

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ  
ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ  
Қ. И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ  
ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ УНИВЕРСИТЕТІ

СӘТБАЕВ  
УНИВЕРСИТЕТІ



ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ  
ТЕХНОЛОГИЯЛАР ИНСТИТУТЫ

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ  
ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫ КАФЕДРАСЫ



«Қорғауға жіберілді»  
БХТ кафедра меңгерушісі  
Н.М.Жунусбекова

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Құрамында мұнай қалдықтары бар топырақтарды кәдеге жарату мүмкіндігін зерттеу»

5В072000 – «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» білім беру бағдарламасы бойынша

Орындаған

Ж.М. Есенғұлова

Ғылыми жетекшісі

Ш.Н. Кубекова  
тех.ғыл.канд., доцент

Норма бақылау

Ш.У. Мырзабекова

Алматы 2019

## РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыстың көлемі 48 бет; оның құрамы 15 сурет, 4 кесте, және 64 әдебиеттер тізімінен тұрады.

*Түйінді сөздер:* мұнай, мұнай шлам, битум, фракциялық құрам, элементтік құрам.

*Жұмыстың мақсаты:* құрамында топырақ бар ластанған мұнай қалдықтарын кәдеге жарату мүмкіндігін зерттеу.

*Жұмыстың міндеттері:*

- мұнай қалдықтарын кәдеге жарату және қайта өңдеудің технологиялық шешімдері бойынша отандық және шетелдік әдеби көздерді жинақтау және талдау;

- мұнай және мұнай шламдарының физикалық-химиялық сипаттамаларын анықтау;

- мұнай шламдарының, элементтік, фракциялық құрамын зерттеу;

- мұнай шламдарын сумен өңдеу кезінде түзілетін мұнай эмульсияларының бұзылуын және бөлінген компоненттерді мақсатты пайдалануды зерттеу;

- мұнай шламдарының түптік қабаттарын термиялық ыдырату үрдісін зерттеу.

*Пайдаланылған әдістер:* ИҚ-спектроскопия, элементтік талдау, масс-хроматография.

*Қондырғылар:* Nicolet 5700 «Thermo Electron» ИҚ-фурье-спектрофотометр, "ГХ ДАНИ Master GC-да (капиллярная бағаны бірі-балқытылған кварц Variancapillary Column CP-PoraPlotQ; 27,5 m, 0.32 mm, 10µm), МЕСТ 11011–85 бойынша АРН-3.

Өзенмұнайгаз кен орны қалдықтарының фракциялық және элементтік құрамы зерттеліп, мұнай шламдардың органикалық және бейорганикалық бөліктерін бөлу әдісі таңдалып, оларды мұнай битумдарына қайта өңдеу әдісі алынды.

## РЕФЕРАТ

Объем дипломной работы составляет 48 страницы; ее состав состоит из 15 рисунков, 4 таблиц и 64 списка литературы.

*Ключевые слова:* нефть, нефтяной шлам, битум, фракционный состав, элементный состав.

*Цель работы:* изучение возможности утилизации загрязненных нефтеотходов, содержащих почву.

*Задачи работы:*

- сбор и анализ отечественных и зарубежных литературных источников по технологическим решениям утилизации и переработки нефтяных отходов;
- определение физико-химических характеристик нефтяных и нефтяных шламов;
- изучение элементного, фракционного состава нефтяных шламов;
- исследование нарушений нефтяных эмульсий, образующихся при обработке нефтяных шламов водой и целевого использования выделенных компонентов;
- исследование процесса термического разложения днищевых слоев нефтяных шламов.

*Использованные методы:* ИК-спектроскопия, элементный анализ, масс-хроматография.

*Установки:* Nicolet 5700 «Thermo Electron» ИК-фурье-спектрофотометр, ГХ DANI Master GC (капиллярная колонка из расплавленного кварца Varian capillary Column CP-PoraPlot Q; 27,5m, 0.32mm, 10 $\mu$ m), АРН-3 по ГОСТ 11011–85.

Изучен фракционный и элементный состав отходов месторождения Озенмунайгаз, выбран метод разделения органических и неорганических частей нефтяных шламов, получен метод их переработки в нефтяные битумы.

## ABSTRACT

The volume of the thesis is 48 pages; its composition consists of 15 figures, 4 tables and 64 references.

*Keywords:* oil, oil sludge, bitumen, fractional composition, elemental composition.

*The purpose of the work:* study of the possibility of utilization of contaminated oil waste containing soil.

*Work tasks:*

- collection and analysis of domestic and foreign literature on technological solutions for utilization and processing of oil waste;
- determination of physical and chemical characteristics of oil and oil slurries;
- study of elemental and fractional composition of oil slurries;
- research of catalyst samples;
- investigation of violations of oil emulsions formed during the treatment of oil sludge with water and the intended use of the selected components;
- investigation of thermal decomposition of bottom layers of oil sludge.

*Methods used:* IR spectroscopy, elemental analysis, mass chromatography.

*Settings:* Nicolet 5700 "Thermo Electron" Fourier infrared spectrophotometer, "ГХ ДАНИ Master GC-да (Variancapillary Column CP-PoraPlotQ; 27,5 m, 0.32 mm, 10 $\mu$ m), APH-3 by SSS 11011–85.

The fractional and elemental composition of the waste of the Ozenmunaigas field was studied, the method of separation of organic and inorganic parts of oil slurries was chosen, the method of their processing into oil bitumen was obtained.

## МАЗМҰНЫ

Кіріспе	6
1 Әдебиеттік шолу	8
1.1 Мұнай қалдықтарының жалпы сипаттамасы мен түрлері	8
1.2 Құрамында мұнай бар қалдықтардың экологиялық әсері	9
1.3 Мұнай қалдықтарын өңдеу әдістерін талдау	11
1.3.1 Мұнай қалдықтарын қайта өңдеу және кәдеге жарату	15
1.4 Топырақты мұнай мен мұнай өнімдерінен тазартудың заманауи кешенді әдістемесі	19
1.4.1 Құрамында мұнай бар қалдықтардан топырақты залалсыздандыру үшін көмірсутекті қышқылдайтын микроорганизмдердің биопрепараттарын пайдалану (биологиялық әдіс)	21
1.5 Ауыр мұнай мен мұнай қалдықтарды қайта өңдеу тәсілдерін ғылыми негіздеу	21
1.6 Әдеби шолуды талдау	23
2 Зерттеу жүргізудің әдістері мен әдістемелері	24
2.1 Бастапқы материалдардың сипаттамасы және талдау әдістері	24
2.2 Тәжірибе жүргізу әдістемесі	24
2.2.1 Мұнай және мұнай шламдарының физика-химиялық сипаттамаларын анықтау	24
2.2.2 Мұнай мен мұнай шламдарының элементтік құрамын анықтау	26
2.2.3 Мұнайы бар қалдықтардың органикалық және минералды құрастырушыларын анықтау	29
2.2.4 Өлшеу нәтижелерінің дәлдігін бағалау	29
3 Зерттеудің негізгі нәтижелері және оларды талдау	31
3.1 «Өзенмұнайгаз» кен орнындағы мұнайдың, мұнай қалдықтарының физикалық-химиялық сипаттамалары мен фракциялық құрамын анықтау	31
3.2 «Өзенмұнайгаз» кен орнының мұнай және мұнай қалдықтарының элементтік құрамын зерттеу	34
3.3 Мұнай шламдарының химиялық құрамының тұрақты су-мұнай эмульсияларының түзілуіне әсерін зерттеу	36
3.4 Құрылыс-жол материалдарын өндіру үшін мұнай битумдарына «Өзенмұнайгаз» кен орнының мұнай шламдарын кәдеге жарату мүмкіндігін зерттеу	41
Қорытынды	44
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	45

## КІРІСПЕ

Қазақстан табиғи ресурстардың қоры бойынша ірі ел болып табылады және көмірсутек шикізаты қоры бойынша әлемдік көшбасшылардың жиырмасына кіреді [1]. Дегенмен, мұнай өнеркәсібі қоршаған ортаны (ҚО) ластаудың ірі көздерінің бірі болып саналады. Мұнай өңдейтін және мұнай-газ өндіретін кәсіпорындардың өндірістік қызметі табиғи орта объектілеріне техногендік әсер етеді, сондықтан ҚО-ны қорғау және табиғи ресурстарды тиімді пайдалану мәселелері маңызды мәнге ие болып отыр [2-3]. Мұнайды өндіру, тасымалдау және өңдеу кезінде мұнай шламдары, қамбадағы мұнай, мұнаймен ластанған топырақ сияқты қалдықтар түзіледі. Бұл мұнай қалдықтары экономикада тек ішінара (10-15%) қолданылады, олардың басым бөлігі тиімсіз пайдаланылады, мысалы, мазут қазандық отын ретінде жағылса, мұнай қалдықтары үйінділерге жиналып ҚО-ға зиян келтіреді. Табиғи ортаның жер үсті және жер асты сулары, топырақ өсу қабаты, атмосфералық ауа секілді компоненттерін ең қауіпті ластаушысы заттар – мұнай шламдары.

Мұнай шламдары негізінен мұнай өнімдерінен, судан және минералды қоспалардан (күм, саз, металл тотықтары және т.б.) тұратын көп компонентті тұрақты агрегативті физика-химиялық жүйелер болып табылады. Қазіргі жағдайды талдау бүгінгі таңда пайда болған мұнаймен ластанған қалдықтардың негізгі бөлігі мұнай амбарларының шлам жинағыштарында орналасқанын көрсетті, ал олардың басқа бөлігі жер бетіндегі бөлек бөлінген жерлерде болуы мүмкін, бұл табиғи түрде ҚО-ға теріс жағынан әсер етеді [4-5]. Шлам жинағыштардағы ылғалдың табиғи булануы нәтижесінде мұнай шламының сұйық бөлігі жоғалады. Осыдан пластикалық әртүрлі дәрежедегі тұтқыр, жабысқақ паста пайда болады. Алдын ала өңдеусіз мұнай шламдарын айдау немесе тасымалдау мүмкін емес.

Мұнай шлам жинағыштардың ашық беттерінің булануынан, топырақта және төгілу кезінде жер үсті су қоймаларына қоныс аудару есебінен, мұнай шлам жинағыштар ҚО-ны мұнай өнімдерімен ластаудың ұзақ мерзімді көздері болып табылады. Сонымен қатар, өндіріс қауіпсіздігі техникасын сақтамауынан және күтпеген кездейсоқ жағдайларға байланысты қосымша мәселелер туындайды. Мұнай өндіру және оны тасымалдау кәсіпшілігінің әрқайсысында жыл сайын ондаған мың тонна мұнай шламдары пайда болады. Мұнай шламының әртүрлі топтарының химиялық құрамы мен физика-механикалық қасиеттері әртүрлі болып табылады, нәтижесінде олар мақсатты өнімге оларды пайдалану және оларды өңдеу әдісін таңдауды талап етеді [6-9].

Соңғы жылдары мұнай өндіруші кәсіпорындар өндіріске бұрғылау қалдықтарын кәдеге жаратуға бағытталған түрлі технологиялық шешімдерді енгізуде. Алайда, мұнай шламдарын залалсыздандыру және кәдеге жарату мақсатында өңдеудің стандартты тәсілі жоқ. Мұнай-газ-химия кәсіпорындарының ағынды суларын механикалық-химиялық тазарту (МХТ) құрылыстарының тұнбасындағы ауыр металдардың жоғары концентрациясы мұнай өндіру және мұнай өңдеу өнеркәсібінде қолданылатын топырақ және резервуарлық мұнай қалдықтарын залалсыздандырудың дәстүрлі әдістерін пайдалануға мүмкіндік бермейді.

ҚО-ны қорғаудың өсіп келе жатқан мәселесіне байланысты, бір жағынан энергияны қажет ететін шикізаттың тапшылығына және мазутталған топырақты қайта құнарландыруға және топырақтың құнарлылығын қалпына келтіруге, екінші жағынан мұнай шламдарын қайта өңдеу мен кәдеге жаратудың неғұрлым перспективалы бағыты олардан мұнайды, мұнай өнімдері мен қатты қалдықтарды кейіннен нысаналы мақсаты бойынша пайдалана отырып алу болып табылады. Сондықтан Қазақстанның мұнай өндіретін және мұнай өңдейтін өңірлерінің өзекті мәселелерінің бірі – экономиканың әртүрлі салаларында пайдаланылатын мақсатты өнімдерге мұнай шламдарын қайта өңдеу және мазутталған топырақты қайта өңдеу және топырақ құнарлылығын қалпына келтіру

Бұл дипломдық жұмыстың жоғарыда айтылған *мақсаты* құрамында топырақ бар ластанған мұнай қалдықтарын кәдеге жарату мүмкіндігін зерттеу болып табылады.

Жұмыстың *зерттеу нысаны* Өзенмұнайгаз кен орнының мұнай ресурстары болып табылады.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі *міндеттерді* шешу қажет:

- мұнай қалдықтарын кәдеге жарату және қайта өңдеудің технологиялық шешімдері бойынша отандық және шетелдік әдеби көздерді жинақтау және талдау;

- мұнай және мұнай шламдарының физикалық-химиялық сипаттамаларын анықтау;

- мұнай шламдарының, элементтік, фракциялық құрамын зерттеу;

- мұнай шламдарын сумен өңдеу кезінде түзілетін мұнай эмульсияларының бұзылуын және бөлінген мақсатты компоненттерді пайдалануды зерттеу;

- мұнай шламдарының түптік қабаттарын термиялық ыдырату үрдісін зерттеу.

*Жұмыстың ғылыми жаңалығы* - Өзенмұнайгаз мұнай шламдарын мұнай битумдарына кәдеге жарату мүмкіндігі алғаш рет зерттелген.

Жұмыс нәтижелерінің *тәжірибелік маңыздылығы* Өзенмұнайгаз мұнай қалдықтарын өңдеудің әзірленген технологиясы негізінде ҚО-ға антропогендік жүктемені төмендету және бөлінген фракциялардан жаңа нысаналы өнімдерді алу мүмкіндігін шешу.

*Зерттеу тақырыбы бойынша жарияланымдар:*

1. Ж.М. Есенғұлова, У.Т. Төребеков, Ш.Н. Кубекова. Мұнай қалдықтары бар топырақтарды тазарту мүмкіндігін зерттеу // Сәтпаев оқулары «Инновациялық технологиялар-ҚР экономикасының кен және мұнай-газ секторларындағы іргелі және қолданбалы міндеттерді табысты шешудің кілті» «Бейорганикалық химия және химиялық технологияның өзекті мәселелері» секциясы. – Алматы: ҚазҰТУ, 2019.

## 1 Әдебиеттік шолу

### 1.1 Мұнай қалдықтарының жалпы сипаттамасы мен түрлері

Қазіргі уақытта өнеркәсіптің мұнай-газ өндіру, мұнай-газ өңдеу және мұнай-химия салалары отын-энергетика кешенінің экономикалық маңызды бөлігі болып табылады [10]. Олардың өндірістік қызметінің нәтижесінде шикі мұнайды өндіру, тасымалдау және қайта өңдеу кезінде негізінен мұнай өнімдерінен, судан және минералды қоспалардан (кұм, саз, металл тотықтары және т.б.) тұратын көп компонентті тұрақты агрегативті физика-химиялық жүйелер болып табылатын мұнай шламдары түзіледі. Жыл сайын Қазақстан Республикасында мұнайды өңдеу және тасымалдау кезінде, дүлей төгілулер мен авариялар нәтижесінде шамамен 400 мың тонна мұнай қалдықтары пайда болады, ал жер қабатындағы ресурстар 4,5 млн.тоннаға бағаланады. Мұндай амбарлардың болуы жануарлардың өлу қаупін, жер асты суларының, ауаның ластануын арттырады.

Зертханалық зерттеулердің мәліметтері бойынша ылғалдылығы 30% мұнай шламы автокөлікпен тасымалдауға болатын сынғыш плитка болып табылады. Мұндай жағдайда мұнай шламдары шаңданбайды, айқын көрінетін тиксотропты қасиеттерге ие, топырақтың төменгі қабаттарына 1-3% артық емес ылғал береді. Осылайша, құрғақ мұнай шламы тасымалдау және жинақтауыштарда жинау үшін ыңғайлы және қауіпті емес. Құрғақ мұнай шламының ылғалдылығы орта есеппен 15-20% құрайды. Құрғақ мұнай шламының құрамы тұрақты: мұнай өнімдері  $\approx 15-25\%$ ; механикалық қоспалар  $\approx 70-75\%$ ; су  $\approx 5-8\%$ .

Ғылыми-техникалық әдебиетте «мазутталған топырақ» анықтамасы пайдаланылады, бұл термин тарихи түрде мұнай өнімдерімен ластанған жер пен топырақты белгілеу үшін қолданылады және «мазут» деп аталатын ауыр мұнай өнімдерінің бірінен шыққан. Әр түрлі мұнай қалдықтарының сипаттамаларының барлық алуан түрлерінде барлығы үш негізгі топқа немесе түрге бөлінуі мүмкін [11]:

- топырақты - өндіру және оны тұздардан, қатты көмірсутектерден және механикалық қоспалардан тазарту үрдісінде оған төгілген мұнай мен оның құрамдастарының, яғни мазутталған топырақ;
- түбінде қалыптасатын - мұнай төгілгеннен кейін әртүрлі су қоймаларының түбінде түзіледі және құрамында су көп;
- резервуарлық типті - мұнайды сақтау және тасымалдау кезінде әртүрлі резервуарларда (мұнайшламдар) түзіледі.

Қазіргі уақытта мұнай өндіру, мұнай өңдеу және мұнай-химия өнеркәсібі кәсіпорындарында, айналмалы сумен жабдықтау, бұрғылау, мұнай дайындау жүйесінде, жабдықтарды жөндеу кезінде, резервуарларды тазалау кезінде пайда болатын ондаған миллион тонна мұнай шламдары жинақталған [12]. Бұл қамба эмульсияларының жоғары тұрақтылығымен, атмосфераның және оларда өтетін әртүрлі үрдістердің әсерінен үнемі өзгертін олардың құрамы мен қасиеттерінің ерекшеліктерімен байланысты (1-сурет). Қатарына ыдыстық типті жатқызуға болады тұзақ (ловушечные) мұнай шламдары [12].



«Өзенмұнайгаз» АҚ мұнай шламдары шайырлы паста тәрізді заттар болып табылады. Мұнай шламын резервуарларда сақтау кезінде уақыт өткен соң төрт қабатқа ерітіледі:

- жоғарғы қабат «майдағы су» эмульсиясын білдіреді, онда судың құрамы 5-8%-дан, майлардың 70-80%-дан, асфальтендердің 6-25%-дан, шайырлардың 7-20%-дан, парафиндердің 1-4%-дан және жұқа дисперсті механикалық қоспалардың құрамы 5%-ға дейін;

- орташа қабат, салыстырмалы түрде шағын, «Судағы май» тәрізді эмульсия болып табылады және 70-80% су, 1,5-15% механикалық қоспалардан тұрады;

- соңғыға дейінгі қабат толығымен 1,01-1,19 г/см<sup>3</sup> тығыздықтағы минералдандырылған судан тұрады;

- түпке дейінгі қабаты немесе су түбі тұнбасы 45% органикалық заттардан, 50-88% механикалық қоспалардан және 25% судан тұратын гетерофазалы жүйені білдіреді.



Сурет 1. Амбалардағы мұнай шламдары

## 1.2 Құрамында мұнай бар қалдықтардың экологиялық әсері

Технологиялық үрдістердің сақталмауынан, жабдықтардың тозуынан, жоғары қабаттық қысымның және т.б. салдарынан топырақ қабаты мен ҚО-ң мұнаймен, мұнай өнімдерімен, бұрғылау ерітіндісімен, бұрғылау қалдықтарымен және т.б. қарқынды ластануы орын алады. Табиғатқа едәуір зиянын магистральды мұнай және газ құбырларындағы апат әкеледі. Мысалы, мұнай құбырының бір жарылысы кезінде орта есеппен 2 т мұнай шығарылады, бұл 1000 м<sup>3</sup> жерді істен шығарады, ал газ құбырындағы апат салдарынан орташа есеппен жылына кемінде 2 млн тонна мұнай өнімдері түседі [13]. Су тасқыны және нөсерлі сулары бар мұнайдың едәуір бөлігі суды мұнай өнімдерімен ластай отырып, су ағындарына ағады. Мұнай ҚО-ға (топырақ,

жер, су айдындары) түскен кезде маңызды өмірлік үрдістерді тежейтін, оларды басатын және басқаға итермелейтін экологиялық қауіпті зат болып табылады.

Мұнай және мұнай өнімдерінің қалыпты жағдайларында ыдырауы өте баяу жүреді, өйткені көмірсутектердің жоғары шоғырлануы топырақ пен судың өздігінен тазаланатын белсенділігін басады, экожүйеде өзін-өзі тазартуға және өзін-өзі қалпына келтіруге елеулі кедергі келтіретін қиын қышқылданатын өнімдер жиналады [14-16]. Мұнайдың жалпы уыттылығы жоғары емес екені белгілі. Сонымен қатар, мұнай мен оның биологиялық ыдырау өнімдерінің жекелеген құрамдастары, көбінесе полиароматикалық және полициклді қосылыстар мутагенділігімен, канцерогендік қасиеттерімен және тератогенділігімен ерекшеленеді. Олардың тірі организмдерге, оның ішінде адамға әсер ету салдары көптеген жылдар мен кейінгі ұрпақтарда пайда болуы мүмкін. Бұл әсердің көріністері өте әртүрлі және иммунитеттің төмендеуінде, аллергиялар мен оба ауруларының дамуында, туа біткен кемшіліктердің және т.б. пайда болу жиілігінің жоғарылауында көрінуі мүмкін. Бұл ретте ең үлкен қауіп генетикалық бұзылулар болып табылады. Мутагендер мен канцерогендердің құрамы әртүрлі болғандықтан, олардың улы қасиеттері әртүрлі [17, 18].

Мұнай, топыраққа түсіп, оның қасиеттерінің өзгеруін тудырады: құнарлылығы жоғалады, тіршіліксіз битум қабықтары қалыптасады, тұздану және топырақ дефляциясы жүреді. Бұл өзгерістер өсімдіктердің жай-күйінің және жердің биоөнімділігінің нашарлауына әкеп соғады. Топырақта мұнай трансформациясының үш кезеңі бөлінеді: 1) алифатикалық көмірсутектердің физика-химиялық және ішінара микробиологиялық ыдырауы; 2) әртүрлі кластағы төмен молекулалы құрылымдардың микробиологиялық бұзылуы, шайырлы заттардың пайда болуы; 3) жоғары молекулалы қосылыстардың трансформациясы; шайыр, асфальтендер, полициклді көмірсутектердің трансформациясы [19]. Әртүрлі топырақ-климаттық аймақтарда мұнайдың өзгеру үрдісінің ұзақтығы әртүрлі: бірнеше айдан бірнеше он жылға дейін.

Табиғи ортаның мұнай және мұнай өнімдерімен ластануы - ең өзекті экологиялық мәселе. Мұнайдағы ластаушы заттар барлық жерде: су айдындарында, топырақта, жер асты су тұтқыш көлдерде, ауада кездеседі және шын мәнінде жаһандық таралуы бар [20-23].

Атап өткендей, мұнаймен ластанудың пайда болу себептері негізінен ұңғымалардан, кәсіптік жинақтағыш ішіндегі сыйымдылықтардан шығарылатын апаттық және технологиялық шығарындылар болып табылады. Магистральды мұнай құбырларынан мұнайды тасымалдау кезіндегі мұнай шығыны айтарлықтай көп. Мұнай өндіру немесе құбырды тасымалдау үрдісінде әртүрлі апаттардың салдарынан көптеген мұнай көлдері пайда болады. Олардың ең көп саны ірі Өзен кен орнында орналасқан парафинді мұнай. Ең үлкен мұнай көлінің ауданы 70 га, орташа тереңдігі 2,5 м. Жыл сайын ондаған мың тонна шлам жиналады – су қоймаларын тазарту мұнай шөгінділері, олар өздерінің қасиеттері бойынша камбалық мұнайларына ұқсас [24].

Шламдардың химиялық талдауының деректері бойынша, шламдағы мұнай өнімдерінің мөлшері 2000-нан 13870 мг/кг-ға дейінгі шектерде ауытқиды. Шламның мұнай бөлігі, негізінен, парафинді-нафтенді

көмірсутектермен – 41,8 мас.%, оның ішінде 20 мас.% - қатты парафиндер, асфальтендер-5,6 мас.шайырлар-19,2 мас%, полициклдік ароматты көмірсутектер-20,1 мас.% [25].

Ел экономикасында өмірлік маңызды рөл атқарады, отын-энергетика кешенінің кәсіпорындары бір мезгілде табиғи ортаны ластаушылардың бірі болып табылады. Олардың үлесіне атмосфераға зиянды заттардың 48%-ға жуығы, ағынды сулардың 36%-ға дейін және қатты қалдықтардың 30%-дан астамы келеді [26-27].

Көптеген зерттеушілердің пікірінше, Батыс Қазақстандағы, әсіресе Атырау облысындағы экожүйенің жағдайы дағдарыс алдындағыдай деп сипатталады. Қорғау шаралары кешені қабылданбаған жағдайда өңірге осы жер үшін ғана емес, жаһандық ауқымда да ауыр зардаптары бар экологиялық апат қаупі төніп тұр [28].

Өзен кен орнын қоса алғанда, Маңғыстау облысының 4 ірі кен орнының аумағын пайдалану кезеңінде мұнай қосылған жер амбарлары кешендерінің көптеген саны, мазутталған топырақ пен мұнай шламының үлкен көлемі пайда болды. Қазіргі уақытта кен орындарында бар амбарлы мұнай мен төгілулерді жою технологиялары тиімділігі аз және жоғары шығынды болып табылады, экологияның қазіргі заманғы талаптарына сәйкес келмейді, өйткені ластану мен қалдықтардағы көмірсутектердің біржола жоғалуы өндірілген, тасымалданған және сақталған мұнай өнімдерінің 3-тен 7 %-ға дейін құрайды.

Осылайша, төгілген мұнай мен мұнай өнімдері ҚО құрамдастарымен физика-химиялық өзара іс-қимыл кезінде мұнай шламдарын, ал топырақпен мазутталған топырақ құрайды. Уақыт өте келе, жартылай булану, тотығу және шайыр тәрізді қосылыстардың пайда болуымен конденсация жүреді. Шұңқырларда және жер тұндырғыштарында сақталатын шламдар әдетте «желденеді» және көп мөлшерде қатты бөлшектерден тұрады.

Әрине, мұндай әсерден кейін жердің пайдалы қасиеттері бұзылған және қалпына келтіруді, яғни рекультивациялауды талап етеді. Қайта құнарландыру - бұл жердің бұрынғы құнарлы сапасын, оның биологиялық және шаруашылық құндылығын қалпына келтіруге, сондай-ақ қоршаған табиғи ортаның жағдайын жақсартуға бағытталған шаралар кешені.

### **1.3 Мұнай қалдықтарын өңдеу әдістерін талдау**

Бүкіл әлемде мұнай шламы бағалы шикізат көзі болып табылады – нақты нарықтық бағасы бар тауар, бұдан басқа оларды тікелей мақсаты бойынша, яғни энергетикалық ресурстар ретінде пайдалану қажет. Шламдарды кәдеге жарату ғана емес, мұнай-химия өнеркәсібі өнімдеріне қайта өңдеу қажет екенін түсіну маңызды. Мұнай шламдарымен ластанған жердің экологиялық жағдайын жақсарту және шаруашылық айналымына қайтару үшін қайта өңдеу мен кәдеге жаратудың әртүрлі табиғат қорғау технологиялары ұсынылады [29-36].

Мұнай шламдарын қайта өңдеу және залалсыздандыру әдісін таңдау, негізінен, шламдағы мұнай өнімдерінің санына байланысты және негізгі әдістері ретінде:

- залалсыздандырудың химиялық әдістері (сөндірілмеген әктің немесе басқа материалдардың негізінде гидрофобты реагенттермен диспергирлеу жолымен қатаю);

- биологиялық өңдеу әдістері (құрамында мұнай бар қалдықтарды жердің жыртылған қабатына енгізу арқылы биологиялық ыдырау; бактериялардың арнайы штаммдарын, биогенді қоспаларды және ауаны беру арқылы биологиялық ыдырау). Бұл ретте мұнай шламын детоксикациялау түрі мұнай өнімдерін қоректік субстрат ретінде пайдаланатын микроорганизмдер пайдаланылады;

- өңдеудің термиялық әдістері (ашық қамба жағу; әртүрлі үлгідегі және құрылымды пештерде жағу; мұнай қалдықтарын өндіріске, ал ағынды суларды айналымға және кейіннен қатты қалдықтарды көму арқылы сусыздандыру немесе кептіру; пиролиз; газдандыру);

- өңдеудің физикалық әдістері (гравитациялық тұндыру; ортадан тепкіш өрісте бөлу; сүзу; экстракция);

- өңдеудің физика-химиялық әдістері (мұнай шламын арнайы таңдалған ББЗ, деэмульгаторлар, сулағыштар, еріткіштер және т.б. пайдалана отырып, құраушы фазаларға бөлу);

- мұнай шламын шикізат ретінде пайдалану (халық шаруашылығының басқа салалары үшін құнды шикізат құрамдамтары, мысалы, пештерге арналған отын ретінде, құрылыс материалдары шикізатына – асфальтбетонды, керамзитті қиыршық тасты, бетонды блоктарға қоспа ретінде).

Барлық тазалау әдістерінің артықшылықтары мен кемшіліктері бар және олар 1-кестеде келтірілген. Әдістерді таңдау ластанудың сипаты мен тереңдігімен анықталады. Мысалы, жердің немесе топырақтың ластануы жер үсті (ластанудың ену тереңдігі 0-5 см), жер асты (0-30 см), тереңдік (0-1 м), Жер асты суларының деңгейіне дейін еніп (1-ден 5 м және одан да көп) болуы мүмкін.

Топырақ ортасының терең қабаттары ластанған кезде су мен ауаны ұңғымалар арқылы айдайтын немесе соратын әдістер жиі қолданылады [37].

*Термиялық әдістерге* термодесорбциялық және термодеструктивті – мұнаймен ластанған материалға жылулық әсер ету үрдістері жатады (әдетте мазутты топырақ және бұрғылау шламдары). Жылыту барысында барабанды пеште көмірсутектер буланады. Мұндай топырақтағы көмірсутектердің құрамы құрылыс материалы, құм немесе рекультивант ретінде пайдалануға болатын көмірсутектердің қалдық құрамының 0,5 %-ға дейін айтарлықтай төмендейді.

*Биологиялық әдіс* микроорганизмдердің мұнайды қарапайым қосылыстарға айналдыру, органикалық заттарды жинақтау және оны көміртегі айналымына қосу қабілетіне негізделген. Биологиялық ыдырауды

Кесте 1 – Құрамында мұнай бар қалдықтарды кәдеге жарату және қайта өңдеудің негізгі әдістерінің сипаттамасы

Әдіс	Әдістің түрлері	Негізгі артықшылықтары	Пайдаланудағы шектеулер
Термиялық әдіс	Ашық оттықтарда жағу	Үлкен шығындар қажет емес	Мұнай өнімдерінің толық жанбауы, ауа бассейнінің жану өнімдерімен ластануының жоғары қаупі
	Әр түрлі құрылымдағы кептіргіштерде кептіру	Көлемнің 2-3 есе азаюы. Құнды құрамдастарды сақтау. Басқа табиғат қорғау үрдістерімен біріктіру мүмкіндігі	Үлкен жылу шығындары
	Пиролиз	Жоғары ыдырау дәрежесі. Ыдырау өнімдерін пайдалану мүмкіндігі	Жоғары материалдық және энергетикалық шығындар
	AOSTRA TASIJUK әдісі термиялық сепарация, пиролиз және өртеу процестерін ұштастырудан тұрады.	Алынған өнімдер қайта пайдаланылуы мүмкін. Шламды өңдеудің қатты қалдықтары экологиялық қауіпсіз болып табылады. Өртеумен салыстырғанда неғұрлым үнемді	
Химиялық	Сөндірілмеген әктің немесе басқа материалдардың негізінде гидрофобты реагенттермен диспергирлеу жолымен қатайту		
Биологиялық әдіс	Құрамында мұнай бар қалдықтарды жердің жыртылған қабатына енгізу (араластыру) арқылы биологиялық ыдырату	Салыстырмалы түрде аз шығындар және қолда бар ауыл шаруашылығы техникасын пайдалану мүмкіндігі (тракторлар, культиваторлар, соқалар және т. б.)	Маңызды жер аймақтарын талап етеді. Үрдістің ұзақтығы, жылдың жылы уақытын қолданудың шектеулілігі, топырақтың зиянды қоспалармен ластану қаупі
	Бактериялардың арнайы штаммдарын, биогенді қоспаларды және ауа беруді қолдана отырып, биологиялық ыдырату	Үдерісті интенсификациялау мүмкіндігі. Болмашы күрделі шығындарды талап етеді	Жер аймақтарын едәуір дайындау және арнайы жабдықтар талап етіледі

1-кестенің жалғасы. Құрамында мұнай бар қалдықтарды кәдеге жарату және қайта өңдеудің негізгі әдістерінің сипаттамасы

Физикалық әдіс	Гравитациялық тұндыру	Үлкен күрделі және пайдалану шығындарын талап етпейді	Бөлу тиімділігінің төмендігі. Пайда болған қалдықтардың үлкен көлемдеріне байланысты мәселені соңына дейін шешпейді
	Ортадан тепкіш өрісте бөлу	Үрдісті қарқындату мүмкіндігі	Арнайы жабдықтар (гидроциклондар, сепараторлар, центрифугалар) талап етіледі мұнай өнімдерінің түзілетін шөгінділерден және сарқынды сулардан толық бөлінбеуіне байланысты мәселені соңына дейін шешпейді
	Сүзу арқылы бөлу	Салыстырмалы төмен шығындар. Әдіс сенімділігінің жоғары дәрежесі. Мақсатты өнімдердің жоғары сапасы. Шикізат сапасына аз талап етілген	Сүзгіш материалдарды ауыстыру және қалпына келтіру қажеттілігі, арнайы құрылым құраушы толтырғыштарды енгізу. Жойылмайтын қалдықтардың пайда болуына байланысты мәселені соңына дейін шешпейді
	Экстракция	Арнайы жабдықтар, еріткіштер қажет	Қалдықтардан экстрагентті қалпына келтіру, мұнай өнімдерін толық алу қажеттілігі
Физико-химиялық әдіс	Арнайы таңдалған беттік-белсенді заттарды (эмульгаторлар, сулағыштар және т. б.) қолдану.)	Үдерістерді қарқындандыру мүмкіндігі	Реагенттердің жоғары құны. Арнайы мөлшерлеуші жабдықты, араластырғыш құрылғыларды қолдануды талап етеді. Кәдеге жаратылмайтын қатты қалдықтар түзіледі

мұнайдың құрамдастарының тотығу энергиясын пайдаланатын негізінен аэробты микрофлорамен микроорганизмдер жүзеге асырады. Биопрепарат топыраққа қанықтырылады, өйткені ҚО-ң температурасы 40 °С-тан жоғары және күн радиациясы биопрепараттың микроорганизмдерін тежейді [38].

Мұнай қалдықтарын тазартудың *механикалық үрдістері* қоспаны тиісті фазаларға араластырудан және физикалық бөлуден тұрады. ҚО-ны қорғаудың өсіп келе жатқан мәселесіне және энергияны қажет ететін шикізаттың тапшылығына байланысты қамба мұнай шламдарын қайта өңдеу мен кәдеге жаратудың неғұрлым перспективалы бағыты олардан мұнай, су және қатты қалдықтарды алу болып табылады.

Сұйық және қатты мұнайы бар қалдықтарды залалсыздандырудың *химиялық* (физика-химиялық) әдістері бейтараптандырылатын массаға химиялық реагенттерді қосу болып табылады. Пайдаланылған еріткіштер аз энергия шығындарымен толық және жеткілікті түрде қалпына келтірілуі тиіс. Реагенттің ластануымен химиялық реакциясының түріне байланысты тұндыру, тотығу-қалпына келтіру, алмастыру және кешендеу жүргізіледі.

### **1.3.1 Мұнай қалдықтарын қайта өңдеу және кәдеге жарату**

Өнеркәсіп қалдықтарының ең көп таралған түрі мұнай шламдары – технологиялық учаскелердегі ағынды суларды мұнай өнімдерінен тазарту өнімдері, сондай-ақ мұнайды қайта өңдеу нәтижесі болып табылады. Бұл ретте өңдеуден кейін 1 т мұнайға 7 кг шлам келеді. Бұл ауыр мұнай шөгінділері, олар 30 – 80% судан, 10 – 50% мұнай өнімдерінен және 1-ден 40% - ға дейін қатты қоспалардан тұрады [39]. Олардың мәліметтері бойынша мұнай өнімдерінің, судың және механикалық қоспалардың арақатынасы кең диапазонда өзгереді: мұнай және мұнай өнімдері 5-90%, су 1-50% және механикалық қоспалар 0,8-65% құрайды. Олардың тығыздығы 830-дан 1700 кг/м<sup>3</sup>-ге дейін, қату температурасы минус 3°С-тан +50°С-қа дейін және тұтану температурасы 35-тен 120°С-қа дейін ауытқиды [39].

*Жазу* – мұнай шламдарын термиялық әдіспен қайта өңдеу және кәдеге жарату тәсілдерінің бірі. Мұнай өнімдерінің шамамен 30%-ы болған кезде бұл қалдықтар 13-20 МДж/кг антрацит жылуымен салыстырылатын жану жылуы болады.

Газ түріндегі мұнай өнімдерінің 10 %-ға дейін түзілетін органикалық заттардың пиролизі (олардың көпшілігі отын ретінде пайдалануға жарамды), мұнай конденсатының 30 %-ға дейін және құрамында көмірсутектері жоқ ұнтақ қалдықтардың 50 %-ға жуық. Мұнай конденсаты отын ретінде пайдаланылуы немесе мұнай өнімдеріне қайта өңделуі мүмкін.

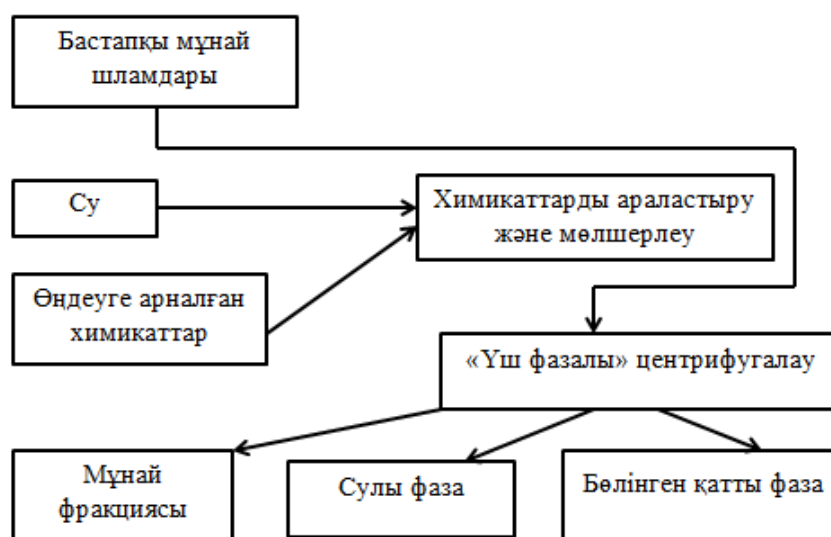
*Сүзу* – мұнай шламдарын тазартудың ұзақ және қымбат үрдісі. Мұнай шламдарының көлемі алдын ала суды бөлу жолымен азайтылады. Ол үшін тұндыру, сүзу, кептіру, мұздату және центрифугалау қолданылады. Сүзу таспалы және сүзгі - престердің көмегімен жүргізіледі. Сығымдағыш арқылы сүзу мұнай шламы екі бөлікке бөледі және қоспаларды сұйық құрамдастан бөледі.

*Тұндыру* – тұндырғыштар үшін үлкен алаңды және қымбат химикаттардың үлкен мөлшерін талап ететін баяу және тиімсіз үрдіс болып табылады.

*Мұнай шламдарын өңдеудің балама тәсілдері.*

Кәдеге жаратудың маңызды міндеті кәсіпорындардың жинақтауыштарын тазалау болып табылады, олардың көбі өткен ғасырдың 50-ші жылдарының басында салынған. Уақыт өте келе бұл қоймалар ластанудың тұрақты көзіне айналды. Жоғарыда көрсетілген жағу, тұндыру және сүзу әдістемелерінен басқа, табиғи ортаға зиянды айтарлықтай азайтуға және құнды көмірсутектерді қайта орынды пайдалануға мүмкіндік беретін жаңа ұрпақтың көптеген технологиялары бар. Мұнай қалдықтарын қайта өңдеуде центрифугаларды, сепараторларды, декантерлерді, трикантерлерді және т.б. пайдалана отырып, олардың физика-химиялық қасиеттеріне байланысты әртүрлі технологиялық үрдістер қолданылуы мүмкін.

Тазартудың химиялық және механикалық әдістерінің үйлесуімен сұйық тұтқыр консистенциялы мұнай шламдары мұнай өнімдеріне, суға және механикалық қоспаларға бөлінеді (2-сурет). Бұл фазалық бөлу мұнай өнімдерін алу және оларды тікелей мақсаты бойынша пайдалану мақсатында, яғни мұнайды тиісті нұсқа бойынша өңдеу үшін (отын, май немесе кешенді) жүргізіледі.



Сурет 2. Мұнай қалдықтарын бөлу схемасы

Мұнай шламдарын, бұрғылау шламдарын (мұнай негізінде) және мұнайы бар суды өңдеу үшін «Karachaganak Support Services» компаниясы сағатына 10 м<sup>3</sup> өнімділігі бар АҚШ-тың OCS-50 мобильді қондырғысын қолданады [40]. SS- 50 °C негізінде автономды режимде жұмыс істей алатын үшфазалы центрифугалау принципі қолданылады. Қондырғыны қайта өңдеу нәтижесінде қайта пайдалану үшін үш консистенция қалыптасады: тазартылған мұнай, техникалық су және қатты тұнба.

«Композит» ЖШҚ - кәсіпорындарда экологиялық мәселелерді шешу саласында белсенді жұмыс істейтін кешенді өндірістік кәсіпорын [41].



Компания жұмысының басым бағыты мұнай шламдары мен мұнаймен ластанған қалдықтарды кәдеге жарату үшін жабдықтарды әзірлеу және өндіру болып табылады. Қазақстан Республикасының ОӘК нысандарында өзін жақсы көрсетті және «УУН-0,8» мұнай қалдықтарын кәдеге жарату үшін қондырғылар және құрамында мұнай бар қалдықтарды жағуға арналған «Факел-1м» қондырғылар табысты пайдаланылуда. «Уун-0,8» мұнай шламдарын кәдеге жаратуға арналған қондырғылар және «Факел-1м» құрамында мұнай бар қалдықтарды жағуға арналған қондырғылар белгілі аналогтармен салыстырғанда, атап айтқанда, бірқатар даусыз артықшылықтарға ие:

- қондырғылар құрылымының қарапайымдылығы қызмет көрсететін персоналға қойылатын талаптарды айтарлықтай төмендетеді және ең аз дайындықпен персоналға жабдықтарға қызмет көрсету мен пайдалануды жүргізуге мүмкіндік береді.

- бастапқы шикізатты өңдеудің жоғары өнімділігі және энергия ресурстарындағы талаптардың төмендігі пайдаланушы ұйымның пайдалану шығындарын төмендету есебінен ең жоғары экономикалық тиімділік алуына мүмкіндік береді.

Резервуарлық текті мұнай шламдарының әртүрлі типтерінің құрамы мен қасиеттері бойынша шламдарды тазарту және өңдеу үрдісінде олардың физика-механикалық сипаттамаларына байланысты әртүрлі технологиялық тәсілдер қолданылуы мүмкін. Көп жағдайда резервуарлық мұнай шламдардың негізгі бөлігі құрамында органикалық және судың жоғары құрамы және механикалық аздаған қоспалары бар сұйық тұтқыр өнімдерден тұрады. Гель тәрізді жүйелер, әдетте, сыйымдылықтардың қабырғалары бойынша құрылады. Резервуарларды мұнай шламдарынан тазартудың осындай тәсілдерінің негізінде жуу ерітіндісі мен мұнай өнімінің толық бөлінуін қамтамасыз ететін жоғары деэмульгациялайтын қабілеттілікке ие қолданылатын жуу құралдарының физика-химиялық ерекшеліктері жатыр. Тазалаудың көрсетілген физикалық-химиялық принциптерін нақты тәжірибелік іске асыру, мысалы, негізгі құрамдастар ретінде полиакрил қышқылының натрий тұзы, электролит және су кіретін жуу құралдарында табады. Мұндай құрамдар мұнай, мазут, май және басқа да мұнай өнімдерінің көлемі 120 м<sup>3</sup>-ге дейін темір жол цистерналары мен сыйымдылықтарын тазарту кезінде жоғары тиімділікті көрсетті.

Сұйық тұтқыр мұнай шламдарын фазалық бөлудің екі негізгі жолы бар-механикалық және химиялық. Мұнай өнімдерін терең тазарту үшін кейде кешенді технологияға жүгінеді.

Сұйық тұтқыр мұнайшламдарын фазааралық бөлу үрдісін жүзеге асыру үшін қазіргі уақытта сепараторларды, центрифугаларды, түрлі құрылымдағы гидроциклондарды қоса алғанда, технологиялық қондырғылардың көп саны әзірленді. Жиі кері эмульсияларды механикалық бөлудің тиімді тәсілі ретінде сүзу әдісі қолданылады. Кері эмульсиялардың фазаларын механикалық бөлудің технологиялық тәсілдерінің көп түрлілігіне қарамастан, оларды кеңінен іс жүзінде қолдану экономикалық тұрғыдан негізделмеген:

- сұйық тұтқыр мұнай шламдарының фазаларын бөлу технологиясы күрделі және экономикалық тиімсіз, өйткені мұнай өнімдерін регенерациялауға кететін шығындар сұйық жанғыш (бензин, май және т.б.) пайдаланудың жоспарланған әсерімен салыстырылмайды.

- мұнай өнімдерін қосымша тазарту үшін көптеген технологиялық қондырғыларда су буындарын немесе ыстық суды пайдалану ағынды суларды деэмульгаторлар мен флокулянттардан міндетті түрде кейіннен тазартуды және залалсыздандыруды көздейді.

- мұнайдың жеңіл көмірсутекті фракцияларын бөлумен сұйық тұтқыр мұнай шламдарын бөлу өрт қаупімен байланысты, демек, өндіріс қауіпсіздігі бойынша қосымша шараларды қамтамасыз етуді талап етеді.

Мұнай өнімдерінің қалдықтарын сөндірілмеген әкпен бірге залалсыздандыру мақсатында май және сульфокышқылдар класынан, сондай-ақ басқа да жоғары молекулалы табиғи және синтетикалық заттардан ББЗ пайдаланылады. Мұнай шламын осы компоненттермен 1:1-ден 1:10-ға дейін араластыру кезінде кальций гидрототығы бетінде қалдықтарды адсорбциялау жүреді. Нәтижесінде құрғақ гидрофобты ұнтақ алынады, оны сусымалы жол-құрылыс материалы ретінде пайдалануға болады.

Сұйық типті мұнай шламдарын кәдеге жарату кезінде құрғақ гидрофоб ұнтағын алу үшін [11] екі типті технологиялық үрдістер жүргізілді.

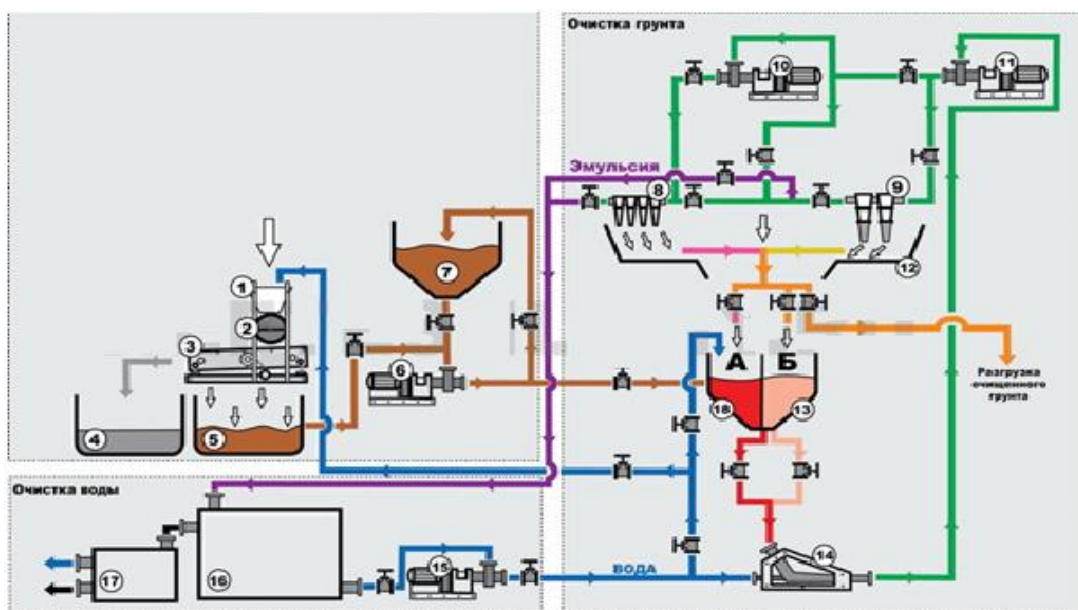
Бірінші нұсқада мұнай шламының сұйық-тұтқыр массасы минералды дисперсиялық матрицаға тікелей араластырылады, оның рөлін саз, құм және басқа да гидрофоб ұнтағы (30% мас) саз, құм және күлден (20:40:40) тұратын минералды қоспаға сұйық тұтқыр мұнай шламын (70% мас) араластыру арқылы дайындалған. Қоспаны бірнеше тәулік бойы табиғи құрғату кезінде, оны одан әрі сусымалы жол материалы немесе құрылыс материалдарын дайындауға арналған шихта құрамдасы ретінде пайдалануға болатын жарамды құрғақ суланбайтын гидрофобты ұнтақ алынды. Бұл материалдар (кірпіштер, плиталар, брус, және т.б.) құрғақ шихтаны престеу немесе шликерді тиісті жиналмалы қалыптарға құю әдісімен алынуы мүмкін. Шликерді дайындау үшін байланыстырғыш құрамдас ретінде цемент және балшық ерітінділерін, сұйық шыны, гипс және гидратациялық қатаюдың басқа да тұтқыр материалдарын пайдалануға болады. Қатаю үрдісінің өзі тұтқыр пластикалық және қатты қалдықтарды залалсыздандырудың тиімді тәсілі болып табылады.

Резервуарлық типті сұйық-тұтқыр мұнайшламдарды кәдеге жаратудың екінші нұсқасында олар алдын ала су моншасында ішінара буланады. Булау үрдісінде мұнай шламдарының тұрақты салмағына дейін өз құрамынан суды және тез қайнайтын (100 °С-қа дейін) көмірсутек фракцияларын жоғалтады және құрамында минералды қоспалар мен тот кіретін қоңыр түсті құрғақ ұнтаққа айналады. Ұсақтаудан және елеуден кейін жұқа дисперсті ұнтақ (мұнай шламының құрғақ қалдығы) балшықтан, кварц құмынан немесе күлден және алюминий ұнтағынан тұратын шикіқұраммен белгілі бір қатынаста араластырылады. Шихтаға сұйық шынының 50% су ерітіндісін қосқан кезде шликердің тұтқыр пластикалық массасын алады, одан қажетті өлшемдегі және үлгідегі бұйымдарды (блоктар, кірпіштер, плиталар және т.б.) немесе нығыздау әдісімен немесе құю әдісімен алуға болады. Сығымдалған немесе

кұйылған бұйымдар табиғи жағдайда 2-3 тәулік бойы, содан кейін 100-150°C болғанда бірнеше сағат бойы кептіру қондырғыларында кептіріледі. Кептірілген бұйымдар арнайы пештерде күйдірудің соңғы сатысында ұшырайды. Күйдіру жоғары температуралы синтез (СВС-процесс) үрдісін бастау температурасына дейін үлгілерді қыздырудың арнайы бағдарламасы бойынша жүзеге асырылады [42, 43]. СВС экзотермиялық реакцияның өту режимі болып табылады, онда жылу бөлу тар қабатта оқшауланады және жылу беру жолымен қабаттан қабатқа беріледі. Біздің ойымызша, жылу беру кезінде қарапайым жылу энергиясын тасымалдаушы «жылу трондарға» маңызды рөл атқарады [44-49].

#### 1.4 Топырақты мұнай мен мұнай өнімдерінен тазартудың заманауи кешенді әдістемесі

Қазіргі уақытта мұнай және мұнай өнімдерімен ластанған жерлерді рекультивациялау, топырақты мұнай өнімдерінен, сондай-ақ құм мен мұнай шламынан тазарту тұтас шаралар кешенін пайдалана отырып жүргізіледі. [11] әдебиетте бүгінгі күні экономикалық жағынан тиімді жабдықтардың бірі қарастырылды, соның негізінде технологиялық желілер – қатты мұнай шламдарын қайта өңдеу қондырғысы (бұдан әрі-ҚМШҚӨҚ) құрылды (3-сурет).



1 – тас бөлгіш; 2 – араластырғыш; 3 – -елек; 4 – -ірі тастарға арналған бункер; 5 – пульпаға арналған бункер; 6 – шнекті сорғы; 7 – пульпаға арналған бункер; 8 – батарея; 9 – гидроциклон; 10,11,15 – шламды сорғы; 12 – воронка; 13 – қайта тазадау циклі үшін бункер жинағыш; 14 – струйный аппарат переменной геометрии; 16 – емкость-сеператор собственной разработки для воды; 17 – гд-сеператор; 18 – бункер-накопитель пульпы.

Сурет 3. ҚМШҚӨҚ жұмысының типтік схемасы

Алдын ала дайындау сатысында тазартылған материалды тас бөлгішке (1) тиейді, онда өлшемі 100 мм артық қоспаларды сұрыптау және жою жүргізіледі. Одан әрі тазаланатын материал көлемі 5 мм асатын тастарды бөлетін електерге (3) түседі. Електен кейін сұрыпталған барлық материалдар (ірі тастар, ағаш, өнеркәсіптік қоқыс) бункерге жиналады (4). Електің астында (3) науа-воронка (5) орналасқан, онда тастан босатылған сұйылтылған масса жиналады. Одан әрі, шнекті сорғы арқылы (6) сұйылтылған масса (7) уақытша сақтау үшін немесе тікелей бункерге тазалау үшін (18) бункерге беріледі. Тазалау сатысында, тазартылған массаны бункерге берумен бір мезгілде көпфункционалды сыйымдылықтан (16) қыздырылған су орталықтан тепкіш сорғының көмегімен (15) эжектор-гидро араластырғышқа (14), бункерден (18) түсетін аралас сұйылтылған массаға турбулентті режимде ыстық сумен беріледі. Осы кезеңде топырақтың жиі мұнай мен мұнай өнімдерінен шайылу үрдісі жүріп жатыр. Бұдан әрі сұйық және қатты фазаны бөлу үрдісі жүреді. Эжектор-гидро араластырғыштан (14) орталықтан тепкіш шлам сорғысының (11) көмегімен тазартылатын масса гидроциклон-құм бөлгішке (9) беріледі, одан кейін орталықтан тепкіш шлам сорғысының (10) көмегімен тазартылатын масса гидроциклон-лай бөлгішке (8) беріледі.

Одан әрі, науалар жүйесі арқылы тазартылған қатты фаза түсіруге жіберіледі. Қайта тазалау циклінде қатты фаза науалар жүйесі арқылы (13) бункерге қайта тазалау үшін жіберіледі.

Айта кету керек, кешен жұмысының бірнеше принципті схемасы бар, мысалы, гидроциклон-құм бөлгішке (9) гидроциклон-лай бөлгішті (8) және ортадан тепкіш шлам сорғысын (10) қолданбай немесе олардың мерзімді қосылуымен. Қосудың қандай да бір схемасын таңдау кірістегі жүктелетін материалдың параметрлерімен анықталады және ҚМКӨҚ-ды оңтайлы жұмыс режиміне орнатуға мүмкіндік береді. Сұйық фазаның бөліну сатысында мұнай өнімдерімен араласқан бөлінген сұйық фаза көпфункционалды сыйымдылыққа (16) түседі, онда мұнай өнімдерінен су бөлінеді.

Мазутталған топырақты және құрамында мұнай бар қатты жанғыш қалдықтарды, оның ішінде жуу, биоөңдеу әдістерімен немесе басқа да әдістермен кәдеге жаратуға келмейтін қалдықтарды қайта өңдеу және кәдеге жарату үшін, сондай-ақ басқа әдістер экономикалық жағынан аз тиімді болған жағдайда мазутталған топырақты қондырғының түрлері қолданылады (УЗГ, патент KZ 2341547, Сертификат № ROC RU.HO01.B00158). Қондырғы 2% - дан 16% - ға дейін ластану дәрежесі бар топырақты кәдеге жаратуды қамтамасыз етеді. Өңдеу 500-900°C температурада жүргізіледі. 1,2/6.7.12" мазутталған топырақты өңдеу өнімділігі сағатына 6 т дейін; " УЗГ-1М.1,2 / 4.3.7.12 "- фракциялау блогымен; «УЗГ-1М.1,2 / 4.2.7.12» және «УЗГ-1М.0,8/4.2.11» - термодесорбердегі ыстыққа төзімді ендірімемен. Дизель отынының шығыны 20-дан 40л/сағатқа дейін. Атмосфералық ауаға өлшенген заттардың шығарындыларын азайту үшін «УЗГ-1м» қондырғысының жиынтығына «циклон» типті шығатын газдарды өңдеу құрылғысы және ашық жағумен салыстырғанда зиянды заттардың шығарындыларын барынша төмендетуге мүмкіндік беретін суландыру блогы кіреді. Циклонды тазалау коэффициенті залалсыздандырылатын қалдықтарды пешке тиеудің бастапқы

сатысында 97,3 % (кұрғақ тазарту), ал «УЗГ-1м» барынша тиеу режимінде циклонды тазалау коэффициенті 88,4% құрайды. Алайда, жоғары температура тазартылатын топырақтың құнарлылығын толығымен жояды. Топырақтың құнарлы қасиеттерін сақтай отырып, мазутталған топырақты тазалау үшін патент ұсынымы ең қолайлы тәсіл болып табылады [49].

#### **1.4.1. Құрамында мұнай бар қалдықтардан топырақты залалсыздандыру үшін көмірсутекті қышқылдайтын микроорганизмдердің биопрепараттарын пайдалану (биологиялық әдіс)**

ҚО-ны тазалау үшін мұнайды бөгейтін организмдерді пайдалану мәселелері бүгінде мұнай микробиологиясында орталық орын алады [50-53, 11]. Мұнаймен ластанған топырақты ремедиациялаудың (тазартудың) маңызды жақтарының бірі топырақтың микроорганизмдерін (МО) орындайды. Олардың ыдырау жылдамдығы тотығу-қалпына келтіру жағдайларына, гидротермиялық режимге, микроорганизмдердің белсенділігіне және басқа да жағдайларға байланысты [53]. Осы саладағы ғылыми еңбектердің нәтижесі мұнай биоремедиациясы бойынша әртүрлі эфирлемелер, оның ішінде белсенді штаммдар - мұнай құрылымдық және олардың консорциумдары болды, олардың негізінде көмірсутекті ластануды жоюға арналған коммерциялық биопрепараттар өндіріледі. Бұл «Путидойл», «Деворойл», «Басил», «Петро Трит», «Солекс», «Файерзайн» және т.б.

Көмірсутектерді кәдеге жаратуға арналған биопрепараттардың саны мен түрі ластану табиғатымен, оның концентрациясымен, ілеспе заттардың химиялық құрамымен және жұмыстарды жүргізу шарттарымен айқындалады. 1 т шикі мұнайды кәдеге жарату үшін кемінде 5 кг биопрепарат талап етіледі. Биопрепараттардың ең жоғары белсенділігі мұнай концентрациясы 0,05-тен 10,0% - ға дейін болғанда көрінеді. Мұнай шламы арнайы таңдалған эмульгатормен (биоББЗ) араласу және оны 40-тан 80°С-қа дейін қыздыру болатын сыйымдылыққа беріледі. Центрифугада ортадан тепкіш күштің әсерінен үш фазаға бөлінеді: су, мұнай және қатты 20% және одан жоғары көмірсутектермен жаңа ластанған кезде мамандандырылған жабдықтың көмегімен мұнайдың тауарлық компоненттерін бөле отырып және одан әрі алынған қатты фазаны биоремедиациялау арқылы қалдықтарды өңдеу үрдісі рентабеленуі мүмкін екендігін есте сақтаған жөн.

#### **1.5 Ауыр мұнай мен мұнай қалдықтарды қайта өңдеу тәсілдерін ғылыми негіздеу**

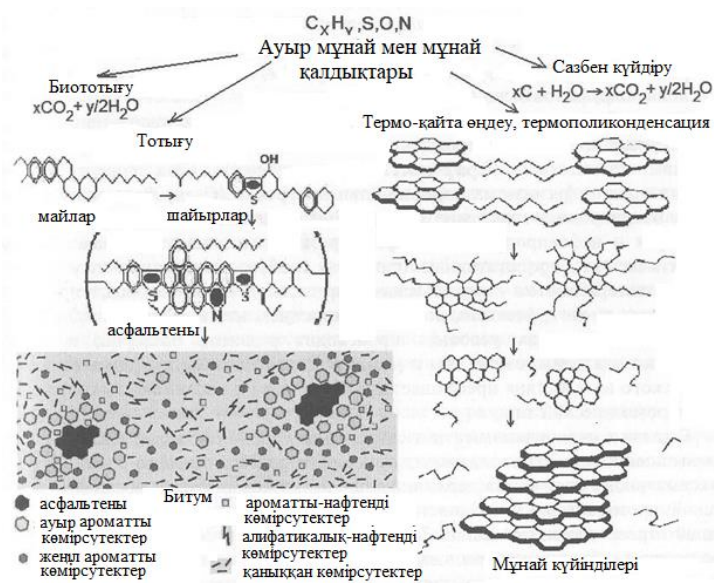
Ауыр мұнай және мұнай қалдықтары әдеттегі жағдайларда дисперсиялық ортадан (көмірсутектер) және дисперсиялық фазадан тұратын құрылымдалған коллоидты жүйелер болып табылады. Жүргізілген талдаулар ауыр мұнай, мұнай қалдықтары (мазут) және мұнай қалдықтарының органикалық бөлігі құрамында мұнайдың жоғары молекулалық

қосылыстарының едәуір мөлшері бар екенін көрсетті: алифаттық және ароматты сипаттағы жоғары көмірсутектер, шайырлар мен асфальтендер. Зерттеу объектілерінің құрамына:

- $C_{20}-C_{40}$  алкандар;
- полициклді ароматты және нафтенді ароматты көмірсутектер, олардың молекулалары бірнеше сақиналар мен бүйірлік алкил тізбектері бар;
- молекулаларында 3-6 ароматты және нафтендік сақиналары немесе алкильді бүйірлік шынжырлары бар гетероциклдер бар шайырлар;
- молекулалары 20-ға дейін және одан да көп сақиналарды, бүйірлі алкильді шынжырларды және көмірсутекті көпірлерді құрауы мүмкін асфальтендер.

Асфальтендердің құрамына сондай-ақ метал комплексті қосылыстар кіреді, онда метал атомы ауыспалы валенттілігі бар гетероатомдармен (S, N, O) асфальтендер мен шайыр молекулалары үйлестірілген.

Күкірттің жоғары құрамы экологиялық таза отын өндірісін 1% - дан аз мөлшерде ұйымдастыруға мүмкіндік бермейді. Белсенді күкіртті қосылыстар металдардың коррозиясын тудырады. Отындардағы күкіртті қосылыстар жану кезінде қозғалтқыштардың коррозиясын тудыратын күкірт диоксиді түзеді.



Сурет 4. Ауыр мұнай, мұнай қалдықтары мен қалдықтарды кешенді өңдеу үрдістерінің сызбасы

Мұнай өнімдеріндегі шайырлы-асфальт заттар олардың қасиеттерін нашарлатады, майлардың тотығу мен тұнбаның түзілуіне бейімділігін арттырады. Асфальтендер мен шайырлар олардың жоғары термиялық реакциялық қабілетіне байланысты жоғары кокстелуге ие, бұл сондай-ақ катализаторлар белсенділігінің төмендеуіне әкеледі және катализаторды қалпына келтірудің қуатты жүйелерін құруды талап етеді.

Сондықтан ауыр мұнай, мұнай қалдықтары мен қалдықтар тотығу, термиялық өңдеу, термополиконденсация, кокстеу және битум, пек, кокс, керамзит алу үшін күйдіру үрдістері шикізатына қызмет етті.

Жалпы түрде ауыр мұнай мен мұнай қалдықтарды кешенді өңдеу үрдістерінің химизмін 4-суретте сызба түрінде ұсынуға болады.

Шикізат құрамында битумдар алу үшін ауамен қышқылданған кезде май, шайыр және асфальтендер айналуға жатады. Май молекулалары циклопентанды және циклогександы сақиналармен конденсацияланған бензолды, нафталинді ядролардан тұрады. Шайырлардың негізгі құрылымдық бірліктері өзара алифатикалық тізбектермен байланысты және алкильді бүйірлік тізбектері бар ароматты (көбінесе) гетероциклді сақиналардан тұратын конденсирленген сақиналы жүйелер болып табылады [55]. Асфальтендердің молекулаларын шайырдың бірнеше молекулаларының конденсация өнімдері ретінде қарастыруға болады. Олар қабаттық құрылымы бар және 5-7 тегіс «пластинадан» тұрады. Әрбір «пластина» - алкильді бүйір тізбектерімен жиектелген, қысқа және ұзын, қалыпты және изостроения конденсирленген ароматты, мұнай және гетероциклді сақиналардан тұратын жүйе.

## 1.6 Әдеби шолуды талдау

ҚО-ны қорғаудың өсіп келе жатқан мәселесіне және энергияны қажет ететін шикізаттың тапшылығына байланысты мұнай шламдарын қайта өңдеу мен кәдеге жаратудың неғұрлым перспективалы бағыты олардан мұнайды, мұнай өнімдері мен қатты қалдықтарды кейіннен нысаналы мақсаты бойынша пайдалана отырып шығару болып табылады. Сонымен қатар талдау зерттеулерінің нәтижесінде қазіргі уақытта негізгі мәселе ұстағыш және қамба мұнайшламдарын кәдеге жарату және сусыздандыру қиындығы болып табылады.

Талдамалы зерттеулер нәтижесінде қазіргі уақытта негізгі мәселе-тұздық және қамба мұнайшламдарын кәдеге жарату және сусыздандыру қиындығы болып табылады, өйткені олардың құрамында парафиннің, асфальт-шайырлы заттар мен механикалық қоспалардың едәуір мөлшерінің болуына байланысты олардың жоғары тұтқырлығы мен тығыздығының салдарынан олар аса тұрақты және қиын бұзылатын болып табылады.

Осыған байланысты осы дипломдық жұмыстың мақсаттары мен міндеттері анықталды. Оларды тиімді іске асыру үшін мынадай міндеттерді шешу қажет:

- мұнай және мұнай шламдарының физика-химиялық сипаттамаларын анықтау;
- Өзенмұнайгаз кен орнының мұнай шламдарының элементтік, фракциялық құрамын зерттеу;
- мұнай шламдарын сумен өңдеу кезінде түзілетін мұнай эмульсияларының бұзылуын зерттеу және олардың бөлінуіне химиялық құрамының әсерін анықтау;
- мұнай шламдарының түптік қабаттарын мақсатты өнімдерге дейін термиялық ыдырату арқылы кәдеге жарату үрдісін зерттеу.

## 2 Зерттеу жүргізудің әдістері мен әдістемелері

### 2.1 Бастапқы материалдардың сипаттамасы және талдау әдістері

Зерттеу нысаны ретінде Өзенмұнайгаз кен орнының мұнай қалдықтары пайдаланылды.

300°C-қа дейін бөлінетін көмірсутектер талдауы "ГХ DANI Master GC-да (капиллярная бағаны бірі-балқытылған кварц Variancapillary Column CP-PoraPlotQ; 27,5 m, 0.32 mm, 10µm) жүзеге асырылады. Буландырғыштың температурасы 350°C, ал колонкалар 200°C. Детекция – ионизационно-жалынды. МШ-1 Мұнай шламынан алынған 160-320°C фракциялары сондай-ақ хроматомасс-спектрометрде талданды.

ИҚ спектрлерін калий бромиді таблеткаларында және вазелин майында ИКС-29 (4000-400 см<sup>-1</sup>) спектрометрде түсірген.

Мұнай мен мұнай шламын айдау ГОСТ 11011-85 бойынша АРН-3 қондырғысында жүргізілді. Мұнай шламдардан механикалық қоспаларды бөлу үшін (мазутталған топырақ) ыстық суды (80-90°C) пайдаланды. Асфальтендерді бөлу еріткіштің көмегімен – н-гептан, парафиндердің көмегімен-спиртпен жүзеге асырылды.

Мұнай шламдарының түптік қабаттарының тұнбалық термиялық залалсыздандыру термогравиметриялық талдау арқылы жүргізілді.

### 2.2 Тәжірибе жүргізу әдістемесі

#### 2.2.1 Мұнай және мұнай шламдарының физика-химиялық сипаттамаларын анықтау

Мұнай және мұнай шламдарының физикалық-химиялық сипаттамалары әдістемеге сәйкес жүргізілді [56-57]. Мұнай және мұнай шламдарының тығыздығын анықтау 20°C температурада пикнометриялық әдіспен жалпыға белгілі әдістеме бойынша жүзеге асырылды. Бірінші кезекте пикнометрдің "су санын" анықтады. Ол үшін бос пикнометр температурасы 20°C 30-40 мин болатын термостатта тұрды. Пикнометрді дистилденген сумен 20°C температурамен толтырады және 30 мин бойы термостатқа салады. Пикнометрдің "су санын" мына теңдеу (1) бойынша анықтайды:

$$q = m_2 - m_1, \quad (1)$$

мұндағы  $m_1$  – ауамен пикнометрдің салмағы,  
 $m_2$  – сумен пикнометрдің салмағы.

Осыдан кейін пикнометрден су төгіліп, кептіріледі және мұнай шламымен белгіге дейін тығыз толтырылады. Мұнай шламы бар пикнометрді температурасы 20°C термостатқа салып, 40 мин ұстайды. Содан кейін оны



термостаттан алып, түбін сүртеді және өлшейді. Бұл процесс алынған нәтижелерді статистикалық өңдеу үшін 3-4 рет жүргізіледі.

Тығыздығы мына теңдеу бойынша анықталады:

$$\rho_{20}^{20} = \frac{m_3 - m_1}{q} \quad (2)$$

мұнда  $m_3 - 20$  °С мұнай шламы бар пикнометрдің салмағы.

Анықтамалық әдебиетте келтірілген салыстырмалы таразылар мен органикалық қосылыстар тығыздығының шамалары судың көлемі мен массасының сандық мәндері сәйкес келген кезде судың ең үлкен тығыздығының (+4 °С) температурасы кезінде  $\rho^{20}_4$  ретінде беріледі. Бір температурада заттың тығыздығын біле отырып, оның тығыздығын басқа температурада есептеуге болады, мына теңдеу бойынша:

$$\rho_2 = \rho_1 \cdot \rho_N \quad (3)$$

мұнда  $\rho_1$  – белгілі үлес салмағы, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_2$  – анықтау температурасы кезінде есептелетін үлес салмағы, г/см<sup>3</sup>;

$N$  – анықтау температурасы кезіндегі судың тығыздығы, г/см<sup>3</sup>.

Тығыздықты алдыңғы теңдеуге қайта есептеу кезінде:

$$\rho_4^{20} = \rho_{20}^{20} \cdot 0,9982 \quad (4)$$

мұнда 0,9982-20 °С кезіндегі су тығыздығы.

0,0001 дейінгі дәлдікпен тығыздықты қайта есептеу кезінде ауадағы массаның жоғалуына түзету енгізу қажет, өйткені су массасын анықтау кезінде пикнометр көлемінде ауа массасы ескерілмеген. Сонда есептеу кезінде теңдеуді (5) пайдалану керек:

$$\rho_4^{20} = \rho_{20}^{20} \cdot (0,9982 - 0,0012) + 0,0012 \quad (5)$$

мұндағы: 0,0012 – 760 мм.с. қысым кезіндегі ауаның тығыздығы 1 см<sup>3</sup>. СТ. және 20 °С температурада.

Мұнай өнімінің кокстелуі мынадай теңдеу бойынша есептеледі, %:

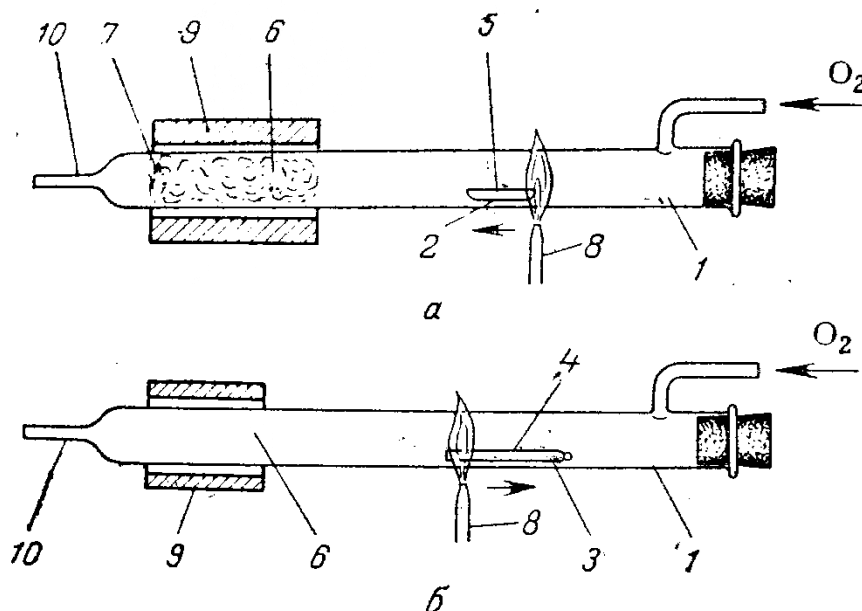
$$X = \frac{m}{m_1} \cdot 100, \quad (6)$$

мұнда  $m$  – кокс қалдығының массасы, г;

$m_1$  – сыналатын мұнай өнімінің массасы, г.

## 2.2.2 Мұнай мен мұнай шламдарының элементтік құрамын анықтау

а) *Көміртегі мен сутегіге* элементтік талдау 5-суретте көрсетілген қондырғыдағы көміртегі мен су диоксидіне дейін оттегі тогында мұнай өнімінің органикалық массасын ағынсыз жағу жолымен жүргізілді.



а – қайықта жану, б – пробиркада жану

1-өртеу түтігі; 2 – ілгіші бар қайық; 3 – ілгіші бар пробирка; 4 – ыдырау аймағы; 5 – булану аймағы; 6 – тотығу аймағы; 7 – катализатор немесе тотықтырғыш; 8 – жылжымалы жылыту құралы (жанарғы немесе 900°С электр пеші); 9 – 900°С жылжымайтын электр пеші; 10 – өртеу түтігінің мұрны

Сурет 5. Тікелей түтікшедегі жану схемасы

Орнату екі бөліктен тұратын жарқылды өртеуге арналған түтіктен тұрады. Ұзындығы 500 мм-ге жуық түтіктің негізгі бөлігі дәнекерленген ұшы ішінде түтікшенің қабырғасына иілген жіңішке түтікшенің кең түтікшені білдіреді. Түтіктен тыс тар түтіктің бөлігі оттегіні тазалау жүйесіне қосылады. Ол арқылы пробиркаға оттегі беріледі. Түтіктің балқытылған соңы ыдырау аймағы болып табылады. Оттегі келіп түсетін түтіктің ашық шетінен 20 см қашықтықта пробирка біртіндеп 10-12 мм дейін тарылады. Түтіктің екінші бөлігі ішкі диаметрі 10 мм тік, сыртқы диаметрі 3 мм және ішкі диаметрі 1 мм созылған ұшымен аяқталады, оған жұту аппараттары қосылады. Түтіктің бұл бөлігіне екі пеш: 950°С-қа арналған пеш-тотығудың қосымша аймағы және 400-600°С-қа арналған пеш, онда тиісті заттарды өртеу кезінде галогендер мен күкірт оксилдерін ұстап тұратын күмісті қыздырады. Негізгі аймақ жанарғының жалынымен қызады. Екінші жанарғымен қосылыстар жағады. Тозаңда органикалық қосылыстар ұстап қалады және олардың саны бойынша көрсетілген элементтердің құрамын есептейді. Жану толық болуы қажет (CO<sub>2</sub>-

ге дейін тотықтандырылады), ал жану өнімдері күкірт оксидінен, галогендерден және басқа қоспалардан тазартылуы қажет.

Көміртекті және сутегін пайызбен анықтау теңдеулер бойынша есептеледі:

$$\begin{aligned} x_C &= K_{CO_2} \cdot 100 \frac{a - n_{CO_2}}{g}; & x_H &= K_{H_2O} \cdot 100 \frac{b - n_{H_2O}}{g} \\ n_{CO_2} &= a - \frac{A \cdot g}{M}; & n_{H_2O} &= b - \frac{B \cdot g}{M} \end{aligned} \quad (7)$$

мұнда  $a$  –  $CO_2$  салмағы, г;

$A$  –  $CO_2$  массасы, тотығу кезінде реакция бойынша есептелген-бақылау затының грамм-молекуласы;

$g$  – өлшеу, мг;

$M$  – бақылау затының молекулалық салмағы;

$b$  – бақылау қосылысының грамм-молекуласының тотығуы кезінде реакция бойынша есептелген  $H_2O$ -ны әкелді, г.

$$K_{CO_2} = \frac{M_C}{M_{CO_2}} = \frac{12,01}{44,01} = 0,2729; \quad K_{H_2O} = \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} = \frac{2,016}{18,016} = 0,1119. \quad (8)$$

б) *Күкіртті* анықтауды түрлі әдістермен жүргізуге болады. Орташа және ауыр мұнай өнімдері үшін калориметриялық бомбада үлгіні жағу кезінде конденсатты жуу әдісі жарамды. Түтікте жағу әдісі шамдық әдістен мүлдем өзгеше емес, тек жану процесінде пайда болған күкірт диоксиді сутегі пероксидімен күкірт триоксидіне дейін тотықтырады (күкірт тотықтарын жағуға арналған колбаға сіңіру үшін 4 мл 6 %-дық сутегі тотығының ерітіндісін құяды), одан әрі анықтауды алдыңғы әдіс ретінде жүргізеді. Бомбаны жуу әдісі-алдын ала 10 см<sup>3</sup> тазартылған су құйылған калориметриялық бомбада мұнай өнімін жағу. Бомбадан шыққан суды жағғаннан кейін және оны қабырғадан және басқа да бөлшектерден шаюды колбаға апарды, қышқылдайды,  $CO_2$  алып тастау үшін қайнатады, содан кейін барий хлориді қосады. Барий сульфатының түскен тұнбасын бөліп алады, кептіреді және оның массасы бойынша күкірттің құрамын есептейді.

Күкірттің мөлшері  $x$  пайызбен мына теңдеу бойынша анықталады:

$$x = \frac{KfV}{g}, \quad (9)$$

мұнда  $K$  – барий хлоридінің 0,02 ерітіндісінің титріне түзету;

$f$  – күкірт үшін қайта есептеу факторы (0,32064);

$V$  – титрлеуге жұмсалған барий хлоридінің 0,02 н ерітіндісінің көлемі, мл;

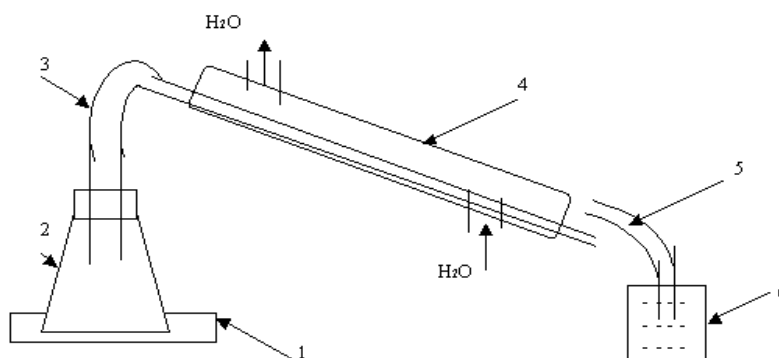
$g$  – өлшенді, мг.

в) *Азоттың* құрамын Дюма немесе Кьельдаль әдісімен анықтайды.

*Кьельдаль әдісінің мәні:* азот құрамында азот бар заттың ыстық концентрацияланған күкірт қышқылымен бұзылуынан кейін аммиак түрінде анықталады. Пайда болған аммоний сульфаты концентрацияланған сілті мен

аммиакты жояды. Төртінші белгіге дейінгі дәлдікпен талдау таразыларында өлшенген салмағы 0,1 г өлшендісі алады. Өлшенді конустық колбаға ауыстырылады. Өлшендісі бар колбаға NaOH қойылтылған ерітіндісін өлшенді ерігенше құйып, аздап тазартылған су қосып, электр пешке қояды (6-сурет). Колбаны тамшылатқышпен қосылған резеңке тығынмен, содан кейін кері тоназытқышпен және алонжбен жабады. Алонжа басы стакандағы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 н) ерітіндісіне түсірілген. Ерітінді көлемі 25 мл.

Тәжірибе шамамен 20 мин жүргізіледі. Талдау жүргізу кезінде индикаторлық қағаздың көмегімен ерітінді арқылы жанатын ауадағы аммиактың болуын тексереді. Аллонждың басын ерітіндіден босатып, оған индикаторлық қағаз алып келеді. Шығатын ауада аммиак болған жағдайда лакмус қағазы көк түске боялады. Егер ол сары түске боялса, бұл конус колбасындағы реакция аяқталғанын білдіреді, ал барлық аммиак стакандағы ерітіндіге ауысты.



1 - электр пеші; 2 – колба; 3 – жалғағыш түтікше; 4 – тоназытқыш; 5 - аллонж; 6-стакан

Сурет 6. Кьельдаль әдісі бойынша NH<sub>3</sub> анықтауға арналған қондырғы

Стакан ішіндегісін конустық колбаға апарады, метилоранждың бірнеше тамшысын құйып, NaOH (0,1 н) ерітіндісімен титрлейді. Титрлеуге кеткен NaOH мөлшерін өлшей отырып, сыналатын затта NH<sub>3</sub> құрамын мынадай теңдеу бойынша есептейді:

$$\text{NH}_3 = \frac{(V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot N_{\text{H}_2\text{SO}_4} - V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}}) \cdot 17 \cdot 100}{m_1}; \quad (10)$$

мұнда  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ,  $V_{\text{NaOH}}$  – тиісінше H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaOH көлемдері;

$N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  и  $N_{\text{NaOH}}$  – тиісінше H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaOH концентрациялары;

$m_1$  – өлшенді салмағы (мг-да).

г) *Оттегінің* пайыздық құрамы 100 және барлық қалған элементтердің жиынтық құрамы арасындағы айырмашылық бойынша пайызбен анықталды. Бұл дұрыс емес әдіс, өйткені оның нәтижелеріне барлық қалған элементтерді

анықтау қателіктері әсер етеді. Шынайылық үшін параллельді платинирленген графит пен мыс оксидінің қатысуымен инертті газ тоғындағы мұнай шламының пиролизін гравиметриялық әдіспен оттегіні анықтау жүргізілді. Оттегінің құрамы бөлінген  $\text{CO}_2$  массасы бойынша анықталды.

### 2.2.3 Мұнайы бар қалдықтардың органикалық және минералды құрастырушыларын анықтау

Сүзгіш қағаздың екі-үш қабатынан экстракциялық саптаманың диаметрі аспайтын патрон дайындалды. Патронды бір жағынан байлап, кептіргіш шкафта мақтаның шағын тілімімен бірге тұрақты массаға дейін кептіреді және өлшейді. Патрон зерттелетін үлгімен толтырылып, мақтамен жабылып, қайтадан 0,01 г қателікпен өлшеп, экстракциялық қондырмаға араласты. Қондырмаға салынған Патрон сифон деңгейінен 1,0 см төмен болуы тиіс. Саптаманың жоғарғы бөлігіне кері тоңазытқыш, ал төменгі жағына еріткіші бар колба қосылды.

Еріткіші бар колбаны құмды моншада еріткіштің қайнау температурасына дейін қыздырды. Тоңазытқышта конденсацияланатын еріткіштің буы үлгіге үздіксіз шыны, көмірсутекті бөлікті ерітіп, оны үлгіден шығарды. Экстракторды толтырғаннан кейін еріткіш сифон түтігі бойынша колбаға құйылды. Органикалық құрастырушыны алу экстракциялық саптамада жиналатын еріткіштің бояуы жойылғанға дейін жалғасты. Саптамадан алынған патрон  $50-60^\circ\text{C}$  температурада өлшеудің тұрақты нәтижелеріне дейін кептіру пешінде кептірілді. Органикалық құрастырушы мен еріткіштің қоспасын қарапайым айдау арқылы бөлген.

$q_v$  үлгісінде органикалық құрастырушының массалық үлесін мына теңдеу бойынша есептеп шығарды:

$$q_v = ((G_1 - G) - (G_2 - G) / G_1 - G) * 100, \quad (11)$$

мұнда  $G$  – кептірілген патронның салмағы (мақтамен), г ;

$G_1$  – экстрагирлеуге дейінгі мақтамен және үлгімен патронның салмағы, г;

$G_2$  – кептіруді экстрагирлегеннен кейінгі мақталы және минералды қалдықтары бар патронның массасы, г.

### 2.2.4 Өлшеу нәтижелерінің дәлдігін бағалау

Анықтама нәтижелерінің дәлдігін [58] өрнектен стандартты ауытқу ( $\delta$ ) көмегімен бағалады.

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n}}{n-1}}, \quad (12)$$

мұнда  $n$  – өлшеу саны;

$x_i$  – анықталатын шаманың орташа арифметикалық мәні;

$x$  – анықталатын шаманың мәні;

$(x_i - x)$  – ауытқу.

$\Delta X$  мәні мынадай теңдеу бойынша есептелген:

$$\Delta \bar{X} = \frac{\delta \cdot t(P, n-1)}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n}}{n(n-1)}} \cdot t(P, n-1), \quad (13)$$

мұнда  $t(P, n-1)$  – Стьюдентті бөлуден анықталатын түзету коэффициенті.

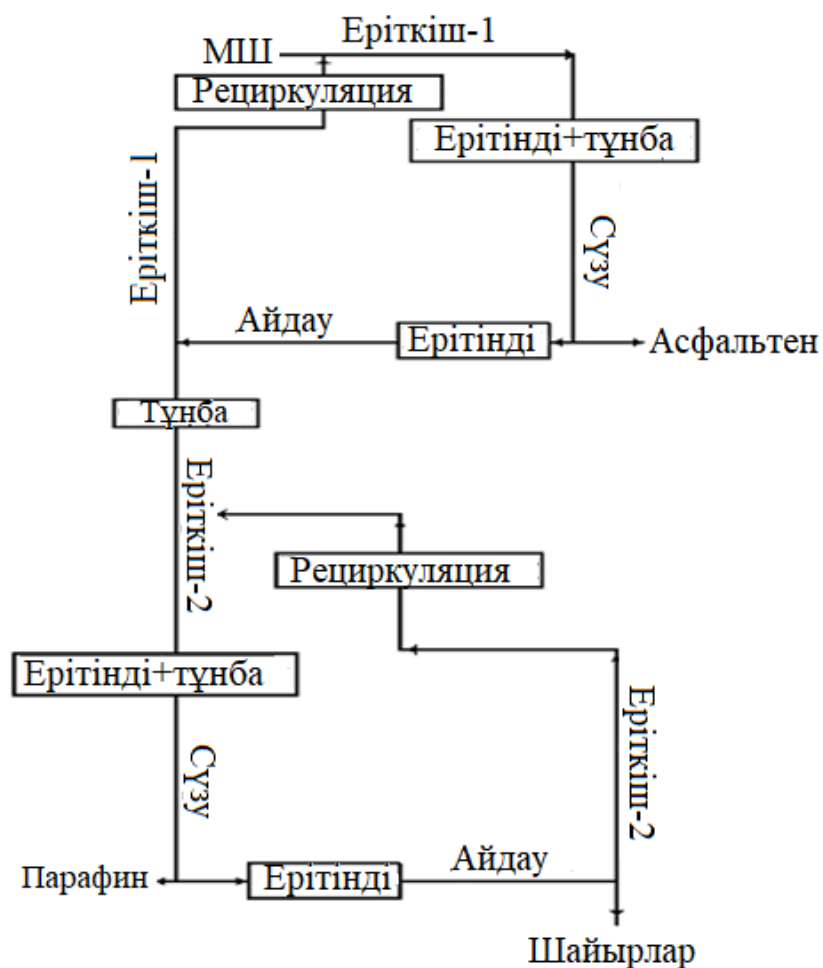
$t(P, n-1)$  түзету коэффициенттері сенімді ықтималдыққа және  $n$  өлшеу санына байланысты [58]-ке сәйкес жүргізілді. Алынған эксперименталды деректерді бағалау үшін 0,95 сенімділік ықтималдығы пайдаланылды.

### 3 Зерттеудің негізгі нәтижелері және оларды талдау

#### 3.1 «Өзенмұнайгаз» кен орнындағы мұнайдың, мұнай қалдықтарының физикалық-химиялық сипаттамалары мен фракциялық құрамын анықтау

Мұнай және мұнай қалдықтарының физикалық-химиялық сипаттамалары стандартты әдістемелер бойынша анықталды (2-тарау): ГОСТ 3900-85 бойынша тығыздығы, кинематикалық және динамикалық тұтқырлығы ГОСТ 33-2000 бойынша, ГОСТ 1437-75 бойынша күкірт мөлшері, ГОСТ 19932-74 бойынша кокстелуі, ГОСТ 11011-85 бойынша АРН-2 аппаратындағы фракциялық құрамы, ГОСТ 4333-87 бойынша тұтану температурасы.

Органикалық құрастырушысының топтық құрамы 7-суретте көрсетілген схема бойынша жүргізілді. Майлар мен шайырларды бөлу үшін олардың сорбциялану қабілетін қолданды.



Сурет 7. Мұнай шламының органикалық бөлігін селективті еріткіштермен бөлу схемасы

250 мл колбаға аналитикалық таразыда 3-5 г сыналатын үлгіні алады. Үлгіге 6-10 мл бензол қосып, кері тоңазытқышпен (85-90°C) моншада ерітілген. Колбаның ішіндегісін бөлме температурасына дейін суытып,

асфальтендерді петролей эфирінің (қайнау температурасы 45°C дейін фракциялар) 40 есе санымен (өлшеуге қатысты) отырғызып, 24 сағатқа қараңғы жерде қалдырды. Содан кейін асфальтендер алдын ала тұрақты салмаққа жеткізілген қос сүзгі арқылы сүзілген. Асфальтендерді ыстық бензолмен ерітіп, петролей эфирімен тұншықтырады. 24 сағаттан кейін асфальтендерді көмірсутектер мен шайыр толық шығарылғанға дейін сүзіп, петролейлі эфирмен жуады. Фильтрдегі асфальтендердің шөгінділерін ыстық бензолмен ерітіп, бензолды 105±5°C температурада тұрақты салмаққа дейін айдалып кептіреді.

Адсорбциялық колонканың төменгі бөлігіне мақта кесектерін және 200 г силикагельге жуық орналастырады. Колонкаға 40-70°C фракцияның 250 мл петролей эфирі (ароматты көмірсутектер толық болмаған жағдайда) силикельді колонканың барлық биіктігі бойынша сулау үшін құйылды. Көмірсутектер ерітіндісінен және петролей эфиріндегі шайырлардан еріткішті айдайды, содан кейін колбаға 25 мл петролей эфирін қоады. Силикагельдегі таза еріткішті адсорбциялағаннан кейін көмірсутектер мен майлар ерітіндісін бөліктер бойынша колонкаға ауыстырады. Майлар мен шайырларды десорбциялау үшін еріткіштер колонкаға келесі тәртіппен жіберді: 40-70°C фракцияның петролейлі эфирі – 200 мл; петролей эфирі (95%) және бензол (5%) қоспасы – 200 мл; петролей эфирі (90%) және бензол (10%) қоспасы – 200 мл; 40-70°C фракцияның петролейлі эфирі (85%) және бензол (15%) – 200 мл; 40-70°C фракцияның петролейлі эфирі (75%) және бензол (25%) – 200 мл; 40-70°C фракцияның петролейлі эфирі (70%) және бензол (30%) – 200 мл; бензол – 600 мл; түссіз тамшылар ағысына дейін 1:1 қатынасындағы спирто-бензол қоспасы.

Силикагель арқылы еріткіштердің өту жылдамдығы 300-350 мл/сағ дейін реттелді (секундына бір тамшы туралы). Еріткіштердің өтуіне қарай фракциялар бөлек ыдысқа салынған колбаларға іріктелді.

Қара сақинаның силикагельде пайда болуы спирто-бензол шайырларының өтуі туралы куәландырады және спирто-бензолдың түссіз тамшылары колонкадан ағуы десорбцияның тоқтатылуын көрсетеді. Көмірсутектерден және шайырдан еріткішті су моншасында айдады, ал өнімдер бар колбаларды 105±5°C температурада тұрақты массаға дейін кептіріледі, салқындатылады және өлшейді (мас.%).

Алынған деректер 2-кестеде берілген.

Кестелік деректерден көрініп тұрғандай, мұнай шламдары тығыздық пен кокстеудің жоғары мәндерімен сипатталады. Бұл көрсеткіштердің жоғары мәндері мұнай шламдарының (28,0 және 24,0 мас. % және жеңіл көмірсутектерінің аз мөлшері 0,5-1,5 мас.%. Мұнай, керісінше, 240°C-қа дейін қайнайтын жеңіл фракцияның жоғары шығуымен сипатталады.

МШ-2 (15 мас.%) үшін МШ-1 (4 мас.%) салыстырғанда асфальтендердің жоғары құрамы тән, жарқылдың жоғары температурасы (300°C) байланысты. Мұнай шламдары бастапқы мұнаймен салыстырғанда, кату температурасы бастапқы мұнайға қарағанда жоғары парафинді-нафтенді көмірсутектердің (26,0-23,5 мас.%) көп болуымен сипатталады. Мұнай шламдары ароматты



косылыстардың жоғары болуымен ерекшеленеді, ал бастапқы мұнай құрамында 24 мас. %-ға жуық.

Кесте 2 – "Өзенмұнайгаз" АҚ Мұнай және мұнай қалдықтарының физикалық-химиялық сипаттамасы

Атауы	МШ-1	МШ-2	Мұнай
Түрі	кара - қоңыр	кара	кара - қоңыр
Тығыздығы 20 <sup>0</sup> С, г/см <sup>3</sup>	0,916	0,944	0,864
Қату температурасы, <sup>0</sup> С	-18-20	-22-24	-10-11
Жабық тиглдегі тұтану температурасы, <sup>0</sup> С	160	300	60
Кокстену, %	8,9	10,0	4,0
Қайнауың басталуы (ҚБ), <sup>0</sup> С	160	*2,0% 96 <sup>0</sup> С кезінде су бөлінеді	54
* Фракциялық құрамы, % масс . ҚБ - 160 <sup>0</sup> С	-	-	9,5
160-180	0,5	-	6,0
180-240	1,5	-	8,0
240-280	1,0	-	7,0
280-320	2,0	-	10,5
Қалдығы, оның ішінде:	94,0	97,0	56,4
Парафин-нафтендер	26,0	23,5	21
Арендер	36,0	34,5	24
Шайырлар	28,0	24,0	6,0
Асфальтендер	4,0	15,0	2,0

\* 1,0% салмақ жоғалту.

Мұнайдың органикалық және минералдық бөлігінің және мұнай шламдарының мазмұны 2-тарауда ұсынылған әдістемеге сәйкес жүргізілді. Құрамында мұнай бар қалдықтардың органикалық және минералдық бөліктерінің құрамын экстракция әдісімен анықтады.

Экстракция әдісі қалдықтардан органикалық бөлікті толығымен бөліп алуға және органикалық бөліктер мен механикалық қоспалардың құрамын анықтауға мүмкіндік береді. Еріткіш ретінде 1:4 қатынасында спирт-бензол қоспасы қолданылды. Алынған деректер 3-кестеде келтірілген

Кесте 3 – Мұнай шламының құрамдас құрамы

Үлгі	Компонент		
	органикалық бөлік, масс.%	минералдық бөлік, масс.%	су, масс.%
Мұнай шлам	97,0	1,0	2,0

Осылайша, Өзенмұнайгаз кен орнының мұнай шламдарының органикалық бөлігі негізінен парафин-нафтенді, ароматты көмірсутектері мен шайырлы шөгінділерден тұрады.

### 3.2 Өзенмұнайгаз кен орнының мұнай және мұнай қалдықтарының элементтік құрамын зерттеу

Метрологиялық сипаттамалар бойынша алынған барлық деректер тәжірибе жүргізудің анықтығы мен дұрыстығы талаптарына жауап береді. Өзенмұнайгаз кен орнындағы мұнай және мұнай шламдарының элементтік құрамын зерттеу нәтижелері негізгі элементтердің құрамы бойынша мұнай шламдарының құрамы бастапқы мұнайдан ерекшеленетінін көрсетті.

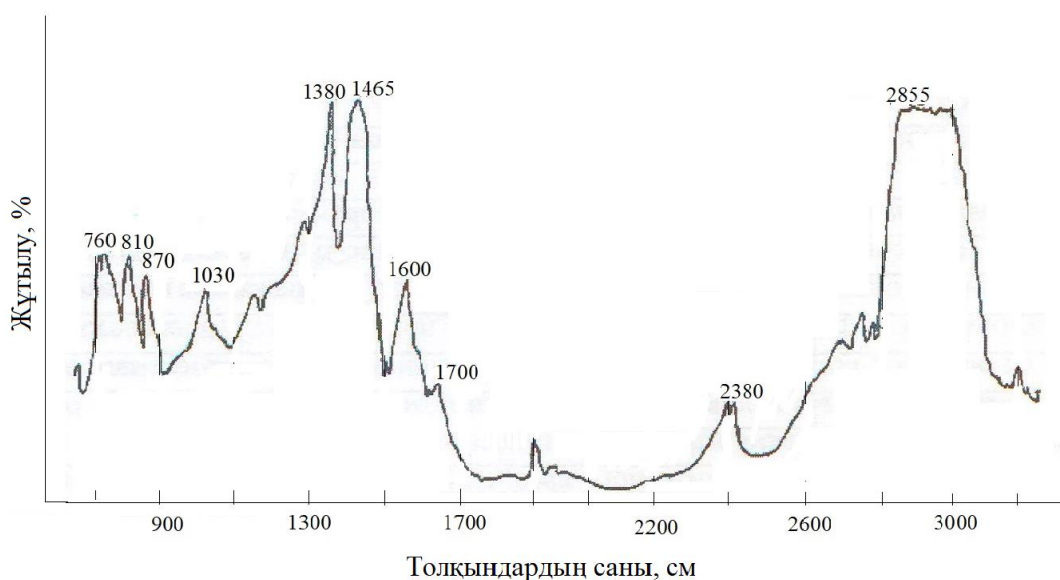
Сутегінің, азоттың ең жоғары мөлшері (0,4-0,5-тен 1,1-1,4 мас. %) және күкірт МШ-1 үшін байқалады. Мұнай қалдықтарындағы көміртегі мөлшері мұнаймен салыстырғанда 84,4-84,7-ден 76,3-77,4%-ға дейін азаяды (4-кесте). Бұл мұнайдың ҚО-да су, ауа, өсімдік және күн радиациясының әсерінен ұзақ уақыт бойы болуы нәтижесінде оның фракциондық және химиялық құрамдарының едәуір дәрежеде өзгеруімен байланысты.

Кесте 4 – Элементтік құрамы, мұнай және мұнай қоспаларын «Өзенмұнайгаз» АҚ

Атауы	Элементтердің құрамы,%					Басқа,%
	Көміртегі	сутегі	күкірт	азот	оттегі	
Мұнай-Сынама № 1	84,4	11,4	0,4	1,2	1,6	<b>1,0</b>
Сынама № 2	84,5	11,2	0,3	2,0	1,7	<b>0,3</b>
Сынама № 3	84,7	11,1	0,3	1,8	1,6	<b>0,5</b>
Мұнай шламы 1	76,3	11,7	1,4	1,7	7,4	<b>1,5</b>
Мұнай шлам 2	76,4	10,9	1,1	1,9	7,6	<b>2,1</b>

Мұнай шламдарында оттегі құрамы 2,4-2,6-дан 8,6-9,4% - ға дейін артады. Бұл мұнай шламдары атмосферада ұзақ болған кезде 300-350 нм толқын ұзындығы бар күн ультракүлгін сәулеленудің әсерінен тотығады деп болжайды. Тотығу өнімдері-спирттер, альдегидтер, кетондар, қышқылдар одан әрі ауа оттегімен де, бактериялардың қатысуымен биологиялық тотығуға ұшырайды.

Бұл ИКС деректерімен расталады (8-сурет). Мұнай шламының ИҚ-спектрі функционалдық топтардың үлкен санына сәйкес келетін нақты айқындалған сіңіру жолақтары бар. Бұл жағдай көмірсутегі бөлігінің ауа оттегімен ішінара тотығуымен, сондай-ақ конденсация реакцияларының ағуымен және т. б. байланысты. Мүмкін, бұл оттегі құрамының 4 есе ұлғаюын түсіндіреді (2-кесте).



Сурет 8. Өзенмұнайгаз кен орнының мұнай (1) және мұнай шлам (2) үлгілерінің ИК-спектрлері

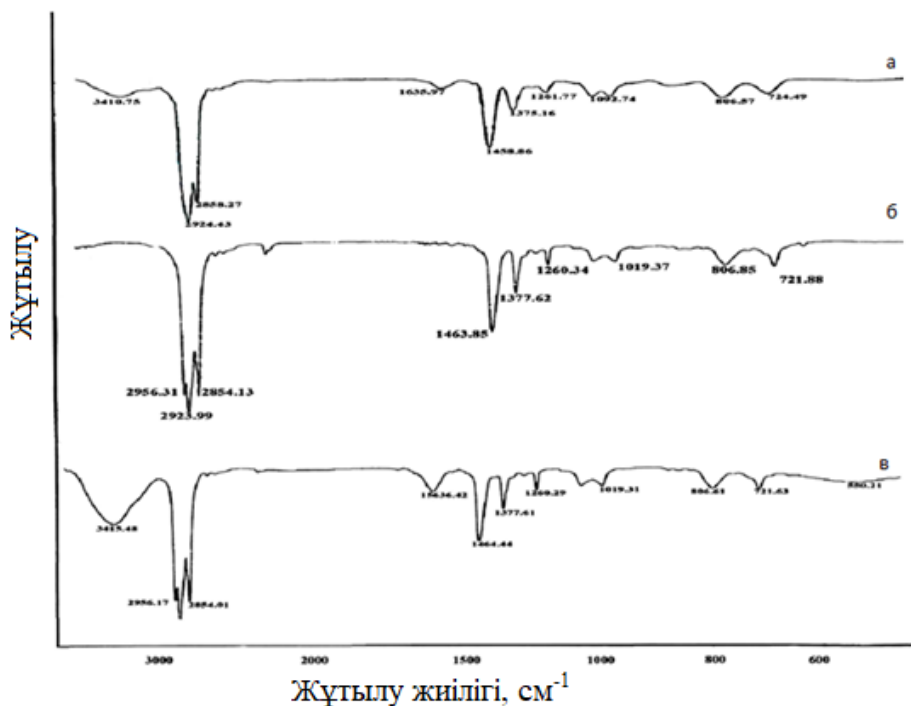
Ароматты қосылыстарға тән спектр 760, 810, 870 және  $1600\text{см}^{-1}$  толқындық сандарында қарқынды жұтылу жолақтарымен сипатталады. Бұл сондай-ақ мұнайдың шайырлы-асфальт компоненттерінің жоғары құрамын растайды. Мұнайдың күкірттілігі  $1030\text{см}^{-1}$  кезінде сульфоксидті топтардың тербелісін жұту жолағының болуы расталады. Спектрдегі жұтылу жолақтары  $1380, 1465, 2855\text{см}^{-1}$  кезінде алькилді орынбасушылар мен  $\text{CH}_2$  және  $\text{CH}_3$  көмірсутектер топтарының тербелістерімен байланысты.  $1700\text{см}^{-1}$  кезінде әлсіз қарқындылығы бар жұтылу жолағы карбонильді топтардың тербелісіне жатады.

Азот, күкіртті және құрамында оттегі бар органикалық қосылыстар құрамының болуын ИК-спектроскопияның деректері куәландырады. Мұнай шламдарының (а, в) және мұнайдың (б) ИК-спектрлері 9-суретте көрсетілген.

Мұнай және мұнай шламдарының ИК-спектрлері көмірсутекті және функционалдық топтардың жұтылу жиіліктеріне тән.  $2920 - 2950\text{см}^{-1}$  және  $2800-2910\text{см}^{-1}$  толқындық сандары бар ИК-спектрлердегі жұтылу жолақтарының жиіліктері тиісінше метильді және метилендік топтарға жатады.  $2851-2918\text{см}^{-1}$  жұтылу жолақтары нафтендік көмірсутектерге тән, әсіресе декаалкинге және оның туындыларына тән.

$\text{C} = \text{C}_{\text{ар}}$  ароматты құрылымдарға  $1635\text{см}^{-1}$  жұтылу жолақтары тән, сондай – ақ  $\text{C}\text{H}$  ароматты топтарға жататын  $722-806\text{см}^{-1}$  жолақтар жиынтығы байқалады.

$1700-1760\text{см}^{-1}$  және  $1680-1700\text{см}^{-1}$  сіңіру жолақтары алифатикалық және ароматты карбон қышқылдарына тән. Жұтылу жолағының жиілігі  $3410, 3415\text{см}^{-1}$ ,  $\text{OH}$  - топтарға тән.



Сурет 9. Мұнай (б) және мұнай шламының (а, в) ИҚ-спектрлері

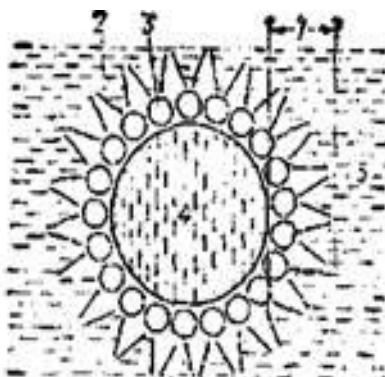
Мұнай шлам үлгілерінде бастапқы мұнаймен салыстырғанда құрамында оттегі бар топтардың сіңіру жолағының болуы мұнай шлам көмірсутектерінің ауа оттегімен өзара әрекеттесуінің ағуын білдіреді.  $3380-3540\text{ см}^{-1}$  сіңіру жолақтары гидроксильді топтарды жабумен күрделенген аминотоптың қауымдасқан топтарына тән. Мұнайдарда  $3380-3540\text{ см}^{-1}$  жұтылу жиілігі бар аминотоптың болмауы және олардың мұнай шламдарында пайда болуы атмосфералық азоттың мұнай шламының көмірсутекті бөлігімен байланыстырылуы мүмкін деген болжамға әкеледі. Мұнайда да, мұнай шламдарында да  $1140-1230\text{ см}^{-1}$  мәні кезінде фенолды гидроксил бар.

### 3.3 Мұнай шламдарының химиялық құрамының тұрақты су-мұнай эмульсияларының түзілуіне әсерін зерттеу

«Өзенмұнайгаз» АҚ шикі мұнайы 1,0-12% шегінде сулылығы бар мұнай мен газды дайындау қондырғысына (МГДҚ) келіп түседі және құрамында парафиннің едәуір мөлшерін ( $> 14\%$  мас.), сондай-ақ асфальт шайырлы қосылыстарын (асфальт-1,78 мас. %, силикагельді шайыр-3,91 мас. %) қамтиды. Бұл тарауда су-мұнай эмульсияларының физикалық-химиялық сипаттамалары зерттелген.

Дисперсиялылық - эмульсияның қасиеттерін анықтайтын негізгі сипаттамасы. Мұнай эмульсияларындағы дисперсиялық фазаның тамшы өлшемі 0,1-ден 100 мкм-ге дейін өзгереді. Эмульсияның дисперсиялығы-1 дисперсиялық ортада 2 дисперсиялық фазасының тітіркену дәрежесі. Мұнайды қабаттық сумен араластыру процесінде (мысалы, құбыржолдарда, сорғыларда) су ұсақ тамшыларға (глобулдарға) ұсақталады, олардың бетінде

эмульгатор бөлшектері адсорбцияланады және судың тамшысын қосуға кедергі келтіретін пленка түзеді (10-сурет).



1 – үлдірдің қалыңдығы; 2 және 3 – эмульгациялайтын заттар; 4 – су тамшысы; 5 – мұнай

Сурет 10. Су глобуласының бетіндегі пленканың схемалық бейнесі

Эмульсияның тұрақтылығына эмульгаторлар немесе табиғи беттік-белсенді заттар (ББЗ) деп аталатын, тамшылардың бетінде "қорғау қабаты" адсорбциялық қорғаныс қабықшаларын құрайтын, осы тамшылардың қосылуына кедергі келтіретін тұрақтандыратын заттар үлкен әсер етеді. Мұнай эмульсияларының тұрақтылығы үлкен дәрежеде бөлшектер (глобул) бетіндегі электр зарядына байланысты. Түзілетін қос электр қабаты эмульсия бөлшектерін адсорбциялық қабықтарға ұқсас жабысудан қорғайды. Фазалардың бөлу шекарасында қос электр зарядының пайда болуын келесідей түсіндіруге болады. Біртекті фазада тепе-тең жағдайларда кез келген компоненттің электрлік әлеуеті барлық көлемде тұрақты шамаға ие.

Мұнай эмульсиясының су фазасы-бұл оң  $H^+$  және теріс  $OH^-$  ионға диссоциациялайтын жақсы электролит.

Фазалардың (мұнай мен судың) бөлу шекарасында бұл иондар сіңіріледі. Иондардың адсорбциясына адсорбенттің физика-химиялық қасиеттері, яғни табиғи ББЗ деп аталатын суда және мұнайда ерітілген заттар айтарлықтай әсер етеді. Поляризацияға қабілетті иондар полярлы молекулалардан тұратын беттерде ғана адсорбцияланады.

Мұнай эмульсияларының тұрақтылығы температураға байланысты. Температураның жоғарылауы кезінде эмульсияның тұрақтылығы төмендейді, себебі адсорбциялық қабықшалардың механикалық беріктігі, әсіресе парафин бар, нөлге дейін төмендейді, нәтижесінде тамшы төгіледі және эмульсия бұзылады; Кабаттық судың рН шамасы да мұнай эмульсияларының тұрақтылығына айтарлықтай әсер етеді, өйткені беткі қабаттардың серпімді қасиеттеріне әсер етеді, оның түрлі мұнайға әсер ету дәрежесі бірдей емес. рН ұлғаюымен су-мұнай шекарасындағы беттік қабаттардың реологиялық қасиеттері төмендейді, бұл эмульсияның қатпарлануына әкеп соғады. рН ұлғаюына әдетте қабықшалардың механикалық беріктігінің төмендеуіне және соның салдарынан эмульсияның мұнай мен суға ыдырауына ықпал ететін сілтіні эмульсияға енгізу арқылы қол жеткізіледі.

Су-мұнай бетіндегі диспергирленген, әсіресе қатты эмульгаторлардың адсорбциясы және осы беттегі фазааралық қабаттың қалыңдауы әрдайым жүреді, сондықтан В/Н эмульсиясы уақыт өте тұрақты болады, яғни оның "тозуы" болады. Сондықтан жаңа эмульсиялар айтарлықтай жеңіл және тез бұзылады.

Мұнайға беттік-белсенді заттар (ББЗ) — деэмульгаторлар қосылған кезде олар фазаларды бөлу бетінен су-мұнай эмульгаторлар, су тамшылары ірілендіріледі, эмульсия өзінің төзімділігін жоғалтады және бұзылады. Эмульсияның бұзылуына, сондай-ақ қыздыруға, еріткіштермен өңдеуге, оның электр өрісінде болуына және т. б. ықпал етеді. Эмульсиялардың пайда болуын азайту жөніндегі іс-шаралармен қатар, пайда болған эмульсияларды жоюға үлкен көңіл бөлінеді.

Деэмульгаторлар екі топқа бөлінеді: ионогенді (су ерітінділерінде иондар түзетін) және ионогенді емес (су ерітінділерінде иондар түзбейтін).

Бірінші топтың өкілі - БҚБ аз тиімді деэмульгаторы (бейтараптандырылған кара байланыс). БҚБ ионогенді деэмульгаторы, оның өндірістен эмульсияның бұзылуына әсері аз болғандықтан алынды. Ионогенді емес қосылыстардың деэмульгациялаушы қабілетін этилен тотығына қосылатын молекулалардың санын өзгерте отырып оңай реттеуге болады. Көмірсутек тізбегінің ұзаруы кезінде ионогенді емес заттың суда ерігіштігі артады. Сондай-ақ, пропилен тотығы қосылған гидрофобтық қасиеттер беруге болады. Деэмульгаторлар тобының негізгі өкілдері: *дипроксамин-157*, *проксамин-385*, *проксанол-305*, *пентамин-67* және т. б. болып табылады.

Шетелдік деэмульгаторлардан дисолван 4411, дисолван 4400 және ГФР шығарылатын сипарол салыстырмалы түрде кеңінен таралған. Кәсіптік жағдайларда АҚШ (оксойд-А) және Жапония (Х-2647) беттік-белсенді заттары сыналған.

Ионогенді емес деэмульгаторлар біздің ОӨБҒЗИ-да (органикалық жартылай өнімдер мен бояғыштардың ғылыми-зерттеу институтында) алғаш рет алынды. Ионогенді емес деэмульгаторлардың синтезі бойынша бірқатар ғылыми-зерттеу ұйымдары жұмыс істейді. Олар эмульсияға әсер етуі бойынша әлемдік үлгілерге жол бермейтін ионогенді емес ББЗ-ның салыстырмалы көп санын алды.

Қазіргі уақытта ионогенді емес ББЗ мұнайды сусыздандыру және тұзсыздандыру процестерінде ең кең қолданылады. Олардың шығыны 1 т мұнайға граммен есептеледі 5-10 г-нан 50-60 г-ға дейін. Бұл деэмульгаторды тасымалдау құнын және сусыздандыру және тұзсыздандыру үрдістерінің жалпы құнын айтарлықтай төмендетеді. Ионогенді емес ББЗ қабаттағы суда болатын тұздармен жауап бермейді, тұнбаның пайда болуына әкеп соқпайды. Ионогенді емес ББЗ-ны пайдаланған кезде ағынды қабаттық сулардағы мұнай құрамы эмульсияларды ионогенді ББЗ өңдегендегіден айтарлықтай төмен.

*Деэмульгаторлар келесі негізгі талаптарды қанағаттандыруы тиіс:*

1) тиімді болу, деэмульгаторлардың тиімділігі олардың шығынымен, дайындалған мұнайдың сапасымен (ондағы қалдық хлорлы тұздардың, судың және механикалық қоспалардың болуымен), сондай-ақ эмульсия қызуының ең төменгі температурасымен және мұнайдың тұну ұзақтығымен сипатталады;

2) мұнай-су бөлу шекарасынан мұнай адсорбцияланған қабаттың полярлық компоненттері;

3) эмульсия фазаларының бірінде (мұнай немесе суда) жақсы ериді, яғни, басқаша айтқанда, мұнай еритін немесе суда еритін болу;

4) қабаттың қатты компоненттерінің — "брондайтын" эмульгаторлардың бетін сулауды өзгертуге қабілетті болуы және олардың эмульсия фазаларының біріне толық көшуін қамтамасыз етуі;

5) мұнай мен суды бөлу шекарасында құрылымдық-механикалық адсорбциялық қабаттардың беріктігін барынша төмендету және тікелей және кері түрдегі эмульсиялардың тұрақтауына жол бермеу. Су тамшыларының үстіңгі қабатынан, табиғи эмульгациялаушы заттарды ығыстырып, деэмульгатор гидрофильді адсорбциялық қабат түзеді, нәтижесінде су тамшылары соқтығысқан кезде коалесцирлейді (құйылады) және дренажға шөгеді;

6) фазалар шекарасындағы фазааралық керілудің барынша төмендеуі мұнай-су деэмульгатордың аз шығындарында қамтамасыз етілуі тиіс, яғни деэмульгатор эмульгаторға қарағанда беттік белсенді болуы тиіс;

7) қабаттық суларда коагуляцияламау, яғни суда еритін немесе мұнай еритін деэмульгатор шынайы болуы тиіс: шамалы сыртқы әсерлердің әсерінен деэмульгатор салыстырмалы жеңіл бөлінетін (коагулировал) емес, әбден тұрақты (тұрақты) болып табылатын ерітінді.);

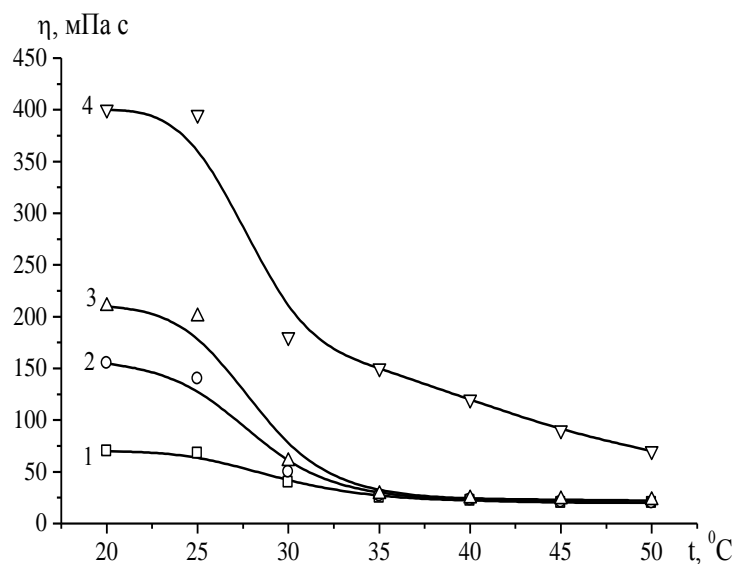
8) құбырлар мен жабдықтардың коррозиясын тудырмау;

9) деэмульгаторлар арзан, тасымалдауға жарамды, температураның өзгеруінен өз қасиеттерін өзгертпеуі, мұнай сапасын нашарлатуы және белгілі бір әмбебаптыққа ие болуы, яғни мұнай мен судың физикалық қасиеттері бойынша әртүрлі эмульсияларды тиімді бұзуы тиіс.

Мұнай эмульсиялары деэмульгаторларын жпн-мен забойға беру және қауіп-қатерден тыс деэмульсацияны жүзеге асыру керек.

Деэмульгатордың мұнай эмульсиясына әсері деэмульгатордың "мұнай-су" фазаларының беттерін адсорбирлегенде беттік-белсенді табиғи эмульгаторларды ығыстырып, алмастырады. Деэмульгатормен түзілетін қабық берік емес. Нәтижесінде судың ұсақ диспергирленген тамшылары құйылып, үлкен тамшылар құрайды.

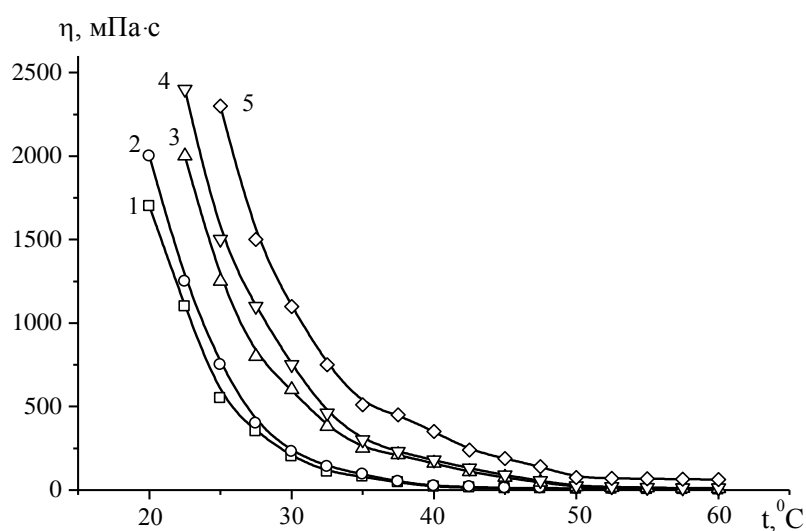
**Эмульсияның тұтқырлығы.** Эмульсиялардың тұтқырлығы мұнайдың тұтқырлығына, эмульсия алынатын температураға, мұнайдағы судың мөлшеріне, дисперсиялылық дәрежесіне, механикалық қоспалардың (әсіресе темір сульфиді FeS) және судың рН болуына байланысты. Мұнай эмульсияларының тұтқырлығы аддитивті қасиетке ие емес, яғни эмульсияның тұтқырлығы мұнай мен судың тұтқырлығының сомасына тең емес. Судың мөлшері тамшылардың көлеміне ғана емес, су-мұнай эмульсияларының реологиялық қасиеттеріне әсер етеді. Өзенмұнайгаз кен орнының эмульсиялары мен мұнайының тұтқырлығы барлық температуралық интервалда +20 -дан 30°C - қа дейінгі температура облысындағы Өзенмұнайгаз кен орнының мұнай шламдарының эмульсияларының тұтқырлығы мұнаймен салыстырғанда ұлғаяды: эмульсияның 10% -ы үшін 2 есе, 30% -ы үшін 3 есе, 50% -ы үшін 5 есе өседі (11-сурет).



1 – 0%; 2 – 10%; 3 – 30%; 4 – 50%

Сурет 11. Өзенмұнайгаз кен орнының мұнайы үшін әртүрлі судың құрамындағы эмульсиялар бойынша тиімді тұтқырлықтың тәуелділігі

Өзенмұнайгаздағы эмульсиялық шөгінділердегі судың мөлшерін 30% - ға дейін арттыру тұтқырлыққа айтарлықтай әсер етеді; сондықтан температура + 30-дан + 20 ° C дейін төмендегенде, эмульсиялардың тұтқырлығы 2-4 есе артады. Температураның төмендеуімен судың мөлшері 40-50% болатын эмульсиялар үшін тұтқырлықтың айтарлықтай ұлғаюы байқалады (4 есе) (12-сурет).



1 - 0%; 2 - 10%; 3 - 20%; 4 - 30%; 5 - 50%

Сурет 12. Өзенмұнайгаз мұнай шламы және әртүрлі су құрамымен эмульсиялар үшін тиімді тұтқырлықтың температурасына тәуелділігі



Мұнайдағы судың мөлшері 20 %-дан асқанда, эмульсияның тұтқырлығы күрт артады. Максимальды тұтқырлық осы өрістің критикалық судың концентрациясына тән. Судың шоғырлануының артуымен эмульсияның тұтқырлығы күрт төмендейді.

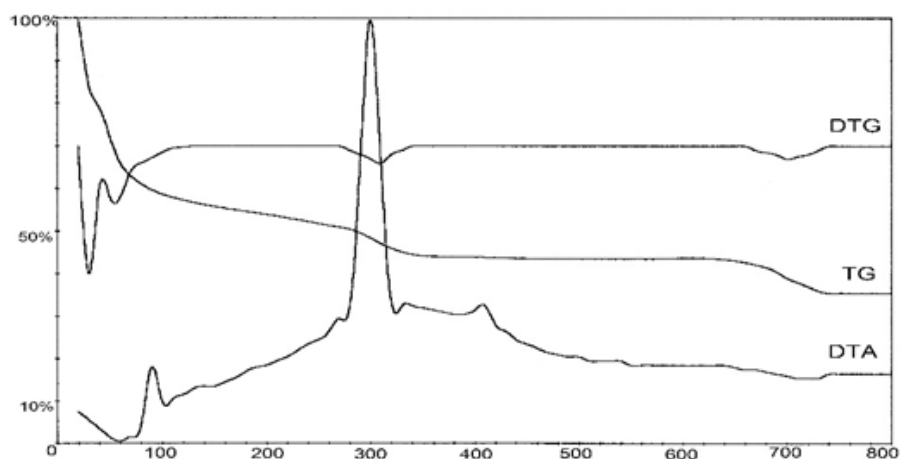
Су-мұнай эмульсиялары негізінен аралық қабат түрінде шикі мұнайды дайындау кезінде тұндырғыш-резервуарларда және тауарлық резервуарлардың төменгі бөліктерінде көрсетілген өнеркәсіптік қалдықтардан мұнайды бөлудің қазіргі заманғы әдістері жеткіліксіз технологиялық, энергияны қажетсінетін және, әдетте, елеулі күрделі салымдарды талап етеді, сондықтан мұнай қалдықтары мен сарқынды су компоненттерін қайта өңдеу және кәдеге жарату үшін технологиялық процестерді жетілдіру қажет.

Су-мұнай эмульсияларының физикалық-химиялық қасиеттерін сынау нәтижелері олардың едәуір сулануы және парафин мен асфальт-шайырлы қосылыстардың жоғары құрамы туралы куәландырады.

### 3.4 Құрылыс-жол материалдарын өндіру үшін мұнай битумдарына «Өзенмұнайгаз» кен орнының мұнай шламдарын кәдеге жарату мүмкіндігін зерттеу

Массаны жоғалтудың ең жоғары жылдамдығымен температура интервалдарын анықтау және термиялық залалсыздандыру процесінің оңтайлы параметрлерін белгілеу мақсатында біз мұнай шламдарының түптік қабаттарының шөгінділеріне дериватографиялық зерттеулер жүргіздік.

13-суретте ауа ортасындағы су түбі шөгіндісінің бейорганикалық бөлігі шөгіндісінің термиялық ыдырау сипаты көрсетілген. Жылыту жылдамдығы - 10 град/мин.



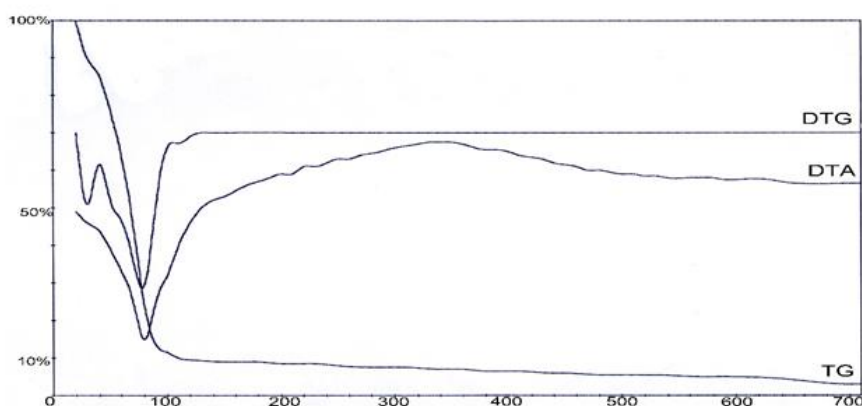
Сурет 13. Түнған мұнай шламының термограммасы

Дериватограммадан көрініп тұрғандай, массаның негізгі жоғалуы 30°C және 60°C кезінде температурадан (DTG) массаның жоғалту жылдамдығын сипаттайтын дифференциалды қисыққа тән шыңдармен 120°C дейін болады. Бұл адсорбцияланған газ тәрізді және жеңіл буландыратын көмірсутектер мен

оның туындылары булануымен түсіндіріледі. Бұл ретте, массаны жоғалтудың интегралды қисығына (TG) сәйкес, шөгінді массасының 40% сәл астам жоғалуы болады. Экзотермиялық әсер  $T = 90-100^{\circ}\text{C}$  кезінде байқалады және тұнбадан ұшпа заттар мен судың шығарылуына байланысты болуы мүмкін.  $1200^{\circ}\text{C}$  кейін көмірсутекті компоненттерді алып тастаумен байланысты үлгі массасының біртіндеп азаюы байқалады.  $310^{\circ}\text{C}$  кезінде массаны жоғалтудың келесі сипатты шыңы ескі шөгіндіден ауыр көмірсутектерді алып тастауға сәйкес келеді. Бұл ретте дифференциалды қисықта (DTA) жылу бөлінуімен байланысты үлкен шыңы белгіленеді. 120-дан  $360^{\circ}\text{C}$ -қа дейінгі температуралық диапазондағы үлгі массасының біртіндеп азаюы дизель отындарының қайнауына сәйкес қайнау температурасымен көмірсутектердің булануы түсіндіріледі.  $360^{\circ}\text{C}$  температурадан кейінгі үлгі массасының өзгеруінің болмауы құрамында көмірсутектердің ауыр фракцияларының жоқ екендігін көрсетеді.

14-суретте ауа ортасында жаңадан пайда болатын тұнбаның термиялық ыдырау сипаты көрсетілген. Жылыту жылдамдығы  $10$  град/мин.

Дериватограмма бойынша қарағанда, массаның негізгі жоғалуы  $115^{\circ}\text{C}$  дейін болады деген қорытынды жасауға болады. Адсорбцияланған газдардың булануына сәйкес келетін  $30^{\circ}\text{C}$  кезіндегі DTG қисығына тән шыңдар және жеңіл көмірсутектердің булануына сәйкес келетін  $90^{\circ}\text{C}$ . Бұл ретте, TG қисығына сәйкес тұнба массасының 90% негізгі жоғалуы болады. Бұл жаңа шөгінділердің құрамында ауыр фракциялар жоқ екенін білдіреді. Дифференциалды қисық үшін (DTA) жылу жұтумен байланысты  $80^{\circ}\text{C}$  болатын шыңы тән. Одан әрі, температураның ұлғаюымен жылу бөлумен үлгі салмағының аз мөлшерде азаюы орын алады.  $700^{\circ}\text{C}$  кезінде қатты қалдық бастапқы массада  $3\%$  құрайды.

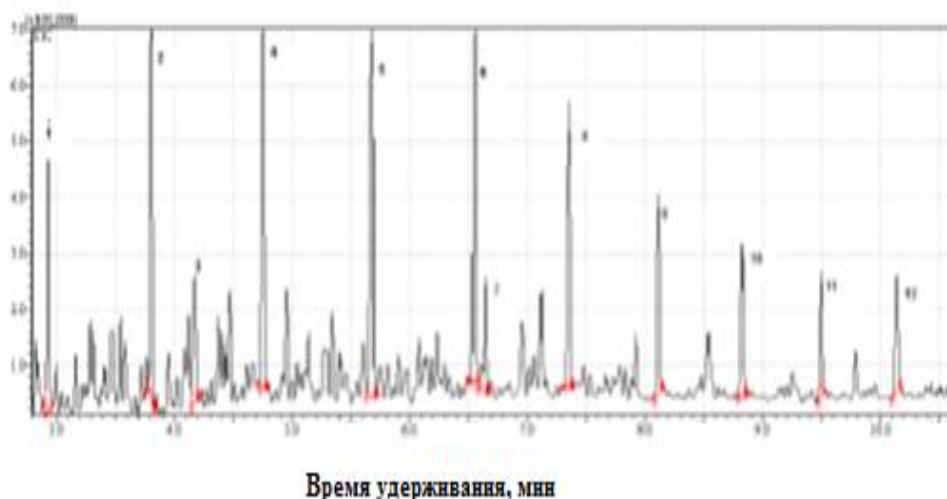


Сурет 14. Мұнай шламының жаңа тұнбасының термограммасы

Әртүрлі құрылымдағы көмірсутектердің таралуы хром-масс-спектрометриялық әдіспен зерттелді. Хроматография әдісі мұнай қалдықтарының органикалық бөлігін, сондай-ақ мұнай сияқты химиялық типтері бойынша жіктеуге мүмкіндік береді. "Өзенмұнайгаз" АҚ "МШ-1 Мұнай шламынан және мұнайдан алынған  $160-320^{\circ}\text{C}$  фракцияларының хроматограммасы мен массаларының спектрлері 15-суретте көрсетілген.

Өзенмұнайгаз кен орнының мұнай және мұнай шламының хроматограммаларындағы ұқсастығы көптеген физикалық-химиялық қасиеттері мен құрамы бастапқы мұнайға байланысты екенін білдіреді.

160-320°C фракцияларын талдау оның негізінен парафин нафтенді және ароматты көмірсутектерден тұратынын көрсетеді. Мұнай шламдары үшін негізгі құрамдастар әртүрлі мақсаттағы битум алу үшін құнды шикізат болып табылатын шайыр мен асфальтендер түріндегі *полициклдық нафтендік және ароматты көмірсутектер* болып табылады. [9, 59-64] жұмыстарында мұнай қалдықтары негізінде жол және құрылыс битумының сапасы, коррозияға қарсы, гидроокшаулағыш жабындар және осы материалдардың басқа да қасиеттері тәуелді битумдарды алу мүмкіндігі ретінде қарастырылады. Нормативтік ережелерге сәйкес битум рөлі жабынның адгезиондық және когезиондық беріктігін, механикалық жүктемелердің әсері кезінде деформативтік қабілетін қамтамасыз ету болып табылады.



1 – 1-этил-2-метилциклопентан; 2 – 1-пропил-3-метилциклопентан; 3 – 1-гексил-3-метилциклопентан; 4 – додекан; 5 – тридекан; 6 – тетрадекан; 7 – 2,6,7-триметилдекан; 8 – пентадекан; 9 – гексадекан; 10 – гептадекан; 11 – октадекан; 12 – 2,3-метилоктадекан

Сурет 15. «Өзенмұнайгаз» АҚ-ның МШ-1 мұнай шламынан және мұнайдан жасалған 160-320°C фракцияларының хроматограммасы

Бұл тұрғыда "Өзенмұнайгаз" АҚ мұнай шламдары В. В. Фрязинов пен Р. С. Ахметованың ұсынған жіктелімі бойынша мұнай битумдарын өндіру үшін қолайлы шикізат ретінде белгілі бір қызығушылық тудырады, себебі топтық құрамы мына теңдеу бойынша жауап береді:

$$A + C - 2,5П > 8, \quad (14)$$

мұнда А - асфальтен құрамы;  
С - шайырдың құрамы;  
П - қатты парафиндердің құрамы.

## ҚОРЫТЫНДЫ

*Жұмыс нәтижелері бойынша қысқаша қорытындылар:*

1. Талдаудың химиялық және физикалық-химиялық әдістерінің көмегімен Өзенмұнайгаз мұнайш ламдарының элементтік құрамы зерттелді. Мұнай шламдарында оттегі құрамы 2,4-2,6-дан 8,6-9,4% - ға дейін ұлғайғаны анықталды, азот 0,4-0,5 бастап 1,1-1,4 масс.%-ға дейін. Мұнай қоқыстарындағы көміртегі мөлшері мұнаймен салыстырғанда 84,4-84,7-ден 76,3-77,4% - ға дейін азаяды.

2. ИК-спектроскопия әдісімен мұнай мен мұнай шламдарының сапалық құрамы анықталды. 2920 - 2950  $\text{см}^{-1}$  және 2800-2910  $\text{см}^{-1}$  толқындық сандары бар жұтылу жолақтары тиісінше метильді және метилендік топтардың болуын көрсетеді. 2851-2918  $\text{см}^{-1}$  жұтылу жолақтары нафтендік көмірсутектерге тән, әсіресе декаалкинге және оның туындыларына тән.  $\text{C} = \text{C}_{\text{ар}}$  ароматты құрылымдарға 1635  $\text{см}^{-1}$  жұтылу жолақтары тән, сондай – ақ  $\text{C-H}$  ароматты топтарға жататын 722-806  $\text{см}^{-1}$  жолақтар жиынтығы байқалады. 1700-1760  $\text{см}^{-1}$  және 1680-1700  $\text{см}^{-1}$  сіңіру жолақтары алифатикалық және ароматты карбон қышқылдарына тән. Осылайша, мұнай шламдарының органикалық бөлігі негізінен ұсынылған (%масс.): парафин-нафтенді (26,0), ароматты көмірсутектер (36,0) және шайырлы шөгінділер (28,0).

3. Өзенмұнайгаз кен орнының эмульсиялары мен мұнайының тұтқырлығы барлық температуралық интервалда +20 -дан 30°C - қа дейінгі температура облысындағы Өзенмұнайгаз кен орнының мұнай шламдарының эмульсияларының тұтқырлығы мұнаймен салыстырғанда ұлғаяды: эмульсияның 10% -ы үшін 2 есе, 30% -ы үшін 3 есе, 50% -ы үшін 5 есе өседі.

Өзенмұнайгаздағы эмульсиялық шөгінділердегі судың мөлшерін 30% - ға дейін арттыру тұтқырлыққа айтарлықтай әсер етеді; сондықтан температура + 30-дан + 20°C дейін төмендегенде, эмульсиялардың тұтқырлығы 2-4 есе артады. Температураның төмендеуімен судың мөлшері 40-50% болатын эмульсиялар үшін тұтқырлықтың айтарлықтай ұлғаюы байқалады (4 есе)

4. Мұнай шламдарын органикалық және бейорганикалық фазаларға бөлу үрдісі зерттелді. Көмірсутекті еріткіштерді пайдалану негізінде құрамында жоғары парафин бар органикалық фазаны қазандық отындарын алуға жіберу ұсынылды. Асфальт шайырлы заттар басым болған кезде, МШ-1 мұнайшламдары құрамында бастапқы мұнаймен салыстырғанда 4 есе көп болса, жол және құрылыс битумдарын алу үшін пайдалану ұсынылады.

**Қойылған міндеттердің толық шешілуін бағалау.** Жұмыста қойылған барлық міндеттер толығымен орындалды, өйткені Өзенмұнайгаз кен орны қалдықтарының фракциялық және элементтік құрамы зерттелді. Мұнайшламдардың органикалық және бейорганикалық бөліктерін бөлу әдісі таңдалған және кейіннен оларды мұнайбитумдарына қайта өңдеу әдісі алынды.

**Алынған нәтижелердің дұрыстығын бағалау.** Барлық алынған нәтижелер сенімді, өйткені қазіргі заманғы химиялық және физика-химиялық зерттеу әдістерін (ИК-спектроскопия, талдаудың хроматографиялық әдісі) қолдана отырып орындалған.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

### *Кітаптар мен монографиялар тізімі*

- 2 Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем: Учебник / Под ред. М.Ю. Доломатова, Э.Г. Теляшева. – М.: Химия, 2002. – 608 с.
- 3 Тонкопий М.С., Ишкулова Н.П., Анисимова Н.М., Сатбаева Г.С. Экология и устойчивое развитие. – Алматы: Экономика, 2011. – 378 с.
- 4 Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки. Монография. Мазлова Е.А., Мещеряков С.В. – Издательский дом: «Ноосфера», 2001. – 56 с.
- 10 Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа: Учеб. Пособие / Под ред. С.А. Ахметова. – М.: Химия, 2005. – 736 с.
- 13 Гриценко А.И. Экология. Нефть и газ /Под ред. А.И. Гриценко, Г.С. Акопова, В.М. Максимова. – М.: Наука, 1997. – 598 с.
- 14 Королев В. А. Очистка грунтов от загрязнений. – М.: Наука/Интерпериодика, 2001. – 365 с.
- 15 Колесниченко А.В., Марченко А.И., Побежимова Т.П., Зыкова В.В. Процессы биодegradации в нефтезагрязненных почвах. – М.: Промэкобезопасность, 2004. – 194 с.
- 16 Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Нефть как топливный ресурс и загрязнитель окружающей среды. – М.: РУДН, 2004. – 131 с.
- 17 Абросимов А.А. Доломатова М.Ю., Теляшева Э.Г. Экология переработки углеводородных систем. – М.: Химия, 2002. – 608 с.
- 18 Проскуряков В.А. Химия нефти и газа. – Санкт-Петербург: Химия, 1995. – 448 с.
- 19 Исмаилов Н.И., Пиковский Ю.И. Современное состояние методов рекультивации нефтезагрязненных земель // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. – М.: Наука, 1988. – С. 222-236.
- 20 Дагуров А.В. Влияние гуматов на токсичность углеводородов нефти: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 2004. – 137 с.
- 21 Бачурин Б.А. Идентификация нефтяной составляющей органического загрязнения гидросферы //Водные ресурсы, геологическая среда и полезные ископаемые Южного Урала. – Оренбург: ОГУ, 2000. – С. 143-153.
- 24 Обревко Л.А., Фролова В.А., Даришева А.М. Экологические проблемы и утилизация отходов нефтяной промышленности. – Алматы: КазгосИНТИ, 2002. – 120 с.
- 25 Гунн Р.Б. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1973. – 429 с.
- 27 Надиров Я.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. – Алматы: Ғылым, 2001. – 415 с.
- 29 Шпербер Е.Р. Разработка комплекса природоохранных технологий переработки отходов НПЗ Краснодарского края / Е.Р. Шпербер. – Диссертация

на соискание ученой степени доктора технических наук. – Москва, 2016. – 336с.

37 Жмыхов А.А. Мониторинг земель Атырауской области. Аналит. обзор / А.А. Жмыхов. – Атырау: ЦНИТИ, 2002.

38 Терещенко Н.Н. Способ стимулирования активности углеводородокисляющих микроорганизмов в почве, загрязненной нефтью и нефтепродуктами / Н.Н. Терещенко, С.В. Лушников // Материалы 1-го Международного конгресса «Биотехнология – состояние и перспективы развития». – Москва, 2002. – с.476.

42 Амосов А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. Пособие / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение-1, 2007. – ISBN 978-5-94275-360-3

43 Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник / Под ред. акад. Я.М. Колотыркина. – М.: «Химия» 1983. – С. 6-44.

56 Кирсанов Ю.Г. Анализ нефти и нефтепродуктов /Ю.Г. Кирсанов, М.Г. Ишиев, А.П. Коняева. Екатеринбург: Изд-во Уральского университета. –2016. – 88 с.

31 Патент РФ №2376083, МПК В09С 1/10, опуб. 20.12.2009

33 Инновационный патент РК № 28557. Опуб.: 16.06.2014

34 Инновационный патент РК №2744. Опуб.: 15.10.2013

35 Патент РФ № 2027825 Опуб.: 27.01.1995.

36 База патентов РК. kzpatents.com/metka/nefteshlamov

50 Инновационный патент РК № 30537.кл.В 09 С1/08, опуб.: 16.08.2014

52 Патент РФ №2376083, МПК В09С 1/10, опуб. 20.12.2009

### *Мерзімді басылымдар тізімі*

1 Смагулова С.М. Тенденции изменения отраслевой и корпоративной структуры нефтегазового комплекса Республики Казахстан // Вестник Евразийской науки, 2018. – №5, <https://esj.today/PDF/65ECVN518.pdf>

5 Джусипбеков У.Ж., Ошакбаев М.Т., Утелбаев Б.Т. Нефтешламы и их утилизация// Science and World. – 2017. – V1. – N.12(52 ).

22 Ручкинова О.И., Вайсман Я.И. Экологическая безопасность предприятий нефтедобывающего комплекса (система управления нефтеотходами) // Инженерная экология. – 2003. – № 2. – С. 15-26.

23 David E.S., Miller R.M. The ecological impacts of the oil industry / E.S. David, R.M. Miller // Ecologist. – 1997. – Vol. 27, №3. – P. 101.

26 Надиров Н.К. Нефтегазовый комплекс Казахстана (экологические проблемы) // Нефть и газ. – 2000. – № 3. – С. 26-27.

28 Хаиров Г.Б. Современные экологические проблемы в нефтяной отрасли Республики Казахстан // Нефть и газ. – 2001. – № 3. – С. 93-98.

44 Utelbayev V.T. The Nature and Mass of Elementary Particles of Heat Carriers / V.T. Utelbayev, E.N. Suleimenov, A.B. Utelbayeva //International Journal

of Scientific Latest Research in Science and Technology. – Vol.5. – Issue 6. – Page No:6-9, November-December. – 2016. – ISSN(Online). P.2278- 5299.

45 Utelbayev B.T. Effect of Elementary Carriers of Heat to Create a System of Ordered Structures / B.T. Utelbayev, E.N. Suleimenov, A.B. Utelbayeva // International Journal of Scientific Latest Research in Science and Technology. – 2017. – Vol.3. – Issue1. – P.50-54

46 Utelbayev B.T. The Structure of Chemical individuals and the Transfer of Heat/ B.T. Utelbayev, E.N. Suleimenov, A.B. Utelbayeva // International Journal of Science and Research Methodology. – 2017. – Vol.6. – Issue1, PP.53-62

47 Utelbayev B.T. The Essence of “Temperature” and its Relationship with Thermal state of the System / B.T. Utelbayev, E.N. Suleimenov, A.B. Utelbayeva // International Journal of Scientific Research in Science and Technology. – 2017. – Vol.3. – Issue 2. – ISSN: 2395-6011. – P.678-684

48 Утелбаев Б.Т. Элементарные переносчики энергии // Science and World. International scientific journal. – 2017. – т.1. – №6(34). – С.14-19

49 Утелбаев Б.Т. Элементарные переносчики теплоты – теплотроны / Б.Т. Утелбаев, Э.Н. Сулейменов, А.Б. Утелбаева // Science and World. International scientific journal. – 2017. – т.1. – №8(48). – С.22-27

54 Сопрунова О.Б., Акжигитов А.Ш., Казиев А.А. Способы очистки почв от загрязнения нефтью и нефтепродуктами, применяя микробные биотехнологии // Молодой ученый. – 2015. – №7. – С. 240-242.

55 Branco V.A., Mansoori G.A., Xavier L.C., Park S.J., Manafi H. Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2001 – Vol.32. – P.217-230.

59 Абайылданов Б., Утелбаев Б., Джусипбеков У., Ошакбаев М., Торебеков О., Ермакова К. Нефтьшамы АО «Озенмунайгаз». – ISSN 2308-4804. – Science and world. – 2018. – № 3 (55). – Vol. I. – P.17-24

60 Галдина, В.Д. Дорожные битумы из тяжелой Западно-Казахстанской нефти / В.Д. Галдина // Вестник СибАДИ. – 2009. – Выпуск 4 (14). – С. 22.

61 Ишмухамедова, Н.К. Строительные битумы на основе высокосмолистой нефти месторождения Каражанбас в комплексе с газойлевой фракцией этой же нефти / Н.К. Ишмухамедова, Н.К. Надиров, Ж. Жакипбеков, К.Б. Надиров // Буровые растворы. – 2013. – № 12. – С. 49.

62 Теляшев Э.Г. Подбор сырья для производства дорожных битумов в Казахстане / Э.Г. Теляшев, И.Р. Хайрудинов, Ю.А. Кутьин, Г.А. Оразова, И.М. Тазабекова // Башкирский химический журнал. – 2008, т. 15, №2. – С.89.

63 Лагутенко М.А., Литвинова Т.А., Косулина Т.П. Направления совершенствования технологии термического обезвреживания нефтесодержащих отходов // Политематический Научный журнал КубГАУ, №123(09), 2016 год <http://ej.kubagro.ru/2016/09/pdf/62.pdf> сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2013. – №09(093). – IDA [article ID]: 0931309113. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2013/09/pdf/113.pdf>

64 Лагутенко М.А., Литвинова Т.А., Косулина Т.П. Разработка способа обезвреживания нефтешламов и нефтегрунтов термическим методом с получением продуктов для промышленного строительства // Экологический вестник научных центров черноморского экономического сотрудничества. 2014. №1. С.52-58.

*Ғаламтордағы сілтемелер тізімі*

6 Утилизация и переработка нефтешламов в Казахстане [kazecosolutions.kz/.../как-утилизировать-и-переработать-нефтешламы-в-казахстане](http://kazecosolutions.kz/.../как-утилизировать-и-переработать-нефтешламы-в-казахстане). Кіру мерзімі 24.01.19

7 Нефтешламы.ру - нефтешламы и нефтеотходы, переработка и ...[www.nefteshlamy.ru/](http://www.nefteshlamy.ru/) Кіру мерзімі 30.01.19

8 Переработка нефтешлама и бурового шлама. <https://www.wsenergy.eu/oblasti.../pererabotka-nefteshlama-i-burovogo-shlama> Кіру мерзімі 24.02.19

9 Переработка и утилизация нефтешламов [knowledge.allbest.ru/ecology/3c0](http://knowledge.allbest.ru/ecology/3c0) Кіру мерзімі 26.02.19

11 Нефтешлам - нефтешлам, утилизация нефтешламов, <http://www.oil-sludge.kz> Кіру мерзімі 18.02.19

12 Справочник химика. [www.chem21.info/info/960045/](http://www.chem21.info/info/960045/) Кіру мерзімі 30.01.19

30 <http://www.findpatent.ru/patent/225/2250146.html> Кіру мерзімі 13.04.19

32 <http://www.findpatent.ru/patent/258/2584031.htm> Кіру мерзімі 13.04.19

39 [www.polyinform.ru/pererabotka-nefteshlamov](http://www.polyinform.ru/pererabotka-nefteshlamov) Кіру мерзімі 10.04.19

40 [www.intech-gmbh.ru/oil\\_sludge\\_processing.php](http://www.intech-gmbh.ru/oil_sludge_processing.php) Кіру мерзімі 10.04.19

41 Установки утилизации нефтешламов /[kompozit32-kz.com](http://kompozit32-kz.com) Кіру мерзімі 8.02.19

51 <http://www.findpatent.ru/patent/225/2250146.html> Кіру мерзімі 16.03.19

53 <http://www.findpatent.ru/patent/258/2584031.htm> Кіру мерзімі 16.03.19

57 Технический анализ нефти и нефтепродуктов. – Режим доступа: [poznayka.org/s4276t1.html](http://poznayka.org/s4276t1.html) Кіру мерзімі 13.03.19

58 Теория ошибок и обработка результатов эксперимента. – Режим доступа: [agym.spbu.ru/docs/phys\\_oshib\\_4.pdf](http://agym.spbu.ru/docs/phys_oshib_4.pdf) Кіру мерзімі 13.03.19



## Протокол анализа Отчета подобия Научным руководителем

Заявляю, что я ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

**Автор:** Есенгүлова Ж.М.

**Название:** Құрамында мұнай қалдықтары бар топырақтарды кәдеге жарату мүмкіндігін зерттеу

**Координатор:** Шолпан Кубекова

**Коэффициент подобия 1:** 3,1

**Коэффициент подобия 2:** 0,6

**Тревога:** 10

**После анализа Отчета подобия констатирую следующее:**

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

Критерии работы 1 и 2 не превышены по форме.  
Действительная работа студента. Исследования  
выполнены самостоятельно.  
На основании вышеизложенного, Исследования 1,  
формулы от 10. Завершено

3.05.2019

Кудрявцева И. Н.

Дата

Подпись Научного руководителя

## Протокол анализа Отчета подобия

заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения

Заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения заявляет, что ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

**Автор:** Есенгүлова Ж.М.

**Название:** Құрамында мұнай қалдықтары бар топырақтарды кәдеге жарату мүмкіндігін зерттеу

**Координатор:** Шолпан Кубекова

**Коэффициент подобия 1:**3,1

**Коэффициент подобия 2:**0,6

**Тревога:**10

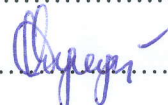
**После анализа отчета подобия заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения констатирует следующее:**

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, работа не допускается к защите.

Обоснование:

Коэффициент подобия 1 и 2 не превышает  
разрешенного уровня. Обнаруженное в работе  
заимствование не обладает признаками плагиата

3.05.2019



Дата

Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения

Окончательное решение в отношении допуска к защите, включая обоснование:

Дипломная работа студента Есенинтовой И.  
принадлежит к категории «хорошая», а сама студентка  
допускается к защите, т.к. ранее не допускалась к  
защите из-за нарушения правил

3.05.2019

Фигур

Дата

Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения