дан және ластанған топырақтан минералдық бөлігінен органикалық бөліктерді ажырату процесінде жұмыс ортасына, яғни МБЖ–ны өңдейтін реакторға тікелей үлкен амплитуданың ультрадыбыстық ауытқуын қамтамасыз етуші қондырғыны орнату арқылы экологиялық таза гибридті ультрадыбыстық және механикалық араластырғышпен жабдықталған реакторды құрастыру нәтижесінде органикалық бөліктің шығымы мен жылдамдығы анықталды.

Иман–Қара мұнай кенінің минералды бөлігінен органикалық бөлігін ажырату уақыты қоспаларсыз 2 тәулікті құраса, ультрадыбыстық өңдеу нәтижесінде 90–120 минут, бензол еріткішін қолданылғанда 32 минут. МБЖ–ны және ластанған топырақты еріткіштерде ерітіп, суспензиялау, сабындау, одан ары ББЗ, депрессорлар және флокулянттар қосып, ультрадыбыстық өңдеу нәтижесінде 32 минуттан 9 минутқа қысқартылды, шөгіндінің көлемі 47 г, органикалық бөлігі 18 мл құрайтындығы анықталды.

5 МБЖ–ды және ластанған топырақтарды еріткіштерде еріту, суспензиялау, сабындау, диспергациялау, флокуляциялау процестерін элементтік анализ, ИК–спектр, хроматография, электронды микроскопиялық зерттеулер нәтижесінде органикалық бөлігін және мұнайды ажыратып алу процесінің механизмі, яғни кристалдық құрылымдардың жаңа кристалдық–аморфты жүйеге өтуі анықталды, нәтижесінде осы оңтайлы және тиімді 3–сатыдан тұратын технология құрастырылды.

6 Органикалық бөлігінде депрессордың әсерінен бүкіл көлемдегі кристалдану дәрежесі төмендеп, парафиндердің, асфальтендердің, шайырлардың, жоғары молекулалық қоспалардың молекулааралық байланыстары әлсіреген жана кристалдық құрылым түзу механизмдері анықталды.

Депрессорлар, ББЗ, ЭПАНТ немесе ЭПААТ бірге қолдану нәтижесінде ББЗ және флокулянттардың карбоксил топтары мен сутегі байланыстарының түзілу процесі қатты бөлшектердің сыртқы қабаттарында адсорбцияланбаған макромолекулаларының ықшамдалуы нәтижесінде функционалды топтардың иондалу дәрежесі төмендейді және гидрофобизация процесі және ББЗ, ЭПААТ макромолекулаларының ассоциациясы жүріп, агрегацияланған дисперсті фазаның қатты бөлшектерінің арасындағы «көпірлі» байланыстар механизмдері айқындалды.

7 Иман–Қара кен орнының мұнайбитум жыныстарынан бөлініп алынған органикалық бөліктік фракциялық құрамы қайнау температураларының интервалы және экстракция әдістері АРН-2, АРГНС приборларында хроматография әдістерімен зерттелінді.

Қайнау температураларының интервалдарына сәйкес органикалық бөліктік фракциялық құрамы және мөлшері анықталды. Бензиндік және лигроиндік фракциялар (180°C), бұл үлгі массасының 1,59 г жоғалуына сәйкес келеді, керосинді – газойлды фракциялар (200–300 °C және 320°C), массаның жоғалуы 3,48 г құрады, майлы фракциялар (300°C), массаның жоғалуы 1,82 г және (350°C) (парафиндер, жеңіл майлы фракциялар, орташа және ауыр майлы фракциялар, шайырлар, асфальтендер және карбендер) массаның жоғалуы 8,09 г құрайды.

8 Иман–Қара кен орнының мұнайбитум жыныстарынан және ластанған топырақтан ажыратып алынған органикалық бөлігінен битум алуды қамтамасыз ететін кешенді процестердің параметрлері анықталып және тиімді шарттары айқындалды. МБЖ-дың минералдық бөлігінен ажыратып алынған органикалық бөлігін айдау арқылы, яғни ректификациялау (термиялық деструкция) процесінің нәтижесінде мотор отындары, майлар бөлініп алынған соң кубтық қалдықтан битум алу процесінде модификациялаушы (компаундаушы) ББЗ-ның және ЭПАНТ ықпалы зерттелінде.

Модификацияланған, яғни компаундаушы полимерлер қосып алынған битумның коллоидты құрылымдарын салыстырғанда (тотықтырылмаған) майда дисперсті 84-87% бөлшекті (0,8-1,1 нм) құрайды және 11-14% ірі бөлшектері (40,6-41,7 нм) тұратындығы және сол кубтық қалдықты ауа беру арқылы 180°C 30-60 минут тотықтырылған битумның майда бөлшектері 29-32%, (1,5 нм), ірі бөлшектері 68-72% (43,5 нм) құрайтындығы анықталды.

Нәтижеде алынған битумды сақина және шар әдісі бойынша битумның жұмсару температурасын анықтау уақыты ауада 30 мин. 61,6°C, суда 15 мин. 63,2°C, пенетрация ауада 30 мин. 85, суда 90 мин. 81-ге тең. Бұл көрсеткіштер синтезделінген жол битумдары қасиеттеріне қойылатын МЕСТ 22245-90 талабына сәйкес келеді

Ажыратылған органикалық бөлігінің және оның негізінде алынған битумның физика–химиялық қасиеттерін зерттеу нәтижесінде құрылымы мен химиялық құрамы анықталынып, өндіру технологиясы құрастырылды.

9 Құрастырлыған комбинациялық және иілімді технология, мұнайбитумды жыныстардан және мұнай, мұнай өнімдері мен ластанған топырақтан органикалық бөлігін толық бөліп алуда қуаттылығы 10кВт PFA ЖБХИ ультрадыбыстық жүйемен механикалық араластыру барысында, еріткіште сабындану процесін жүргізу, ББЗ, депрессорлар мен флокулянттарды қолдану әдісі келешекте ҚР–да мұнай және мұнай өнімдері өндірісінің ғылыми негізін қалауда өз үлесін қосады.



## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Аксенов А.А., Жабраева П.С., Колесников Н.В. Зоны битумокопления СССР. – М.: Наука, 1986. –120 с.
- 2 Иманбаев Е.И. Состав нефтебитуминозной породы месторождения Беке (Казахстан) // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. – 2013. – Т.25, № 24(167). – С. 139-142.
- 3 Аяпбергенов Е.О., Ахметов А.Ф. Состав и структурные характеристики компонентов нефтебитуминозной породы месторождения Карасязь-Таспас // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23, № 2. - С. 20-25.
- 4 Крюков В.А., Селезнева О.А. Нефтегазовые ресурсы в меняющейся институциональной среде // Экономический журнал Высшей школы экономики. – 2013. – Т. 17, № 3. - С. 433–458.
- 5 Айтжанова Т.К., Аубакирова Б.М. Физико-химические и минералогические исследования нефтебитуминозных пород и продуктов их переработки // Вестник Казахской академии транспорта и коммуникаций им. М. Тынышпаева. – 2009. – № 2. – С. 50-55.
- 6 Халикова Д.А., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю. Обзор перспективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т.16, № 3. - С. 217-221.
- 7 Абдикаримов М.Н. Литификация нефтебитуминозных пород // Промышленность Казахстана». – 2003. – № 8. – С. 28-29.
- 8 Заббаров Р.Р., Ахмитшин А.А., Валеева Н.Г. Моделирование процесса деасфальтизации природных битумов и тяжелых нефтяных остатков // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 18. - С. 270-271.
- 9 Муслимов Р.Х. Перспективы тяжелых нефтей // ЭКО. – 2012. – № 1. – С. 35-40.
- 10 Мустафаев И.И. Исследование радиационно-химического превращения синтетической нефти из нефтебитуминозной породы // Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47, № 6. – С. 449-450.
- 11 Надиров Н. К., Дальян И. Б. Нефтебитуминозные породы и тяжелые нефти в Западном Казахстане–образование и методика поисков // Нефть и газ. – 2005. – № 1. – С. 5.
- 12 Тилеуберди Е. Получение битумов из органической части нефтебитуминозных пород республики Казахстан // Вестник КазНУ, серия химическая. – 2011. – № 1. – С. 61.
- 13 Chalaturnyk R.J., Don Scott J., Özüm B. Management of oil sands tailings // Petroleum Science and Technology. – 2002. – Т. 20, № 9-10. – P. 1025-1046.
- 14 Abramov O.V. Extraction of bitumen, crude oil and its products from tar sand and contaminated sandy soil under effect of ultrasound // Ultrasonics Sonochemistry. – 2009. – Т. 16, № 3. – P. 408-416.

- 15 Бишимбаев В.К. Рациональное использование нефтебитуминозных пород и кондиционного сырья западного Казахстана и Приаралья: дис. ... д.т.н.: 05.00.00 / МХТИ им. Д.Менделеева. – М., 1990. – 386 с.
- 16 Сафина И.Р. Применение метода sara-анализа для характеристики нефтяных дисперсных систем // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 24. – С. 212-213.
- 17 Харитонов А. Ядерно-физические методы анализа для науки и промышленности Казахстана // Ядерная и радиационная физика: матер. междунар. конф., посв. 40-летию ИЯФ НЯ1Д РК г. Алматы. – Алматы, 1997. – С. 208.
- 18 Бахтизина Н.В. Освоение мировых ресурсов нетрадиционной нефти: вызовы для России // Национальные интересы: приоритеты и безопасность. – 2013. – № 35.- С. 30-35.
- 19 Башкова С.Е., Белоконь А.В. Прогноз нефтегазоносности рифейских и вендских отложений Волго-Уральской НГП на основе общей модели формирования месторождений УВ // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2008. – № 9. – С. 11-20.
- 20 Кочнева О.Е., Кочнев А.А. Перспективы дальнейшего освоения месторождений тяжелых нефтей и природных битумов в России // Master's Journal. – 2014. – № 2. – С. 139-150.
- 21 Мамахатов Т.М. Битуминозные пески в Сибири и их значение для топливно-энергетического комплекса стран мира // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2014. – Т. 3, № 1. – С. 147-148.
- 22 Бакай Е.А. Нефтематеринские рифей-кембрийские отложения Туруханского поднятия (Восточная Сибирь): автореф. ... к.г.-м.н.: 25.00.12. - Москва: МГУ, 2012. - 25 с.
- 23 Славкина М. Лагерная нефть Коми // Родина. – 2008. – № 10. – С. 66-69.
- 24 Надиров Н.К. Нефтегазовый комплекс Казахстана // Нефть и газ. – 2000. – № 3. – С. 9.
- 25 Губницкий В.М. Природные битумы: состояние ресурсов-особенности освоения. Возможности использования // Геология нефти и газа. – 1997. – № 2. – С. 16-19.
- 26 Иманбаев Е.И. Состав нефтебитуминозной породы месторождения Беке (Казахстан) // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. – 2013. – Т. 25, № 24(167). – С. 139-142.
- 27 Тургумбаева Р.Х. Модифицированные нефтебитуминозные породы Казахстана // Сб. труд. «Проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии». – Алматы, 2008. – С. 3-4.
- 28 Батманов К.Б. Исследование природного битума Мангышлака // Новости науки Казахстана. - 2008. - № 3. - С. 45-50.
- 29 Муханова М.У. Исследование Структурно-Группового Составы Битумов Месторождения Мортук Методами Ик-Уф-Спектроскопии // Научные труды Астраханского ГТУ. – 2000. – Т. 2, № 1. – С. 130.

- 30 Дальян И.Б., Посадская А.С. Геологические предпосылки нефтегазоносности подсолевых отложений Актюбинско-Астраханской зоны поднятий // Уральский геологический журнал. – 2005. – № 2. – С. 125-138.
- 31 Gabdullin K., Bek A.Y., Aldabek N. Oil Prices Impact on Energy Policy of Kazakhstan // World Academy of Science, Engineering and Technology. – 2012. – Т. 66. – С. 481-84.
- 32 Бекбулатов Ш.Х. Исследование Киров месторождения Иман-Кара // Проблемы переработки тяжелых нефтей. – 1980. - № 55. – С. 159-184.
- 33 Саушкин Г.А. Разведка битумных залежей в процессе бурения глубоких скважин // Георесурсы. – 2002. – № 4(12). - С. 46-47.
- 34 Мстиславская Л.П. Систематизация структурных элементов как основа нефтегеологического районирования (на примере подсолевого комплекса юго-востока Прикаспийской мегасинеклизы) // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2002. – № 12. – С. 25-29.
- 35 Koshim A. G. Natural-anthropogenous processes in Caspian Sea region of Western Kazakhstan (as exemplified by Emba Oil region) // Life Science Journal. – 2014. – Т. 11, № 6. – С. 112-117.
- 36 Кальменова М.Т. Priorities of oil sector development in the Republic of Kazakhstan // Вестник университета Туран. – 2014. – № 3. – С. 73-78.
- 37 Ханина И.В., Иванова Л.Б. Инновации в дорожной отрасли: проблемы и перспективы // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2012. – № 12(71). - С. 275-278.
- 38 Мясников С.К., Безукладникова А.И. Ультразвуковое извлечение битума из битуминозного песка и межфазные натяжения в разделяемой системе // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25, № 1(117). - С. 97-102.
- 39 Чичирова Н.Д., Хамидуллин Т.И. Перспективы использования битумов и гудронов в качестве энергетического топлива // Энергетика Татарстана. – 2012. – № 1. – С. 12-15.
- 40 Ермолаев Д.В. Техничко-экономическое обоснование применения схем газификации при добыче битума // Энергетика Татарстана. – 2014. – № 3-4. – С. 51-56.
- 41 Салчева С.С. Проблемы и перспективы развития нефтеперерабатывающей промышленности // Проблемы экономики и управления нефтегазовым комплексом. – 2013. – № 10. – С. 16-20.
- 42 Есиркепова М.М., Тажибаев Т.С., Есиркепова А.М. Қазақстандағы қайталама ресурстар нарығы: басқару механизмдері мен даму бағыттары. Монография. - Шымкент, 2018. – 160 с.
- 43 Айтжанова Т.К., Аубакирова Б.М. Физико-химические и минералогические исследования нефтебитуминозных пород и продуктов их переработки // Вестник Казахской академии транспорта и коммуникаций им. М. Тынышпаева. – 2009. – № 2. – С. 50-55.
- 44 Yoon S. Separation and characterization of bitumen from Athabasca oil sand // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2009. – Т. 26, № 1. – Р. 64-71.

- 45 Коротенко В.А. Особенности вытеснения вязкопластичной нефти водой // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». – 2013. – № 5. – С. 190-196.
- 46 Владимиров И.В. Применение теплового воздействия в коллекторе двойной проницаемости, насыщенном высоковязкой нефтью. Теория // Научно-технический журнал «Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов». – 2014. – № 3. – С. 23-32.
- 47 Репях Н.А. Использование метода термического анализа для оценки эффективности действия ультразвуковой обработки на нефтебитуминозные породы // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 6. – С. 70-74.
- 48 Fong N., Ng S., Chung K.H. Bitumen recovery from model systems using a warm slurry extraction process: effects of oil sands components and process water chemistry // Fuel. – 2004. – Vol. 83. – P. 1865- 1880.
- 49 Лифшиц С.Х., Чалая О.Н., Зуева И.Н. Экстракция углеводородов из углеродсодержащего сырья сверхкритическим диоксидом углерода // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2012. – Т. 7, № 3. – С. 12-18.
- 50 Водяник А.Р., Шадрин А.Ю., Синев М.Ю. Сверхкритическая флюидная экстракция природного сырья: мировой опыт и ситуация в России // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2008. – Т. 3, № 2. – С. 58-69.
- 51 Страхова Н.А., Надиров Н.К. Состав и свойства битумов из нефтебитуминозных пород // Нефтебитуминозные породы, перспективы использования. - 1982. - № 55. - С. 135.
- 52 Akbari N.H. Balou Destabilization and Aggregation Kinetics of Asphaltenes. PhD thesis. – USA: The University of Michigan, 2014. – 174 p.
- 53 Пат. 4278528 США, Proccese for seporatinge bituminous materies With solvent recovery / Gearhart junior A.; - № 4278528. - 1981.
- 54 Пат. 4379489 США, Ucthad for production of heavg de from tar Sands Rollroonn / Jonis D.; заявитель и патентообладатель Mobil Oil Corp. - № 4379489. - 1983.
- 55 Лифшиц С.Х., Чалая О.Н. Возможный механизм образования нефти в потоке сверхкритического флюида на примере диоксида углерода // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2010. – Т. 5, № 2. – С. 45-55.
- 56 Мухаметшин Р.З., Галеев А.А. Диагностика древних водонефтяных контактов инструментальными методами // Нефтяное хозяйство. – 2014. – Т. 10. – С. 29.
- 57 Аббасова Д.Р. Определение источника происхождения битума, нанесенного на керамическую посуду, найденную в Ментештепе–древнем поселении Азербайджана // Вестник Московского Университета. – 2012. – Т. 53, № 6. – С. 401-404.
- 58 Takach G. Selling nature in a resource-based economy: Romantic/extractive gazes and Alberta's bituminous sands // Environmental Communication: A Journal of Nature and Culture. – 2013. – Т. 7, № 2. – P. 211-230.
- 59 Quagraine E.K., Peterson H.G., Headley J.V. In situ bioremediation of naphthenic acids contaminated tailing pond waters in the Athabasca oil sands

region—demonstrated field studies and plausible options: a review // *Journal of Environmental Science and Health*. – 2005. – Т. 40, № 3. – P. 685-722.

60 Shotyk W. Sphagnum mosses from 21 ombrotrophic bogs in the Athabasca Bituminous Sands region show no significant atmospheric contamination of “heavy metals” // *Environmental science & technology*. – 2014. – Т. 48, № 21. – P. 12603-12611.

61 Kelly E.N. Oil sands development contributes elements toxic at low concentrations to the Athabasca River and its tributaries // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2010. – Т. 107, № 37. – P. 16178-16183.

62 Kelly E.N. Oil sands development contributes polycyclic aromatic compounds to the Athabasca River and its tributaries // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2009. – № 741. - P.91-97.

63 Parajulee A., Wania F. Evaluating officially reported polycyclic aromatic hydrocarbon emissions in the Athabasca oil sands region with a multimedia fate model // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2014. – Т. 111, № 9. – P. 3344-3349.

64 Надиров Н.К. Нефть и газ Казахстана. - Алматы: Галым, 1995. – 526 с.

65 Абад-заде Х.И., Рустамов М.И., Акимов Ш.К. Легкий гидрокрекинг вакуумного дистиллята из малосернистых нефтей // *Химия и технология топлив и масел*. – 1986. – № 9. – С. 15-16.

66 Corma A. Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM-41 aluminosilicate catalyst // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Т. 153, № 1. – P. 25-31.

67 Тилеуберди Е. Получение битумов из органической части нефтебитуминозных пород республики Казахстан // *Вестник КазНУ, серия химическая*. – 2011. – № 1. – С. 61.

68 Abramov O.V., Abramov V.O., Myasnikov S.K., Mullakaev M.S. Ultrasonic Technologies for Extracting Oil Products from Oil-Bearing Sands and Contaminated Soils // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2009. – Vol. 43, № 4. – P. 504-510.

69 Пат. 4891131 США, Sonication method and reagent for treatment of carbonaceous materials / Sadeghi M.A., Sadeghi K.M., Kuo J.F., Jang L.K., Yen T.F.; - 4891131. - 1990.

70 Садехи К.М., Садехи М.А., Чилингарян Д.В., Иен Т.Ф. Разработка нового метода извлечения битума из битуминозных песков с помощью ультразвука и силиката натрия. Инж. Институт университета Южной Калифорнии – США: Геология нефти и газа. – 1988. – 880 с.

71 Kim Y.U., Wang M.C. Effect of ultrasound on oil removal from soils // *Ultrasonics*. – 2003. – № 41. –P. 539–542.

72 Feng D., Lorenzen L., Aldrich C., Mare P. W. Ex situ diesel contaminated soil washing with mechanical methods // *Minerals Engineering*. – 2001. – №14. – P. 1093–1100.

73 Mason T. J., Collings A., Sumel A. Sonic and ultrasonic removal of chemical contaminants from soil in the laboratory and on a large scale // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2004. – № 11. – P. 205–210.

- 74 Gogate P.R., Tayal R.K., Pandit A.B. Cavitation: a technology on the horizon // *Curr. Sci.* – 2006. – Vol. 91. – P. 35-46.
- 75 Mason T.J., Collings A., Sumel A. Sonic and ultrasonic removal of chemical contaminants from soil in the laboratory and on a large scale // *Ultrasonics Sonochemistry.* – 2004. – No. 11. – P. 205-210.
- 76 Lan X.Z., Guan Y.F., Zhu D.Q., Tan Z.C., Sun L.X. Decomposition of transformer oil under ultrasonic irradiation during degassing process // *Chin. Chem. Lett.* – 2002. – Vol. 13. – P. 1131-1134.
- 77 Dehbani M., Rahimi M. Ash removal from bitumen using ultrasonic falling film contactor // *Fuel Processing Technology.* – 2018. – T. 173. – P. 30-39.
- 78 Rabbani A., Schmitt D. R. Ultrasonic shear wave reflectometry applied to the determination of the shear moduli and viscosity of a viscoelastic bitumen // *Fuel.* – 2018. – T. 232. – P. 506-518.
- 79 Пат. 289058 Канада, Bituminous Sand Processing / Clark K. A.; - 289058; опублик. 23.04.1929.
- 80 Schramm L. L., Stasiuk E. N., MacKinnon M. Surfactants in Athabasca oil slurry conditioning, flotation recovery, and tailings processes, in: L. L. Schramm (Ed), *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry.* – Cambridge: Cambridge University Press, 2000. – 432 p.
- 81 Fong N., Ng S., Chung K. H., Tu Y., Li Z., Sparks B. D., Kotlyar L. S. Bitumen recovery from model systems using a warm-slurry extraction process // *Effects of oil sands components and process water chemistry.* – 2004. – №187. - P. 1865–1880.
- 82 Masliyah J., Zhou Z., Xu Z., Czarnecki J., Hamza H. Understanding Water-Based Bitumen Extraction from Athabasca Oil Sand // *Can. J. of Chem.* – 2004. – № 82. – P. 628–654.
- 83 Wikel K. Четырёхмерные трёхкомпонентные геомеханические исследование на месте добычи битума в северо-западной Канаде методом внутрипластового горения // *First Break.* – 2012. – Т. 30, № 2. – 174-176 с.
- 84 Тургумбаева Р.Х., Абдикаримов М.Н. Термические процессы деструкции нефтебитуминозных пород // *Международный журнал экспериментального образования.* – 2015. – № 8-3. – С. 402-403.
- 85 Бикмухаметова Г.К. Природные битумы. Перспективы использования // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2016. – Т. 19, № 18. - С. 31-37.
- 86 Ерофеев В.Т., Сальникова А.И. Исследование реологических свойств модифицированного битума // *Вестник МГСУ.* – 2016. – № 8. - С. 48-62.
- 87 Киселев В.П., Бугаенко М.Б., Кеменев Н.В. Стабилизация свойств нефтяного дорожного битума // *Известия высших учебных заведений. Строительство.* – 2012. – № 2. – С. 69-75.
- 88 Эйвазова А.Г. Нефтяной шлам и возможные области его использования // *Современные техника и технологии: мат. междунар. науч.-практ. конф.* – 2012. – С. 147-148.

89 Аксельрод С.М. Проблемы разработки месторождений тяжелой нефти и битума (по материалам зарубежных публикаций) // Каротажник. – 2010. – № 3. – С. 97-138.

90 Краюшкин В. А. Условия образования нефтяных и газовых месторождений на моноклиналях // Условия формирования и закономерности размещения нефтяных и газовых месторождений на Украине. – 1967. – № 14. – С. 72-84.

91 Regulator A.E. Alberta Mineable Oil Sands Plant Statistics. – Calgary: Alberta, 2018. – 51 p.

92 Tu Y. Recovery of bitumen from oilsands: gelation of ultra-fine clay in the primary separation vessel // Fuel. – 2005. – Т. 84, № 6. – P. 653-660.

93 Sanders R. S. Bitumen effects on pipeline hydraulics during oil sand hydrotransport // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2000. – Т. 78, № 4. – P. 731-742.

94 Zhou Z. A. Effect of dynamic bubble nucleation on bitumen flotation // Canadian Metallurgical Quarterly. – 2010. – Т. 49, №4. – P. 363-372.

95 Wallwork V., Xu Z., Masliyah J. Bitumen recovery with oily air bubbles // The Canadian journal of chemical engineering. – 2003. – Т. 81, № 5. – P. 993-997.

96 Meocci M. et al. Evaluation of mechanical performance of cement-bitumen-treated materials through laboratory and in-situ testing // Road Materials and Pavement Design. – 2017. – Т. 18, № 2. – P. 376-389.

97 Padhan R.K., Gupta A.A. Preparation and evaluation of waste PET derived polyurethane polymer modified bitumen through in situ polymerization reaction // Construction and Building Materials. – 2018. – Т. 158. – P. 337-345.

98 Kits G.J. Good for the Economy? An Ecological Economics Approach to Analyzing Alberta's Bitumen Industry // Ecological economics. – 2017. – Т. 139. – P. 68-74.

99 Heyes A., Andrew J. Charles F. The Economics of Oil Sands // Review of Environmental Economics and Policy. – 2018. – Vol. 12, Iss. 2. – P. 242–263.

100 Тилеуберди Е. Получение нефтяного кокса из высоковязких нефтей и нефтебитуминозных пород Казахстана // Горение и Плазмохимия. – 2016. – Т. 14, № 1. – С. 60-65.

101 Алмагамбетова М.Ж., Халенова Ж.З. Исследование показателей нефтебитуминозных пород // Вестник магистратуры. – 2016. – № 87. - С. 12.

102 Ишмухамедова Н.К. Изучение органической фракции нефтебитуминозной породы месторождения Сатыпалды // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2016. – № 11. – С. 22-24.

103 Yuanfang F. Advances and main problems in reservoir bitumen research // Petroleum Geology and Engineering. – 2009. – Т. 6. – P. 014.

104 Усов Б.А., Горбунова Т.Н. Свойства и модификация битумных вяжущих // Системные технологии. – 2017. – № 22. – С. 147-149.

105 Алмагамбетова М.Ж., Конырбаева Г.Х., Джанаисова Г.Ш. Исследование Нефтешламов С Целью Применения Их В Производстве // Вестник НАН РК . - 2015. - № 1. - С. 12-15.

106 Almagambetova M.Z., Konyrbayeva G.K. Research Of Oil Sludge And Their Application In Production // Chemical Journal. – 2015. – Т. 1991. – Р. 12.

107 Бадмаев Ч.М., Олязаев А.Э., Манжиков Д.Г. Групповой Углеводородный Состав Нефти Зултурганского Месторождения // Природно-ресурсный потенциал Прикаспия и сопредельных территорий: проблемы его рационального использования: мат. II-регион. студ. науч.-практ. конф. – Directmedia, 2015. – С. 19.

108 Дайнатович Ф.Э., Лябогор И.Д., Кадлубович М.Б. Проверка качества дизельного топлива // Химия и химическая технология в XXI веке: мат. XVIII междунар. науч.-практ. конф. студ. и молодых уч. им.проф. Л.П. Кулёва.— Томск, 2017. – С. 508-509.

109 Бурхта В.А., Банникова А.А. Исследование характеристик компонентов моторных топлив, полученных при переработке резинотехнических изделий // Республиканский научный журнал «Вестник Карагандинского государственного индустриального университета». – 2015. – № 58. - С. 82-84.

110 Ширкеева А.Д., Зайнуллина А.Ш. Исследование физико-химических свойств и методы анализа нефтепродуктов // Вестник Алматинского технологического университета. – 2016. – № 1. – С. 87-91.

111 Курочкин А.К., Хазеев Р.Р. Экспериментальный поиск перспективной технологии глубокой переработки ашальчинской сверхвязкой нефти // Сфера. Нефть и газ. – 2015. – № 2. – С. 46.

112 Гридина М.С. Изучение влияния компонентов нефтесодержащих отходов на качество продуктов гидроочистки углеводородных фракций: автореф. ... к.х.н.: 02.00.13. - Самара: Самарский государственный технический университет, 2014. - 26 с.

113 Шахназарова С.Э. Формирование и развитие исследовательского обучения при использовании инструментов и технических средств информационных технологий на уроках Химии // Новая наука. – 2016. - № 12-4. - С. 215.

114 Мухаметова Н.Д. Применение элементов фракционирования в процессе комплексной подготовки газа // Oil & Gas Technologies. – 2018. – Т. 114, № 2. - С. 33-34.

115 Александрова А.В. Анализ риска и разработка мер безопасности при проектировании установки по переработке углеводородного сырья // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2017. – № 126. - С. 10-11.

116 Габдуллин А.А., Солодова Н.Л., Емельянычева Е.А. Процесс переработки тяжелого нефтяного сырья НОУР // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 3. - С. 54-55

117 Салчева С.С. Оценка инвестиций в строительство установок вторичной переработки нефти с учетом индекса Нельсона // Проблемы экономики и управления нефтегазовым комплексом. – 2014. – № 10. – С. 9-14.



- 118 Хайрудинов И.Р. Перспективы применения процессов термической переработки для получения синтетической нефти из высоковязких нефтей России // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23, № 4. - С. 25-27.
- 119 Нурмухаметова Э.Р., Ахметов А.Ф., Рахматуллин А.Р. Исследование бензина каталитического крекинга // Нефтегазовое дело. – 2014. – № 2. – С. 181.
- 120 Александрова Е.Ю., Таджимухамедов Х.С., Азимова Г.З. Получение аллилацетата // Научная мысль XXI века: результаты фундаментальных и прикладных исследований. – 2018. – № 15. - С. 151-153.
- 121 Есиркепова М.М., Закин Ю.А., Шакирова А.Б., Шуханова Ж.К. Аппарат для процесса экстракции // Вестник КазНТУ им. К.Сатбаева. – 2014. - № 3(103). - С. 235-239.
- 122 Есиркепова М.М. Извлечение асфальтенов из нефтебитуминозных пород // Materialy IX mezinarodni Vedecko-prakticka conference «Moderni vymozenosti vedy-2013». – 2013. - С. 8-12.
- 123 Миллер В.К. Комплексный подход к решению проблемы асфальтосмолопарафиновых отложений из высокообводненных нефтей (на примере нефтей месторождений Удмуртии): автореф. .... к.х.н.: 02.00.13. – Москва: МГУ, 2016. - 24 с.
- 124 Зайнулгабидинов Э. Р. Изменение состава нормальных углеводородов нефти в зависимости от влажности и физико-химических характеристик серых лесных почв // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 15. - С.45-47.
- 125 Коробов Г.Ю., Рогачев М.К. Исследование влияния асфальтосмолистых компонентов в нефти на процесс образования асфальтосмолопарафиновых отложений // Нефтегазовое дело. – 2015. – № 3. – С. 162-173.
- 126 Bair S.A new high-pressure viscometer for oil/refrigerant solutions and preliminary results // Tribology Transactions. – 2017. – Т. 60, № 3. – P. 392-398.
- 127 Бадмаев Ч.М. Физико-Химические свойства нефти Состинского месторождения в Калмыкии // Успехи современной науки и образования. – 2016. – Т. 10, № 12. – С. 182-186.
- 128 Anawe P.A.L. Investigating alternatives to diesel in oil based drilling mud formulations used in the oil industry // Journal of Environment and Earth Sciences. – 2014. – Т. 4, № 14. – P. 70-77.
- 129 Агаев С.Г., Гультияев С.В. Электродепарафинизация дизельных топлив // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2006. – № 3. – С. 72-76.
- 130 Артемов А.В., Пинкин А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений // Вода: химия и экология. – 2008. – № 1. – С. 19-25.
- 131 Борисова Л.С. Геохимия, состав и структура протоасфальтенов в органическом веществе современных озерных осадков // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58, № 3-4. – С. 366-371.
- 132 Wu J., Prausnitz J.M., Firoozabadi A. Molecular-thermodynamic framework for asphaltene-oil equilibria // AIChE journal. – 1998. – Т. 44, № 5. – P. 1188-1199.

133 Дмитриева А.Ю., Мусабилов М.Х., Залитова М.В. Исследование микроструктуры высоковязких нефтей // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2014. – № 5. – С. 19-23.

134 Серебренникова О.В. Изменение состава и свойств высоковязкой нефти при воздействии композиций для увеличения нефтеотдачи пласта // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317, № 3. – С. 22-26.

135 Tan I. A.W., Nameed B.H., Ahmad A.L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon // Chemical Engineering Journal. – 2007. – Т. 127, № 1-3. – P. 111-119.

136 Колмаков Г.А. Групповой анализ кислых гудронов // Нефтехимия. – 2006. – Т. 46, №. 1. – P. 19-24.

137 Кузнецова Т.В., Занозина В.Ф., Хмелева М.В. Изменение группового состава кислого гудрона в процессе его переработки в битумные материалы методом тонкослойного крекинга // Вестник Нижегородского университета им. НИ Лобачевского. – 2013. – № 4-1. – С. 86-89.

138 Пат. 2017/0435 Республика Казахстан, Депрессорлық присадканы алу тәсілі / Бейсенбаев О.К., Надиров Н.К., Каратаев С.С., Кыдыралиева А.Ш., Саттарова М.Р., Туремуратов Р.С., Сатаев М.И.; опубл 02.07.2017. – 4 с.

139 Пат. 2017/0433 Республика Казахстан, Депрессорлық присадканы алу тәсілі / Бейсенбаев О.К., Надиров Н.К., Каратаев С.С., Кыдыралиева А.Ш., Саттарова М.Р., Туремуратов Р.С., Сатаев М.И.; опубл. 02.07.2017. – 4 с.

140 Пат. 2017/0433.2 Республика Казахстан, Депрессорлық присадканы алу тәсілі / Бейсенбаев О.К., Надиров Н.К., Каратаев С.С., Кыдыралиева А.Ш., Саттарова М.Р., Туремуратов Р.С., Сатаев М.И.; опубл. 02.07.2017. – 4 с.

141 Бешагина Е.В., Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В. Кристаллизация нефтяных парафинов в присутствии поверхностно-активных веществ // Нефтегазовое дело. – 2007. – № 1. – С. 8.

142 Mohamed R.S. Reversibility and inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils // Petroleum science and technology. – 1999. – Т. 17, № 7-8. – С. 877-896.

143 Jednak T. Transformation and synthesis of humic substances during bioremediation of petroleum hydrocarbons // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2017. – Т. 122. – С. 47-52.

144 "n-hexane – Compound Summary". PubChem Compound. USA: National Center for Biotechnology Information. 16 September 2004. Identification and Related Records. Archived from the original on 8 March 2012. Retrieved 31 December 2011.

145 "n-heptane – Compound Summary". PubChem Compound. USA: National Center for Biotechnology Information. 16 September 2004. Identification and Related Records. Retrieved 2 January 2012.

146 Nomenclature of Organic Chemistry: IUPAC Recommendations and Preferred Names 2013 (Blue Book). Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 2014. pp. 138, 577. doi:10.1039/9781849733069-FP001. ISBN 978-0-85404-182-4.

147 Леффлер У.Л. Переработка нефти. - М.: ЗАО «Олимп-Бизнес, 2004. - 224 с.

148 Ramírez-Verduzco L.F., Rodríguez-Rodríguez J.E., del Rayo Jaramillo-Jacob A. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition // *Fuel*. – 2012. – Т. 91, № 1. – С. 102-111.

149 Krisnangkura K.A simple method for estimation of cetane index of vegetable oil methyl esters // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 1986. – Т. 63, № 4. – С. 552-553.

150 Dagaut P., Cathonnet M. The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling // *Progress in energy and combustion science*. – 2006. – Т. 32, № 1. – С. 48-92.

151 Газеев М.В., Тихонова Е.В. Эффективность применения аэроионизации для интенсификации отверждения лакокрасочных покрытий, образованных алкидными лаками на древесине // *Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века*. – 2008. – № 147. - С. 37-41.

152 Badday A.S., Abdullah A.Z., Lee K.T. Ultrasound-assisted transesterification of crude *Jatropha* oil using cesium doped heteropolyacid catalyst: Interactions between process variables // *Energy*. – 2013. – Т. 60. – С. 283-291.

153 Казанский Ю.П., Казарбин В.В. Диксит в нижнеюрских отложениях Талинской зоны нефтегазоаккумуляции (Западная Сибирь) // *Доклады Академии наук РФ*. – 1995. – Т. 342, № 3. – С. 350-353.

154 Пономарева Г.А., Панкратьев П.В., Хальзов А.А. Микроэлементный состав нефти Оренбургских месторождений // *Вестник Оренбургского государственного университета*. – 2012. – № 1(137). - С. 168-172.

155 Есиркепова М.М. Мұнайбитум жыныстарының және ластанған топырақтың минералдық бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу процесінде еріткіштердің, депрессорлар, ББЗ және флокулянттардың әсерін зерттеу // *Мат.международ.науч.-практ.конф. «Актуальные проблемы современной науки и образования»*. - 2018 - С. 7-12

156 Esirkepova M.M., Beisenbayev O.K. Investigation of a Mechanism for Extraction of Organic Components of a Mineral Part From Imankara Field Oil-Bituminous Rocks by Ultrasonic Treatment Method in the Presence of Surfactants and Flocculants // *Oriental journal of chemistry An International Open Free Access, Peer Reviewed Research Journal India*. - 2018. – №1. – P. 1-11.

157 Есиркепова М.М. Ластанған топырақтан мұнай мен мұнай өнімдерін флокулянттардың қатысуымен ультрадыбыстық өңдеудің көмегімен бөліп алу // *Труды Республиканской научно-практической конференции «Конституционные реформы-основы демократического развития общества и глобальной конкурентоспособности Казахстана»*. – Шымкент, 2017. - С. 226-229.

158 De Jonge H. Relation between bioavailability and fuel oil hydrocarbon composition in contaminated soils // *Environmental science & technology*. – 1997. – Т. 31, № 3. – P. 771-775.

159 Есиркепова М.М., Бейсенбаев О.К., Шакирова А.Б., Карабаев Ж.А. Мұнай құрамдас гетерогенді жүйелерге аралас химиялық ультрадыбыстық механизмның әсерін зерттеу // *Труды международной научно-практической*

конференции «Сто конкретных шагов. Современное государство для всех»- стратегический путь индустриально-инновационного развития страны». – Щымкент, 2015. - С. 198-203.

160 Perlova N. B., Kolbanovskaja A. S. Strukturbildung in verflüssigten Bitumen // Colloid & Polymer Science. – 1975. – Т. 253, № 9. – P. 808-808.

161 Bhasin A. Development of methods to quantify bitumen-aggregate adhesion and loss of adhesion due to water. – Texas: A&M University, 2007. – 158 p.

162 Abramov O.V. Oil sand processing by ultrasonic technique // Chemical and Petroleum Engineering. – 2008. – Т. 44, № 1-2. – С. 102-107.

163 Нуруллаев В.Х. Условия образования кавитационных зон и их действия на физико-химические характеристики нефтей // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2017. – № 1. - С. 38-43.

164 Нукенов Д. Методи підвищення коефіцієнта вилучення нафти (на прикладі нафт Казахстану) // Геоінформатика. – 2014. – № 1. – С. 19-24.

165 Каирбеков Ж.К. Термокаталитическая переработка бурого угля и горючего сланца месторождения «Кендерлык» // Фундаментальные исследования. – 2012. – Т. 4, № 9. - С. 924-926.

166 Идрисов М.Р., Абдуллин А.И. Влияние проксанола на физико-химические свойства битумных остатков, как вязущих, выделенных после испарения воды из эмульсии // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 9. - С. 2014-217.

167 Елашева О.М. Исследование некоторых направлений применения органической части асфальто-смолистых парафиновых отложений нефти (АСПО) // Естественные и технические науки. – 2009. – № 2. – С. 52-55.

168 Бейсенбаев О.К., Капустин В.М., Есиркепова М.М. Мұнайбитум жыныстарының және ластанған топырақтың органикалық бөлігінен битум өндіру. // Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы современной науки и образования». – 2018. - С. 3-7.

169 Жуманиязов М.Ж., Курамбаев Ш.Р. Новое битумно-резиновое покрытие на основе госсиполовой смолы и способ его получения // Технические науки-от теории к практике. – 2013. – № 20. – С. 115-119.

170 Кутын Ю.А., Теляшев Э.Г., Викторова Г.Н. Об особенностях производства и применения модифицированных наноструктурных битумных композиций // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – № 3. – С. 51-55.

171 Руденская И.М., Руденский А.В. Состав, структура и физико-механические свойства нефтяных дорожных битумов // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2017. – № 79. – С. 17-22.

172 Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification // Advances in colloid and interface science. – 2009. – Т. 145, № 1-2. – P. 42-82.

173 Liu J., Xu Z., Masliyah J. Colloidal forces between bitumen surfaces in aqueous solutions measured with atomic force microscope // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2005. – Т. 260, № 1-3. – P. 217-228.

174 Есиркепова М.М., Карабаев Ж.А. Битумдалған құмнан мұнай өнімдерінің бөлінуіне беттік белсенді заттардың әсерін зерттеу // Вестник Восточно-Казахстанского государственного технического университета имени Д. Серикбаева. – 2015. - № 4(70). - С.85-90

175 Новикова С.П. Особенности построения геологической модели залежи сверхвязкой нефти при планировании системы разработки методом парогравитационного дренажа // Георесурсы. – 2017. – Т. 19, № 4. - С. 331-340.

176 Мухаметшин В.Ш. Моделирование процесса нефтеизвлечения с использованием опыта разработки месторождений, находящихся длительное время в эксплуатации // Нефтегазовое дело. – 2011. – Т. 9, № 4. – С. 47-50.

177 Неручев С.Г. Оценка потенциальных ресурсов углеводородов на основе моделирования процессов их генерации, миграции и аккумуляции. – СПб: Недра, 2012. – 364 с

178 Леонов А.В., Пищальник В.М. Анализ условий трансформации нефтяных углеводородов в морских водах и моделирование процесса в заливе Анива // Водные ресурсы. – 2005. – Т. 32, № 6. – С. 712-726.

179 Zhou Z.A. Coagulation of bitumen with fine silica in model systems // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1999. – Т. 148, № 3. – P. 199-211.

180 Chong J. Impact of fines content on a warm slurry extraction process using model oilsands // Fuel. – 2003. – Т. 82, № 4. – P. 425-438.

181 Грачев С.И., Хайруллин А.А., Хайруллин А.А. Аппроксимация относительных фазовых проницаемостей кубической параболой // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2012. – № 2. – P. 37-43.

182 Годжаев Э.М. Адгезийные особенности аминовых соединений органических кислот // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2016. – № 12-1. – С. 19-22.

183 Liu J., Xu Z., Masliyah J. Interaction forces in bitumen extraction from oil sands // Journal of colloid and interface science. – 2005. – Т. 287, №2. – P. 507-520.

184 Bukharin N., Vinogradov O., Hugo R. Investigation of cavitating jet effect on bitumen separation from oil sands // Petroleum Science and Technology. – 2012. – Т. 30, № 13. – P. 1317-1323.

185 Fong N. Bitumen recovery from model systems using a warm slurry extraction process: effects of oilsands components and process water chemistry // Fuel. – 2004. – Т. 83, № 14-15. – P. 1865-1880.

186 Gu G. Influence of water-soluble and water-insoluble natural surface active components on the stability of water-in-toluene-diluted bitumen emulsion // Fuel. – 2002. – Т. 81, № 14. – P. 1859-1869.

187 Stanford L. A. Compositional characterization of bitumen/water emulsion films by negative-and positive-ion electrospray ionization and field desorption/ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // Energy & fuels. – 2007. – Т. 21, № 2. – P. 963-972.

188 Braun R.L., Burnham A.K. Mathematical model of oil generation, degradation, and expulsion // Energy & Fuels. – 1990. – Т. 4, № 2. – P. 132-146.

- 189 Schramm L.L. Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry. – Cambridge: University Press, 2000. - 615 p.
- 190 Méndez M.J., Scherer W. Artificial maturation of organic matter from recent Venezuelan sediments // *Natural Resources Research*. – 1999. – Т. 8, № 2. – P. 123-135.
- 191 Soenen H., Redelius P. The effect of aromatic interactions on the elasticity of bituminous binders // *Rheologica Acta*. – 2014. – Т. 53, № 9. – P. 741-754.
- 192 Lu X. Microstructures of bitumen observed by environmental scanning electron microscopy (ESEM) and chemical analysis using time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) // *Fuel*. – 2018. – Т. 229. – P. 198-208.
- 193 Yuliestyan A. Assessment of modified lignin cationic emulsifier for bitumen emulsions used in road paving // *Materials & Design*. – 2017. – Т. 131. – P. 242-251.
- 194 Al-Dalama K.M. Evidence for Autocatalysis and Its Implications for the Kinetics of Hydroprocessing of Petroleum Residues // *Petroleum Science and Technology*. – 2014. – Т. 32, № 7. – P. 862-869.
- 195 Elmofty S.E., Shokir E.M. Effect of surface active agents on electrokinetic and wettability changes of reservoir rocks // *Emirates Journal for Engineering Research*. – 2003. – Т. 8, № 1. – P. 35-40.
- 196 Abramov O. V. Extraction of bitumen, crude oil and its products from tar sand and contaminated sandy soil under effect of ultrasound // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2009. – Т. 16, № 3. – P. 408-416.
- 197 Hao L. Solid-shelled microemulsion with capabilities of confinement-induced release for improving permeability of reservoirs // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – Т. 323. – P. 243-251.
- 198 Stanford L. A. Compositional characterization of bitumen/water emulsion films by negative-and positive-ion electrospray ionization and field desorption/ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Energy & fuels*. – 2007. – Т. 21, № 2. – P. 963-972.
- 199 Robert P. The optical evolution of kerogen and geothermal histories applied to oil and gas exploration // *Kerogen*. – 1980. – Т. 12. – P. 385-414.
- 200 Palermo J.A., Lin K. H. Kinetics and reaction engineering—part ii. Annual review // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1967. – Т. 59, № 2. – P. 48-70.
- 201 Бородавкин Д.Г., Никулин С.С., Майникова Н.Ф. Адекватность модели распределения тепла в цилиндрическом полупространстве реальному процессу при теплофизическом контроле // *Гаудеамус*. – 2014. – № 2 (24). - С. 220-224.
- 202 Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Массообменные процессы химической технологии. – М.: Химиздат, 2011. - 448 с.
- 203 Abdullin A.I., Idrisov M.R., Emel'yanycheva E.A. Effect of Ultrasound on the Nominal Viscosity of Water–Asphalt Emulsions // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2016. – Т. 52, № 5. – P. 583-587.
- 204 Sabet N. A new analytical model for estimation of the molecular diffusion coefficient of gaseous solvents in bitumen–Effect of swelling // *Fuel*. – 2018. – Т. 231. – P. 342-351.

- 205 Zuo J.Y. Investigation of density inversion induced by gas charges into oil reservoirs using diffusion equations // *Energy*. – 2016. – Т. 100. – P. 199-216.
- 206 Jeeravipoolvarn S. et al. Modeling effect of bitumen extraction process on oil sand tailings ponds // *J Civil Eng Architect*. – 2017. – Т. 11. – P. 48-59.
- 207 He S. Effect of ultrasound on oil recovery from crude oil containing sludge // *Environmental technology*. – 2018. – Т. 14. - P. 1-7.
- 208 Sato T. Comparison of Hansen solubility parameter of asphaltenes extracted from bitumen produced in different geographical regions // *Energy & Fuels*. – 2014. – Т. 28, № 2. – P. 891-897.
- 209 Myasnikov S.K., Kulov N.N. Modeling the separation of oil sand // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2017. – Т. 51, №1. – P. 1-11.
- 210 Розенталь Д.А., Майданова Н.В., Куликова В.А. Влияние мелкодисперсной гранитной пыли на состав и свойства битума // *Журнал прикладной химии*. – 2008. – Т. 81, № 10. – С. 1748-1750.
- 211 Бернер Г.Я. Технология очистки газа за рубежом. – Москва: Directmedia, 2013. - 262 с.
- 212 Abed A.M., Arouri K.R., Boreham C.J. Source rock potential of the phosphorite–bituminous chalk–marl sequence in Jordan // *Marine and Petroleum Geology*. – 2005. – Т. 22, № 3. – P. 413-425.
- 213 Осипов Э.В., Шоипов Х.С., Теляков Э.Ш. Технологическое обследование вакуумной ректификационной колонны разделения мазута К-3 ТПП «Когалымнефтегаз» (ОАО «Лукойл-Западная Сибирь») // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16, № 21. - С. 283-286.
- 214 Mathews J.P., Chaffee A.L. The molecular representations of coal—a review // *Fuel*. – 2012. – Т. 96. – P. 1-14.
- 215 Есиркепова М.М. Гетерогенді жүйеден органикалық бөлігін ажыратып алу технологиясындағы ультрадыбыстық реакторды құрастыру // *Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы современной науки и образования»*. – Шымкент, 2018. - Б. 13-17.
- 216 Есиркепова М.М. Мұнайбитумды жыныстардың және ластанған топырақтың минералды бөлігінен органикалық бөлігін ажыратып алу технологиясын жасау // *Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы современной науки и образования»*. – Шымкент, 2018. - Б. 17-22.
- 217 Есиркепова М.М., Бейсенбаев О.К., Карабаев Ж.А., Шакирова А.Б. Ультрадыбыстық ваннасы бар қондырғы арқылы мұнайбитум жынысынан органикалық бөлігін ажырату // Л.Н. Гумилев атындағы Евразиялық ұлттық университетінің «Хабаршысы» ғылыми журналы. – 2015. - № 6(109). - Б.319-324.
- 218 Есиркепова М.М., Бейсенбаев О.К., Карабаев Ж.А., Шакирова А.Б. Мұнаймен ластанған топырақтың дисперстілігі және оның табиғатының мұнай өнімі шығуының динамикасына әсері // Л.Н. Гумилев атындағы Евразиялық ұлттық университетінің «Хабаршысы» ғылыми журналы. – 2015. - № 6(109). - Б. 314-318.

219 Есиркепова М.М., Алтыбаев М.А., Алтыбаев Ж.М. Химия өндірістерінің технологиялық жабдықтары. Учебное пособие. – Шымкент: Нұрлы Әлем, 2017. - 160 б.



## ҚОСЫМША А

### Технологиялық, ғылыми-зерттеу және тәжірибелік-құрастырылымдық жұмыстарды нәтижелерін ендіру актісі (1)

#### АКТ

Внедрение результатов технологии, научно-исследовательских и опытно-промышленных работ.





Сотрудники ТОО «ДезФумэкс» с сотрудниками ЮКГУ им. М. Ауэзова составили настоящий акт о том, что результаты научно-исследовательских работ приняты для внедрения:

- Технология разделения органической части нефтебитуминозных пород от минеральной методом ультразвуковой обработки в присутствии растворителей, ПАВ и ПЭ-флокулянта основанной на принципах комбинирования ультразвуковых, физико-химических и механических процессов;
- Технология получения битума из органической части нефтебитуминозных пород;
- Рекомендация по рациональному выбору технологических и режимных параметров получения битума;
- Рекомендация по проектированию промышленных образцов, технической документации.

Результаты научно-исследовательских и опытно-промышленных работ будут использованы при создании новой и модернизации существующей технологии производства дорожного битума ТОО «ДезФумэкс».

От ТОО «ДезФумэкс»  
Начальник цеха:

 К.А. Төребек

Заведующая лаборатории  
 К. Бердикулова

От ЮКГУ им. М. Ауэзова  
Научный руководитель:

 О.К. Бейсенбаев

Ответственный исполнитель  
 М.М. Есиркепова

## ҚОСЫМША Б

### Технологиялық, ғылыми-зерттеу және тәжірибелік-құрастырылымдық жұмыстарды нәтижелерін ендіру актісі (1)

АКТ



О получении опытно-промышленном пробеге установки по производству битумов ТОО «ДезФумэкс»

Выполненном на заводе по производству битума ТОО «ДезФумэкс»  
с 01.02.2018 г. По 27.02.2018 г.

Составили настоящий акт о нижеследующем:

В период с 01.02.2018 года по 28.02.2018 года проведен промышленные испытания по получению дорожного битума из органической части нефтебитуминозной породы месторождения Иманкара, на установке ТОО «ДезФумэкс» производства дорожного битума. Органическая часть нефтебитуминозной породы разделялась при ультразвуковой обработки нефтебитуминозной породы месторождения Иманкара в присутствии растворителей (бензол, уайт-спирит, керосин), поверхностно-активных веществ на основе госсиполовой смолы и флокулянта ЭППАН с дальнейшим выделением от минеральной части органической методом центрифугирования.

Технология получения дорожных битумов включала процесс перегонки органической части нефтебитуминозной породы при температуре 80-100<sup>0</sup>С в течении 30 минут с выделением светлых фракций моторных топлив. После выделения светлых фракций в смесь добавляют 0,2-2% полимера на основе модифицированных производных полиакрилонитрила от общей массы.

Результаты показаны в таблице 1.

Таблица-1 Результаты

Свойства	На воздухе	В воде	Сред.
Время обработки КиШ (мин)	12 <sup>40</sup> -13 <sup>10</sup> (30мин)	13 <sup>10</sup> -13 <sup>25</sup> (15мин)	(22.5 мин)
Температура <sup>0</sup> С	60,7	62,2	61,5
Время определение пенетрации	10 <sup>00</sup> -11 <sup>30</sup> (30мин)	11 <sup>30</sup> -13 <sup>00</sup> (90мин)	(60мин)
Пенетрация	П <sub>1</sub> -86	П <sub>2</sub> -80	П <sub>ср</sub> -83

Выводы и предложения:

- В результате использования в качестве сырья смеси органической части нефтебитуминозной породы выделенной методом прямой перегонки светлых фракций при

температуре 80-100°C в течении 30 минут в присутствии модифицированных производных полиакрилонитрила.


- Показатели качества полученных дорожных битумов соответствует требованиям ГОСТ 22245-90;

- по результатам опытно-промышленных испытаний можно рекомендовать для производства данной технологии дорожных битумов на установке по производству битума в ТОО «ДезФумэкс».

На основании полученных результатов надо отметить, что использования органической части нефтебитуминозной породы в качестве сырья по производству дорожных битумов работающей по схеме разработанной ЮКГУ им.М.Ауэзова является целесообразным и экономически выгодным.

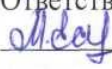
От ТОО «ДезФумэкс»  
Начальник цеха:

 К.А. Төрөбек

Заведующая лабораторией  
 Қ. Бердикулова

От ЮКГУ им. М. Ауэзова  
Научный руководитель:

 О.К. Бейсенбаев

Ответственный исполнитель  
 М.М. Есиркепова