

Ш. ЕСЕНОВ АТЫНДАҒЫ КАСПИЙ ТЕХНОЛОГИЯЛАР МЕН
ИНЖИНИРИНГ УНИВЕРСИТЕТІ

ӘОЖ 504.054/504.064.45

Қолжазба құқығында

БОРАНБАЕВА АСИЯ НУРЛЫБАЕВНА

**Қоршаған ортаға техногендік әсерді төмендету үшін мұнай қалдықтарын
қайта өңдеу технологияларын ғылыми негіздеу және әзірлеу**

6D060800 – Экология

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер
техника ғылымдарының кандидаты,
профессор А.Қ. Серікбаева

Шетелдік ғылыми кеңесші
PhD доктор, профессор Т.О. Тургут

Қазақстан Республикасы
Ақтау, 2023

МАЗМҰНЫ

	НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	4
	БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	5
	КІРІСПЕ	6
1	МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫН ӨҢДЕУДІҢ ҚОЛДАНЫСТАҒЫ ТӘСІЛДЕРІН ТАЛДАУ ЖӘНЕ НЕГІЗДЕУ	10
1.1	Мұнай қалдықтары туралы жалпы мәліметтер (мұнай шламдары, мұнаймен ластанған топырақтар)	10
1.2	Мұнай шламын қайта өңдеуді талдау және оларды кәдеге жарату әдістері	11
1.3	Мұнай шламынан мұнайды бөліп алу әдістері	14
1.4	Мұнай қалдықтарын жол құрылысында қолдану тәжірибесі	21
1.5	Мұнай қалдықтарын өңдеудің биологиялық тәсілдері	30
1.6	Мұнай қалдықтарын жол битумына қайта өңдеумен қоршаған ортаға техногендік әсерді төмендету негіздемесі	31
2	ЗЕРТТЕУ ОБЪЕКТИСІНІҢ СИПАТТАМАСЫ. ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ ТАЛДАУ ӘДІСТЕМЕЛЕРІ	35
2.1	Зерттеу объектілерінің сипаттамалары	35
2.1.1	Мұнай қалдықтарының үлгілері	35
2.2	Мұнай қалдықтарын зерттеудің физика-химиялық әдістері	37
2.3	Зерттеулерде қолданатын және алынған битумдардың құрамы мен физика-механикалық сипаттамаларын анықтау әдістері	39
2.4	Мұнай қалдықтарын биоремедиациялау бойынша тәжірибелік зерттеулер жүргізу әдістемесі	41
2.4.1	Әктас-ұлтас қалдықтарының химиялық-минералогиялық құрамын анықтау әдістемесі	42
3	МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫ МЕН МҰНАЙМЕН ЛАСТАНҒАН ТОПЫРАҚТЫ ТИІМДІ ӨҢДЕУ МҮМКІНДІКТЕРІН ЗЕРТТЕУ	43
3.1	Мұнай шламдарының құрамы мен физика-химиялық сипаттамаларын талдау, олардың битумды модификациялауда пайдалану мүмкіндіктерін зерттеу	43
3.2	Мұнай шламдарындағы парафиннің ерігіштігін зерттеу	48
3.3	Жоғары парафинді мұнаймен ластанған топырақты тазарту тиімділігін зерттеу	54
3.4	Жергілікті топырақтардан тасымалдаушы бактерияларды иммобилизациялай отырып, мұнаймен ластанған топырақты микроорганизмдер консорциумымен ремедиациялау	58
4	МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫН ЖОЛ БИТУМЫНА ҚАЙТА ӨҢДЕУМЕН ҚОРШАҒАН ОРТАҒА ЖҮКТЕМЕНІ АЗАЙТУ	63
4.1	Зерттеулерде қолданатын битумдардың құрамы мен физика-химиялық сипаттамаларын анықтау	64

4.2	Мұнай шламдарын қолдана отырып, жол жабыны үшін битумдарды алу бойынша эксперименттік зерттеулер жүргізуге арналған әдістеме және қондырғы	70
4.3	Мұнай шламдарының битумды модификациялауда оңтайлы мөлшері мен технологиялық параметрлерін (қысым, уақыт, температура) анықтау	72
4.4	Мұнаймен ластанған топырақты қайта өңдеу арқылы жол битумдарын алу зерттеулері	77
4.5	Мұнай қалдықтарын полимерлі-битумды байланыстырғыштарды өндіру кезінде тиімді пайдалану нұсқаларының ұсыныстары	83
	ҚОРЫТЫНДЫ	86
	ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	89
	ҚОСЫМША А. ҚР өнертабысқа патенті №35103 "Мұнаймен ластанған топырақты биоремедиациялау тәсілі"	104
	ҚОСЫМША Б. ҚР өнертабысқа патенті №36090 "Мұнай шламдарын полимерлі модификацияланған битум алу арқылы залалсыздандыру тәсілі"	105
	ҚОСЫМША В. Сынақ актісі. "AllMeу integrated" ЖШС амбар мұнайын тазарту сынақтарының нәтижелері	106
	ҚОСЫМША Г. Сынақ актісі. "Қалжанқұрылыс" ЖШС өндіріс қалдықтарын қайта өңдеу кешенінде тәжірибелік-өндірістік сынақ нәтижесі	107
	ҚОСЫМША Д. Мұнай қалдықтарының сынамаларын сынақтау нәтижелері	110
	ҚОСЫМША Ж. Сертификаттар	111

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Осы диссертацияда келесі стандарттарға сілтемелер қолданылған:

- МЕМСТ 7.32-2001. Ғылыми-зерттеу жұмысы туралы есеп. Құрылымы мен ережелері.
- МЕМСТ 7.1-2003. Ақпарат, кітапханалық және баспа істері жөніндегі стандарттар жүйесі. Библиографиялық жазба. Библиографиялық сипаттама. Жалпы талаптар және жобаны жасау ережелері.
- МЕМСТ 6370-83. Мұнай, мұнай өнімдері және қоспалар. Механикалық қоспаларды анықтау әдісі.
- МЕМСТ 11851- 85. Мұнай. Парафинді анықтау әдісі.
- МЕМСТ 33-2000. Мұнай өнімдері. Кинематикалық тұтқырлықты анықтау әдісі.
- МЕМСТ 3900-85. Мұнай және мұнай өнімдері. Тығыздықты анықтау әдістері.
- МЕМСТ 2517-2012. Мұнай және мұнай өнімдері. Сынама алу әдістері
- МЕМСТ 2177-99. Мұнай өнімдері. Фракциялық құрамды анықтау әдістері.
- МЕМСТ 2477-65. Мұнай және мұнай өнімдері. Судың құрамын анықтау әдісі.
- ҚР СТ 1226-2003 (МЕМСТ 11501-78). Битумдар мен битумды байланыстырғыштар. Иненің ену тереңдігін анықтау әдісі.
- ҚР СТ 1227-2003 (МЕМСТ 11506-73). Битумдар мен битумды байланыстырғыштар. Сақина мен доп әдісімен жұмсарту нүктесін анықтау.
- ҚР СТ 1374-2005 (МЕМСТ 11505-75). Битумдар мен битумды байланыстырғыштар. Созылуды анықтау әдісі.
- ҚР СТ 2534-2014. Битумдар мен битумды байланыстырғыштар. Модификацияланған мұнай битумдары, жол. Техникалық шарттар.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

Осы диссертацияда мынадай белгілер мен қысқартулар пайдаланылды:

АҚШ	-	Америка Құрама Штаттары
BND	-	Мұнай жол битумы
ЖМШ	-	Жетібай мұнай шламы
ҚР СТ	-	Қазақстан республикасының стандарты
ҚР БҒМ ГҚ	-	Қазақстан Республикасы Білім және Ғылым министрлігі гранттық қаржыландыруы
ҚР	-	Қазақстан Республикасы
ҚЕ	-	қалдық ерітінді
МШ	-	Мұнай шламы
МАЖӘ	-	мұнай алудың жетілдірілген әдістері
МКӨЕ	-	микроорганизмдер консорциумымен өңделген ерітінді
МӨЗ	-	Мұнай өңдеу зауыты
МЕМ СТ	-	Мемлекеттік стандарт
МЛТ	-	мұнаймен ластанған топырақ
ӨМШ	-	Өзен мұнай шламы
ӨҚЕ	-	өңделген қалдық ерітінді
ПЭТ	-	полиэтилен
ПМБ	-	полимерлі-модификацияланған битум
ppm.	-	Миллиондық үлес, концентрация бірлігі
СжШ	-	Сақина және шар
SBS	-	стирол-бутадиен-стирол
ТШ	-	техникалық шарт
ТМД	-	Тәуелсіз Мемлекеттер Достастығы

КІРІСПЕ

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Мұнай өнеркәсібі өзінің қызметіне байланысты қоршаған орта үшін аса қауіпті болып табылады. Бұл жағдай мұнай өнімдері мен ілеспе заттардың улылығымен, олардың технологиялық үрдістерде қолданылуларымен және қауіптіліктің 3-4 класстарына жататындықтарымен түсіндіріледі [1]. Мұнай қалдықтары қоршаған ортаны ластаушы маңызды көздердің бірі болып табылады және осы ғылыми зерттеу жұмысында олардың көмегімен өндіру және сақтау барысында пайда болып, өз қолданыс аясын таппаған мұнай қалдықтары зерттеледі.

Мұнай кен орындарын пайдалану барысында тұрақты мұнай эмульсиялары болып табылатын және қасиеттері уақыт өте өзгеріп, көптеген факторларға тәуелді болатын (газдың құрамы мен мұнай ұңғымаларының суланғандығына, қабат суларының тұздылығына, өндіру тәсіліне, құрамдас құрамына, мұнайдың физика-химиялық және коллоидты-химиялық қасиеттері мен олардың табиғи тұрақтандырғыштарына, механикалық қоспалардың бөлшектерінің болуы мен олардың құрамына, температураға және т.б.) мұнай қалдықтарының түзілетіндігі сөзсіз. Мұндай жүйелердің тұрақтылығы оларды ашық қоймалар мен тоғандарда ұзақ уақыт сақтағанда айтарлықтай деңгейге артады және бұл үдеріс эмульсиялардың «ескіріп», уақыт өте келе су тамшыларындағы бронды снарядтардың тығыздалып, қатаюы, жеңіл фракциялардың булануы, мұнай өнімдерінің шайырлануы мен атмосфералық шаңның әсерінен механикалық қоспалардың көбеюі және т.б. нәтижесінде орын алады [2].

Мұнай кен орындарын қолдану барысында мұнай қалдықтарының пайда болуы осы себептерге байланысты орын алады:

- мұнайды өңдеу барысында төгу;
- мұнай резервуарларын тазалау барысында төгу;
- бұрғылау жұмысында қолданылатын құрамында мұнай бар жуатын сұйықтықтың пайдаланылуы;
- ұңғымаларды сынау және өңдеу кезінде төгу;
- мұнайды өндіру және тасымалдау кезінде оның төгілуі.

Мұнай қалдықтарын жинақтау мен сақтау жұмыстары ашық жердегі резервуарларда – әртүрлі конструкциялы мұнай қалдықтарының қоймаларында жүзеге асырылады. Қоршаған ортаны қорғау талаптарының күшеюіне байланысты мұнай қалдықтарын кәдеге жарату мен олардың қоймаларын жою мәселесінің маңыздылығы жылдан-жылға артуда.

Мұнай қалдықтарын кәдеге жаратудың заманауи әдістері технологиялық тұрғыда керекті деңгейде жетілмеген, көп энергия мен күрделі салымдарды қажет етеді, осы себепті пайдалану көлемдері олардың қалыптасу көлемдерінен артта қалып, сәйкесінше, әлдеқашан жинақталған көлемдерге жаңалары қосылуда. Қазақстанның мұнай өндіруші аймақтары мұнай қалдықтарын кәдеге жарату және экологиялық таза технологияларды жасау мұнай қалдықтарының қоймаларын жою арқылы қоршаған ортаға жүктемені азайту мәселелері өте

өзекті болып табылады және жедел шешімді қажет етеді.

Мұнай қалдықтарын шикізат ретінде қолдану белгілі бір экологиялық және экономикалық әсер беруіне байланысты кең таралған. Жол құрылысы - мұнай қалдықтарын қолданатын салалардың бірі. Мұнда оны байланыстырғыш заттарға қоспа ретінде қолданып, асфальтбетон қоспасының беріктігін арттыру және жол жамылғысының су сіңіруін азайту арқылы оның сапасын жақсартады.

Маңғыстаудың парафинді мұнайымен ластанған топырақтарды тазалаудың қолданыстағы әдістерін, технологияларын және құралдарына талдау жасау арқылы олардың іс жүзінде жасалмайтыны, ал қолданыстағылары парафинді толық тазартуды қамтамасыз етпейтіндіктері анықталды.

Басты мәселе ретінде парафиннің 0,83-0,86 г/см³ тығыздығы мен көп мөлшері (25-28%) қарастырылады. Бұл жағдай мұнайдың, тіпті, 30°C температурада да ката бастауына алып келеді. Осыған байланысты мұнайдан асфальт-шайырлы заттарды алдын-ала тазарту, одан соң еріткіштермен парафинді бөліп шығаруға бағытталған зерттеулерге де қажеттілік пайда болып отыр.

Осыған байланысты мұнайлы жол битумдарын мұнай қалдықтарымен модификациялау технологиясын әзірлеуге, қолдануына қарай қажетті қасиеттері бар модификацияланған битум алуға бағытталған зерттеулер өзекті болып табылады.

Жұмыстың негізгі идеясы кен орындары жағдайында мұнай қалдықтарының физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге, атап айтқанда мұнай шламдары (МШ) және мұнаймен ластанған топырақтар (МЛТ), өндірістік аймақтағы қоршаған ортаға мұнай өндіру жүктемесін азайту үшін экономикалық тиімді түрде қосымша жол битумын алу мақсатында оларды өңдеу шарттарын таңдау.

Зерттеу мақсаты. Қоршаған ортаға техногендік жүктемені төмендету үшін мұнай шламдары мен мұнаймен ластанған топырақты микроорганизмдер консорциумын қолданып деструкциялау арқылы қайта өңдеп, одан әрі олармен мұнай битумдарын модификациялаудың ғылыми негізделген технологияларын әзірлеу болып табылады.

Зерттеудің негізгі міндеттері:

- Маңғыстау облысының мұнай өндіру кен орындарындағы мұнай қалдықтарының физика-химиялық қасиеттерін зерттеу;

- химиялық реагенттерді қолданып мұнай қалдықтарын қайта өңдеудің тиімді параметрлерін зерттеп, төменгі температурада жеңіл фракцияларын сақтай отырып мұнайды бөліп алу;

- мұнаймен ластанған топырақтың деструкциялау процесіне иммобилизациялаушы ретінде жергілікті әктас-ұлутас қалдықтарын қолданып, микроорганизмдер консорциумының әсерін зерттеу және тиімді параметрлерін анықтау;

- мұнай шламдарының полимерлі-модифицирленген битумдарды алуда әсерін зерттеу;

- қиын қайта өңделетін мұнай қалдықтарының негізінде жол қоспасының рецептісін әзірлеу.

Зерттеу нысандары. Өзен және Жетібай кен орындарының мұнай шламдары мен Маңғыстау облысының мұнаймен ластанған топырақтары, «CASPIBITUM»БК» ЖШС битумдары. Микроорганизмдер консорциумы және әктас-ұлутас ұнтақтары.

Ғылыми зерттеу пәні – мұнай шламдарының, битумдардың және мұнаймен ластанған топырақтың физика-химиялық, механикалық сипаттамалары, мұнаймен ластанған топырақтың биоремедиациясы, технологиялық параметрлер, мұнай шламдарын қайта өңдеудің оңтайлы жағдайлары.

Бастапқы материалдар мен зерттеу әдістері. Диссертациялық жұмыс ҚР БҒМ ГҚ 2020-2022 жылдарға арналған ИРН АР08856022 «Өндірістік және тұрмыстық полимерлі қалдықтармен мұнай битумдарын модификациялау» жобасы бойынша орындалды.

Зерттеу жұмыстарында зертханалық-тәжірибелік, физика-химиялық, спектральді, химия-минералогиялық құрамының микроқұрылымдық талдауы, модифицирленген битумдардың физика-механикалық қасиеттері, компьютерлік бағдарламаларды қолдану арқылы зерттеу нәтижелерін интерпретациялау пайдаланылды.

Битум мен мұнай өнімдерінің құрамын зерттеу үшін заманауи физика-химиялық әдістер қолданылды: ИК-спектроскопия, CHSN-элементтік талдау, рентгенодифракциялық, микроскопиялық анализ және т.б.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы:

- алғашқы рет жергілікті әктас-ұлутас қалдықтарын толтырғыш ретінде қолдана отырып, биорегулятор - мұнай деструкторы негізінде мұнаймен ластанған топырақты бұзу әдісі ғылыми негізделіп жасалды;

- алғашқы рет мұнай қалдықтарын қайта өңдеуде битумды модификациялауға мұнай шламдарын тікелей қосу арқылы өңдеудің жаңа әдісі ғылыми негізделіп жасалды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:

- мұнай қалдықтарының физика-химиялық қасиеттері, жай-күйі мен фазалық құрамы туралы мәліметтер;

- мұнаймен ластанған топырақты иммобилизациялаушы ретінде жергілікті әктас-ұлутас қатысында микроорганизмдер консорциумын қолданып биоремедиация арқылы бұзудың оңтайлы параметрлері;

- жоғары парафинді мұнай қалдықтарынан биоремедиациямен бөліп алған мұнайды битум алуға қолданудың оңтайлы технологиялық параметрлері;

- полимерлі-битумды байланыстырғыштарды өндіруде мұнай қалдықтарын тиімді пайдаланудың оңтайлы нұсқалары мен технологиялық параметрлері;

- қоршаған ортаға жүктемені төмендету мақсатында мұнай қалдықтарын қолданып жол битумын алудың жаңа әдісі.

Жұмыстың тәжірибелік маңызы. Еліміздегі мұнай өндіруші өндірістердің қалдықтарын қайта өңдеу әдістерінің экономикалық тұрғыдан тиімсіз екендігін ескере отырып, ұсынылып отырған зерттеу жұмыстарының нәтижелерін мұнаймен ластанған топырақты биологиялық тазалау әдісімен

өңдеу жолымен мұнайды бөліп алып, алынған мұнайды және мұнай қалдықтарын битумдарды модификациялау кезінде тікелей қосу арқылы жол төсеміне пайдалану қасиеттерін жақсарта отырып, битум өндірісі мен мұнай өңдеу өндірістерінде қолданудың тәжірибелік маңызы зор. Зерттеу жұмыстарының нәтижелері Қазақстан Республикасының өнертабысқа патентімен №35103 04.06.2021 ж. «Мұнаймен ластанған топырақты биоремедиациялау әдісі» және №36090 10.02.2023 ж. «Мұнай шламдарын полимерлі модификацияланған битум алу арқылы залалсыздандыру тәсілі» патенттелген.

Автордың жеке үлесі. Автор өз бетінше мұнай шламдарын қайта өңдеуді (мысалы ретінде Маңғыстау облысын, Қазақстан) зерттеу бойынша міндеттері мен зерттеу жоспарын анықтады, зерттеу объектісінен сынама үлгілерін алып, зертханалық физика-химиялық талдауларды жүргізіп, тәжірибелік және дала жағдайындағы зерттеулерді биологиялық препаратпен жасады. Сонымен қатар модифицирленген битум үлгілерін жасаудың зертханалық зерттеулері жасалынып, алынған деректерді тандау және талдау жасалынды.

Жұмыстың зерттеу және тәжірибелік нәтижелеріне талдау және жалпылау жүргізілді.

Жұмыстың апробациясы. Зерттеу нәтижелері келесі халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференцияларда баяндалды және талқыланды: студенттердің, аспиранттар мен жас ғалымдардың халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында, Тюмень қаласы: ТИУ, 2019ж.; халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында Пенза қаласы: 2021 ж.; Ғылым қызметкерлері күніне арналған ғылыми-тәжірибелік онлайн – конференция, Ақтау, 17-29 сәуір, 2020ж.; Каспий ХХІ ғасырда: аймақтық және жаһандық мәселелер, ынтымақтастық және қауіпсіздік", техника ғылымдарының докторы, профессор Г.Ж. Кенжетаевтың 70-жылдығына арналған халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында –Ақтау, 23 желтоқсан, 2020 ж.

Диссертацияның негізгі ережелері 2019-2020 жылдары инжиниринг факультетінің ғылыми-техникалық кеңесінде, «Экология және геология» кафедрасының отырыстарында тыңдалды.

Зерттеу нәтижелерін жариялау. Диссертация материалдары бойынша 11 ғылыми жұмыс жарияланды, оның ішінде: 2 мақала ҚР БҒМ БҒСБК ұсынған журналдарда, Scopus мәліметтер базасына енген журналдарда 3 жарияланым жарияланды. Басқа мақалалар халықаралық ғылыми және ғылыми-практикалық конференциялар жинақтарындағы басылымға шықты.

Жұмыстың көлемі мен құрылымы. Диссертация кіріспеден, 4 тараудан, қорытындыдан, 6 қосымшадан, 219 атаудан тұратын әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс компьютерлік мәтіннің 112 бетінде баяндалған, 13 суретпен, 32 кестемен және 6 қосымшамен суреттелген.

1 МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫН ӨНДЕУДІҢ ҚОЛДАНЫСТАҒЫ ТӘСІЛДЕРІН ТАЛДАУ ЖӘНЕ НЕГІЗДЕУ

1.1 Мұнай қалдықтары туралы жалпы мәліметтер (мұнай шламдары, мұнаймен ластанған топырақтар)

Мұнай қалдығы мұнай өнеркәсібінде өндірілетін ең маңызды қатты қалдықтардың бірі болып табылады және ол құрамында әртүрлі көмірсутекті компоненттер, су, ауыр металдар мен механикалық қоспалар бар күрделі су-мұнай эмульсиясы. Төменгі шөгінділердің экологиялық қауіптілігіне және олардың көлемдерінің үнемі ұлғаюына байланысты мұнай қалдығын тиімді өңдеуге деген қызығушылық тұрақты түрде артып келеді.

Мұнай қалдықтары келесі түрлерге бөлінетіндіктері белгілі: төменгі, резервуарлық, топырақтық, бұрғылау мен мұнайды өндіру барысында түзілетін мұнай қалдықтары. Төменгі мұнай қалдықтары мұнайдық апаттық төгілуінің нәтижесінде төгінділердің тұнып қалуының әсерінен түзіледі. Резервуарлық мұнай қалдықтары мұнай өнімдерін олар сол жақта оттегімен, механикалық қоспалар мен ылғалмен әрекеттесетін бақтарда сақтау мен тасымалдау нәтижесінде түзіледі. Топырақтық мұнай қалдықтары мұнайдың апаттық төгілуі мен топырақпен араласуынан түзіледі.

Шикізаттың құрамы мен сақтау мерзіміне байланысты мұнай қалдықтары әртүрлі физика-химиялық сипаттамаларға ие. Олардың құрамы ұзақ сақталу нәтижесінде конденсация, изомерлену мен полимерлену үрдістері орын алатындықтан өзгеруі мүмкін.

Авторлар [3] Якушкинское кен орнының мұнай қалдықтарын битумды өндіру мақсатында қолдану мүмкіндігін анықтау үшін зерттеу жұмыстарын жүргізді. Мұнай қалдықтарының құрамында силикагельді шайырлар, асфальтен мен парафин үлкен көлемде кездеседі. Шайырлар мен асфальтендердің көп көлемде болуына байланысты мұнай қалдықтары жол битумын өндіру үшін перспективті шикізат болып табылады [4].

Зерттеулерге сәйкес [5], тазартылған мұнай қалдығы табиғи және синтездік көксағыздың қоспасында мұнай өңдеуді алмастыра алады Сонымен қатар, аталған қалдықтардан 17% жеңіл мұнай фракцияларын алуға болатыны белгілі болды [6]. Бұл зерттеуде битумды өндіру әдісі сорғыш шкафтың ішінде қыздыру мен тоқтаусыз араластыру үдерістеріне негізделген. Бұл әдістің негізгі мәселесі үгінді резеңкенің, өңделген қалдықтар мен минералды майдың массасының өлшемін манипуляциялауға негізделген битум алудың сәйкес арақатынасын анықтау болып табылады. Минералды майды қолдану идеясы – резеңке үгінділерінің тұтқырлығының төмендеуіне әкелетін девулканизация және деполимерлену үрдістері орын алу үшін резеңке үгінділерін қыздыру және балқыту [7].

Мұнай қалдықтарын өңдеу әдістерінің тиімділігі нақты мұнай шламдарының макроқұрылым мен химиялық құрам секілді қасиеттеріне байланысты болады. Алайда, әдістердің көпшілігі қымбат, ұзақ уақытты талап етеді және қоршаған ортаның екінші реттік ластануын тудырушы болып

табылады [8].

Осылайша, бұл бөлімде битумдардың әртүрлі түрлеріне, битумдарды полимер қалдықтар мен мұнай қалдықтарымен модификациялау технологияларымен байланысты негізгі аспектілерге арналған, көлемді әдебиеттік шолудан алынған нәтижелер жинақталған, сондай-ақ болашақта зерттеудің тиіс бағыттары көрсетілген. Шикі мұнайды өндеудің әртүрлі түрлері химиялық құрамы бір-біріне ұқсамайтын битумдардың түзілуіне алып келетіндігі анық. Бұл жағдай битумдарды модификациялаудың кез-келген тұрмыстық және өнеркәсіптік қалдықтармен үйлесімділігіне де қатты әсер етеді.

1.2 Мұнай шламын қайта өндеуді талдау және оларды кәдеге жарату әдістері

Бүкіл әлемде төртінші өнеркәсіптік революция кезінде дамып келе жатқан өнеркәсіпті қолдау үшін жыл сайын энергияға сұраныс артып келеді. Бұл сұраныстың негізгі бөлігін қазба энергиясы, әсіресе мұнай қамтамасыз етеді. Осылайша, әлемдік энергияға деген сұранысты қанағаттандыру үшін мұнай өндірісін әлемдік ауқымда арттыру қажет. Бұл мақсатқа жаңа мұнай кен орындарын игеру немесе мұнай алудың жетілдірілген әдістерін (МАЖӨ) қолдану арқылы қолданыстағы өндірістің өндіру тиімділігін арттыру арқылы қол жеткізуге болады. МАЖӨ қабаттардың табиғи энергиясы таусылғаннан кейін мұнай өндірудің жоғары деңгейін ұстап тұру үшін пайдаланылады. Мұнай қабаттарының табиғи энергиясы әдетте мұнай кен орны қорының үштен бір бөлігін ғана алуға мүмкіндік береді, ал мұнайдың қалған үштен екі бөлігі қабатта қалып, тау жыныстары мен сұйықтардың өзара әрекеттесуіне байланысты қабаттың кеуекті құрылымдарында қалады. Егер тау жыныстары мен сұйықтардың әрекеттесуі қолайлы күйге өзгерсе қабатта қалған мұнайды мобилизациялап, алуға болады. Қолайлы күйге тау жынысының суланғыштығын өзгертуге, капиллярлық күштерді әлсіретуге, мұнай тұтқырлығын төмендетуге және т.б. ықпал ететін МАЖӨ енгізу арқылы қол жеткізуге болады. Әрбір МАЖӨ құрамында бірнеше құрамдас болуы мүмкін кем дегенде бір жылжымалы фазаны қамтиды [9].

Мұнай кен орындарын игеру негізгі үш кезеңнен тұрады. Бұл мұнай алудың біріншілік, екіншілік және үшіншілік әдістері.

Кен орындарын игерудің алғашқы кезеңдері қабаттардың табиғи энергияларын пайдаланады. Табиғи энергияның көзі ретінде қабаттың ерекшеліктеріне байланысты әртүрлі күштер қарастырылуы мүмкін. Мұндай энергия көздері қабат пен сұйықтықтың, еріген газдың, контур суының, газ қалпақшасының серпімділігі, сондай-ақ гравитациялық күштердің потенциалдық энергиясы болуы мүмкін. Тәжірибеде кен орындарын табиғи режимде игеру кезінде мұнай өндіру көлемі 5%-дан 15%-ға ауытқиды.

Екінші кезеңде 20-дан 60% дейін мұнай беруді қамтамасыз ететін, су айдау (су басу) арқылы қабат қысымын ұстап тұратын әдістер жүзеге асырылады.

Кен орнын игерудің үшінші кезеңінде мұнай беру коэффициенті 35-75%-

ға жетеді [10].

Мұнай беруді арттыру үшін ұңғыманың түп аймағын өңдеудің көптеген әдістері бар. Мұнайлы қабаттарға әсер ету принципі бойынша мұнай беруді арттырудың негізгі технологиялары термиялық, газдық және химиялық болып табылады [11-13].

Мұнай қалдықтарының едәуір мөлшері мұнайды өндіру, дайындау, тасымалдау және өңдеу барысында өндіріледі [14,15].

Олар тік болат резервуарының түбінде жиналып, ары қарай кәдеге жарату мақсатында арнайы резервуарларға жинақталады [16]. Сондай-ақ, мұнай қалдықтарының көп мөлшері мұнай өңдеу зауыттарында мұнай өңдеу процесінде түзіледі. Зерттеулерге сәйкес, АҚШ-дағы әр МӨЗ-да жыл сайын орташа есеппен 30000 т мұнай қалдықтары түзіледі [17]. Қытайдағы жыл сайын түзілетін мұнай қалдықтарының жалпы мөлшері 3 млн т құрайды [18].

Шламды өңдеу әдістерін шартты түрде деструктивті емес және деструктивті деп екіге бөлуге болады. Деструктивті емеске жататындары: бақыланатын ашық түсіру; жерлеу; өңдеу; майлы шламды қолдану; шламды органикалық тыңайтқыш ретінде қолдану. Деструктивті болып табылатындары: жатқан жерінде немесе тұрмыстық қалдықтармен бірге өртеу; дымқыл өндіріс кезінде цементке қосу; аэробты өңдеу [19].

Басқа классификация [20] ауыр мұнай қалдықтарын пайдалану тәсілдерін көрсетеді: алдын ала сусыздандыру, суарылған шламды термиялық немесе преспен кептіру және белгілі схемалар бойынша алынған мұнай өнімдерін одан әрі өңдеу; шламды газға және бу-газға өңдеу; су эмульсиялары түріндегі мұнай шламын жағу және бөлінген жылуды пайдалану. Бірақ бұл жіктеулер қазіргі кезеңде қолданылатын мұнай шламын жою әдістерінің барлық спектрін пиролиз, крекинг, химиялық әдістер, центрифугалау арқылы бөлу және т.б. сияқты көрсетпейді. Мұнай шламының бастапқы қасиеттеріне байланысты өңдеу әдістерінің келесі классификациясы толығырақ болып табылады [21-27]. Осы жіктеу бойынша әдістер мынадай түрлерге бөлінеді:

- термиялық – ашық қораларда, әртүрлі типтегі пештерде өртеу;
- физикалық – мұнай шламын араластыру және физикалық бөлу;
- физика-химиялық – арнайы таңдалған реагенттерді қолдану;
- мұнай өнімдерінің тікелей қоймаларда биологиялық – микробиологиялық ыдырауы.

Авторлар берген классификация одан да толық [28], соған сәйкес мұнайлы қалдықтарды кәдеге жарату және қайта өңдеу термиялық, химиялық, биологиялық, физикалық, аралас әдістеріне бөлінеді.

Мұнайлы қалдықтарды өңдеу әдістерінің бірі майлы шламды термиялық өңдеу болып табылады [29]. Термиялық өңдеу процестерінің негізі болып табылатын пиролиз, газдандыру, сондай-ақ қайтарылмайтын қалдықтар үшін – өртеу кезінде бөлінетін жылуды ішінара немесе толық пайдалану. Өртеу кезінде тотығу атмосферасы, газдандыру кезінде ол ішінара тотығу, пиролиз кезінде ауаның өтуі болмайды. Термиялық крекинг процесінің өртеу процестерінен негізгі айырмашылығы шикізаттан газ тәрізді, сұйық (гудрон) және қатты фазаларды (кокс) алу болып табылады. Сондай-ақ, мұнай шламдары

пиролизге ұшырайды және шығуда отын газы мен шайырлар, залалсыздандырылған мұнай қалдықтарының қатты бөліктері алынады [19, 70].

Мұнай шламын пиролиз арқылы әртүрлі пайдалы материалдарға айналдыру кәдеге жарату мәселесін шешеді, сонымен қатар ресурстарды пайдалану бағдарламасына сәйкес келеді. Жанғыш газдар мен қатты қалдық алу үшін пиролиз процесі 500-550°C температурада жүргізіледі. Суы аз (3%-дан аз) қатты мұнай шламын кәдеге жаратуда пиролиз қолданылады [30].

Жұмыста [31] резервуардағы мұнай шламдарының пиролизі 378-873°K температура аралығында тасымалдаушы газ ретінде азотты қолдану арқылы жүзеге асырылатындығы сипатталған.

Зерттеуде [32] Самара облысына тән мұнайы бар қалдықтарды термиялық өңдеу атмосфералық қысым мен 360°C дейінгі температурада, содан кейін 260°C температурада тотығу кезінде БНД-V маркалы окшаулағыш битумдардың әртүрлі түрлерін алуға мүмкіндік беретіндігі анықталды. Термиялық өңдеу кезінде салмақталған қалдық алынады, ол БНД 60/90-дан БНД 200/300-ге дейінгі маркалы битумдарды ала отырып, қарапайым күкірт қосу арқылы өзгертіледі. Сондай-ақ, БНД 60/90 маркалы полимерлі-битумды тұтқыр материал алу үшін стирол термоэластопласт дивинилін қосып, мұнай қалдықтарының қоспасын өңдеудің тотыққан және тотықпаған салмақты текше қалдықтарын біріктіру әдісі кеңінен қолданылады.

Құрамында мұнай бар қалдықтарды термиялық өңдеу процесін жүргізу кезінде әртүрлі пештер қолданылады: қайнаған қабаты бар пештер, сондай-ақ көп отты және барабанды пештер [33-35]. Егер қалдықтардың құрамында 20% -дан аспайтын қоспалар болса, барабан үлгісіндегі айналмалы пештер, егер қалдықтардың құрамында 70% -ға дейін минералды қоспалар болса, бұл ҚР кен орындарындағы жинақтағыштардың мұнай шламы резервуарларына тән болса, қайнаған қабат пештері пайдаланылады [36,37]. Мұнай өңдеу зауыттарында (МӨЗ) түзілетін қатты мұнай шламдарын кәдеге жарату үшін барабанды және көп отты пештер және "қайнаған" қабаты бар пештер пайдаланылады. Бұл жағдайда шығатын газдардың температурасы 800°C дейін жетуі мүмкін және кәдеге жарату қазандығын орнату арқылы ыстық су мен қызып кеткен бу алынады [38]. Қайнаған қабатты пештер Германияда, АҚШ-та, Жапонияда және басқа елдерде әр түрлі салаларда, әсіресе су көйлегіне ілеспе жылу шығаратын қалдықтарды өртеу үшін жиі қолданылады және магистральдық желілерде жылыту үшін көмекші жылу көзі ретінде қолданылады.

Көп мартенді пештерге келетін болсақ, оларда 4 технологиялық желі бар [38,39]: бұл кептіру аймағы, онда ылғалдың негізгі бөлігі буланады; жану орын алатын аймақ; шлақтағы органикалық заттар жанып кететін аймақ; шлак салқындатылатын аймақ. Бірақ бұл пештердің көптеген кемшіліктері бар - қалыптасқан тұнбаның ауамен жанасу жағдайлары оңтайлы емес, меншікті жылу жүктемесінің коэффициенттері өте төмен, кейбір құрылымдардың қысқа мерзімділігі, бұл тұрақты өте жоғары операциялық және күрделі шығындарға әкеледі.

Сонымен қатар, ТМД-да жану температурасы 800-1100°C, өнімділігі 10 т/сағ дейін болатын "Вихрь" турбо-барботаждық қондырғылар жиі

қолданылады [40]. Турбо-барботажа қондырғысының негізгі кемшілігі, оның артық ауа коэффициенттері жоғарылаған, бұл қондырғылардың жылу тиімділігінің төмендеуіне әкеледі.

Шетелде кең тараған, өндіріштігі жағынан жетілдірілген, қоймалық резервуарлардағы майлы қалдықтарды өңдеу процестерінің бірі басқа қалдықтармен қоспада қолданылатын шламды газдандыру болып табылады. Бұл процесс сұйық, қатты және паста тәрізді қалдықтарды өңдеу үшін қолданылады [41].

Газдандыру процесін мұнай өнімдерінің қалдықтарын, ағынды суларды тазарту қондырғыларының шламын кәдеге жарату үшін қолдануға болатынын атап өткім келеді. Қалдықтарды өңдеудің термиялық әдісінің жалпы кемшіліктері: мұнай өнімдерінің толық жанбауы, атмосфералық ауаның жану өнімдерімен ластануы, атмосфераның термиялық ластануы, түтін газдарын залалсыздандыруға және тазарту бойынша айтарлықтай үлкен шығындар, нәтижесінде ықтимал қайталама шикізатты тиімсіз пайдалану, үлкен күрделі салымдар болып табылады.

Жалпы мұнай қалдығы – құрамында мұнай, су, механикалық қоспалар мен ауыр металдар бар «майдағы су» типті қалыпты емес тұрақты су-мұнай эмульсиясы [39, 106б.]. Шайырлар, асфальтендер, мұнайда еритін органикалық қышқылдар су тамшыларының бір-бірімен бірігуіне жол бермейтін тұрақтандырғыш қабық ретінде қызмет етеді [38,482б., 39,112б.]. Мұнай қалдықтарының рН мәні әдетте 6,5-тен 7,5-ке дейін болады. Химиялық құрам бастапқы тауарлық мұнайға, өңдеудің технологиялық сұлбасына, өңдеу кезінде пайдаланылған жабдық пен реагенттерге байланысты өзгереді, мысалға қалдықтағы мұнай фазасы салмағы бойынша 5%-дан 86%-ға өзгеруі мүмкін, бірақ негізінен 15-тен 50%-ға дейін, су мен механикалық қоспалардың мөлшері сәйкесінше 30-85% және 5-46% аралығында болуы мүмкін [40,152б.].

Соңғы жылдары тотығу, қатаю/тұрақтандыру, еріткішпен экстрагирлеу, ультрадыбыстық өңдеу, фотокатализ, пиролиз, биодegradация және т.б. секілді мұнай қалдықтарын өңдеудің көптеген әдістері әзірленді [41-44]. Алайда, мұнай қалдықтарының күрделі құрылымына байланысты аталған әдістердің кейбірі ғана қатаң экологиялық талаптарға сәйкес келе алады және өңдеу үшін аз шығынды қажет етеді.

Осылайша, мұнай қалдықтарын жоюдың жаңа жолдары мен әдістерін іздеу өзекті болып табылады.

Мерзімді әдебиеттерді шолу негізінде мұнай қалдығын кәдеге жарату әдістерін таңдаудың ең перспективалы бағыттары мұнайдың құрамдас бөліктері мен ауыр металдарды алу болып табылатындығы анықталды.

1.3 Мұнай шламынан мұнайды бөліп алу әдістері

Мұнайды өндіру үшін өңдеу экологиялық және экономикалық тұрғыдан ең перспективалы болып табылады, өйткені ол қалдықтардан қайта өңдеу үшін бағалы шикізат алуға мүмкіндік береді. Мұнай қалдықтарын өңдеу мұнайдың көп (> 50%) және механикалық қоспалардың салыстырмалы түрде аз (< 30%)

кезінде тиімдірек екендігі белгілі [45]. Мұнай қалдықтарынан мұнайды алу 10%-дан төмен болған жағдайда негізделген болып саналады.

Еріткіштердің көмегімен мұнайды алу. Еріткіштер мұнай қалдығынан ұшпайтын және ауыр көмірсутектерді алу үшін кеңінен қолданылады. Олар көмірсутектердің толық еруін қамтамасыз ету үшін мұнай қалдықтарында белгілі-бір пропорцияда ериді, ал су мен механикалық қоспалар ерімей, жеке фазаға бөлінеді. Көмірсутектердің қоспасы мұнайдан еріткішті бөлу үшін ректификациялық колоннаға жіберіледі [46].

Мұнайды еріткіштермен алудың мәні мұнай қалдығының еріткішпен сұйылтуында болып табылады. Органикалық еріткіште ерітілген, бөлінген мұнай өнімдері бар жоғарғы бөлігі алынып, еріткішті айдау үшін ректификациялық колоннаға жіберіледі. Еріткіш ректификациялық колоннаның жоғарғы жағынан алынып, қайта өңдеуге жіберіледі. Түпкі жақта қалған мұнай қалдықтарының ауыр құрамдас бөліктері қалған еріткішті бөлу үшін екінші дистилляциялық колоннаға жіберіліп, механикалық қоспалар қосымша өңдеуге ұшырауы мүмкін. Мұнай қалдығын еріткішпен өңдеу өнімділігін бірнеше сипаттамалармен басқаруға болады: температурамен, қысыммен, еріткіштің мұнай қалдығына қатынасымен, араластыру мен еріткішті таңдаумен.

Авторлар [47] мұнай алу үшін еріткіш ретінде скипидарды пайдаланады. Одан бөлек метилэтилкетон мен сұйытылған мұнай газы да қолданылған болатын. Қалдық:еріткіш 1:4 қатынасында мұнай берудің ең жоғары дәрежесі метилэтилкетон мен сұйытылған мұнай газы үшін тиісінше 39% және 32% жетеді. Зерттеушілер өндірілген мұнайда метилэтилкетонды қолданғанда шайырлар мен асфальтендердің мөлшері төмендейтінін, алайда күкірттің мөлшерінің азаюы байқалмайтындығын көрсетті.

Авторлар [48,49] лигроин, керосин фракциясы, н-гептан, дихлорметан, дихлорэтан және диэтил спиртімен салыстырғанда толуолды (75,94%) пайдалану кезіндегі мұнай өндірудің жоғары дәрежесін атап өтеді.

Циклді еріткіштер (нафтендер, хош иісті) құрамында асфальтендер көп мұнай қалдықтарын жақсы ерітсе, алканды қатардағы еріткіштер парафинді типті мұнай қалдықтарын жақсы ерітетіндігі белгілі [50]. Органикалық еріткіштердің көмегімен мұнай қалдықтарын өндіру кезінде негізінде көміртегінің C_9 -дан C_{25} -ке дейінгі құрамдас бөліктері алынатындығы көрсетілді [51].

Негізінен бұл әдіс мұнай қалдықтарын жою үшін қарапайым, әрі тиімді ретінде сипатталады, өйткені оның арқасында өңдеу жұмыстары салыстырмалы түрде жылдам жүріп, мұнай қалдықтарын көп көлемде өңдеу мүмкіндігі пайда болады. Оның негізгі кемшілігі ретінде бұл әдісте органикалық еріткіштің үлкен көлемде тұтынылуы қарастырылады және ол үлкен капиталдық, энергетикалық шығындарды әкеліп соғып, экологиялық қауіп тудырады.

Центрифугалау әдісі арқылы мұнайды өндіру. Центрифугалау өнеркәсіпте әртүрлі тығыздықтағы құрамдас бөліктерді (су, май, механикалық қоспалар) бөлу үшін орталықтан тепкіш күш тудыратын арнайы жасалған

жоғары жылдамдықты айналмалы құрылғылардың көмегімен мұнай қалдықтарын бөлу үшін кеңінен қолданылады. Центрифугалау өнімділігін арттыру және энергия шығынын азайту үшін бастапқы қоспаның тұтқырлығын органикалық еріткішпен сұйыту, арнайы беттік белсенді заттармен өңдеу, ыстық бумен өңдеу немесе мұнай қалдығын алдын-ала қыздыру арқылы төмендетеді. Авторлар [52] коагулянт ретінде аздаған тұздардың қосындылары (CaCl_2 0,01-0,5 моль/л концентрациясында) бөлу тиімділігінің 92-96%-на қол жеткізіп, бөлуді жақсартуға ықпал ететінін анықтады.

Центрифугалаудың негізгі артықшылықтарына экологиялық қауіпсіздік пен жоғары тиімділікті жатқызуға болады. Дегенмен, центрифугалардың жабдықталуы мен жыл сайынғы қызмет көрсетуі жеткілікті деңгейде тиімді орталықтан тепкіш күшті құруға және мұнай қалдығын өңдеу көлемін шектеуге үлкен капитал мен энергия шығындарын тудырады.

Мұнай қалдықтарын жоюда беттік-белсенді заттарды қолдану. Мұнай қалдықтарын жою үшін беттік-белсенді заттарды пайдалану мұнай қалдықтарын үлкен көлемде өңдеуге мүмкіндік беретін, үнемді және салыстырмалы түрде жылдам әдіс болып табылады. Зерттеулерде [53-56] қалыпты емес тұрақты су-май эмульсияларын жою үшін химиялық беттік белсенді заттар ретінде натрий додецил сульфаты, Corexit 9527, Triton X-100, Tween 80 және Afonic 1412-7 пайдалану мүмкіндігі көрсетілген. Авторлар [57] мұнай қалдығының эмульсиясын бұзу үшін су шығымы 80%-дан асатын нонилфенол этоксилаттарын пайдаланды.

Мұнай қалдықтарын мұздату және еріту арқылы өңдеу. Жұмыстарда [58-60] салқын климаттық жағдайлары бар аймақтарда мұнай қалдықтарын сусыздандыру мақсатында мұздатуды қолданады. Авторлар мұнай қалдықтарын жоюдың екі әдістерін қарастыруда. Бірінші әдіс бойынша су фазасы, содан кейін су-мұнай эмульсияларында мұнай фазасының қатуы орын алады. Мұздатылған су тамшыларының көлемінің ұлғаюы олардың бірігуіне әкеліп, эмульсияның ішкі қайта жіктелуін тудырады, ал мұнай фазасы температураның төмендеуімен біртіндеп қатып қалады. Еріту кезінде мұнай фазасы су фазасынан бөлініп, тартылыс күштерінің әсерінен екі бөлек фаза – су мен мұнай фазалары пайда болады.

Екінші әдіске сәйкес, алдымен мұнай фазасы қатып, мұздату үрдісінің барысында су тамшыларының капсуляциясына қажет жасушаларды құрайды. Тамшылар температураның төмендеуімен бірте-бірте қатады, олардың көлемінің үлкеюінің әсерінен мұнай фазасының жасушалары бұзылып, қатпаған су тамшыларының енуі мен бір-бірімен байланысуы үшін шағын жарықтар түзіліп, микроарналар мен жарықтардың үлкен желісін құрайды. Қалыптасқан желі балқыту кезінде су тамшыларымен бірге балқып, фазалық инверсияға әкеледі және мұндай тұрақсыз су-мұнай қоспасы ауырлық күштерінің әсерінен бөлінуі мүмкін.

Ғалымдар [61] мұздату және еріту әдісі арқылы «судағы май» типіндегі эмульсиялардағы мұнайдың тек 50%-ы ғана бөлінетіндігін анықтады және бұл тиімсіз болып табылады.

Мұнай қалдықтарының пиролизі. Пиролиз – нәтижесінде жеңіл

көмірсутектер мен «саке» (кек) деп аталатын қатты өнім түзілетін, инертті ортада жоғары температурада (500-900°C) органикалық заттардың термиялық бұзылуы екендігі анық [62]. Үрдістің шарттарына байланысты пиролиздің мақсатты өнімі газ, сұйық көмірсутектер немесе қатты кек болуы мүмкін.

Авторлардың пікірі бойынша [63], мұнай көлемі пиролиз температурасының жоғарылауымен артады және 525°C-та максималды мұнай өндіргіштікке жетеді, ал бұл температурадан жоғары мұнайдың сұйық және газ тәрізді өнімдерге термиялық ыдырауынан мұнай көлемі азаяды. Жұмыс авторлары [41, 1213б.] мұнай қалдықтарының органикалық бөлігінің шамамен 80%-ын пиролиз арқылы алуға болатынын, көмірсутектердің максималды шығымы 327-450°C температура диапазонында болатынын атап өтеді. Авторлар [64] өз еңбектерінде 460 – 650°C температура диапазонында сұйық қабаттағы реакторда мұнай қалдығынан шығымы 70–84% мұнайды алады.

Жұмыста [65] мұнай қалдығының пиролизі 440°C температурада сұйық көмірсутектердің шығымы массасының 51,6% дейін жетеді, бұл олардың сипаттамалары бойынша дизельдік фракцияға сәйкес келеді.

Пиролиздің сұйық өнімдерді өндіруде өз артықшылықтары бар, алайда бұл әдіспен өндірілген мұнайдың сапасы төмен болады [66,67].

Мұнай қалдықтарын микротолқынды өңдеу. Микротолқын энергиясы электромагниттік өріспен молекулалық әрекеттесу арқылы тікелей материалға еніп, дәстүрлі жылу түрлерімен салыстырғанда жақсартылған қыздыру арқылы жылдам қыздыруға ықпал етеді [68]. Жылдам қыздыру әсері мұнай қалдығындағы мұнай фазасының тұтқырлығының төмендеуіне әкеледі де, осылайша су тамшыларының жеке фазаға шөгуіне және жоғары молекулалық көмірсутектердің төмен молекулалық массаға ыдырауына әкеледі. Жоғары диэлектрлік тұрақты материалдар микротолқынды энергияны аз энергия сіңірумен өткізіп, төмен диэлектрлік тұрақты материалдар электр өрісінің күші мен диэлектрлік тұрақты коэффициентке байланысты микротолқынды энергияны сіңіретіндігі белгілі.

Әртүрлі диэлектрлік сипаттамалары бар заттардың қоспаларын өңдеу үшін микротолқындарды пайдаланғанда мақсатты құрама бөліктерді таңдап қыздыру жүзеге асырылады [69]. Күрделі су-мұнай эмульсиялары болып табылатын мұнай қалдықтары үшін сулы фаза салыстырмалы түрде төмен диэлектрлік өтімділікке ие, сондықтан ол микротолқынды энергияны мұнайға карағанда көбірек сіңіреді. Энергияны бұлай сіңіру су тамшыларының көлемін арттырып, су-май эмульсиясының бөлінуіне ықпал ететін фазааралық қабықтың жиырылуын тудырады. Жұмыста [70] мұнай қалдығын өңдеуден кейін резервуарда сақталған 188 баррель мұнай-су эмульсиясының микротолқынды сәулеленудің далалық сынақтарының нәтижелері берілген. Әдеттегі жылыту әдістерімен салыстырғанда айтарлықтай жақсы 146 баррель мұнай мен 42 баррель су алынды.

Микротолқынды өңдеудің өнімділігі микротолқындардың күші, өңдеу уақыты, беттік белсенді заттың қосылуы, рН, тұз және су мен мұнайдың ара қатынасы секілді мұнай қалдықтарының басқа да сипаттамаларына байланысты [71]. Негізінен қыздырудың басқа әдістерімен салыстырғанда,

микротолқынды өңдеу резервуардағы молекулалардың энергиясын өте тез арттыра алады, дегенмен, өнеркәсіпте мұнай қалдықтарын микротолқынды өңдеу арнайы қымбат жабдықтардың қажеттілігі мен техникалық қызмет көрсетудің үлкен шығындарына байланысты шектелген.

Мұнай қалдықтарын жоюдың электрокинетикалық әдісі. Мұнай қалдықтары – су тамшыларының бетінде адсорбцияланып, тамшылардың бірігуін болдырмайтын тосқауыл ретінде әрекет ететін асфальтендер, шайырлар, органикалық қышқылдар мен ұсақ қатты заттар секілді табиғи эмульгаторлардың бірнеше түрімен тұрақтандырылған «майдағы су» типіндегі эмульсия болып табылатындығы белгілі [72].

Мұнай қалдықтарының электрокинетикалық әдіспен сулы, мұнайлы және қатты фазаларға бөлінуі үш негізгі кезеңнен тұрады [73,74]:

1. Мұнай қалдықтарының коллоидты агрегаттары электроосмостың нәтижесінде жеке сұйық фазаның (су мен мұнай) катодтың бағытында және мұнай қалдықтарының коллоидты бөлшектерінің, қатты фазаның электрофорездің нәтижесінде анодтың бағытында орын ауыстыруына әкелетін электр өрісінің әсерінен бұзылады.

Эмульсиялардан коллоидты бөлшектердің бөлінуі мұндай тосқауылды алып тастай алады және үздіксіз мұнай фазасында мұнай тамшыларының бірігуін тездетеді.

2. Бөлінген қатты фазаның электрокоагуляциясы анод аймағына жақын жерде жүріп, қатты фаза концентрациясы мен тұнбаның жоғарылауына алып келеді.

3. Бөлінген сұйық фаза коллоидты бөлшектер мен ұсақ қатты заттарсыз су мен мұнай «судағы май» типті тұрақсыз екінші реттік эмульсияны тудырады да, бұл эмульсияны тамшыларды зарядтау және агломерациялау арқылы катод аймағына жақын жерде біртіндеп электрокоагуляциялау мүмкіндігі болып, осылайша екі бөлек фаза – су мен мұнай фазалары пайда болады [75].

Жұмыста [76] мұнай қалдықтарын өңдеу үшін электрокинетикалық үрдісті пайдалану арқылы осы үрдістің су мөлшерін шамамен 63%-ға және жеңіл көмірсутектердің өндірісін шамамен 43%-ға азайта алатындығы анықталды. Электрокинетикалық өңдеудің беттік-белсенді заттармен үйлесімділігі 50%-ға дейін жеңіл көмірсутектерді өндіруге мүмкіндік береді.

Жұмыс [74] авторлары электродтардың арасындағы арақашықтық 4 см және электрлік потенциал 30В болғанда суды кетіру тиімділігі 56,3%-ға, ал анод аймағында қатты заттардың болуы 5%-дан 14,1%-ға артатындығын көрсетті.

Осылайша, мұнай қалдықтарынан мұнайды өндіру барысында электрокинетикалық үрдісті пайдалану центрифугалау және пиролиз секілді мұнай өндіру әдістерімен салыстырғанда азырақ энергияны қажет етеді. Алайда, мұнай қалдықтарындағы электрокинетикалық зерттеулердің көпшілігі тек зертханалық жағдайларда өткізілген, ал өнімділігі мен үлкен көлемдегі шығындар әлі де қосымша зерттеуді қажет етеді және мұнай қалдықтарын сақтаушы резервуарларды өңдеу үшін электрокинетикалық элемент ретінде

пайдалану процестің құнын айтарлықтай төмендетуі мүмкін.

Мұнай қалдықтарын ультрадыбыстық өңдеу. Қатты заттардан адсорбцияланған материалдарды алып тастау үшін, жоғары қатты суспензияларда қатты/сұйықты бөлу және судағы май эмульсиясының тұрақтылығын төмендету үшін ультрадыбыстық сәулелендіру ұсынылады [75].

Ультрадыбыстық толқын қысу мен кеңеюді тудырып мұнай қалдығын өңдеу ортасында таралады. Қысу циклі молекулаларды бір-біріне қысып, ортаға оң қысым жасайды. Кеңею циклі молекулаларды бір-бірінен ажыратып, теріс қысым келтіреді. Мұндай теріс қысымның әсерінен тұрақсыз мөлшерге дейін өсетін микрокөпіршіктер пайда болуы мүмкін. Тұрақсыз мөлшерге жеткенде микрокөпіршіктер жарылып, соққы толқындарын тудырады да, бұл үдеріс бірнеше микросекунд ішінде өте жоғары температура мен қысымның пайда болуына алып келеді [78]. Бұл кавитация құбылысы эмульсия жүйесінің температурасын арттырып, тұтқырлығын төмендетіп, сұйық фазаның масса алмасуын жоғарылатуы және майдағы су эмульсиясының тұрақсыздануына әкелуі мүмкін [79]. Эмульсиядағы ультрадыбыстық әсердің әсерінен ұсақ тамшылардың үлкендерге қарағанда жылдамдық қозғалуы олардың агрегаттардың пайда болуы мен тамшылардың бірігуіне әкелетін соқтығысу жиіліктері артып, су мен мұнай фазаларының бөлінуіне әсер етеді [80].

Ультрадыбыстық әсер қатты бөлшектердің бетін тазалап қана қоймай, бөлудің өзге әдістерін пайдаланғанда мүмкін болмайтын көпфазалы жүйенің әртүрлі аймақтарына енеді [81]. Бұл механизм қатты заттардың кеуектеріне оңай енетін және қатты бөлшектердің матрицасы арқылы қоспалардың массасын жоғарылататын еріткіштерді немесе шаймалау реагенттерін пайдалануға мүмкіндік беретін ультрадыбыстық шаймалау деп аталады.

Ультрадыбыстық өңдеу арқылы мұнай қалдықтарынан мұнай алудың тиімділігі ультрадыбыстық жиілік, ультрадыбыстық қуат пен қарқындылық, эмульсиядағы судың мөлшері, температура, ультрадыбыстық өңдеудің ұзақтығы, қатты заттардың мөлшері, бастапқы мұнайдың құрамы, тұздылық және беттік-белсенді заттардың болуы секілді көптеген факторларға байланысты болуы мүмкін [82].

Мұнай қалдығындағы қатты бөлшектердің бетінен органикалық құрам бөлшектерді бөлу үшін ультрадыбыстық тазарту цистернасында 28 кГц жиіліктегі ультрадыбыстық кавитация қолданылды, мұнайдың жалпы өндіру дәрежесі 55,6%-ға жетеді. Оңтайлы параметрлер сәйкесінше 40°C температура, 0,10 МПа акустикалық қысым және 28 кГц ультрадыбыстық қуат екендігі белгіленді. Ультрадыбыстық қуаттың тым жоғары, не тым төмен болуы мұнайды өңдеуге кедергі келтіруі мүмкін, өйткені жоғары ультрадыбыстық қуат мұнай тамшыларының бірігуіне жол бермей, төмен ультрадыбыстық қуат мұнайды қатты заттардан бөлуді қиындатады.

Зерттеулерде [83] 66 Вт қуатта 20 кГц жиілігі бар ультрадыбыстық зонд жүйесін пайдаланып, 10 минуттық ультрадыбыстық әсерден кейін 80% мұнай өндірісіне қол жеткізілді.

Жұмыс барысында [84] мұнайды өндірудің жоғары дәрежесі (95%-дан

жоғары) сәйкесінше 28 кГц жиілік, 15 мин. ұзақтылық, 400 Вт қуат пен 60°C температура секілді ультрадыбыстың өңдеудің оңтайлы параметрлерінің арқасында алынды.

Осылайша, ультрадыбыстық тербелістердің әсерінен мұнай қалдықтарын салыстырмалы түрде қысқа мерзімде өңдеуге болады. Мұнайды өндірудің жоғары тиімділігі мен екінші реттік ластанудың болмауына қарамастан, өнеркәсіптік жағдайларда мұнай қалдықтарынан мұнайды алу үшін ультрадыбыстық сәулеленуді қолдану өте сирек кездеседі. Ең жиі қолданылатын зертханалық ультрадыбыстық жүйе – ультрадыбыстық зонд жүйесі, ол мұнай қалдықтарын шағын көлемде ғана өңдеу кезінде тиімді болуы мүмкін.

Мұнай қалдықтарын үлкен көлемде өңдеу үшін үлкен ультрадыбыстық тазарту резервуарларын пайдалану қажет, бірақ олардың қалдықтарды өңдеу өнімділігі ультрадыбыстың төмен қарқындылығына байланысты төмендеуі мүмкін [85]. Сонымен қатар, жабдық пен қызмет көрсетудің жоғары құны бұл технологияны өнеркәсіпте қарқынды түрде пайдалануға кедергі келтіреді.

Төмен сапалы мұнай қалдықтарын өртеу. Өртеу – артық ауа мен қосалқы отын болған кезде мұнай қалдықтарын толық жағу үшін ірі мұнай өңдеу зауыттарында кеңінен қолданылатын үрдіс.

Ең жиі қолданылатын жағу пештері – айналмалы пештер мен сұйық төсемді жағу пештері. Айналмалы пештің жану пешінде жану температурасы 980-1200°C диапазонында, ал тұру уақыты шамамен 30 минутты құрайды. Сұйық қабаттағы иннераторда жану температурасы 730-760°C диапазонында болса, тұру уақыты бірнеше күнді құрайды [86]. Жанармайдың икемділігіне, жоғары араластыру тиімділігіне, жоғары жану тиімділігі мен салыстырмалы түрде төмен ластаушы заттардың шығарындыларына байланысты сұйық қабаттағы иннератор төмен сапалы мұнай шөгінділерін өңдеуде әсіресе тиімді болып табылады [87].

Жану өнімділігіне жану жағдайлары, тұру уақыты, температура, бастапқы шикізат сапасы, қосалқы отынның болуы және мұнай қалдықтарын беру жылдамдығы секілді әртүрлі факторлар әсер етуі мүмкін.

Авторлар [88] мұнай қалдығының пиролиз үрдісін қайнаған қабат қазандығына көмір-су суспензиясынан құралған қосалқы жанармай қосу арқылы зерттеп, жану температурасын көмір-су суспензиясының берілу жылдамдығын бақылау арқылы жану температурасын тұрақтандыруға болатындығын көрсетті, жану тиімділігі 92,6% жетіп, түзілген газдардың күл қалдықтарындағы ауыр металдардың мөлшері экологиялық стандарттарға сәйкес келеді.

Жұмыста [89] мұнай шламын мұнай коксты-сулы суспензиямен (PCWS) араластыру арқылы алынған мұнай коксты лайлы суспензияның пиролизі кезінде бұл отынның тұтқырлығы төмен және жану тұрақтылығы қанағаттанарлық екені анықталды, дегенмен оның тиімділігі олардың жануы, күл қалдықтарындағы шығарылатын газ тәріздес өнімдер мен ауыр металдардың құрамы мен сипаттамалары жеткілікті түрде зерттелмеген.

Жұмыс [90] авторлары су аз мөлшерде кездесетін тұнбалар үшін мұнай

қалдықтарының үш түрінің қосалқы отынсыз сұйық қабаттағы жану қондырғысында тікелей жандыру кезінде жанудың жоғары тиімділігіне (98-99%) қол жеткізді. Құрамында су көп мөлшерде кездесетін мұнай қалдықтары үшін тиімділік 51%-ға дейін төмендейді.

Осылайша, арнайы қондырғыларда мұнай қалдықтарын жағу бу турбиналарының жұмысын қамтамасыз ету үшін және зауыттарда жылу көзі ретінде пайдаланылатын құнды энергия көзі болып табылады, сондай-ақ бұл әдісті қолдану нәтижесінде қалдықтардың мөлшерінің едәуір азаюы байқалады.

Мұнай қалдықтарын өртеу әдісі бірнеше дамыған елдерде қолданылады, алайда оның бірқатар шектеулері бар [91]: ылғалдылығы жоғары мұнай қалдығы артық суды азайту арқылы отын тиімділігін арттыру үшін алдын-ала өңдеуден өтуі керек [92]; әдетте жанудың тұрақты температурасын сақтап тұру үшін қосалқы жанармай қажет; жану мен толық емес жанудан ластаушы заттардың бөлінуі мысалы, төмен молекулалық көмірсутектер бөлінуі ауаның ластану мәселесін тудыруы мүмкін; жану үрдісі кезінде пайда болатын түп күлі, тазарту суы және скруббер қалдығы қауіпті, әрі ары қарай өңдеуді қажет етеді, бұл да өнеркәсіпте мұнай қалдықтарын жағуды қиындатады [93].

Мұнай қалдықтарының тұрақтануы/қатуы. Тұрақтану/қату ластаушы заттарды аз еритін немесе аз уытты түрге айналдыру (яғни тұрақтандыру) және құрылымдық тұтастығы (қатыру) жоғары күшті матрицаға инкапсуляциялау арқылы оларды иммобилизациялауға арналған қалдықтарды тез және арзан өңдеу технологиясы болып табылады [94]. Бұл әдіс бейорганикалық қалдықтарды жою үшін кең қолданыс тапты.

Органикалық қалдықтарды тұрақтандыру әдісінің тиімділігін арттырудың мүмкін әдісі органикалық қосылыстардың сорбциясын арттыратын байланыстырғыштарды қолдану болып табылады, бұл арқылы олардың иммобилизациясы жақсарып, байланыстырғыштың гидратациясына зиянды әсерді болдырмайды.

Авторлар [95] мұнай шламдарын қайта өңдеу әдістеріне анализ жасап, қазіргі таңдағы зерттеуді қажет ететін әдістерді ұсынады, алайда қолданыстағы әдістерді қолданудың артықшылықтары мен кемшіліктерін көрсете отырып, бұл әдістердің мұнай қалдықтарының үлкен көлемдері үшін пайдаланудың тиімділігін есептеуге қосымша зерттеу жұмыстарын өткізу қажеттілігін көрсетті.

1.4 Мұнай қалдықтарын жол құрылысында қолдану тәжірибесі

Жоғарыда айтылғандай, мұнай қалдықтары қайталама шикізат ретінде кеңінен қолданылатын қолдану салаларының бірі, яғни негізінен мұнай шламы құрылыс материалдарын өндіру үшін құнды болып табылады. Мұнай шламын кеңінен қолдану жол құрылысында қолданылатын дәстүрлі шикізат - битум [96] және мұнай [97] түрлерін тұтынуды азайтып қана қоймай, сонымен қатар құрылыс саласында жоғары физикалық-механикалық қасиеттері бар материалдарды алуға мүмкіндік береді [98]. Мұнайлы шламын пайдалана отырып, битумдарды алу технологиясы айқын мысал бола алады [96].

Құрылыс өнеркәсібінде мұнай шламын өңдеу өнімдерін пайдалана отырып, жоғары өнімділік пен гидроокшаулағыш және жылу оқшаулағыш материалдарды жасау. Мұнай шламын өңдеу өнімдері органикалық байланыстырғыш ретінде гидроизоляциялық материалдарды өндіруде кеңінен қолданылады [99]. Пайдаланылған майды өңдеу арқылы шатыр материалдары мен гидроокшаулағыш мастикаларға арналған композицияларда мұнай шламын пайдалану битум шығынын (25 - 33%) азайтуға мүмкіндік береді және сонымен бірге өндірілетін құрылыс материалдарының жоғары физикалық-механикалық қасиеттерін сақтайды және жақсартады [100]. Мұнай өңдеу зауыттарының мұнай шламын алдын ала дайындықсыз гидроокшаулағыш композицияның құрамдас бөліктері ретінде пайдалануға болады. Бұл материал дайын майлы-экті эмульсия суспензиясы болғандықтан, компоненттердің (көлем.%) қатынасында: органикалық бөлігі: минералды бөлігі: су, тиісінше тең 2,4:1,6:2,0 тең [101]. Мұндай композиция қоршаған орта үшін өте қауіпті болуы мүмкін, өнімнің құрамында суда еритін мұнай өнімдерінің болуына байланысты, сондықтан ұзақ зерттеулер нәтижесінде гидрофобты құрылыс материалдарын жасау мүмкін болды. Ғылыми әзірлемелердің нәтижесі қатты тұрмыстық және мұнай қалдықтарын көмуге арналған полигондарды құрылыста және гидроизоляциялауда кейіннен шатыр жабындары ретінде құрылымдық элементтер ретінде пайдалана отырып, қаңылтыр түріндегі дайын өнімді алу үшін мұнай қалдықтарын пайдалану әдістері болды.

Әдіс мұнай қалдықтарын қайта өңдеу өнімдеріне жылу электр станциясының күлін, су өткізбейтін сұйықтықтың 10% сулы эмульсиясын, цементті, майлы қалдықтарды және суды қосуға негізделген [101, 256.]. Сондай-ақ мұнай қалдықтарын өңдеу арқылы кеуекті құрылыс материалдары (керамзит, қасбеттік плиткалар) алынады. 366–390 кг/м³ көлемді тығыздығы және 1,24–1,3 МПа беріктігі бар жеңіл толтырғышты алу үшін шикі шихтаның бір бөлігі ретінде мұнай өндірісінің мұнай шламын пайдалану өнім сапасын айтарлықтай жақсартады [102]. Келесі жұмыстарда [103] керамзит өндірісінде мұнай шламын пайдалану технологиясын жасаудың мақсаттылығы қарастырылған. Керамзит өндірісінде жақсы ісінуді алу және саздың көлемдік тығыздығын азайту үшін әртүрлі органикалық қоспаларды қолдану қажет. Негізінен мұндай қоспа ретінде мұнай шламын центрифугалаудың қатты фазасы, сонымен қатар машина жасау, мұнай өңдеу және мұнай өндіру кәсіпорындарының қайта өңделген мұнайы мен мұнай шламы [104] болып табылады.

Авторлар [105] көмірсутекті материалдардың бір бөлігін өндірістік циклге қайтара отырып, сұйық және қатты мұнай шламын (мұнай қалдықтарын) термиялық өңдеу әдісін, сонымен қатар мұнай қалдықтарының қатты қалдықтарынан экологиялық таза құрылыс және жол материалдарын өндіруді ұсынды. Мұнай қалдықтарының бұл түрінің негізі кремний оксиді болғандықтан, мұнай өндірісіндегі мұнай шламын (бұл технология үшін ең қолайлы болғандықтан) керамзит сияқты блокты және сусымалы типтегі кеуекті жылу оқшаулағыш материалға өңдеу әдісі ұсынылды.

Сондай-ақ, әзірлемелердің авторлары мұнай шламын кәдеге жаратудың

екінші әдісін ұсынды, ұсынылған әдістің мәні қалдықтарды брикеттеу және нығыздау арқылы одан түйіршіктердің беріктігі жоғары, пайдалануға жарамды жасанды қиыршық тастарды алу үшін жинақы күйге айналдыру болып табылады, жол және құрылыс салаларында [106]. Алынған қиыршық тас құрылыс материалы жоғары физикалық және механикалық беріктік қасиеттерімен, суды сіңіру сапасымен, суға төзімділігімен және аязға төзімділігімен және оны құрылыс материалы ретінде кеңінен қолдану мүмкіндігімен сипатталады.

Керамзит өндірісі кезең-кезеңімен жүзеге асырылады. Техникалық манипуляциялар нәтижеге жетеді – шикізаттың ісіну коэффициентінің жоғарылауы, күйдіру температурасының төмендеуі [107].

Қасбеттік кірпіштердің механикалық беріктігін, аязға төзімділігін және жоғары кеуектілігін арттыруға мүмкіндік беретін композиция әзірленді және патенттелді [108]. Мұнай шламын пайдалану керамзиттің көлемдік массасының төмендеуіне, ірі фракцияның шығымының артуына және отын шығынының азаюына, өндіріс температурасының төмендеуіне тура пропорционалды. Шикізатқа қоспалар ретінде мұнай шламын қосқанда тығыздықты төмендетудің жоғары тиімділігі керамзит өндірісінде шикізат ретінде аздап тұманды сазды жыныстарды пайдалануға мүмкіндік береді.

"Уфа мұнай өңдеу зауыты" ААҚ институты жүргізген зерттеулер, сондай-ақ бұрынғы одақтың көптеген кәсіпорындарының керамзит өндірісінде тұтқыр мұнай шламын қоспа ретінде пайдалану бойынша осындай қондырғыларды пайдаланудың ұзақ тәжірибесі, массаның 24-30% ылғалдылығымен мұнай шламдары тәжірибелік қолдануға жарамды екенін көрсетті. Мұнай шламының механикалық қоспаларының минералдық бөлігі әдетте табиғи саздарға жақын, біртекті және оның қосылуы шикізаттың пластикалық қасиетін айтарлықтай жақсартады. Ылғалдылығы 30% массаға дейінгі мұнай шламының тұндырғыш қоспасы ретінде қолдану керамзит қиыршық тастың көлемдік тығыздығын 585-тен 385 кг/м³ дейін төмендетеді. Сонымен қатар, алынған керамзит-бетонды құрылыстың қабырға панельдері тығыздығы 900-1000 кг / м³ және жоғары қысу және жыртылу беріктігі бар, бұл оларды қабырға панельдері ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

Құрылыс индустриясында мұнай шламының қалдықтарын жылу оқшаулағыш материалдарын, соның ішінде жылу оқшаулағышы үшін жоғары температуралы талшықтарды, отқа төзімді сазды және полиакриламидті өндіру үшін пайдалануға болады.

Бұйымның көркемдік алуан түрлілігін және беріктігін қамтамасыз ететін қасбеттік тақтайшаларды өндіруде шикізаттың бір бөлігі ретінде мұнай шламын жоғары рентабельді пайдалану мүмкіндігі де бар, сонымен қатар минералды мақта орамы және мақта тақтайшалары түрінде өндіруде.

Экономикалық негізділіктен басқа, мұнай шламын осындай мақсаттарда пайдалану өндірілетін құрылыс материалдарының (қасбет тақтайшалары, керамзит және т.б.) гидрофобтылығын арттыруға мүмкіндік береді және ең бастысы олардың көлемдік тығыздығының төмендеуіне әкеледі [109].

Ғылыми-техникалық әдебиеттерді талдауға сәйкес, қайта өңделген мұнай

қалдықтарын жол құрылысында қолдану сұранысқа ие және басым бағыттардың бірі болып табылады, ондай мұнай шламын пайдалану кеңінен ұсынылған [110]. Жол құрылысында қолданылатын материалдардың қымбаттығына байланысты өндірістік процестердің құнын төмендету және басқарылатын жол құрылысы объектілерінің ұзақ мерзімділігін арттыру мақсатында жаңа технологияларды үнемі іздестіру жұмыстары жүргізілуде.

Осы мақсатта мұнай қалдықтары майлы топырақтың, топырақ цементінің, асфальтбетонның, газдалған бетонның, шламды бетонның құрамында органикалық байланыстырғышқа алмастырғыш немесе қоспа ретінде пайдаланылады, асфальтбетон қоспаларының механикалық беріктігін, аязға төзімділігін, суға төзімділігін арттыру, суды сіңіруді, ісінуді, жол төсемінің араласуын азайту арқылы сапасын айтарлықтай жақсарту. Сонымен қатар мұнай қалдықтарын қауіпсіз кәдеге жарату мәселесі шешілуде. Алғаш рет 20 ғасырдың басында 1915 жылы топырақты шикі, жоғары шайырлы мұнаймен нығайту мүмкіндігі ұсынылды.

Бухара-Гиждуван-Қызыл-Тени (Өзбекстан) жолының кара қиыршық тасты жабындарын (қазіргі асфальт жолдар түрінде) салу кезінде алғаш рет 3:1 қатынасында битуммен қоспада тұтқыр шикі мұнай пайдаланылды [111].

Тюмень ғылыми –зерттеу институты Тюмень облысының тұтқырлығы төмен шикі жіптерімен топырақты нығайту әдісін анықтады [112], сол жылдардағы ғылыми-іздестіру іргелі жұмыстары әлі күнге дейін жол құрылысында ғылыми база ретінде қызмет етеді және технологияны одан әрі дамытудың негізі болып табылады.

Жұмыста [113] көрсетілгендей жол құрылысына арналған қиыршық тасты және топырақты-қиыршық тасты материалдардың топырақтарын нығайту бойынша жүргізіліп жатқан ғылыми әзірлемелер, жоғары шайырлы төмен парафинді шикі мұнай шикізатының сапасы мұнайдың когезиялық және адгезиялық қасиеттерімен анықталады, ол жоғары деңгейде болуы керек.

Жүргізілген талдаулар негізінде [114] шикі мұнайдың жол құрылыстық қасиеттерін жақсарту үшін жол құрылысында қолданылатын мұнай өнімдерінің құрамына цемент немесе әк түріндегі белсенді заттарды қосу қажет екені анықталды.

Өткен ғасырдың 60-70-жылдары бұрынғы одақта әртүрлі ғылыми-зерттеу институттарында ғылыми-зерттеу жұмыстары құм-қиыршық тасты топырақтарды цементпен бірге битум эмульсияларымен нығайтуға бағытталған [115]. Әктің [116], цементтің [117] қосылуы, олардың әртүрлі пропорциядағы индено-алкилароматты шайырдың қосылуымен, күкірт органикалық қосылыстардың әртүрлі концентрациясында [118] құрылымды күшейтетін компоненттер ретінде өзін жақсы жағынан көрсетті.

Жұмыстарда [119,120] кәсіпаралық жолдарда мұнай топырақтарын нығайту үшін мұнай қалдықтарын қолданудың өнеркәсіптік әдістері сипатталған.

Жол топырақтарын және асфальтбетонды жол төсемдерін нығайту үшін шикі мұнайды, құрамында мұнай бар заттарды сынауға, топырақтың шикізаттық базасын арттыру үшін оларды жол құрылысында кеңінен

пайдалануға байланысты бірқатар іргелі ғылыми жұмыстар жүргізілді [121].

Авторларының пікірінше [122], битум мен мұнай шламының топтық және фракциялық құрамында үлкен айырмашылық бар, бұл жол құрылысына битумның орнына мұнай шламын пайдалануға мүмкіндік бермейді.

Ғылыми-зерттеу жұмыстары жүргізіліп [123], нәтижесінде кәсіпшілік мұнай шламына асфальтбетон құрамын қосып битумды ауыстыру мүмкіндігі: - БП-3 желім қоспасы; - мұнайлы топырақтардың құрамында жоғары жақсартылған физикалық-химиялық қасиеттері бар жол құрылыс материалдарын алу үшін әк пен цемент қосылған қоспалардың бар екендігі дәлелденді.

Әртүрлі мұнай шламын пайдалана отырып, жол төсемінің сапасын жақсарту бойынша тәжірибелік жұмыстар жүргізілуде. Мұнай-топырақ қоспасы [124], бетон қоспасы [125], беріктігі жоғары газдалған бетон, ғимараттар мен құрылыстарды жылу оқшаулауға арналған газблоктар [126], асфальтбетон қоспасы [127], мұнай өңдеу зауыттарының ағынды суларды тазарту кезінде пайда болған мұнай шламы негізіндегі шламды бетон, сонымен қатар мұнай өндірісінің шламы [128] өңдеу үшін пайдалы және коммерциялық қызығушылық тудыратын материалдар болып табылады.

Башқұртстан Республикасында «Краснохолмскнефть» мұнай-газ өндіру басқармасы» ЖШС жол құрылысында мұнай шламын пайдалану технологиясын сәтті енгізді [130].

Мұнай шламының жоғары байланыстыру сапасы оның құрамында асфальт пен шайырдың көп мөлшерінің болуына байланысты, бұл оны асфальтбетон қоспасының сапасын жақсартатын байланыстырғыш ретінде жол құрылысында пайдалануға тамаша мүмкіндік береді.

Мұнай шламын қолдану арқылы қоспаның сапасы артады, беріктігі артады, судың сіңуі төмендейді және жол жамылғысының құны айтарлықтай төмендейді, қоршаған ортаға экологиялық жүктемелері аз мұнай өндірісінің қалдықтарын кәдеге жарату жөніндегі экологиялық мәселелер шешіледі.

Жолдың жүріс бөлігіне төселген қоспаны таратады және автогрейдерлермен тегістейді, кейіннен ауыр пневматикалық роликтермен ыстық күйінде нығыздайды [131]. Бұл жұмыстың авторлары [132] мұнаймен ластанған топырақтарды шлак пен күл үйінділері мен шлам қоймалары үшін өткізбейтін экрандарды орнату үшін пайдалануды ұсынды. Мұнаймен ластанған топырақты осылайша пайдалану бірден екі мәселені шешуге мүмкіндік береді – зиянды қосылыстардың металлургия қалдықтарынан топырақ пен атмосфераға көшуін болдырмау, яғни, ол зиянды заттардың жер асты суларымен жанасуын және су ортасына және атмосфераға түсуін болдырмау үшін экран ретінде қызмет етеді, мұнаймен ластанған топырақтар мен штамдарды қоршаған ортаға орналастыруды болдырмайды. Бұл тұрғыда мұнаймен ластанған топырақ қоршаған ортаның ластану көзі ретінде емес, қайталама материалдық ресурс ретінде қарастырылуы керек. Мұнаймен ластанған топырақтарда салыстырмалы түрде жоғары болған кезде, әлсіз шанды суспензиялар және саздақ тарату алдында [133] авторларға белсенді қоспаларды әк немесе цемент ретінде араластыру арқылы қолдану ұсынылады.

Көптеген ғылыми жұмыстардың авторлары [134] биосфера, атмосфера және гидросфера үшін жол құрылысында мұнай-топырақ қабатының жұмыс істеуінің экологиялық қауіпсіздігін дәлелдеді.

Жоғары тұтынушылық қасиеттеріне байланысты: үйлесімділік, тұзға төзімді және жоғары төмен температураға төзімді; агрессивті орта: ауыр жүктемелерге жоғары физикалық-механикалық төзімділік, мұнай шламы асфальтбетон өндірісінде де қолданылады [135]. Мұнай шламын қайта өңдеу арқылы алынған битум және асфальтбетон күрт континентальды климаттың қатал жағдайларына төзімді ұзақ уақыт бойы механикалық пайдалану әсеріне төзімді болуы керек [136].

Автор [86] жол және құрылыс өнеркәсібі үшін коммерциялық стандартты битум алу үшін мұндай мұнай шламын пайдаланудың іргелі мүмкіндігін анықтау үшін ғылыми және тәжірибелік зерттеулер жүргізді. Мұнай шламдарының құрамында көптеген шайырлар, күкірт және асфальтендер бар, бұл мұнай шламдарын жол және құрылыс битумдарын өндіру үшін әлеуетті тамаша шикізат етеді. Жеңіл фракцияларды айдау арқылы авторлар тотықпаған битум алды, бірақ қазіргі уақытта тауар битумын құру мүмкін болмады.

Битум қоспалары Иран Республикасында кеңінен қолданылады, оларда мұнайдың жеңіл сорттарын өндіруде шектеу жоқ, асфальтбетон толтырғыштарымен араласқан қоспалар. Санаттар бойынша жіктелген асфальтбетон жабынының түрлері бар; әуежайлармен теңіз және теміржол порттарымен қапталған жолдар; Қазақстанда әлемдегі алғашқы құрлықтық теміржол автомобиль порты салынды; онда тек жергілікті шикізат пен қайталама шикізатты пайдалана отырып, қазақстандық кен орындарының мұнай өндіру қалдықтарын қайта өңдеу жолымен алынған.

Асфальтбетон толтырғыштары әдетте тастардан жасалған қиыршық тас болып табылады: табиғи, синтетикалық немесе балқытылған металдарды өндіретін металлургиялық зауыттарда шығаратын жанама өнім ретінде өндіріледі. Толтырғыштардың үш түрі де Қазақстан Республикасында шығарылады және олардың қоры іс жүзінде шексіз. Мұндай материалдарды өндіруге келетін болсақ, көп жағдайда табиғи тастарды ұнтақтағыштарда ұсақтау керек, асфальтпен араластыру үшін қажетті ұсақ фракцияны алу үшін қажетті сапаға електен өткізу керек. Асфальтбетонның әртүрлі түрлерін жасау үшін қолданылатын толтырғыштар, сондай-ақ құрылыста қолданылатын қиыршық тас материалдары әртүрлі дәндік өлшемдерді, қаттылықты, төзімділікті, тазалықты, дәннің пішінін, өлшемдерін және бетінің сапасын қамтитын ерекше сипаттамаларға ие болуы керек. Мақсаттар мен міндеттерге сәйкес қиыршық тас материалдары жоғарыда аталған параметрлер бойынша жіктеледі - асфальтбетонға немесе құрылыс құрылымына қажетті беріктік пен көтергіштік қабілетін беру үшін қолданылатын қажетті процестердің бірі. Битум өте маңызды құрамдас болып табылады және онсыз құрылыс пен жол өнеркәсібі қазіргі уақытта жасай алмайды және жол төсемінің сапасын арттыру үшін асфальтбетонды байланыстырғыш ретінде қызмет етеді. Олардың ішінде мұнай – газ кен орны үшін арнайы арналған жол төсімдері бар [138].

Битум шикі мұнайда кездесетін қосылыстардан тұрады және күрделі

химиялық құрылымға ие. Мұнай шламын өңдеу арқылы алынған битум құрамында әртүрлі коллоидты және тоқтатылған көмірсутектердің көп мөлшері бар. Сутегі мен көміртегі битумның екі негізгі элементі болып табылады және олардың массалық пайызы сәйкесінше 10-15 және 70-87% құрайды. Битум құрамында көміртегі мен сутектен басқа азот, фосфор, галогендер және никель, темір, кобальт және ванадий сияқты металдар сияқты басқа элементтер бар. Шикі мұнайды асфальт пен мелтонға бөлуге болады. Асфальт өнімділігін өзгерту үшін қолданылатын қоспалар, әсіресе асфальтбетон жабыны, олардың техникалық сипаттамаларының жақсаруына әкелді. Асфальт қоспалары ретінде пайдаланылған күкірттің алғашқы үлгілері 19 ғасырдың жетпісінші жылдарының ортасында Америка мен Канадада жасалған [139]. Күкірттің жоғарылауы битумның қасиеттерін едәуір жақсартады, оның ішінде өткізгіштігі жоғарылайды, тұтқырлығы төмендейді және битумның агрегацияға адгезиясы жақсарады және механикалық беріктігі жоғары асфальтбетон өндірісінде қолданылады [140]. Әлемнің әртүрлі бөліктерінде күкірт мөлшері жоғарылаған асфальт төсемінің сипаттамалары көптеген аймақтардағы әдеттегі асфальтқа тең немесе жақсырақ өнімділік тұрақтылығын көрсетеді [141]. Кәдімгі асфальтпен салыстырғанда ұзақ қызмет ету мерзімі мен беріктігі сияқты экономикалық факторлар күкірт қосылғаннан кейін асфальтты қолдануға ықпал етеді және асфальт қоспасын өндіруге қажетті температураны төмендету арқылы энергияны үнемдеуді арттырады [142] және ол май негізіндегі еріткіштерге төзімді. Арнайы қоспаларсыз байланыстырғыш ретінде қолданылатын таза битум (асфальт) қоспасы оның физикалық-механикалық сипаттамалары тұрғысынан көптеген кемшіліктерге ие. Әр түрлі битум қоспалары бар модификацияны қолдану арқылы бұл ақауларды жою үшін көптеген күш-жігер жұмсалды. Полимерлер-битумды өзгерту үшін қолданылатын материалдардың ең көп таралған класы [143]. Әр түрлі полимерлердің артықшылықтары мен кемшіліктері бар және оларды өнімнің белгілі бір қасиеттеріне жету үшін битумның сипаттамаларын өзгерту үшін пайдалануға болады [144]. Бұл материалдар битуминозды асфальтбетонның беріктігін арттырады, сонымен қатар ақаулы жарықтардың таралуын болдырмайды, қызмет ету мерзімін ұзартады, асфальт төселген жолдардың құнын төмендетеді және экологиялық мәселелерді түбегейлі шешуге көмектеседі [145]. Өздеріңіз білетіндей, әр түрлі мұнай резервуарларындағы мұнай шламының сипаттамалары шикізаттың шығу географиясына байланысты әр түрлі болады [144]. Жыл сайын ТМД-да шамамен 500 000 тонна мұнай шламы өндіріледі. Мұнай шламдарында суспензия агенттері, дисперсті агенттер және қоршаған ортаға үлкен қиындық тудыратын әртүрлі қоюландырғыштар сияқты қоспалар жиналады. Мұнай шламдарын пайдалы материалдарда, мысалы, төмен молекулалық органикалық қосылыстар мен көміртегі қалдықтарында пайдалану оны кәдеге жарату мәселесін шешуге көмектеседі, сонымен қатар оны цемент пен асфальт өндірісінде қолданады [147]. Мұнай шламдарынан мұнай алу үлкен маңызға ие және бұл құнды материалды ысырап етпеу жолдарын іздеу университеттер мен ғылыми орталықтардың күн тәртібінде бұрыннан бар.

Иранда мұнай қалдықтарын кәдеге жарату шешімдерінің бірі әртүрлі салаларда, соның ішінде құрылыста мұнай шламдарын пайдалану болды. Авторлар асфальт өндірісі үшін мұнай шламын битуммен араластыру процесін зерттеді. Зерттеу нәтижелері бойынша битум молекулаларының тұрақтылығының төмендеуіне байланысты тұтану температурасы төмендейтіні, битум кедергісі төмендейтіні анықталды. Битумға және мұнай шламдарына күкірт қосылды, бұл Маршаллдың беріктігін арттырмады және қарсылықтың төмендеуіне әкелді. Сонымен қатар, модификация үшін SBS полимері қолданылды бұл оң нәтиже берді және үлгілердің беріктігін арттырды. Нәтижелер 25-50% күкірт пен 2-7% бутадиен-стирол полимерін пайдаланған кезде асфальттың төзімділігі артатынын көрсетті. Сондықтан құрамында 30% күкірт бар Marshall асфальтының үлгілері битум мен мұнай шламдарының көмегімен дайындалды. Ең жақсы нәтиже битумдағы 50% мұнай шламы және 2% полимер қоспасы және 15% битум мұнай шламы болды. Бұл қоспалар үнемді [146].

Мұнай қалдықтарынан битум алудың әдісі [149] белгілі. Ол мақсатты өнімді алу және оны одан әрі біріктіру арқылы ауыр мұнай қалдықтарын тотықтыруды қамтиды. Мұнай шламы қоймаларынан мұнайы бар ескі қалдықтар пайдаланылады, олар 5 массадан аспайтын су құрамына дейін сусыздандыру арқылы дайындалады және механикалық қоспалардың құрамына дейінгі минералды құрамдас бөліктер 16,4% массадан аспайды.

Патентте [150] қыздырылған минералды компоненті бар қыздырылған тұтқыр битум арқылы асфальтбетон қоспасын дайындау әдісі келтірілген. Әдістің мәні қыздырылған минералды компонент алдымен құрамында 8-10 % мас су болатын 80-95 °C мұнай шламымен көбікпен араластырылатындығымен түсіндіріледі. Асфальтбетон қоспасы мұнай шламын 150-160°C дейін алдын ала қыздырылған минералды компонентпен араластыру және 140-150°C дейін қыздырылған битум қоспасына қосу арқылы дайындалады. Бұл ретте мұнай шламының мөлшері битум массасының 18-20% құрайды. Өнертабыстың мәні мынада: жұқа пленкамен көбіктенген мұнай шламы минералды материалдың бетіне таралады және битумның қиыршық тас пен құмға адгезиясын арттырады. Болашақта бұл асфальтбетон қоспасын араластыру процесін жеңілдетеді және битумның минералды материалдың бетіне таралуын едәуір жақсартады.

Мұнай шламын қайта өңдеу және кәдеге жарату әдісі бар, ол жоғарғы, ортаңғы қабаттар мен түбіндегі шөгінділерді сақтау бетінен жинап, біріктірілген фазаны алу болып табылады. Әрі қарай фаза гравитациялық типтегі бөлгіш реакторға беріледі. Алынған мұнай өнімі жеңіл қазандық отынына сәйкес келеді, ал қатты тұнба полигонда залалсыздандыруға жатады [151]. Бұл әдісте мұнай шламының құрамында көмірсутегі бар бөлігін терең өңдеу қолданылмайды, бірақ дайындық кезеңінде реагенттер (эмульсаторлар, флот агенттер) қолданылады, бұл мұнай шламын өңдеу құнын арттырады.

Белгілі әдіспен алынған құрамында мұнай бар тауарлық өнім тек отын ретінде қолданылады, онда қайта өңдеу гидроциклондағы мұнай шламын тазарту және деэмульсаторы бар пульсациялық сорғыда гидродинамикалық

өңдеу арқылы жүзеге асырылады [152]. Бұл әдіс экономикалық және экологиялық тұрғыдан тиімсіз, өйткені өңдеудің материалдық шығындары төмен сортты отынды сатудан экономикалық тиімдірек. Сонымен қатар, мұнай шламын жағу атмосфералық ауаның ластануына әкеледі.

Сондай-ақ, көптеген реагенттер мен қосымша еріткіштерді қолданумен ерекшеленетін әдіс бар, бұл экономикалық тұрғыдан тиімсіз. Ол мұнай шламын парафин қатарының төмен молекулалы көмірсутекті еріткішімен араластырудан, одан әрі сүзуден және тұндырудан тұрады. Барлық осы процестер механикалық қоспалармен бірге асфальттардың флокуляциясы мен шөгуін қамтамасыз етеді. Бұл жағдайда алынған мұнай ерітіндісі I сапанын тобындағы мұнай ретінде қолданылады.

Кәдеге жаратудың тағы бір әдісінде термиялық өңдеу және мұнай шламын өзгерту процесінде инертті газ, азот атмосферасы құрылады, бұл пайдалану шығындарының артуына мүмкіндік береді. Бұл ретте тиісті мұнай фракциялары бөлінеді [153]. Сонымен қатар, бұл әдіс отын брикеттерін жасау арқылы мұнай шламымен өзгертіледі. Брикеттерді жағу атмосфераға зиянды заттардың едәуір мөлшерін шығаруға әкеледі; бастапқы шламды толық емес өңдеу жүргізіледі.

Мұнай өңдеу қалдықтарымен жұмыс істеуді зерттеу саласындағы ғылыми әдебиеттерге жүргізілген талдаулар бұл мәселені шешудің кешенді тәсілінің жоқтығын анықтады [154,155].

Көптеген тәсілдер мен шешімдердің болуы осы мәселелерді шешудің бірыңғай жүйелі тәсілін құруға мүмкіндік бермеді. Қоршаған ортаға техногендік жүктемені азайту жөніндегі мақсаттарға қол жеткізу үшін қалдықтарды қайталама шикізат ретінде пайдалану немесе олардың табиғатқа теріс әсерін азайту, олардың пайдалы қасиеттерін қолдануды табу қажет.

Қазіргі уақытта қатты мұнай қалдықтарының кейбір топтарын кәдеге жарату мен қайта өңдеуге және оларды өндірістің аралас салаларында пайдалануға мүмкіндік беретін ресурстарды үнемдейтін технологиялар әзірленуде және кейбір жерлерде енгізілуде. Дегенмен, проблемалардың шиеленісі бар; заманауи технологиялардың болмауы, логистикалық мәселелер, тұтынушылардың маусымдық жұмысы, өндірушілердің нарық қажеттіліктеріне (бұл жағдайда құрылыс индустриясында) бағдарлануының төмендігі, көбінесе экология заңдарының жұмсақтығы. Бұдан шығатыны, мұнай өндіру қалдықтарын кәдеге жарату, қайта пайдалану, бөлек жинау, оларды ресурс айналыма барынша тарту мақсатында мәселелерін шешудің бірыңғай тәсілі қажет [156,157]. Қайталама шикізат ретінде пайдалану үшін мұнай қалдықтарын бөлек жинау қажеттілігі топырақтың ластануының кең таралған сипатына және мұнай өңдеу мен өндіру кезінде мұнай шламының пайда болуының едәуір көлеміне, сондай-ақ пайдалы қасиеттері бар олардың құрамындағы құнды компоненттердің көптігіне ықпал етеді.

Мұнайшламдарын қайталама шикізат ретінде пайдалануға жарамдылығын анықтауға мүмкіндік беретін шекаралық жағдайлар мен негізгі факторларды анықтау үшін мұнай қалдықтарын қолдану бағыттарына салыстырмалы мониторинг және талдау жүргізу қажеттілігі туындайды:

физика-химиялық қасиеттері, мұнайшламдарының құрамы (органикалық бөліктің, механикалық қоспалар мен судың % массаларының құрамы), органикалық бөліктің фазалық құрамы, шығу тегі, өнімдегі мұнай қалдықтарының массалық үлесі.

Бұл факторлар мен жағдайлар өндірістің әртүрлі салаларында қайталама шикізат ретінде белгілі бір мұнай қалдықтарын кәдеге жарату және қайта өңдеу әдістерін таңдауға негіз болуы керек.

Осылайша, мұнай шламын өңдеудің ең сұранысқа ие және перспективалы процесі оларды тауарлық өнімдерді алу және барлық құнды компоненттерді алу үшін қайталама шикізат ретінде пайдалану деп атауға болады деген қорытынды жасауға болады. Жол құрылысы үшін битумның өзіндік құнын төмендету мақсатында битум өндірісіне тартылатын қалдықтардың компоненттерін пайдалану мүмкіндігі бар. Мұнай қалдықтарын тотыққан битумдарды алу үшін шикізат ретінде пайдалану практикалық ғана емес, сонымен қатар экологиялық маңызы бар.

1.5 Мұнай қалдықтарын өңдеудің биологиялық тәсілдері

Суспензиядағы мұнай шламын биологиялық өңдеу ластаушы заттарды тез кетіретін әсерге ие және мұнаймен ластанған топырақты тазарту үшін сәтті қолданылады. Микроорганизмдердің әсерінен деградация ластаушы заттарды аз уытты аралық өнімдерге (органикалық қышқылдар мен альдегидтер) Суспензиядағы мұнай шламын биологиялық өңдеу ластаушы заттарды тез кетіретін әсерге ие және мұнаймен ластанған топырақты тазарту үшін сәтті қолданылады [158]. Микроорганизмдердің әсерінен деградация ластаушы заттарды аз уытты аралық өнімдерге (органикалық қышқылдар мен альдегидтер) немесе көмірқышқыл газы мен судың соңғы өнімдеріне айналдыруға қабілетті.

Мұнай шламының биодеградациясы әдетте микроорганизмдер, көмірсутектер, қоректік заттар мен оттегі арасындағы байланыс максималды болатын дамыған суспензия биореакторларында жүреді. Биореактордың әртүрлі конструкциялары бар, мысалы, ішкі араластыруды қамтамасыз ету үшін көтергіштермен жабдықталған айналмалы барабан, араластыруға арналған жұмыс дөңгелегімен жабдықталған тік резервуар [159,160] немесе көмірқышқыл газы мен судың соңғы өнімдеріне айналдыруға қабілетті.

Көптеген микроорганизмдер, негізінен бактериялар мен саңырауқұлақтар көмірсутектерді ыдыратуға қабілетті, бірақ мұнай шламдарында кездесетін барлық компоненттерді ыдырататын метаболикалық қабілеті бар бірде-бір микробтық штамм жоқ [161].

Авторлар [162] шлам концентрациясы 1,55-12,8% диапазонында суспензия фазасында мұнай шламының биодеградациясын зерттеді және олар көмірсутектердің деградациясы үш түрлі биологиялық микробтық штаммдарды қолдана отырып, 10-12 күн ішінде 80-99% диапазонында болғанын анықтады.

Мұнай шламын биоөңдеу бойынша далалық сынақтар да перспективалы нәтижелер көрсетті. Биологиялық шламның деградациясы қысқа өңдеу

кезеңінде мұнай шламын айтарлықтай дезинфекциялай алатын мұнай шламын жоюға жылдам және тиімді тәсіл болып табылады. Мұнай шламын далада өңдеу үшін осы технологияны қолданудың маңызды проблемасы-өңдеудің салыстырмалы түрде жоғары құны. Мұнай шламының суспензиясы-бұл гетерогенді және сазды қоспасы, ол жұмыс кезінде қиындықтар тудыруы мүмкін, сондықтан алдын-ала өңдеуді қажет етеді. Биологиялық суспензия процесінде ұшпа газ тәрізді қосылыстар пайда болуы мүмкін, сондықтан өңдеу қажет етеді. Биологиялық өңдеуден кейін қоспалар да сусыздандыруды қажет етеді. Осы алдын-ала өңдеулер мен кейінгі өңдеулердің барлығы жалпы шығындарды едәуір арттыра алады. Мұнай қалдықтарын биологиялық өңдеуге арналған операциялық шығындар тоннасына 625 АҚШ доллардан жоғары болды деп есептелді [158, 346.].

1.6 Мұнай қалдықтарын жол битумына қайта өңдеумен қоршаған ортаға техногендік әсерді төмендету негіздемесі

Мұнай шламының пайда болуы мұнай өнеркәсібінің сөзсіз проблемасы болып табылады. Оның уыттылығы мен қоршаған ортаға қолайсыз әсеріне байланысты мұнай шламы тиімді кәдеге жаратуды және қайта өңдеуді қажет етеді.

Өздеріңіз білетіндей, мұнай шламдары мұнайды тасымалдау, өндіру және өңдеу кезінде өндірістік қызмет барысында түзіледі. Мұнай шламдары қоршаған ортаның ең қауіпті ластаушылары болып табылады [37, 166.].

Мұнай шламдары - мұнай өнімдерінен, механикалық қоспалардан және судан тұратын күрделі жүйе. Мұнай шламдарының орташа құрамы төменде келтірілген:

Мұнай өнімдері-10-56 %

Су-30-85 %

Қатты қоспалар-1,3-46 %.

Мұнай шламдарын өңдеу қиын өйткені олар тұрақты су эмульсиялары. Табиғи тұрақтандырғыш ретінде асфальтендер, шайырлар және парафиндер эмульсияларға төзімділік береді.

Әдетте сақтау кезінде мұнай шламдары үш қабатқа бөлінеді, олардың бірі эмульсия, екіншісі ластанған су, үшіншісі механикалық қоспалары бар тұнба [38].

Мұнай шламдарын жою әдістерінің бірі - оларды жағу. Бірақ сонымен бірге шламның көмірсутекті бөлігі жоғалады, сонымен қатар зиянды заттардың көп мөлшері пайда болады [37, 176., 38, 481б.].

Мұнай шламдарын кәдеге жарату мәселесі де күрделене түседі, өйткені мұнай шламдарының құрамы жинақтағыштар үшін әр түрлі. Мұнай шламын өңдеу кезінде мұнай шламының құрамының негізгі сипаттамаларын зерттеу қажет.

Мұнай қалдықтарын жоюдың әртүрлі әдістерімен, мұнай қалдықтарын табиғи ортаға орналастырумен және өңдеу әдісін таңдағанда олардың химиялық компоненттеріне мұқият талдау жүргізу қажет.

Қайталама шикізаттың әрбір партиясына талдау жүргізу қайта өңдеу немесе кәдеге жарату тәсілдерін таңдау және оның болжамды шикізаттың құрамынан шығатын техникалық сипаттамаларын есептеу үшін қажет.

Шикізатты, олардың физика-химиялық құрамын, мұнай шламының органикалық бөлігінің компоненттерінің құрылымы мен қасиеттерін жан-жақты зерттеу сонымен қатар шламның уытты қасиеттерін тұтастай бағалауға, әртүрлі материалдарды өндіруде пайдалану үшін жеке фракцияларды бөлек пайдалану мен оқшаулаудың барлық кезеңдерін болжауға және оларды жоюдың мүмкін жолдарын бағалауға мүмкіндік береді.

Сондықтан модификацияланған битумдарды алу кезінде олардың қолданылуын анықтау үшін Маңғыстаудың әртүрлі кен орындарынан алынған мұнай қалдықтарының физика-химиялық, механикалық қасиеттерін зерттеу қажеттілігі туындайды.

Мұнай шламдарынан мұнай алу мақсатында қайта өңдеу экологиялық және экономикалық тұрғыдан ең перспективалы болып табылады, өйткені ол қайта өңдеу үшін қалдықтардан құнды шикізат алуға мүмкіндік береді. Мұнай шламын өңдеу мұнайдың жоғары мөлшері (> 50%) және салыстырмалы түрде төмен механикалық қоспалар (< 30%) кезінде тиімді болып саналады. Мұнай шламынан мұнай алу 10% - дан төмен болған кезде негізсіз болып саналады [45,1816.].

Егер Маңғыстау облысының мұнайы Жоғары парафинді және ауыр деп есептелетінін ескерсек, онда парафиндердің ерігіштігін зерттеу және химиялық реагенттерді қолдана отырып, жеңіл фракцияны сақтай отырып мұнай қалдықтарын өңдеу параметрлерін таңдау, мұнайды төмен температурада бөлу оны жол битумына қоспалар ретінде одан әрі қолдану үшін қажетті рәсім болып табылады.

Мұнай шламын су, мұнай және қатты фазаларға бөлу әртүрлі әдістермен жүзеге асырылады. Техникалық әдебиеттерді талдай отырып, біз мұнай шламын пайдалану үшін оны өңдеудің екі әдісін ұсынамыз, біреуі мұнай шламдарынан мұнай алумен, екіншісі жол битумдарын алу кезінде тікелей пайдалану.

Мұнай шламдарынан мұнай алу кезінде химиялық және биологиялық әдістер ұсынылады. Химиялық әдістер оңай орындалады, бірақ қайталама ластануға әкеледі, ал биологиялық әдістер экологиялық таза болып саналады.

Суспензиядағы мұнай шламын биологиялық өңдеу ластаушы заттарды тез кетіретін әсерге ие және мұнаймен ластанған топырақты тазарту үшін сәтті қолданылады [158]. Ол үшін биологиялық заттардың әсерін және әктас-қабықша тасымалдаушылармен иммобилизацияланған оңтайлы концентрацияларды мұнай қалдықтарын жою процестеріне зерттеу қажет.

Мұнай шламдары мұнайдан шыққан өнімдер болғандықтан, олардың морфологиялық құрамының ауыр мұнай өнімдеріне ұқсастығы оларды асфальтбетон құрамында одан әрі қолдану үшін битум қосылыстарын өндіру процестерінде пайдалану мүмкіндігін болжайды деп айтуға болады.

Мұнай шламдарынан мұнай алудың және оларды кәдеге жаратудың әртүрлі технологиялары жасалды, олардың кейбіреулері өнеркәсіптік ауқымда

қолданылды. Мұнай шламын бұзу технологияларын таңдау мұнай шламының сипаттамаларына, өңдеу қуатына, шығындарға, кәдеге жаратуды реттеу талаптарына және уақыт шектеулеріне байланысты.

Көптеген дамыған технологиялардың күрделі және операциялық шығындары өте жоғары және оларды ауқымды өңдеу үшін пайдалану тиімді емес.

Мұнай шламынан мұнай алудың тиімділігін арттыру үшін ультрадыбыстық әсер ету әдісі мұздату / еріту өңдеуімен біріктіріледі. Мұнай шламын жоюдың қауіпсіз әдісін қамтамасыз ету үшін тотығуды катайту/тұрақтандыру әдісімен біріктіруге болады. Көбік флотациясы және мұнай шламын биоремедиациялау кезінде биологиялық беттік белсенді заттарды қосу жалпы тиімділікті арттыруы мүмкін [163]. Басылымдарда [164, 165] мұнай шламын өңдеудің аралас технологиялары, эмульсиялық сұйық мембрана және микротолқынды әсер ету процестері, микротолқынды әсер ету және мұздату / еріту, тотығу және пиролиз.

Центрифугалау, беттік-белсенді заттармен мұнай алу, мұздату және еріту, көбік флотациясы және микроорганизмдермен өңдеу сияқты кейбір әдістер құрамында су мөлшері жоғары мұнай шламын өңдеуге қолайлы болуы мүмкін. Жағу әдістері, пиролиз, тұрақтандыру/қатаю, ылғалды азайту үшін мұнай шламын алдын-ала өңдеуді қажет етеді. Биодеградация сияқты өңдеудің басқа түрлері кең ауқымды өңдеу үшін үлкен қолдану мүмкіндігіне және төмен техникалық қызмет көрсетуге ие болуы мүмкін, бірақ микроорганизмдердің деградация процесі өте көп уақытты қажет етеді.

Технологияны таңдау көптеген критерийлерді қамтиды, сондықтан қол жетімді технологиялардың жалпы тиімділігін бағалау қиын. Шешімдерді талдаудың кейбір көп критерийлік тәсілдері технологияны бағалаудың жалпы жүйесін құруға және мамандарға өңдеудің ең қолайлы әдістерін таңдауға көмектеседі.

Мұнай шламын өңдеу әдістерінің артықшылықтары мен шектеулері бар. Өңдеудің тиімді нәтижелеріне аралас жою әдістерін қолдану арқылы қол жеткізуге болады.

Технологиялардың көпшілігі мұнай шламынан көмірсутектерді барынша алуға бағытталған. Мұнай өндіру мұнай шламының қатты қалдықтарын кәдеге жарату үшін мұнай шламының қалдықтарын айтарлықтай азайтуға мүмкіндік береді. Осының есебінен қазақстандық МӨЗ-де өткір тұрған мұнай өңдеу тереңдігін ұлғайту мәселесі шешілуде. Алынған мұнай мұнай-химия өндірісінің қажеттіліктері үшін қайталама шикізат ретінде пайдаланылуы мүмкін.

Соңғы жылдары тотығу, қатаю/тұрақтандыру, еріткішпен экстракциялау, ультрадыбыстық өңдеу, фотокатализ, пиролиз, биодеградация және т.б. сияқты мұнай шламын өңдеудің көптеген әдістері жасалды. [41-43]. Бірақ мұнай шламдарының күрделі құрылымын ескере отырып, жоғарыда аталған әдістердің бірнешеуі ғана қоршаған ортаны қорғаудың қатаң талаптарына және өңдеу шығындарының төмендігіне сәйкес келуі мүмкін. Осылайша, мұнай шламын бұзудың жаңа жолдары мен әдістерін іздеу өзекті болып табылады.

Осыған байланысты, қолдану саласына байланысты берілген қасиеттері

бар жол битумдарын алу үшін мұнай қалдықтарын қайта өңдеу технологиясын әзірлеуге бағытталған зерттеулер өзекті болып табылады.

Жұмыстың негізгі идеясы кен орындары жағдайында мұнай қалдықтарының физика-химиялық қасиеттерін, атап айтқанда мұнай шламдарын және мұнаймен ластанған топырақты (МЛТ) зерттеуге, Мұнай кәсіпшілігі ауданында мұнай өндіру өндірістерінің ОЖ жүктемесін төмендету бойынша экономикалық пайдасы бар және экологиялық әсері бар қосымша мұнай өнімдерін шығара отырып, оларды қайта өңдеу шарттарын іріктеуге және кәдеге жарату қиын мұнай кен орындары негізінде жол қоспасының рецептурасын әзірлеуге бағытталған мұнай-химия қалдықтары.

Техникалық әдебиеттерге жасалған шолу бойынша келесі түйіндер жасалынды:

1. Әдеби деректерді талдау мұнайы бар қалдықтар уыттылығы мен канцерогенділігі бар қоршаған ортаның ластануының негізгі факторларының бірі болып табылатынын көрсетті, бұл оларды залалсыздандырудың кешенді технологияларын әзірлеуді талап етеді.

2. Мұнай шламдарымен жұмыс істеу жүйесінің әлсіз буыны мұнай қалдықтарын бөлек жинау мен сақтаудың болмауы болып табылады, өйткені бұл қалыптасу сатысында оларды дайындамай немесе қайталама пайдалануға ең аз дайындықпен жарамды қалдықтар тобын бөлуге мүмкіндік бермейді.

3. Мұнай шламдарын қайта өңдеу және кәдеге жарату бойынша әзірленетін шешімдер, ең алдымен, қолданылатын технологиялардың экологиялық қауіпсіздігін бағалауды, содан кейін ғана олардың экономикалық тартымдылығын көздеуге тиіс.

4. Мұнай шламын қайта өңдеудің ең перспективалы технологиялары оларды құрылыс материалдарын өндіруде пайдалану болып табылады, ал мұнай шламын залалсыздандыру тек осы өндірістен пайда алу көзі ретінде қарастырылуы керек, пайдалану шығындары оларды табиғи ортаға орналастыру шығындарынан аспауы керек.

5. Жол құрылысы үшін битумның өзіндік құнын төмендету мақсатында битум өндірісіне тартылатын мұнай қалдықтарының компоненттерін пайдалануға болады. Мұнай қалдықтарын тотыққан битумдарды алу үшін шикізат ретінде пайдалану практикалық ғана емес, сонымен қатар экологиялық маңызы бар.

Сонымен берілген диссертациялық жұмыстың мақсаты қоршаған ортаға техногендік жүктемені азайту үшін мұнай шламдары мен мұнаймен ластанған топырақты жоюдың қайта өңдеу технологияларын одан әрі дамыта отырып, микроорганизмдер консорциумын пайдаланып, мұнайды бөліп алу арқылы мұнай битумдарын модификациялау технологиясын әзірлеуді анықтау болып табылады.

2 ЗЕРТТЕУ ОБЪЕКТИСІНІҢ СИПАТТАМАСЫ. ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ ТАЛДАУ ӘДІСТЕМЕЛЕРІ

2.1 Зерттеу объектілерінің сипаттамалары

Мұнай шламы - су, мұнай және механикалық қоспалардан (саз, құм, металл оксидтері) тұратын күрделі физика-химиялық қоспа. Мұнай шламдарының едәуір мөлшері оны өндіру, тасымалдау, сақтау және өңдеу кезінде түзіледі. Мұнай шламын сақтау күрделі экологиялық проблемаларды тудырады, ал оның мұнай бөлігі құнды органикалық шикізат болып табылады. Мұнайшламын қайта өңдеу нәтижесінде көмірсутек газы, отынның тауарлық компоненттері, майлау материалдары, битум және т.б. сияқты тауарлық өнімдерді, сондай-ақ өңделмеген топырақ, күл, күйе, газ тәрізді қайта өңдеу өнімдерін алуға болады.

Мұнай шламдарының физика-химиялық қасиеттерінің кең спектрі оларды жою технологияларының әртүрлілігін анықтайды. Мұнай шламдарын жоюдың көптеген әдістері мен технологияларына қарамастан, олардың ешқайсысы мұнай шламдарының әртүрлі санаттары үшін жеткілікті түрде технологиялық және әмбебап емес.

Эмульсияға әсер ету түріне сәйкес мұнай шламын жою әдістерін екі топқа бөлуге болады – эмульсияның бұзылуымен және оның бұзылуынсыз. Эмульсияны бұза отырып, мұнай шламдарын кәдеге жарату кезінде өнім оны одан әрі пайдалану үшін талап етілетін белгілі бір сапаға жеткізілген шикізат болып табылады. Мұнай шламдарын эмульсияны бұзбай кәдеге жарату кезінде олар мұнай шламының сапасын өзгертуді талап етпейтін өндіріс үшін шикізат ретінде пайдаланылады – бұл негізінен дайын өнімге немесе шикізатқа қоспалар, әдетте, түпкілікті өнімнің сапасын төмендетеді немесе құнын қымбаттатады.

Мұнай өнімдерінің едәуір мөлшеріне байланысты мұнай шламын екінші реттік материалдық ресурстарға жатқызуға болады.

2.1.1 Мұнай қалдықтарының үлгілері

Қазіргі таңда еліміздегі мұнай өндіруші өндірістердің қалдықтарын экономикалық тиімді, экологиялық қауіпсіз қайта өңдеудің әдістері іздестіру жұмыстарын анықтауға бағытталған зерттеу жұмыстары қоғамымыздағы өзекті мәселелердің бірі болып табылады. Диссертациялық жұмыста зерттеу объектісіне алынған Өзен және Жетібай кен орындарының қалдықтарының жинақталатын және ластанған топырақтың (мұнай шламдары) уақытша сақталатын – шлам жинақтаушы орындарына зерттеу жұмыстарын жүргіздік.

Өзен кен орны Маңғыстау облысының оңтүстігінде орналасқан Қазақстандағы ең ірі мұнай кен орны болып табылады. Жаңаөзен қаласы Ақтау қаласындағы облыс орталығынан 150 км қашықтықта орналасқан және олардың арасы автокөлік жолдарымен байланысқан. Тиеу-түсіру жұмыстарын жүргізуге арналған жақын орналасқан темір жол станциялары Өзен және Жетібай

станциялары болып табылады. Каспий теңізінің жағалау сызығы кен орнының шекарасынан оңтүстік-бастыс және батысқа 70-75км арақашықтықта орналасқан.

Сипатталып жатқан кен орындарына жақын елді мекенге Жаңаөзен қаласы жатады, ол кен орнынан 15км оңтүстігірек орналасқан (Сурет 1).



Сурет 1 – Жаңаөзен қаласы мен Өзен кен орны орналасқан ауданның карта-схемасы (Google Maps бағдарламасының көмегімен орындалған)

Өзен кен орны күрделі геологиялық құрылымен және мұнайдың бірегей қасиеттерімен, атап айтқанда парафиннің (29%) және асфальтенді-смолалы компоненттердің (20%) мөлшері жоғары болуымен, сонымен қатар жоғары қату температурасы $+32^{\circ}\text{C}$ сипатталады. Бұл кен орнының өндіруші өндірісі «Өзенмұнайгаз» АҚ болып табылады. Өзен кен орнының тау-кен бөлу алаңының ауданы 31 329,0 га құрайды.

Бұл кәсіпорында мұнай резервуарларын тазалау барысында төгу, ұңғымаларды сынау және өңдеу кезінде төгу, мұнайды өндіру және тасымалдау кезінде оның төгілуі кезінде мұнай қалдықтары түзіледі. Осы түзілген қалдықтардың қоршаған ортаға кері әсері мен техногенді жүктемені азайту мақсатында Өзен кен орынан мұнай қалдықтарының үлгілері алынып, олардың белгілі физика-химиялық қасиеттерін [166] нақтылау үшін зерттеу жұмыстары жүргізілді.

Маңғыстау облысының Өзен (2а-сурет), Жетібай (2б-сурет) кен орындарынан және «CaspіBitum»БК»ЖШС (2в-сурет) мұнай қалдықтарының (МШ) үлгілері 2-суретте келтірілген.



а)

б)

в)

Сурет 2– Өзен (а), Жетібай (б) кен орындарының және «CaspіBitum»БК» ЖШС (в) мұнай қалдықтарының үлгілері

Мұнай шламының құрамына байланысты битумды алу кезінде әр түрлі процестер жүруі мүмкін, яғни ол қоспа ретінде қолданған мұнай шламының қалай әсер етуіне байланысты болады [167,168].

Модификацияланған битум өндірісінде МШ-ын қолданудың көптеген әдістері белгілі болғанымен, оның битум қасиеттеріне әсерін зерттеу олардың табиғатының айырмашылығына байланысты өзекті болып қала береді.

2.2 Мұнай қалдықтарын зерттеудің физика-химиялық әдістері

Диссертациялық жұмыста Өзен кен орнының мұнай шламының физика-химиялық сипаттамалары зерттелді. Мұнай шламының физикалық-химиялық қасиеттерін анықтау үшін резервуарлардан мұнай шламының сынамалары алынды. Мұнай шламының физика-химиялық қасиеттері қолданыстағы нормативтік құжаттарға сәйкес орындалды.

Мұнайдың кинематикалық тұтқырлығын анықтау әдістемесі. Кинематикалық тұтқырлық МЕМСТ 33-2000 бойынша анықталды. Әдістің мәні ауырлық күшінің әсерінен мұнайдың белгілі бір көлемінің азаю уақытын өлшеу болып табылады. Сынақ капиллярлық шыны вискозиметрде жүргізілді.

Мұнайдың фракциялық құрамын анықтау әдістемесі. Органикалық бөліктің фракциялық құрамы ҚР СТ 3924-2011 бойынша кристалл 5000.2 газ хроматографында анықталды. Органикалық бөлікті компоненттерге (асфальтендер, шайырлар, парафиндер) бөлу еріткіштер мен олардың қоспаларын қолдана отырып, бағаналы хроматография әдісімен жүргізілді.

Мұнайдағы механикалық қоспаларды анықтау әдістемесі. Механикалық қоспаларды анықтау МЕМСТ 6370-83 сәйкес жүзеге асырылады. Әдістің мәні сыналатын өнімдерді бензинде немесе толуолда баяу сүзілетін өнімдерді алдын ала еріту арқылы сүзу, сүзгідегі тұнбаны еріткішпен жуу, содан кейін кептіру және өлшеу болып табылады.

Мұнай мен мұнай өнімдеріндегі судың құрамын анықтау әдістемесі. Мұнайдағы судың мөлшері МЕМСТ 2477-65 бойынша анықталды. Әдістің

мәні-суда ерімейтін еріткіші бар мұнай сынамасын қыздыру, содан кейін Дин-Старк тұзағындағы конденсацияланған судың көлемін өлшеу.

Мұнай тығыздығын анықтау әдістемесі. Мұнай тығыздығын анықтау МЕМСТ 3900-85 сәйкес жүргізілді. Әдістің мәні қолайлы ареометрді 20⁰С температурада мұнай сынамасына батыру және ареометрдің көрсеткіштерін тіркеу болып табылады.

Газ хроматографиясы әдісімен мұнай мен газдардың құрамын анықтау. Газдар мен мұнайдың құрамы МЕМСТ Р 54291-2010 және МЕМСТ 31371.1 – 7.2008 сәйкес "Кристалл 5000" және "Кристаллюкс-4000М" сұйық және газ хроматографтарында анықталды. Әдістің жұмыс принципі адсорбенттермен толтырылған бағандарда талданатын компоненттердің адсорбциясы мен десорбциясының бірнеше рет қайталанатын процестеріне негізделген (стационарлық фаза) тасымалдаушы газбен (жылжымалы фаза) алға жылжу. Әрбір зат белгіленген уақытта баған арқылы өтеді және детекторға жазылады.

Мұнай өнімдеріндегі парафиндердің, шайырлардың және асфальттардың құрамын анықтау әдістемесі. МЕМСТ 11851-85 сәйкес мұнайдағы парафиндер, шайырлар мен асфальттерді анықтау жүргізілді. Бұл стандарт мұнайдағы парафиннің массалық үлесін анықтаудың екі әдісін (А және Б) белгілейді. Біз А әдісі бойынша талдаулар жүргіздік, оның мәні мұнайдан асфальтендер шайырлар мен парафиндерді алдын-ала оқшаулау, экстракция және адсорбция әдістерінен тұрады. Кейіннен минус 20⁰С температурада диметилкетон мен толуол қоспасымен парафиннің бөлінуімен аяқталады.

Мұнай шламының құрамының өзгеруіне айтарлықтай әсер ететін негізгі факторлар кен орындарында мұнайдың пайда болу жағдайларына, мұнай кен орындарын игеру және пайдалану тәсіліне, қолданылатын өндіріс технологиясына, технологиялық жұмыс режимдеріне (температура, қысым, сұйықтық қозғалысының жылдамдығы, ағын құрылымы, құбырлардың металл бетінің күйі), мұнайды жинау және тасымалдауға байланысты, сондай-ақ пайдаланылатын кен орны орналасқан жерге байланысты болады.

Мұнай шламдарының айтарлықтай суланған үлгілері де, ылғалдылығы аз үлгілер де зерттелді. Өзен мұнай шламдарында парафиндер мен шайырлар көп болса да, хлорид тұздарының мөлшері әлдеқайда аз. "CASPIBITUM "БК" ЖШС мұнай шламының құрамынан мұнай өнімдерінің ауыр фракциясы 1,4-15,6%, механикалық қоспалар 44,6% және су 24,2%, улы никель мен ванадий анықталды. Мұнай шламдарында шайырлар мен ауыр фракциялардың едәуір мөлшерінің болуы мұнай шламдарын жол битумдарын өндіру кезінде әлеуетті перспективалы шикізат етеді. Битумдарды алдын-ала дайындалғаннан кейін ғана өзгерту үшін тек осы мұнай шламдарын пайдалануға болады.

Тотығу алдында мұнай шламдарының барлық үлгілері ірі механикалық қосылыстардан сүзілген. Мұнай шламдарынан суды кетіру үшін біз ылғалдың тотығу реакторында тікелей булану әдісін сәтті сынап көрдік, ол тиімділігі мен іске асырудың қарапайымдылығымен ерекшеленеді. Шикізаттың тотығу дәрежесі - "сақина және шар" әдісімен анықталған жұмсарту температурасы, яғни эксплуатациялық көрсеткіші бойынша бағаланды.

Мұнай шламдарынан шайырлардың шығуы 10-16% массалық аралықта өзгеретінін көруге болады. Битумдағы шайырлар мен асфальтендердің мөлшері көп, мұнай шламдарындағы ұқсас құрамдармен салыстырғанда майдың мөлшері аз.

Талдау нәтижелері бойынша Өзен кен орындарынан алынған мұнай шламдары жоғары парафинді болып табылады, парафин мұнай шламында неғұрлым көп болса, оның құрамында шайырлар мен асфальтендер аз болады. Егер парафиннің мөлшері көп болса, біздің қондырғыда ыстық айдау әдісі қолданылады. Сондықтан, талдау нәтижелері бойынша Өзен кен орындарындағы мұнай шламының физика-химиялық қасиеттері талаптарға толық жауап беретіндігін және оларды битум модификациясын орнатуда қолдануға болатындығын көруге болады.

Осылайша, мұнай шламын талдау негізінде оларда негізінен мұнайдың ауыр фракциялары болып табылатын мұнай өнімдерінің едәуір мөлшері бар екендігі анықталды [169].

Алынған мәліметтерге сәйкес, мұнай шламының негізгі компоненттері тұрақты үш компонентті жүйе (механикалық қоспалар, май, су) болып табылады. Бұл әртүрлі жағдайларда және мұнай шламдарының жинақталу көздерінде, оларды сақтау нәтижесінде пайда болатын физика-химиялық процестерде шламдардың құрамы мен қасиеттері біртіндеп өзгеретіндігін көрсетеді. Құрамындағы қоспалардың мөлшері мен физика-химиялық сипаттамасы жағынан Өзен мұнай шламының үлгісі тиімді болып табылады, себебі оның құрамында су мен механикалық қоспалар аз, ал бұл битумды дайындауды мұнай шламын битуммен біріктіруді жеңілдетеді.

2.3 Зерттеулерде қолданатын және алынған битумдардың құрамы мен физика-механикалық сипаттамаларын анықтау әдістері

"CaspiBitum"БК" ЖШС битум өндіретін зауыты (Ақтау қ.) ҚР СТ 1373-2005 «Жолдық мұнай тұтқыр битумдар. Техникалық шарттар» талаптарына сәйкес БНД 70/100 және БНД 100/130 маркаларын және түрлендірілген битумдарды шығарады. Битум шығаруға арналған Ақтау мұнай өңдеу зауыты ҚР жол құрылысы индустриясының қажеттіліктерін қанағаттандыру үшін Қаражанбас кен орнындағы мұнайды алғашқы сатыда тотықтыру әдісімен тазартылған (тауарлық) мұнайын битум өндіруде шикізат ретінде қолданады. Бұл жол төсеміне қолданылатын битумның құнының жоғары болуына бірден-бір себеп болып табылады.

Жұмыста зерттеу объектілері ретінде "CaspiBitum "БК" ЖШС өндіретін БНД 70/100 және БНД 100/130 маркалары алынды.

Еуропалық спецификацияға сәйкес (EN 12597) битум шикі мұнайдан алынған немесе толуолда толығымен дерлік еритін және қоршаған орта температурасында өте тұтқыр немесе қатты болатын табиғи асфальтта бар іс жүзінде дым өткізбейтін, жабысқақ және су өткізбейтін материал ретінде анықталады [42]. Битумның бастапқы сипаттамалары көбінесе оның өндірістік және технологиялық процесіне, сондай-ақ битумдағы шикі мұнайдың

сипаттамаларына байланысты екендігі белгілі [170]. Шикі майларды дұрыс айдау процестері битумның қасиеттерін жақсартып алады. Әдетте, ауыр шикі мұнай битумның жоғары өнімділігін береді [171]. Жолдарда да, өнеркәсіптік қосымшаларда да битум климатқа төзімді болуы керек және көлік жүктемесін талап етуі керек, сондықтан реологиялық қасиеттер әртүрлі аспектілерде шешуші рөл атқарады. Функционалды тұрғыдан алғанда битум жоғары температурада жоғары икемділікпен сипатталады (боле 160 °С). Араластыру үшін битум толтырғыштың біркелкі жабылуын қамтамасыз ету үшін айдалатын және жұмыс істейтін қасиетке ие. Сонымен қатар, ол жеткілікті дәрежеде қатты және термиялық крекингке төтеп беру үшін төмен температурада серпімді болып қалады [172-174].

Сондықтан әр түрлі аспектілерден битумның сипаттамалары туралы толық мәліметтердің болуы өте маңызды. Бұл мәліметтер битумды кейбір жағдайда қолдану қиындық туғызғанда керек. Мысалы, фазалық гетерогенділік, дұрыс емес диспергирлеу және полимерлермен тұрақсыздық, сонымен қатар битум материалдарын өндіру кезінде қосымша қосылатын заттармен қиындық тудырады. Мұнай жол битумдарының BND 70/100 және BND 100/130 маркалары үшін "техникалық шарттар" жасалды. BND 70/100 маркалы мұнай жол битумының сынамалары ҚР СТ 1288 "Битумдар мен битум байланыстырғыштар" бойынша сынамаларды іріктеу және сынамаларды дайындау әдістерімен № Т229 резервуарынан алынды.

Мұнай битумдарының МЕМСТ стандарттарына сәйкестігін анықтау үшін келесі негізгі физика-механикалық сипаттамалар анықталды:

Жұмсарту температурасы—бұл салыстырмалы түрде қатты күйдегі битумдардың сұйық фазаға ауысатын температура. Жұмсарту температурасы ҚР СТ 1227 (МЕМСТ 11506-73) бойынша "сақина және шар" әдісімен анықталады. Битум үлгілері тәжірибе барысында белгілі бір аралықтар арқылы стандартты сақиналарға алынды. Ауада немесе суда салқындағаннан кейін сақиналар құрылғының суспензиясындағы тесіктерге орналастырылды. Битумның суспензиясына болат шар қойылды. Сақиналары мен сыналатын битумы бар суспензия глицерин мен суы бар ваннаға салынып, плитқада минутына жылдамдығымен ($5\pm 0,5$) қыздырылды. Битумы бар шар құрылғының негізіне тиетін температура қажетті деп саналды және екі анықтаманың орташа температурасы есептелді.

Инениң ену тереңдігі немесе пенетрация жанама түрде битумдардың қаттылық дәрежесін сипаттайды. Пенетрация – бұл стандартты пішінді дененің (калибрленген инениң) жартылай сұйық және жартылай қатты өнімдерге ену тереңдігін сипаттайтын көрсеткіш, бұл дененің өнімге ену қабілетін және өнімнің осы енуге қарсы тұруын анықтайды. Ол ҚР СТ 1226 (МЕМСТ 11501-78) бойынша пенетрометрмен анықталады. Термостатта 25°С кезінде 1 сағат ұстағаннан кейін, битум үлгісі бар шыныаяқ 25 °С температурасы бар суы бар ваннаға орналастырылды және 5 с жүктеме кезінде 100 г стандартты инениң ену тереңдігі анықталды.

Пенетрация индексі битумның коллоидтық дәрежесін немесе оның күйінің таза тұтқырлықтан ауытқуын сипаттайды. Ол келесі эмпирикалық формула

бойынша анықталады (1):

$$0,02(20-ИП)/(10+ИП) = (\lg 800-\lg П)/(t_p-25) \quad (1)$$

мұнда, ИП – пенетрация индексі; П – 25 °С, 0,1 мм пенетрация; t_p – жұмсары температурасы, °С.

Созылу (дуктильділік) – бұл битумның жіпке созылу қабілеті, ол үзілген кезде пайда болатын жіптің ұзындығымен анықталады. Бұл көрсеткіш жанама түрде битумның жабысуын (адгезиясын) сипаттайды және оның компоненттерінің табиғатымен байланысты. Созылу ҚР СТ 1374 (МЕМСТ 11505-75) бойынша ЦКБ-974Н дуктилометрмен анықталды.

Сынғыштық температурасы-салқындату әсерінен битум тұтқыр серпімді күйден сынғыш күйге ауысатын температура. Битумнан бөлінетін газ тәрізді өнімдердің тұтану температурасы оның отқа төзімділігін сипаттайды.

Үлгілердің ИҚ спектрлері Spectrum-65 Фурье ИҚ спектрометрінде КВг кюветтерінде және КВг таблеткаларында алынды.

Битумның элементтік құрамын (С, Н, N, О, S құрамы) анықтау үшін "Elementar Vario EL III" элементтік анализаторы қолданылды. Битумдардың үлгілері арнайы капсулаларға орналастырылды, олардан барлық ауа оттегі ағынының әсерінен шығарылды, содан кейін олар талдауға жіберілді. (қайнату температурасы: 950-1200 °С (қалайы контейнерлерінде жағуға байланысты 1800 °С).

BND 70/100 битум асфальтендердің микроскопиялық құрылымын зерттеу 100 кВ үдеткіш кернеуде JEM 100CX электронды микроскобында жүргізілді.

2.4 Мұнай қалдықтарын биоремедиациялау бойынша тәжірибелік зерттеулер жүргізу әдістемесі

Lactobacillus spp. UMBK-1T микроорганизмдер консорциумы, әктас-ұлтас ұнтақтары, Өзен және Жетібай мұнай шламдары (Маңғыстау облысы, Қазақстан) мұнай өндіру кен орнынан іріктеліп алынды.

Микроорганизмдер консорциумдарының микробиомасының құрамын жан-жақты зерттеу жаңа молекулалық-генетикалық әдістердің пайда болуымен мүмкін болды, атап айтқанда жаңа ұрпақтың секвенирлеу әдісі NGS (NextGenerationSequencing) қолданылды. Осы әдіс бойынша бактериялардың метагеномдық құрамын зерттеу өсіру кезеңінсіз жүзеге асырылады, бүкіл геномдық ДНҚ тікелей бөлініп талданады. Классикалық Sanger секвенирлеуінен айырмашылығы, NGS платформалары миллиондаған шағын ДНҚ фрагменттерін екі жағынан параллель оқуға мүмкіндік береді, нәтижесінде көптеген деректерді анықтайды. Бір рет іске қосқанда NGS берілген тапсырмаларға байланысты бірнеше ондаған мыңнан бірнеше миллиардқа дейін нуклеотидтердің реттілігін анықтай алады [178].

Сынама дайындау процесінде MiSeqIllumina (АҚШ) құралында реттілік үшін индекстері бар ДНҚ фрагменттері алынды. Деректер MiSeqReporter бағдарламасы арқылы I6SrRNAгеннің v3 және V4 аймақтарын Greengenes

Danabase халықаралық базасының тиісті анықтамалық штамм учаскелерімен салыстыру арқылы өңделеді. Деректер тікелей препараттан алынған, қоректік ортада өсіру сатысы болған жоқ [178]. Мұнайдан тазартылған топырақ сынамасының гексан сығындысын хроматографиялық талдау нәтижесінде кем дегенде 90% ықтималдығы бар 23 органикалық қосылыс анықталды. Газды хроматография жүйесін басқару және нәтижелерді өңдеу үшін Agilent MSD Chem Station(1701 EA нұсқасы) бағдарламалық жасақтамасы пайдаланылды.

Lactobacillus spp. UMBK-1T микроорганизмдер консорциумымен өңделген ерітінді (МКӨЕ) түрінде қолданылған. Пластмассадан жасалған контейнер (40 литр), хлорсыз 20 литр су құйып, 1 кг препарат құйылды. Толығымен ерігенше ағаш кесіндісімен араластырып, құрамында хлор жоқ тағы 15 литр су қосылды. Мұқият араластырып, контейнерді жаппай, микроорганизмдерді ояту үшін 26 сағатқа қалдырдық. Қолдану дозалары, *Lactobacillus spp. UMBK-1T* микроорганизмдер консорциумымен өңделген ерітіндісі зерттеу нәтижелерінде келтірілген.

Жұмыста мұнай қалдықтарын биоремедиациялауда жергілікті әктас-ұлутас қалдықтарын иммобилизациялаушы ретінде қолданылатындықтан, оның химиялық-минералогиялық құрамы анықталды.

2.4.1 Әктас-ұлутас қалдықтарының химиялық-минералогиялық құрамын анықтау әдістемесі

Әктас-ұлутас сынамасының химиялық-минералогиялық құрамын зерттеу Алматы қаласындағы (Қазақстан) "ЦеЛСИМ" ЖШС сынақ зертханасында орындалды. Рентгендік фазалық талдау (РФТ) CuK_α -сәулеленуде жаңартылған ДРОН-3М дифрактометрінде жүргізілді. Рентгенограммалар 10...70 градус бұрыштар интервалында алынады. Сынама дайындау келесі схема бойынша жүргізілді. Алдымен зерттелетін зат ағат ерітіндісінде ұнтақ күйіне дейін үгітілді, содан кейін ұнтақ плексигласс кюветіне құйылды, ол алдын-ала вазелинмен майланған болатын сосын ұнтақты аздап басамыз. Әрі қарай, текстураны жою үшін артық ұнтақ пышақпен кесілді. Дериватографиялық талдау (ДТА) ХКҰ фирмасының "Derivatograph Q-1500D" жаңартылған қондырғысында жүргізілді. Талдау жүргізу үшін сынама дайындау келесі тәртіпте өтті. Зерттелетін зат ағат ерітіндісінде ұнтақ күйіне дейін үгітілді. Содан кейін зерттелетін зат тигельге құйылды. Термограммаларды түсіру минутына 10⁰С қыздыру жылдамдығымен 1000⁰С дейін жүргізілді. Al_2O_3 ұнтағы термопарада эталон ретінде пайдаланылды, термограммаларды түсіру минутына 10⁰С қыздыру жылдамдығымен 1000⁰С дейін жүргізілді.

3 МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫ МЕН МҰНАЙМЕН ЛАСТАНҒАН ТОПЫРАҚТЫ ТИІМДІ ӨНДЕУ МҰМКІНДІКТЕРІН ЗЕРТТЕУ

3.1 Мұнай шламдарының құрамы мен физика-химиялық сипаттамаларын талдау, олардың битумды модификациялауда пайдалану мүмкіндіктерін зерттеу

Маңғыстау облысының мұнай өндіру кен орындарының (Өзен және Жетібай кен орындарының мысалында) мұнай қалдықтарының физика-химиялық қасиеттерін талдау «Кен-Сары» ЖШС-нің «Арыстан» кен орнының химиялық зертханасында жүргізілді. Зерттеу жұмыстары Ш.Есенов КТИУ мен «Кен-Сары» ЖШС-нің арасындағы екі жақты меморандумның негізінде жасалынды ((Қосымша Г) Кен-Сары» ЖШС-нің басшылығына бірлескен жұмысы үшін алғыс білдіреміз).

Физика-химиялық құрамын анықтау үшін мұнай шламдарына физика-химиялық талдау жүргізілді. Жүргізілген талдаулардың нәтижелері 1 және 2-кестеде келтірілген.

Мұнай шламының физика-химиялық сипаттамасын анықтау үшін зерттеу объектілерінен: Өзен (1-үлгі), Жетібай (2-үлгі) кен орындарының резервуар-қоймаларынан алынған мұнай сынамалары және "CaspіBitum "БК" ЖШС мұнай шламы (3-үлгі) алынды.

Кесте 1 – Мұнай шламдарының физика-химиялық сипаттамалары

Мұнай шламының көрсеткіші	Үлгі 1	Үлгі 2	Үлгі 3
Құрамындағы су мөлшері, % масс.	0,3	38,9	24,2
Механикалық қоспалар мөлшері, % масс.	5,99	37,8	44,6
Құрамындағы хлорлы тұздардың мөлшері, мг\л	1744,7	2339,4	6328,9
Құрамындағы парафин, % масс.	16,0	22,5	4,3
Құрамындағы шайыр, % масс.	10,9	8,4	15,6
Құрамындағы асфальтендер, % масс.	0,7	0,5	1,4

Талдау нәтижелері бойынша МШ массалық құрамы келесідей көрсеткішті құрайтыны анықталды: механикалық қоспалар 5,99%, су 0,3%, хлорлы тұздар - 1744,7 мг/дм³. Мұнайдағы тұздардың болуы оны өндеу кезінде ерекше ауыр және әр түрлі қиындықтар тудырады [171]. Аппаратура бітеліп қалатындықтан тұздар негізінен ыстық аппаратурада сақталады. Суда еріген тұздар су буланған кезде бөлінеді. Кристалданған тұздардың бір бөлігі осы беттерге жабысып, оған қатты қыртыс түрінде орналасады.

Кейде бұл тұз қабықтары сынып, мұнай ағынымен алынып, келесі аппаратурада тұнбаға түседі. Өзен мұнай шламдарындағы судың мөлшері орташа мөлшерде болғандықтан, ол битумды модификациялайтын қондырғыға айдау кезінде буланып кетеді [172].

Жетібай кен орнының мұнай шламындағы (КЭГ) шайырлардың құрамы 8,4% құрайды, асфальтендер-0,5%, парафиндер-22,5% құрайды. Талдау

нәтижелері бойынша Өзен және Жетібай мұнай шламдарының құрамында парафин көп, ал және "CaspiBitum "БК" ЖШС мұнай шламында парафиннің мөлшері 4,3 мас. % екенін көруге болады. Мұнай шламында парафин неғұрлым көп болса, оның құрамында шайырлар мен асфальтендер соғұрлым аз болады. Егер парафиннің көп мөлшері болса, біздің қондырғыда бар ыстық айдау әдісін қолданамыз. Сондықтан, талдау нәтижелері бойынша Жетібай мен Өзен кен орындарының мұнай шламының физика-химиялық қасиеттері талаптарға толық жауап беретіні және оларды битум модификациясын орнатуда қолдануға болатындығы анықталды, сондықтан әрі қарай зерттеулерге осы үлгілер таңдалды.

Кесте 2 – «CASPIBITUM»БК» ЖШС битум резервуары-қоймасының мұнай шламының физика-химиялық қасиеттері

№	Көрсеткіштің атауы	Нәтиже	Сынақ әдісі
1.	Судың мөлшері, мас. %	24,2	МЕМСТ 2477
2.	Механикалық қоспалардың құрамы, мас. %	44,6	МЕМСТ 6370
3.	Хлорлы тұздарының мөлшері, мг/л	6328,9	МЕМСТ 21534
4.	Мұнайдағы металдардың мөлшері, ppm: қорғасын (Pb) никель (Ni) темір (Fe) марганец (Mn) ванадий (V) мырыш (Zn)	102,6 9,0 31477,9 13,1 18,0 22,7	әдістеме
5.	Парафин мөлшері, мас. %	4,3	МЕМСТ 11851
6.	Шайыр мөлшері, мас. %	15,6	МЕМСТ 11851
7.	Асфальтен мөлшері, мас. %	1,4	МЕМСТ 11851

2-кестенің нәтижелері бойынша мұнай шламы негізінен механикалық қоспалардан (44,6 %) тұрады, құрамындағы хлорид тұздарының мөлшері – 6328,9 мг/л, шайырлар – 15,6% және асфальтендер - 1,4% масс. құрайды, ал ылғалдылығы–24,2%. Парафиндердің мөлшері төмен-4,3 %. Мұнай құрамында бірнеше металдар бар: қорғасын (Pb), никель (Ni), темір (Fe), марганец (Mn), ванадий (V), мырыш (Zn). Кестеде көрсетілгендей, темірдің мөлшері (Fe) ең жоғары – 31477,9 ppm.

"CASPIBITUM "БК" ЖШС мұнай шламының құрамында мұнай өнімдерінің ауыр фракциясының 1,4-15,6%, механикалық қоспалардың 44,6% және судың 24,2%, улы никель мен ванадий анықталды. Бұл мұнай шламдары битумдарды алдын ала дайындалғаннан кейін ғана өзгерту үшін пайдаланылуы мүмкін. Мұнай шламдарында шайырлар мен ауыр фракциялардың едәуір мөлшерінің болуы мұнай шламдарын жол битумдарын өндіру кезінде әлеуетті перспективалы шикізат етеді.

Сондай-ақ, мұнай шламынан бөлінген судың физика-химиялық қасиеттерін анықтау үшін зертханалық зерттеулер жүргізілді. Талдау нәтижелері 3-кестеде келтірілген.

Кесте 3 – Бөлінген судың физика-химиялық қасиеттері

Көрсеткіштің атауы	Нәтижесі	Сынақ әдісі
pH ортасы	5,7	МЕМСТ 26449.1-85
Тығыздық, г/см ³	1,002	МЕМСТ 18995.1-73
Кальций мөлшері (Ca ²⁺), мг/дм ³	120,2	МЕМСТ 26449.1-85
Магний мөлшері (Mg ²⁺), мг/дм ³	48,6	МЕМСТ 26449.1-85
Калий және натрий қосындысы, мг/дм ³	1714,0	Есеп
Хлордың мөлшері (Cl ⁻), мг/дм ³	217	МЕМСТ 26449.1-85
Сульфат мөлшері (SO ₄ ²⁻), мг/дм ³	3285,4	МЕМСТ 26449.1-85
Карбонат мөлшері (CO ₃ ²⁻), мг/дм ³	жоқ	МЕМСТ 26449.1-85
Гидрокарбонат мөлшері (HCO ₃ ⁻), мг/дм ³	610	МЕМСТ 26449.1-85
Қосынды минерализациясы, мг/дм ³	5995,2	Есеп
Сулин бойынша су түрі	HCO ₃ -Na	
Судың жалпы кермектігі, мг-экв/л	10,0	МЕМСТ 26449.1-85

Зерттеу нәтижелері судың жалпы минералдануы 5995,2 мг/дм³ және тығыздығы 1,002 г/см³ болатын әлсіз тұзды ерітінділер екенін көрсетті. Сулин бойынша су түрі- натрий гидрокарбонаты. Сутектік көрсеткіші (pH) бейтарапқа жақын орта – 5,7 тең. Суда 3285,4 мг/дм³ дейін сульфат иондары бар. Кальций мен магний иондары орташа есеппен 120,2 мг/дм³ және 48,6 мг/дм³ деңгейінде болады, нәтижесінде су 10,0 мг-экв/л жететін мәнде қатты болады. Жалпы алғанда, калий мен натрий 1714,0 мг/дм³ құрайды.

Жұмыста Өзен кен орнының мұнай шламының физика-химиялық сипаттамалары зерттелді. Мұнай шламының физикалық-химиялық қасиеттерін салыстырмалы анықтау үшін басқа резервуарлардан мұнай шламының сынамалары алынды. Мұнай шламының физика-химиялық қасиеттері қолданыстағы нормативтік құжаттарға сәйкес орындалды (кесте 4).

Кесте 4 – Өзен кен орнының мұнай шламының негізгі физика-химиялық сипаттамалары

№	Көрсеткіштің атауы	Сынақ нәтижесі	Сынақ әдісіне нормативтік құжат
1	2	3	4
1	20°С температурадағы мұнайдың тығыздығы, кг/м ³	920,3	ҚР СТ 2.153-2008

4 –кестенің жалғасы

1	2	3	4
	15°С температурада мұнай тығыздығы, кг/м ³	924,1	ҚР СТ 2.153-2008
2	Парафиннің жаппай құрамы, мас. %	18,5	МЕМСТ 11851-85
3	Судың массалық құрамы, мас. %	0,00	МЕМСТ 2477-65
4	Хлор тұздарының концентрациясы, мг/дм ³	21,5	МЕМСТ 21534-76
5	Механикалық қоспалардың жаппай құрамы, мас. %	0,0025	ҚР СТ 2.153-2008
6	Қаныққан бу қысымы	кПа	МЕМСТ 1756-2000
7	Фракцияның шығу, % көлем.: 200 °С	21,5	МЕМСТ 2177-99
	300 °С	38,2	МЕМСТ 2177-99
8	Ағымның жоғалу температурасы, °С	- 6,0	МЕМСТ 20287-91
9	Күкірттің массалық үлесі, мас. %	1,19	МЕМСТ Р 51947
10	50 °С температурадағы кинематикалық тұтқырлық, мм ² /сек	140,4	МЕМСТ 31391-2009
11	Күкіртті сутектің массалық құрамы, ppm	0,0	ҚР СТ 1473-2005
12	Метил - және этилмеркаптандардың жаппай құрамы, ppm	0,0	ҚР СТ 1473-2005
13	Хлорорганикалық қосылыстардың құрамы, ppm	0,0	ҚР СТ 1529-2006

4-кестеден механикалық қоспалардың (0,0025%), хлорид тұздарының мөлшері 21,5 мг/дм³ екенін, ал су жоқ екенін көруге болады. Тұндырғыштардағы механикалық қоспалардың концентрациясының жоғарылауы фазалық интерфейстегі су тамшыларының коалесценциясы кезінде аралық қабаттағы механикалық қоспалар мен тұрақтандырғыш бөлшектердің концентрациясы болатындығымен түсіндіріледі, өйткені су глобулаларының қорғаныш қабықшаларын құрайтын механикалық қоспалар су фазасына өтпейді.

300°С дейін фракцияның өнімділігі 38,2% құрады, бұл жеңіл мұнай фракциялары толығымен буланбағанын көрсетеді. Мұнайдағы күкірттің массалық мөлшері 1,19% құрады, парафиндер 18,5% масс. және тығыздығы (1,002 г/см³) мен кинематикалық тұтқырлығы (140,4 мм²/сек) жоғары болуымен сипатталады.

Мұнай шламының құрамының өзгеруіне айтарлықтай әсер ететін негізгі факторлар кен орындарында мұнайдың пайда болу жағдайларына, мұнай кен

орындарын игеру және пайдалану тәсіліне, қолданылатын өндіріс технологиясына, технологиялық жұмыс режимдеріне (температура, қысым, сұйықтық қозғалысының жылдамдығы, ағын құрылымы, құбырлардың металл бетінің күйі), мұнайды жинау және тасымалдауға байланысты, сондай-ақ пайдаланылатын кен орны орналасқан жерге байланысты болады.

Мұнай шламдарының айтарлықтай суланған үлгілері де, ылғалдылығы аз үлгілер де зерттелді. Өзен мұнай шламдарында парафиндер мен шайырлар көп болса да, хлорид тұздарының мөлшері әлдеқайда аз. "CASPIBITUM "БК" ЖШС мұнай шламының құрамынан мұнай өнімдерінің ауыр фракциясы 1,4-15,6%, механикалық қоспалар 44,6% және су 24,2%, улы никель мен ванадий анықталды. Мұнай шламдарында шайырлар мен ауыр фракциялардың едәуір мөлшерінің болуы мұнай шламдарын жол битумдарын өндіру кезінде әлеуетті перспективалы шикізат етеді. Битумдарды алдын-ала дайындалғаннан кейін ғана өзгерту үшін тек осы мұнай шламдарын пайдалануға болады. Зерттелетін мұнай шламдарының әр түрлі фракциялық құрамы болды (кесте 5). Кестеден Өзен кен орнының мұнай шламдарындағы жоғары қайнаған органикалық бөліктің массалық үлесі 63,8 % құрайтынын көруге болады, бұл оны тотыққан битумдарды өндіру үшін пайдалануға мүмкіндік береді.

Кесте 5 – Мұнай шламдарының пайдаланылатын үлгілерінің фракциялық құрамы

Фракция	Қалдық қысымдағы қайнау температурасы (p _{қалд}), °C	Қалдық қысымдағы қайнау температурасы, °C (қайта есептеу)	Массалық үлес, % масс.
1 Үлгі			
Су	-	98-99	0,3
1- фракция	75-85	200-215	8,7
2- фракция	140-195	280-350	14,6
Қалдық	>320	>450	63,8
шығындар:	12,6	-	
2 Үлгі			
Су	-	98-99	30,3
1- фракция	90-145	195-255	21,5
2- фракция	145-195	255-320	38,2
Қалдық	>320	>450	6,1
шығындар:	3,9	-	

6 - кестеде асфальтендер, шайырлар мен майлардың шығуы, сондай-ақ зерттелетін мұнай шламдарының топтық құрамы көрсетілген.

Салыстыру үшін кестеде "CASPI BITUM "БК" ЖШС шығаратын BND 70/100 маркалы битумға байланысты мәліметтер келтірілген. Тотығу алдында мұнай шламдарының барлық үлгілері ірі механикалық қосылыстардан сүзілген. Мұнай шламдарынан суды кетіру үшін біз ылғалдың тотығу реакторында

тікелей булану әдісін сәтті сынап көрдік, ол тиімділігі мен іске асырудың қарапайымдылығымен ерекшеленеді. Шикізаттың тотығу дәрежесі - "сақина және шар" әдісімен анықталған жұмсарту температурасы, яғни эксплуатациялық көрсеткіші бойынша бағаланды.

Кесте 6 – Мұнай шламдары мен битумдардағы асфальтендердің, шайырлардың, майлардың құрамы

Өнім	ШЫҒЫМ, % масс.		
	шайыр	асфальтен	май
МШ Үлгі 1	10,9	0,7	72,2
МШ Үлгі 2	15,6	1,4	75,4
Битум BND 70/100	33,58	16,39	50,21

Мұнай шламдарынан шайырлардың шығуы 10-16% массалық аралықта өзгеретінін көруге болады. Битумдағы шайырлар мен асфальтендердің мөлшері көп, мұнай шламдарындағы ұқсас құрамдармен салыстырғанда майдың мөлшері аз.

Талдау нәтижелері бойынша Өзен кен орындарынан алынған мұнай шламдары жоғары парафинді болып табылады, парафин мұнай шламында неғұрлым көп болса, оның құрамында шайырлар мен асфальтендер аз болады. Егер парафиннің мөлшері көп болса, біздің қондырғыда ыстық айдау әдісі қолданылады. Сондықтан, талдау нәтижелері бойынша Өзен кен орындарындағы мұнай шламының физика-химиялық қасиеттері талаптарға толық жауап беретіндігін және оларды битум модификациясын орнатуда қолдануға болатындығын көруге болады.

Осылайша, мұнай шламын талдау негізінде оларда негізінен мұнайдың ауыр фракциялары болып табылатын мұнай өнімдерінің едәуір мөлшері бар екендігі анықталды [171].

Алынған мәліметтерге сәйкес, мұнай шламының негізгі компоненттері тұрақты үш компонентті жүйе (механикалық қоспалар, май, су) болып табылады. Бұл әртүрлі жағдайларда және мұнай шламдарының жинақталу көздерінде, оларды сақтау нәтижесінде пайда болатын физика-химиялық процестерде шламдардың құрамы мен қасиеттері біртіндеп өзгеретіндігін көрсетеді. Құрамындағы қоспалардың мөлшері мен физика-химиялық сипаттамасы жағынан Өзен мұнай шламының үлгісі тиімді болып табылады, себебі оның құрамында су мен механикалық қоспалар аз, ал бұл битумды дайындауды мұнай шламын битуммен біріктіруді жеңілдетеді.

3.2 Мұнай шламдарындағы парафиннің ерігіштігін зерттеу

Мұнай шламын өңдеу үшін парафинді қосылыстар түрінде кездесетін негізгі компоненттің әрекетін зерттеу қажет. Әдістердің көпшілігі қымбат, ұзақ уақытты қажет етеді және тіпті қоршаған ортаның қайта ластануын тудырады [179]. Әдеби деректерді талдау негізінде парафинді еріткішпен алу аталған

әдістерден мұнай алудың ең тиімді әдісі болып табылады [180]. Жоғарыда айтылғандарға байланысты амбарлы мұнайдан парафиннің түсуі зерттелді және алынған мәліметтер негізінде экстракция әдісімен мұнай өнімдерін алу үшін ең тиімді еріткішті немесе еріткіш жүйені анықтау жұмыстары жүргізілді. Зерттеу нысаны ретінде Өзен мұнай кен орнынан амбарлы мұнайының сынамасы алынды.

Мақсаты қату температурасы жоғары мұнайдағы парафиннің ерігіштігін тәжірибелік зерттеу болды. Өзен кен орындарындағы мұнайдың физикалық-химиялық қасиеттерінің нәтижелері 7-кестеде келтірілген.

Кесте 7 - Өзен кен орындарындағы мұнайдың негізгі физика-химиялық қасиеттері

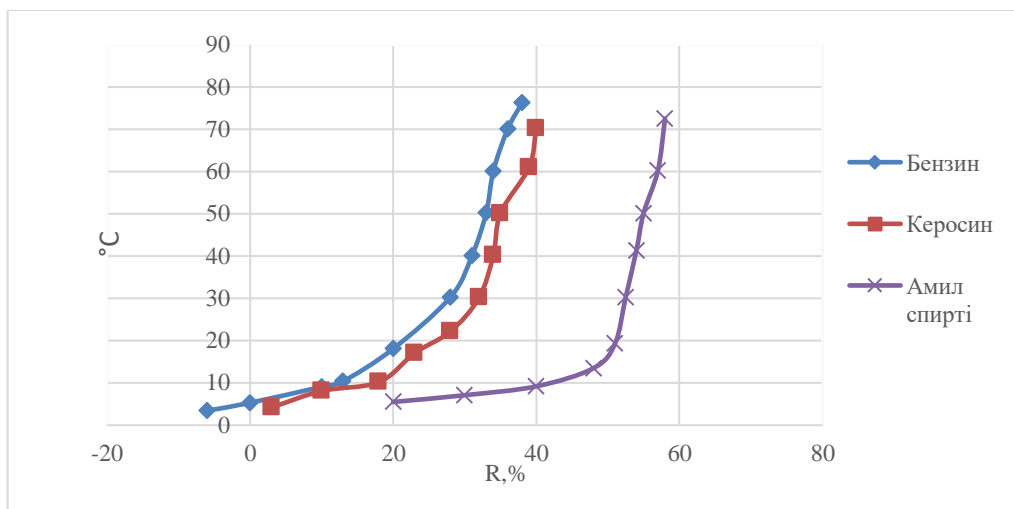
Параметрлердің атауы	Өлшем бірлік	Сынақ нәтижесі
20°C-де мұнай тығыздығы	кг/м ³	920,3
15°C -де мұнай тығыздығы	кг/м ³	924,1
Қату температурасы	°C	-10°C
Парафиннің салмақтық мөлшері	% масс.	18,5
Судың салмақтық мөлшері	% масс.	0,00
Хлорлы тұздардың концентрациясы	мг/дм ³	21,5
Механикалық қоспалардың құрамы	% масс.	0,0025
Күкірттің салмақтық мөлшері	% масс.	1,19
50°C-тағы кинематикалық тұтқырлық	мм ² /сек	140,4
Фракция шығымы:	% көлем.	
- 200°C дейін		21,5
- 300°C дейін	% көлем.	38,2
Күкіртсутектің салмақтық мөлшері	млн ⁻¹ (ppm)	0,0
Метил- и этилмеркаптандардың салмақтық мөлшері	млн ⁻¹ (ppm)	0,0
Хлорорганикалық қосылыстардың мөлшері	млн ⁻¹ (ppm)	0,0

Талдау нәтижелері бойынша Өзен кен орнының мұнайы жоғары парафинді және қату температурасы жоғары мұнайға жатады. Жоғары парафинді майларды айдау кезінде парафин құбырдың ішкі қабырғаларында сақталады. Бұл құбылыстың алдын алу үшін жоғары парафинді майларды тасымалдау кезінде ыстық айдау әдісі қолданылады. Бұл ретте құбырдың әрбір 25-150 км ұзындығынан кейін мұнай қосымша қыздырылады. Бұл оны өндіру, тасымалдау және өңдеу процестерін қиындатады және қымбаттатады.

Сондай-ақ, жоғары қатаю температурасы бар парафиннің ерігіштігіне зертханалық зерттеулер жүргізілді. Парафиннің ерігіштігін зерттеу нәтижелері 3-суретте келтірілген.

Тәжірибелер парафиндердің ерігіштік қасиетінің салқын еріткіштерде төмендеуіне негізделген (экстракция). Бұл жағдайда кристалданған парафинді

мұнай ерітіндісінен центрифугалау арқылы бөлуге болады. Алынған мәліметтерге сәйкес ерітіндіден белгілі бір температурада түсетін қатты фазаның мөлшері туралы, ал олардың құрамдас талдауы құрамы туралы түсінік алуға болады.

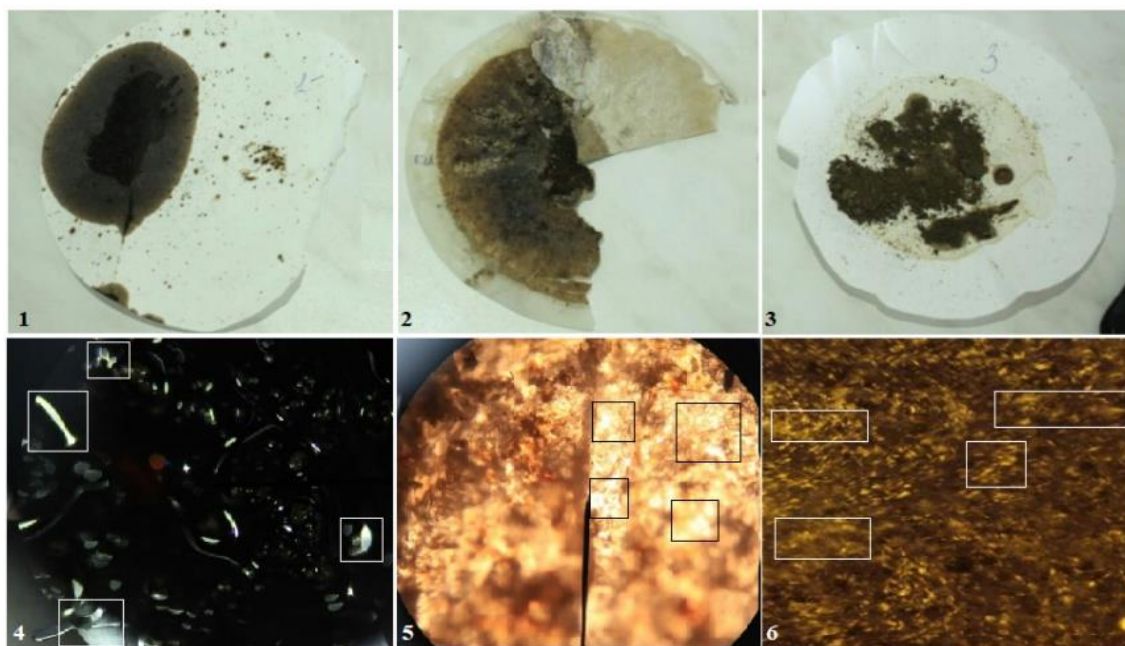


Сурет 3- Парафиннің бензинде, керосинде және амил спиртіндегі ерігіштігі

Парафиннің ерігіштік қисықтары индикативті қисықтардың сипатына ие. Әр түрлі еріткіштердегі парафин белгілі бір заңдылықтармен монотонды түрде ериді. Парафиннің ерігіштігі қыздыру температурасы жоғарылаған сайын артады, оның балқу температурасына сәйкес келетін ординат осіне параллель сызықтарға асимптотикалық жақындайды [181].

Бұл парафиннің балқу температурасында оның шексіз ерігіштігі болатынын білдіреді. Балқу температурасы төмен және 45-65°C аралығында болғандықтан, парафиннің ерігіштігінің күрт өзгеруі өте аз температура аралығында болады (10-нан 50°C-қа дейін). Парафиннің ерігіштігі оның балқу температурасы неғұрлым төмен болса, соғұрлым жоғары болады. Сондай-ақ, парафин еріткіш ретінде алынған мұнай өнімінің үлес салмағы аз болған сайын оңай ериді. Парафиннің ерігіштігінің жоғарылауы тек C_6H_{14} дейін байқалады. Әрі қарай, еріткіштің молекулалық салмағының біртіндеп төмендеуімен оның парафинге қатысты еру қабілеті төмендей бастайды, өйткені сұйытылған көмірсутек газдарында парафиннің бутаннан метанға ерігіштігі төмендейді.

4-суретте 1, 2 және 3 сандары бензиндегі парафиннің ерігіштік процесін көрсетеді, ал 4, 5 және 6 сандары эмульсиядағы, сүзгі қағазындағы және топырақтағы парафиннің микросуреттерін көрсетеді.



Сурет 4 – Парафин бөлшектерінің микроекескіні
 1) эмульсия; 2) – сүзгі қағазындағы парафин; 3) - тазартылған топырақ;
 4) эмульсиядағы парафин бөлшектері; 5) сүзгіге бекітілген парафин;
 6) топырақта жайылған парафин

Тәжірибелерде қолданылатын амил спирті метан класына жатады. Сонымен, парафиннің амил спиртінде ерігіштігінің басталуы 7°C температурада жүреді. Парафиннің керосиндегі (полярылы емес еріткіш) және амил спиртіндегі (полярылы еріткіш) ерігіштігін салыстыру еріткіш молекуласында хош иісті циклдің болуы оның парафиндерді еріту қабілетін төмендететініне әкеледі (Кесте 8).

Кесте 8 - Еріткіш молекуласындағы хош иісті циклдің әсері

Еріткіш	Полюсті топ	Класс	Парафиннің 100 мг еріткіште еруі
Бензин $\gamma=0,646 \text{ г/см}^3$	Полюссіз топ	Қоспа*	0,5
Керосин	Полюссіз топ	Ауыр көмірсутектер	0,45
Соляр майы	Полюссіз топ	Қоспа**	0,45
Амил спирті	ОН	Метанды	0,5

* изооктан негізіндегі шекті көмірсутектер қоспасы

** парафин, нафтен және хош иісті көмірсутектер қоспасы

Еріткіш молекуласында нафтен циклінің болуы олардың парафиндерді ерітіндіге айналдыру қабілетін арттырады. Парафиннің көмірсутекті еріткіштердегі ерігіштігі көбінесе олардың химиялық табиғатына байланысты. Бұл жағдайда алкандарда (сұйық парафинді көмірсутектер) және нафтендерде

парафин хош иісті көмірсутектерге қарағанда жақсы ериді. Парафиннің ерігіштігі [182] формуласымен анықталады:

$$\lg R = A(\lg T - K), \quad (2)$$

мұнда, R - парафиннің g -да ерігіштігі, 100 г еріткіште; (T) - абсолютті температура; A – парафиннің қасиеттеріне тәуелді тұрақты; K -еріткіштің қасиеттеріне тәуелді тұрақты.

Формула (1) қызықты, өйткені оны түрлендіру кезінде біз температураға тәуелді ерігіштікті аламыз, ал бұл тәуелділік дәрежеге байланысты, яғни жоғары температурада ерігіштік төмен температураға қарағанда сандық жағынан үлкен болады.

$$R = \frac{T^A}{e^{2,3AK}} \quad (3)$$

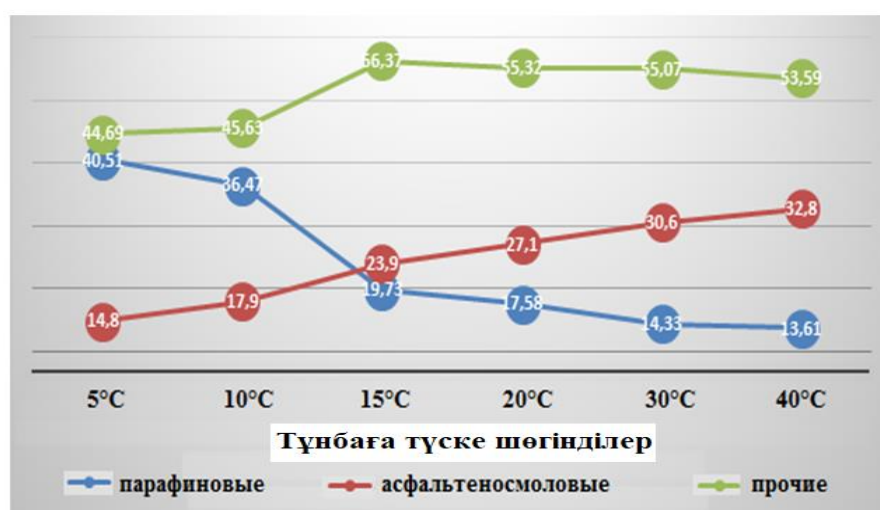
Мәселен, меншікті салмағы 0,588 г/см³ бензиндегі Маңғышлақ мұнайының "жеңіл балқитын" парафин фракциясы с $\gamma = 0,646$ г/см³ бензинмен салыстырғанда едәуір ерігіш. Жалпы, парафиннің бензинде, амил спиртінде ерігіштігі шамамен бірдей. Алкандарда (сұйық парафинді көмірсутектерде) және нафтендерде парафиннің ерігіштігі хош иісті көмірсутектерге қарағанда жоғары. Мұнайдың құрамындағы парафиндердің кристалдану процесі кристалды емес компоненттердің, атап айтқанда шайырлы заттардың және т.б. болуымен күрделене түсетіні анықталды. Парафин шайырларды оңай адсорбциялайды және нәтижесінде пайда болған шайырдан қорғайтын қабат оның өсуін қамтамасыз ететін жаңа қабаттардың кристалда одан әрі шөгуіне жол бермейді. Бұл процесті зерттеу үшін екі колбаға сәйкесінше 40°C және 54°C балқу температурасы бар парафин ерітінділері орналастырылды. Біріншісінде парафинмен (40°C), құрамында асфальт-шайырлы заттар бар бірнеше тамшы мазут қосылды, термостатта ұсталды. Термиялық өңдеуден және баяу салқындағаннан кейін, мазут түтігінде желе түріндегі қатты құрылым пайда болды. Екінші түтікте құлаған парафин кристалдары түбіне қоныстанды. Себебі құрамында парафин бар мұнай ерітіндісіндегі дисперсті күйдегі асфальтендер шайырлармен бірге кристалдану орталықтары бола алады, олардың айналасында парафин кристалдарының кластерлері пайда болады. Сонымен, асфальтендер мұнай салқындаған кезде ерітіндіден парафиннің түсуіне ықпал ететін материал ретінде қарастырылуы мүмкін.

Зертханалық жағдайда жүргізілген тәжірибелік зерттеулерде мұндай шөгінділердің пайда болуы қатты фазаның басқа компоненттерін елемей, мұнайдан парафиннің түсуінің басталу температурасымен байланысты. Алайда мұндай болжамның жарамдылығы негіздемені талап етеді. Осыған байланысты, асфальт-шайыр шөгінділерінің айналасында парафин кристалдарының жиналуын негіздеу үшін біз әртүрлі температурада мұнайды центрифугалау әдісін қолдандық [183,184]. Зертханалық жағдайда парафинді мұнай ерітіндісінің центрифугалануы температураның дәйекті төмендеуімен максималды деңгейге жететін тұнбаның табиғи өсуін көрсетті (Сурет 5).



Сурет 5 – Мұнайды центрифугалауда температура төмендегенде тұнбаның өсуі

Тұнбаның нәтижелері белгілі бір температурада түсетін қатты фазаның мөлшері туралы, ал олардың құрамдас талдауы құрамы туралы түсінік береді. Тұнбаның максималды мөлшері егер центрифугалау уақыты шамамен бірдей болып қалса, 10-15°C температурада алынады. Ерітіндіден қатты фазаның бөлінуінің ең үлкен қарқындылығы температураның төмендеуінің алғашқы кезеңдеріне тән. Алайда, түсетін қатты фаза дисперсияның жоғары дәрежесімен ерекшеленеді, сондықтан оған қатысты ағынның жүк көтергіштігі жоғары, яғни кристалдар немесе қатты фаза бөлшектері неғұрлым жұқа болса, центрифугалау кезінде оларды бөлу соғұрлым қиын болады. Сонымен, температураның төмендеуімен тұнба мөлшерінің айқын өсуі байқалады. Екінші жағынан, $t = 5^\circ\text{C}$ температурада, тым болмаса оның максималды мәніне тең тұнба күту керек еді. $T = 5^\circ\text{C}$ температурада тұнба $t = 10^\circ\text{C}$ температураға қарағанда аз алынады (6-сурет).



Сурет 6 – Центрифугалау кезінде тұнбаға түскен шөгінділердің мөлшері

Бұл жағдайда мұнай ерітіндісінің ұстау қабілетінің жоғарылауы оның тұтқырлығының жоғарылауына байланысты болды. Егер температураның төмендеуімен центрифугалау уақыты үнемі артып отырса, онда зертханалық тәжірибелермен расталатын тұнба мөлшерінің үздіксіз өсуіне қол жеткізуге болатыны анық. Алынған тұнбаның талдауы және бөлінген қатты шөгінді фазасының құрамдас бөлігі ерекше қызығушылық тудырады. Бастапқы 5°C температурада парафин шөгінділерінің түсуі шамамен 40,51%, ал 10°C дейін көтерілгенде бұл мән 36,47% дейін төмендейді. Сонымен қатар, температураның 15°C-тан 40°C-қа дейін көтерілуі мұнай ерітіндісінен парафинді шөгінділердің төмен пайызын береді.

Бұл парафиннің көп бөлігі асфальтендер мен шайырлардың айналасында жиналатындығына байланысты, олар парафин бөлшектерінің кристалдану орталықтары болуы мүмкін. Асфальт-шайырлы шөгінділерге қатысты кері байланыс бар, яғни температура жоғарылаған сайын олардың шөгінділердегі мөлшері сіз күткендей артады. Басқа шөгінділердің (қалдықтардың) құрамы өзгермелі, бұл ретте ұлғаюы 5°C–тан 15°C-қа дейінгі температурада, тиісінше 44,69%-дан 56,37%-ге дейін байқалады, содан кейін - (15°C-тан 40°C-қа дейін), 56,37%-дан 53,59%-ға дейінгі шамада төмендеуді көреміз. Қалдықтардың едәуір мөлшері әктас жыныстарының бөлшектерінің болуымен түсіндіріледі. Айта кету керек, бұл бөлшектер мұнайдағы асфальт-шайырлы және парафинді шөгінділердің жинақталу (жабысу) орталықтары болып табылады. Центрифугалау парафинді шөгінділердің толық түспейтінін көрсетеді.

Мұнайдан парафиннің ішінара түсуіне асфальт-шайыр шөгінділерінің ұстау қабілеті әсер етеді. Эксперименттік мәліметтерге сәйкес, біз температура төмендеген сайын парафиннің кристалдану орталықтарын асфальтендер мен шайырлар құрайтынын анықтадық.

3.3 Жоғары парафинді мұнаймен ластанған топырақты тазарту тиімділігін зерттеу

Топырақты мұнайдан тазартудың перспективалық бағыты-әртүрлі тасымалдаушыларда (шымтезек, вермикулит және т. б.) микроорганизмдерді иммобилизациялау [185]. Көптеген жағдайларда 6 мен 9 арасындағы бейтарап рН ортасы биологиялық ыдырау үшін өте қолайлы екені белгілі [186]. Сонымен, біздің тұзды (сәл сілтілі) топырақтарымыз үшін тасымалдаушыны ұнтақ-жасау арқылы енгізу мұнаймен ластанған топырақтың микроорганизмдермен байланысын жақсартады [187]. Тасымалдаушыда иммобилизацияланған микроорганизмдер консорциумының бактерияларының жасушалары ауа-райының әсерінен өзгеріске ұшырамайды және ыстық климатта өміршеңдігін сақтайды.

Мұнай өндіретін өңірлердегі қоршаған ортаның ластану проблемаларына байланысты *Lactobacillus spp. UMBK-IT* микроорганизмдер консорциумымен бұзылуы қиын мұнаймен ластанған топырақты тазарту тиімділігін зерттеу үшін өнеркәсіптік қалдықтарды қолдану, бактерияларды жергілікті әктас-ұлутас

тасымалдаушылармен иммобилизациялау басқа зерттеу жұмыстарында кездеспейді.

Бұл тарауда *Lactobacillus spp. UMBK-1T* микроорганизмдер консорциумымен жергілікті әктас-ұлутас қалдықтарымен иммобилизациялай отырып, құрамында парафині жоғары мұнаймен ластанған топырақты биоремедиациялаудың оңтайлы жағдайларына зерттеу жүргізілді.

Парафинді мұнаймен қаныққан топырақты тазартудың қолданыстағы әдістерін, технологиялары мен құралдарын талдау олардың іс жүзінде жоқ екенін көрсетті, ал қолданыстағы әдістер парафинді толық тазартуға мүмкіндік бермейді [188-191].

Мұнай өндіретін мұнай кәсіпшіліктеріндегі түрлі апаттар кезінде туындайтын негізгі экологиялық проблема топырақтың ластануы болып табылады. Бұл жағдайда топырақтың су-ауа режимі бұзылады, табиғи тотығу-тотықсыздану реакцияларының күрт төмендеуі байқалады. Мұнай өндіру кәсіпорындары мұнай қалдықтарын, мұнай төгілулерін санкцияланған және санкцияланбаған орналастыру нәтижесінде және техногендік авариялар нәтижесінде топырақтың беткі қабатының ластануына әкеледі. Төгілген мұнай жинақтаушы технологиялық сарайларға және төгетін мұнай қалдықтарына (СҒК) төгіледі. Дегенмен, топырақ жоғары қатаю температурасы бар, құрамында шайырлар мен асфальтендер бар мұнайға малынған және кептірілгеннен кейін асфальт тәрізді түзілімге айналады.

Осыған байланысты мұнаймен ластанған топырақты тазарту өзекті мәселе болып табылады, өйткені мұнаймен ластанған жерлерді өзін-өзі қалпына келтіру процесі 25 жылдан астам уақытқа созылуы мүмкін.

Мұнаймен ластанғаннан кейін топырақты қалпына келтірудің табиғи процестері өте ұзақ уақытқа созылады, ал оларды өзін-өзі тазартудың негізгі агенттері жергілікті көмірсутекті тотықтырғыш микроорганизмдер болып табылады. Топырақ көмірсутегін тотықтыратын микрофлораны эко-қауіпсіз биологиялық препараттармен ынталандыру рекультивацияның перспективалы әдістерінің бірі болып табылады [192].

Біз эксперименттік зерттеулерде мұнайдың парафинді көмірсутектері *Lactobacillus spp. UMBK-1T* микроорганизмдер консорциумымен оңай ыдырайтынын анықтадық.

Мұнаймен ластанған топырақты тазарту әдісі белгілі [193], оның ішінде мұнаймен ластанған топырақты әкпен өңдеу және алынған қоспаны одан әрі термиялық өңдеу үшін оны пешке тасымалдау керек. Мұнайдың ыдырау процесі топырақтан ылғалды әкпен сіңіру реакциясының жылу әсері нәтижесінде топырақты әкпен араластырған кезде басталады. Сондай-ақ, пеште термиялық өңдеу кезінде кальций карбонатын сульфат түріне айналдыру арқылы қоршаған ортаға күкірт диоксидінің бөлінуі жойылады. Топырақты өңдеу бөлек қондырғыда жүзеге асырылатындықтан, бұл әдіс топырақтың үлкен мұнаймен ластанған жерлерін тазарту үшін тиімсіз болуы мүмкін.

Авторлар [194], топырақты мұнай мен мұнай өнімдерінен тазарту әдісін ұсынды, сұлы кебегімен сабаны және күріш кебегі қосылған сұйық биокомпосты пайдаланғанда 25-30°C-тан жоғары температурада биологиялық

ыдырауы нәтижелілігін көрсетті. Шикізаттық сұлы қабығының құрамында лигнин және ыстық суда еритін заттармен сұлы сабанындағы целлюлозаның жоғары мөлшері, оны биологиялық ыдырауда пайдаланудың орындылығын көрсетеді. Мұнай өнімдерімен 7,02% ластанған топырақ (зертханалық зерттеуде) 3-4 аптадан соң, пайыздық мөлшері бойынша: 3,4% төмендеді.

Жұмыста [195], мұнаймен ластанған топырақты толтырғыш пен микроорганизмдерге негізделген бакрепаратпен өңдейді. Бұл жағдайда байыту фабрикасының байыту шламы толтырғыш ретінде пайдаланылады, ал *Pseudomonas fluorescens* және *Azotobacter chroococcum* дақылдары микроорганизмдер ретінде пайдаланылады, олар шлам : VKG RCAM00538:ain RCAM00539 = 8:1,5:0,5 қатынасын алады. Бірақ құрамында флокулянттар, көбіктендіргіштер және т.б. сол сияқты қоспалары бар байыту шламын толтырғыш ретінде қолдану биологиялық заттардың метаболикалық белсенділігіне теріс әсер етеді, сонымен қатар топырақты тазарту тиімділігін төмендетуі мүмкін. Сондықтан, зерттеу жұмысында мұнаймен ластанған топырақты микроорганизмдер консорциумымен тазарту дәрежесін анықталды.

Өзен мұнай өндіру кен орындарының әртүрлі учаскелерінен мұнаймен ластанған топырақтардағы мұнайдың құрамы 9-кестеде келтірілген.

Мұнай құрамы жеткілікті жоғары (110-170 г/кг) мұнаймен ластанған топырақты биоремедиациялаудың ұзақтығы зерттелді, ол микроорганизмдер консорциумы неғұрлым тиімді жұмыс істеуі үшін жағдай жасау есебінен 89% - дан астам мұнайдың жойылуын қамтамасыз ету кезінде 30 күннен аспайды.

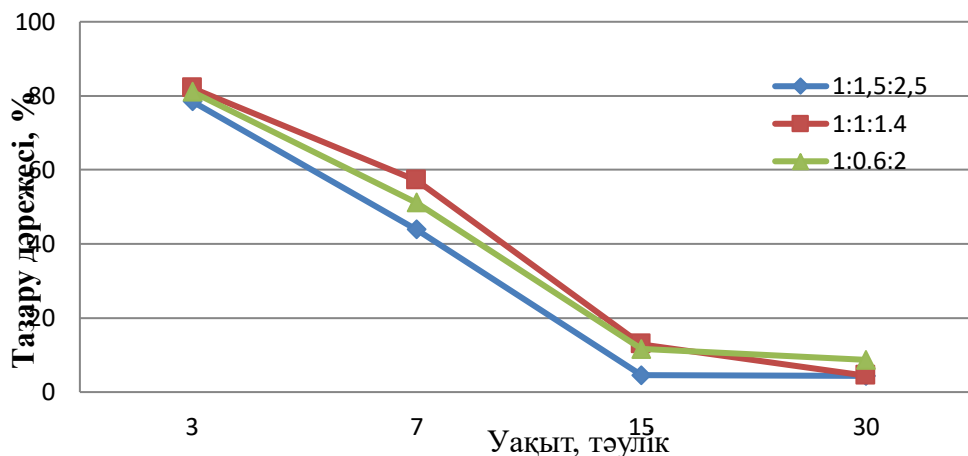
Кесте 9 - Мұнаймен ластанған топырақтағы мұнайдың бастапқы құрамы

Көрсеткіш	Мұнаймен ластанған топырақ учаскелері		
	№1	№2	№3
Мөлшері, г/кг	141,7±3,7	140,3±5,14	160,7±4,9

Мұнаймен және мұнай өнімдерімен ластанған топырақ-топырақты биоремедиациялау биокультураны одан әрі иммобилизациялау және кейіннен топырақты қопсыту үшін толтырғыштың қатысуымен микроорганизмдер консорциумымен жүргізілді. Таңдалған әктас қалдықтарын топыраққа енгізу топырақты құрғақшылықтан сақтай отырып, ылғалды ұзақ уақыт ұстауды қамтамасыз етеді, сонымен қатар әктас ылғал топырақпен әрекеттескенде биологиялық заттың метаболикалық белсенділігін арттыратын жылу әсерімен қамтамасыз етіледі. Әктас топырақтың бетінде биокультураның табиғи иммобилизациясы жүреді. Әктас-қабық бөлшектерінің дамыған бетінде биокультураның табиғи иммобилизациясы да жүреді. Аталған жағдайларды жасау есебінен мұнаймен ластанған топырақты биоремедиациялаудың тиімділігі артады.

Lactobacillus spp. UMBK-1T микроорганизмдер консорциумының 1:100 қатынасында суда алдын ала сұйылтылған сулы суспензиясын мұнаймен ластанған топыраққа (МЛТ) енгізу кезінде биоремедиация дәрежесін анықтау бойынша зертханалық тәжірибе жүргізілді. Мұнаймен ластанған топырақ Өзен

мұнай өндіру кен орнындағы мұнай қорынан алынды. Белгілі бір уақыт аралығында араластыру жүргізілді және топырақтың ылғалдылығы бүкіл тәжірибе барысында 60-65% деңгейінде сақталды, содан кейін қалдық мұнай мөлшері анықталды. Зерттеулер (7-сурет) 10 күн ішінде мұнай мен мұнай өнімдерінің тұрақты жойылуын көрсетті.



Сурет 7 – Мұнаймен ластанған топырақты микроорганизмдер консорциумымен тазарту дәрежесінің ұзақтығы мен арақатынасының әсері

Жетібай мұнай өндіру кен орнындағы "ҚалжанҚұрылыс" полигонында мұнаймен ластанған топырақтың биоремедиация дәрежесін зерттеу бойынша дала жағдайларында тәжірибе жүргізілді (Қосымша Г). Мұнайдың бастапқы мөлшері $167 \pm 4,9$ г/кг, ал парафиндердің мөлшері 136 г/кг болды.

Толтырғыш пен микроорганизмдер консорциумын енгізу мынадай арақатынаста: 1:1,5:2,5; 1:1:1,4 және 1:0,6:2 жүзеге асырылды. Белгілі бір уақыт аралығында топырақты қопсыту және ылғалдандыру жүргізілді. Топырақтың ылғалдылығы тәжірибе барысында далалық ылғалдың максималды сыйымдылығының 60% деңгейінде сақталды. Топырақ учаскесінің мөлшері $4 \times 3 = 12 \text{ м}^2$ болды. Зерттеу нәтижелері мұнай мен мұнай өнімдерінің қалдық құрамын 3 тәуліктен кейін – $125,1 \pm 2,8$ г/кг, 7 тәуліктен кейін – $102,1 \pm 2,1$ г/кг, 15 тәуліктен кейін – $52,1 \pm 3,2$ г/кг, 30 тәуліктен кейін – $8,3 \pm 1,1$ г/кг осылай көрсетті. Осылайша, топырақтың тазалану дәрежесін ескере отырып, объектіні тазарту дәрежесі 89% - дан асады деп санауға болады.

Осылайша, ұсынылған әдіс топырақтағы парафинді мұнайды 15-30 күн ішінде күрт төмендетуге мүмкіндік береді. Жергілікті әктас ұлутас ұнтағымен микроорганизмдерді иммобилизациялай отырып, *Lactobacillus spp. UMBK-1T* эмбебап микроорганизмдер консорциумын пайдалану мұнай мен мұнай өнімдерін минималды шығындармен және қысқа мерзімде тұрақты түрде жоюға мүмкіндік береді. Ұсынылған әдістің өнеркәсіптік қолданылуы қиындық тудырмайды, далада оңай орындалады, өйткені арнайы жабдық қажет емес.

3.4 Жергілікті топырақтардан тасымалдаушы бактерияларды иммобилизациялай отырып, мұнаймен ластанған топырақты микроорганизмдер консорциумымен ремедиациялау

Мұнаймен ластанған топырақты тазалау әдістерінің бірі– биоремедиация әдісі болып табылады. Біз диссертациялық жұмыста қойылған мақсатқа жету үшін мұнаймен ластанған топырақты тазалауды қазіргі таңда тиімді әдістердің бірі–ремедиациялау әдісімен жасадық. Зерттеу жұмыстарын жүргізуге *Lactobacillus spp. UMBK-1T* микроорганизмдер консорциумын пайдаландық [192]. Диссертациялық жұмысты орындауда бірлескен зерттеу жұмыстары мен материалдарды бергені үшін «AltaiAgroFarm LTD» ЖШС алғыс білдіреміз.

Өзен кен орнының топырақ жамылғысы, Каспий теңізінің бүкіл жағалауындағы сияқты, сұр-қоңыр шөлді болып келеді [196]. Мұнайдың химиялық құрамы оның ыдырау жылдамдығына әсер ететіні белгілі. Өнімнің аз молекулалық салмағы оның ыдырау қарқындылығына ықпал етеді. 10-кестеде зерттелетін жоғары парафинді мұнайдың қасиеттері келтірілген.

Кесте 10 - Өзен кен орнының амбар мұнайының кейбір қасиеттері

Физика-химиялық қасиеттері	Өлшем бірлігі	Шамасы
Тығыздық	API кг/м ³	31,4 – 35,7 856,7 – 874,1
Реакция ортасы	ед. рН	7,3±0,5
Қату температурасы	°С	+ 30 - + 36
Ылғалдылығы	%	13,7±2,6
Топырақ ауасы	мг СО ₂ /(дм·ч)	0,317
Къельдаль бойынша Азот	салмақ %	0,138-0,975
Парафиндер	салмақ %	13,6-21,8
Асфальтендер	салмақ %	0,7-2,7
Силикагельді шайырлар	салмақ %	16,1-23,8

16S рРНК генін секвенирлеу арқылы бактериялардың метагеномдық құрамын зерттеу өсіру кезеңінсіз жүргізіледі, үлгіден бүкіл геномдық ДНҚ тікелей бөлініп бірден талдаудан өтеді. Зерттеу нәтижелері бойынша микроорганизмдер консорциумының құрамына кіретін штамдар патогенді емес, улы емес және токсигенді емес. *Lactobacillus spp. UMBK-1T* микроорганизмдер консорциумының құрамы жұмыста [178] келтірілген.

16S рРНК генін секвенирлеу әдісімен сүт қышқылы бактериялары (ICD) оқшауланған *Lactobacillus Saccharomyces cerevisiae (unclassified)* бактериялардың осы тобының ядросын, сондай-ақ ластанған құмды топырақта жақсы дамиды грам теріс спора түзетін бактерияларды (*Citrobacter freundii*) құрайды. Қазіргі уақытта зерттеушілер жаңа пробиотиктерді жасау үшін бактериялардың штамдарын кеңінен қолданады *Lactobacillus* препаратта 82% алады.

Lactobacillus spp. UMBK-1T пробиотикалық микроорганизмдер консорциумының NGS-секвенирлеу нәтижелерімен келесі типтегі микробиома белгіленді: *Firmicutes* (96,42%), *Proteobacteria* (1,78%), жіктелмеген 1,4%, басқа филе 0,4%. Қауымдастықтағы басым түрлер бактериялар *Lactobacillus* camelliae (15,24%). Класс деңгейінде консорциумның барлық өкілдерінің 96,15% - ы Бакилли ретінде анықталды, олардың 95,69% - ы лактобациллалар ретінде анықталған. Отбасы деңгейіндегі жіктеу *Lactobacillace* бактерияларындағы таксономиялық бірліктерді 95,28% деп анықтады [178].

Мұнаймен ластанған топырақты тазарту үшін жоғарыда аталған бактерияларды қолдану туралы алдыңғы зерттеулерде келтірілген [197-199], бірақ біздің зерттеулерімізде алғаш рет препаратта 82% алатын *Lactobacillus* сүт қышқылы бактерияларының консорциумы (ICD) қолданылады.

Бөлме температурасында 21°C және ыстық климат жағдайында 50°C дейін парафинді мұнаймен ластанған топырақты ремедиациялауды зерттеу 21°C температурада 3 тәулікте мұнайдың жойылуы (88,63%) болғанын көрсетті (Кесте 11). Бұл мына зерттеулермен байланысты [200], онда *Bacillus* штаммы майды 35°C-тан 55°C-қа дейінгі температурада ыдыратуға қабілетті екендігі көрсетілді, ал жылдамдық шамалы болса да, температураның жоғарылауымен өсті. Мұнайдың деградациясы май дақтарының өзгеруі және биомассаның жиналуы бойынша көзбен бағаланды. Кальцит CaCO₃ әктас құрамында эмульсияның қарқынды бөлінуіне ықпал етеді. Бұл жағдайда ортаның бетінде майлы пленка байқалмады. Яғни, май негізінен біртекті эмульсияға айналды. Бұл жағдайда ұсақ бөлшектер тұнбаға түсті (6-9% - дан аспайды).

Кесте 11 - Мұнаймен ластанған топырақты *Lactobacillus* spp. UMBK-1T микроорганизмдер консорциумымен тазарту дәрежесі

Көрсеткіш	МЛТ тазарту бойынша эксперименттік зерттеулердің нұсқалары		
	№ 1	№ 2	№ 3
Рецептура	МЛТ:Ұнтақ:МК	МЛТ: Ұнтақ:МК	МЛТ:Ұнтақ:МК
1	2	3	4
Массалық қатынас	0,4 кг:0,6 кг:1,0 л 0.4 kg:0.6 kg:1.0 l	0,5 кг:0,5 кг:1,2 л 0.5 kg:0.5 kg:1.2 l	0,6 кг:0,4 кг:1,2 л 0.6 kg:0.4 kg:1.2 l
МЛТ мұнайдың бастапқы мөлшері, г/кг	111,7±3,7	140,3±5,14	167,7±4,9
мұнайдың бастапқы мөлшері 2 тәуліктен кейінгі мұнайдың қалдық мөлшері	73,6±4,1	106,9±3,8	125,1±2,9

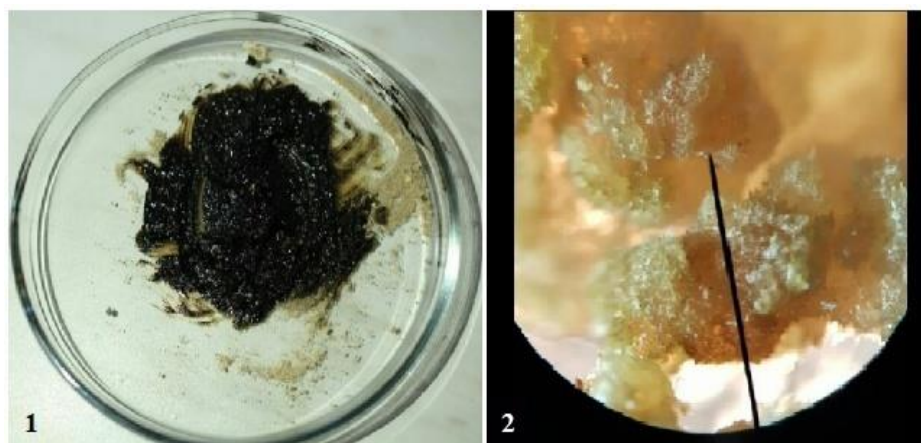
11 –кестенің жалғасы

1	2	3	4
Тазарту тиімділігі, %	34,11	23,8	25,4
3 тәуліктен кейінгі МЛТ-ғы мұнайдың қалдық мөлшері	12,7±2,9	47,2±4,7	68,4±4,7
Тазарту тиімділігі, %	88,63	66,35	59,21

Ескерту: МЛТ – мұнаймен ластанған топырақ, МК – микроорганизмдер консорциумы

Lactobacillus spp. UMBK-1T микроорганизмдер консорциумын әктас тасымалдағышқа иммобилизациялау, ерітіндіні 3-5 сағат араластыру эксперименттің екінші күнінде көмірсутектердің тұрақты деградациясына ықпал етті [204]. Енгізілген өңделген ерітінді топырақтағы мұнаймен байланысқанда, оны микроорганизмдермен жою процесі басталады.

11-кестедегі нәтижелер микроорганизмдер консорциумының дозасын жоғарылату (1,2 л дейін) топырақты мұнайдан тазартудың тиімділігіне ықпал етпейтінін көрсетеді. Тиімді нәтиже №1 нұсқа бойынша (88,63%), 3 тәуліктен кейін келесі арақатынасқа (МЛТ:ұнтақ:МК) тең (0,4кг:0,6кг:1,0л) алынды. Осылайша, *Lactobacillus spp. UMBK-1T* микроорганизмдер консорциумының бактерияларын теңіз қабығындағы әктасты жою түріндегі тасымалдаушымен иммобилизациялау мұнаймен ластанған топырақты тазартудың жоғары дәрежесін көрсетті. Мұнаймен ластанған топырақты 21°C температурада, 72 сағаттан кейін тазартудың бұл нәтижесі зертхана жағдайында алынды. Зертханада топырақты мұнайдан тазартудың жоғары дәрежесін көрсететін бактериялар мұнай өндірудің нақты жағдайында әрдайым тиімді бола бермейтіні белгілі. Мұнаймен ластанған топырақтың бастапқы сынамасының түрі және тазартылған топырақтың микрофотографиясы 8-суретте көрсетілген.



Сурет 8 – Бастапқы мұнаймен ластанған топырақтың көрінісі (1) және тазартылған топырақтың микрофотографиясы (2).
(фотосуретте парафиннің (жеңіл) кристалдары көрсетілген)

Мұнайды тотықтыратын микроорганизмдердің одан әрі белсенділігін зерттеу үшін өңделген қалдық ерітінді (ӨҚЕ) эмульсиядан сүзіліп, екінші рет қолданылды. Бұл жағдайда ӨҚЕ уақыт кідіріссіз пайдаланылды. Бактерияларды әктас тасымалдағышында иммобилизациялау процесінде жоғарыдағы эксперименттегідей, қалдықты өңделген ерітіндісі, мұнай шламы мен қабықша әктасты және су қосып жасалады (Кесте 12). Эксперименттік зерттеулердің нәтижесінде ӨҚЕ және әктас қосылған кезде мұнай шламдары үш фазаға бөлінді: эмульсия, ӨҚЕ, механикалық қоспа.

Өңделген қалдық ерітіндіні пайдалана отырып және оны бөліп алып иммобилизациялау арқылы топырақты тазартудың ең жоғары тиімділігі №1 нұсқа бойынша (45,7%), 3 тәуліктен кейін келесі арақатынаспен алынды (МЛТ:ұнтақ:ҚЕ:Н₂О) тең (50г:70г:20мл:80мл).

Кесте 12 – *Lactobacillus spp. UMBK-1T* ерітіндісін қайта қолданудың нәтижелері

Көрсеткіш	МЛТ тазарту бойынша эксперименттік зерттеулердің нұсқалары		
	№ 1	№ 2	№ 3
Рецептура	МЛТ:Ұнтақ:ҚЕ:Н ₂ О	МЛТ:Ұнтақ:ҚЕ:Н ₂ О	МЛТ:Ұнтақ:ҚЕ:Н ₂ О
Массалық қатынас	50 г:70 г:20 мл : 80мл	50 г:60 г:50 мл: 50мл	100 г:135 г:200 мл: 20мл
МЛТ мұнайдың бастапқы мөлшері, г/кг	13,8±3,7	13,8±5,14	27,6±4,9
мұнайдың бастапқы мөлшері 2 тәуліктен кейінгі мұнайдың қалдық мөлшері	9,8±4,1	11,4±3,8	21,0±2,9
Тазарту тиімділігі, %	28,9	17,4	23,9
3 тәуліктен кейінгі МЛТ-ғы мұнайдың қалдық мөлшері	7,5±2,9	9,1±4,7	19,8±4,7
Тазарту тиімділігі, %	45,7	34,1	28,3

Ескерту: ҚЕ – қалдық ерітінді

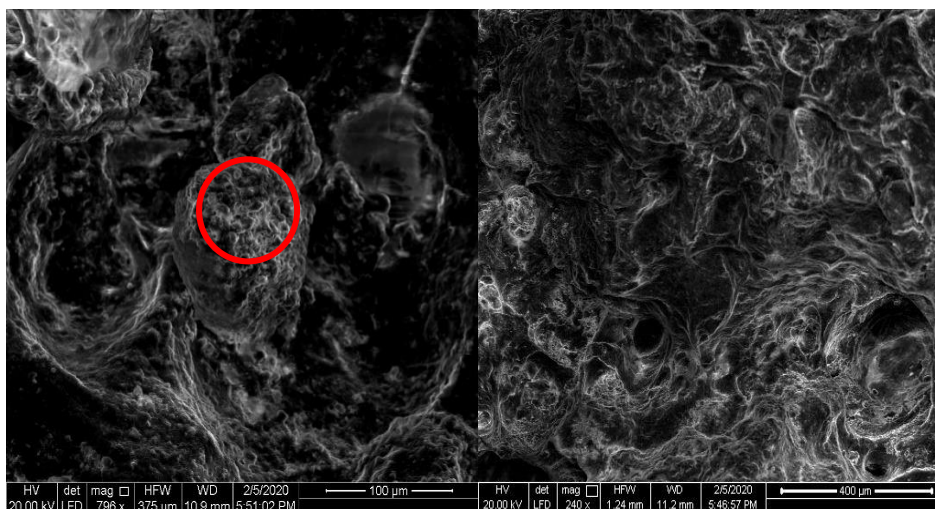
Сондай-ақ, бөлінген эмульсиялардың физика-химиялық қасиеттерін анықтау үшін зертханалық жұмыстар жүргізілді. Талдау нәтижелері 13-кестеде келтірілген.

13-кестенің нәтижелері бойынша эмульсия негізінен мұнай өнімдерінен тұрады (76,6%), ылғалдылығы – 11,5%, тұнбаның мөлшері- 14,7%.

Кесте 13 - Эмульсияның физика-химиялық қасиеттері

№ п/п	Көрсеткіш атауы	Өлшем бірлігі	Нәтиже		
			№1	№2	№3
1	Су мөлшері	% масс.	11,5	8,4	9,5
2	Мұнай өнімдерінің мөлшері	% масс.	75,8	76,6	76,1
3	Тұнба мөлшері	% масс.	12,7	15,0	14,7

Тазартылған топырақ рентген-спектрлік микроанализде зерттелді. Рентгенограмманың нәтижелері 9-суретте көрсетілген. (сол жақта 100 μm үлкейту(қызыл шеңбер), оң жақта 400 μm -ге дейін үлкейту аймағы).



Сурет 9 – Тазартылған топырақтың микросуреті (растрлық электронды микроскопия)

Растрлық электронды микроскопияға енгізілген DX-Q мар бағдарламасы топырақтағы анықталатын элементтердің (O, C, Ca, Si, Fe, K, Al, Mg) пайыздарындағы үлесі мен концентрациясы бойынша үлестіруді бергені анық. Кремний Si түрінде Силикат материалында S күкірті де, Pb қорғасыны да жоқ екендігі көрсетілген. Сұр деңгейлер CaO кальций оксидін білдіреді. Осылайша, ауыр металдардан Fe (1,42%) және Al (0,84%) табылғанын көруге болады. Сондай-ақ, картаға түсіру бағдарламасы топырақтың құрамындағы барлық аталған элементтердің атомдық нөмірін, атомын (%) массасын (%) көрсетті (Кесте 14).

Ең үлкен масса сәйкесінше O (34%) және C (24,4%) элементтерінде және Mg(0,74%) ең аз масса көрсеткішіне ие. Температура мен тұздылық мұнай қосылыстарының ыдырау процесіне әсер ететін маңызды экологиялық параметрлер болып табылады [201]. Температура микроорганизмдердің, соның ішінде мұнай тотықтырғыштардың көптеген аспектілеріне үлкен әсер етеді. Ол жасушалардағы химиялық реакциялардың жылдамдығын өзгертеді жасушалық макромолекулалардың күйі.

Кесте 14- Тазартылған топырақтың құрамындағы химиялық элементтер

Element	At. No.	Netto	Mass[%]	Mass Norm.[%]	Atom[%]
Oxygen	8	488	34,45	45,36	46,27
Carbon	6	401	24,44	32,19	43,73
Calcium	20	890	10,35	13,63	5,55
Silicon	14	366	2,56	3,37	1,96
Iron	26	103	1,42	1,87	0,55
Potassium	19	107	1,14	1,49	0,62
Aluminium	13	91	0,84	1,11	0,67
Magnesium	12	65	0,74	0,97	0,65
Sum			75,94372	100	100

Қазақстанның мұнай өндіруші өңірлерінің климаттық жағдайлары ұзақ уақыт бойы ыстық климат жағдайында мұнай тотықтырғыш микроорганизмдерді қолдану кезінде таңдаулы фактор болып қала берді. Мұндай қасиеттері бар бактериялар ыстық, құрғақ климаты бар жерлерде мұнайды тиімді ыдырата алады [202]. Микробтық консорциумдарды бөлек мөлшерлеу кезінде мұнай тотықтырғыш микроорганизмдердің қабілетін зерттеу қысқа мерзімде мұнай шламдарындағы көмірсутектердің ыдырауына ықпал етеді [203]. Осы зерттеуде биологиялық өнімнің тиімділігі қысқа мерзімде (72 сағат) жоғары тазарту дәрежесін көрсетті. Алғаш рет *Lactobacillus* және *saccharomycescerevisiae* (unclassified) бактерияларын әктас тасымалдағышқа иммобилизациялау эксперименттің екінші күні көмірсутектердің тұрақты деградациясына ықпал етті [202].

4 МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫН ЖОЛ БИТУМЫНА ҚАЙТА ӨНДЕУМЕН ҚОРШАҒАН ОРТАҒА ЖҮКТЕМЕНІ АЗАЙТУ

Қазіргі уақытта қатты мұнай шламдарын кәдеге жарату мен қайта өңдеуге мүмкіндік беретін технологиялар әзірленуде және енгізілуде. Алайда республикада мұнай қалдықтарын кешенді қайта өңдеуге барынша тарту мақсатында оларды кәдеге жарату, қайта пайдалану, бөлек жинау проблемалары бар [205-208]. Сонымен қатар, мұнай шламдарының қайталама шикізат ретінде пайдалануға жарамдылығын анықтауға мүмкіндік беретін негізгі факторларды анықтау үшін мұнай қалдықтарын қолдану бағыттарына салыстырмалы талдау жүргізу қажеттілігі туындайды: органикалық бөліктің фазалық құрамы, физикалық-химиялық қасиеттері, шығу тегі, механикалық қоспалар мен судың құрамы. Ғылыми жұмыстарды талдау бойынша жол құрылысында қайта өңделген мұнай қалдықтарын қолдану сұранысқа ие және басым бағыттардың бірі болып табылады, онда мұнай шламын пайдалану барынша кең ұсынылған [209-213]. Осы мақсатта мұнай қалдықтары асфальтбетондардың, мұнай праймерлерінің, шламбетонның, топырақ

цементінің немесе битумды байланыстырғыш құрамдарында қолданып, суға төзімділікті, механикалық беріктікті арттыру, суды сіңіруді, аязға төзімділікті, араластыруды азайту, жол жабынының ісінуі есебінен асфальтбетон қоспаларының сапасын жақсарта отырып, битум байланыстырғышқа модификациялау немесе қоспа ретінде пайдаланылады.

4.1 Зерттеулерде қолданатын битумдардың құрамы мен физика-химиялық сипаттамаларын анықтау

Мұнай жол битумдарының BND 70/100 және BND 100/130 маркалары үшін "техникалық шарттар" жасалды. BND 70/100 маркалы мұнай жол битумының сынамалары ҚР СТ 1288 "Битумдар мен битум байланыстырғыштар" бойынша сынамаларды іріктеу және сынамаларды дайындау әдістерімен № Т229 резервуарынан алынды. Сынақ нәтижелері 15-кестеде келтірілген.

Кесте 15 – BND 70/100 маркалы тұтқыр мұнай жол битумының сипаттамасы

№	Көрсеткіштің атауы	BND 70/100 нормативтік көрсеткіштері	Нақты мәндер	Сынақ әдісі
1	2	3	4	5
1	25 °С-тағы иненің өту тереңдігі, мм, төмен емес	71-100	79	ҚР СТ 1226
	0 °С-тағы иненің өту тереңдігі, мм төмен емес	22	23	
2	СЖШ бойынша жұмсару температурасы, °С төмен емес	47	47	ҚР СТ 1227
3	25 °С температурада созылыққылығы, см төмен емес	75	>150	ҚР СТ 1374
	0 °С температурада созылыққылығы, см төмен емес	3,7	4,6	
4	60 °С температурада динамикалық тұтқырлығы, Па*с төмен емес	145	240	ҚР СТ 1211
5	135 °С температурада динамикалық тұтқырлығы, мм ² /с төмен емес	250	434	ҚР СТ 1210
6	Тұтану температурасы, °С төмен емес	230	286	ҚР СТ 1804
7	Фраас бойынша сынғыштық температурасы, жоғары емес	– 20	– 22	ҚР СТ 1229
8	Пенетрации индексі	– 0,1 ден + 1,0 дейін	– 0,9	
9	Ерігіштік %, төмен емес	99,0	99,9	ҚР СТ 1228

15 –кестенің жалғасы

1	2	3	4	5
10	Парафиндердің мөлшері %, жоғары емес	2,5	0,3	ҚР СТ 1230

Сынақ нәтижелері көрсеткендей, BND 70/100 көрсеткіштері мынандай: 25°С-та созылыққылығы 150см-ден жоғары, 0°С-23см, динамикалық тұтқырлығы 60°С – 240 Па*с, кинематикалық тұтқырлығы 135° С – 434 мм²/с, тұтану температурасы-286°С, Фраас бойынша сынғыштығы минус 22°С, асфальтендердің мөлшері 16%-дан асады (16-кесте) және ҚР СТ 1373-2013 талаптарына сәйкес келеді.

BND 70/100 маркалы битумдардың топтық құрамы туралы мәліметтер 16-кестеде келтірілген. Топтық көмірсутек құрамына сәйкес майлар негізінен қаныққан көмірсутектерден тұрады: олардың 20,92% жетеді. Арендер арасында жеңіл хош иісті көмірсутектер мен ауыр хош иісті көмірсутектер сәйкесінше 5,65 және 19,84% басым.

Кесте 16 – BND 70/100 маркалы битумның топтық химиялық құрамы

№	Көрсеткіштің атауы	Нақты мәні
1	Асфальтендер	16,39
2	Шайырлар	33,58
	1 шайыр	8,27
	2 шайыр	25,35
3	Майлар	50,21
	парафинді-нафтенді	20,92
	Жеңіл ароматтар	5,65
	Орташа ароматтар	3,85
	Ауыр ароматтар	19,84

163°С температурада қыздырғаннан кейінгі тозуға төзімділігі BND 70/100 мұнай жолының битумының тағы бір көрсеткіші болып табылады. Алынған мәліметтер бойынша (17-кесте) қыздырудан кейінгі битум ҚР СТ 1373-2013ж. барлық көрсеткіштері бойынша барлық талаптарға сәйкес келетіндігін көруге болады, массаның өзгеруі 0,2 %, иненің ену тереңдігі 61,47 және 25°С температурада созылыққылығы 113,1см құрады.

Кесте 17 – 163°С температурадан кейінгі тозуға төзімділігі

№	Көрсеткіштің атауы	мәні	Нормативті көрсеткіштер
1	Салмақтың өзгеруі, %,	0,20	0,6 көп емес

17-кестенің жалғасы

1	2	3	4
2	Иненің ену тереңдігі, 25 °С	61,47	60 аз емес
3	Созылыңқылығы 25 °С, см	113,10	50 аз емес
4	Қыздырудан кейінгі жұмсару температурасының өзгеруі, °С	4,50	7 көп емес
5	60 °С-тағы динамикалық тұтқырлықтың өсу коэффициенті	2,51	2,5 көп емес

Жану проблемалары институтының көмірсутек шикізатының тотығу процестері зертханасының қызметкерлері BND 100/130 және BND 70/100 маркалы битумдардың егжей-тегжейлі зерттеп, элементтік құрамдарын анықтады. Деректер бойынша (18-кесте) битумдар көміртегімен және сутегімен күлмен салыстырғанда аз гетероатомдармен (O, S және N) сипатталады.

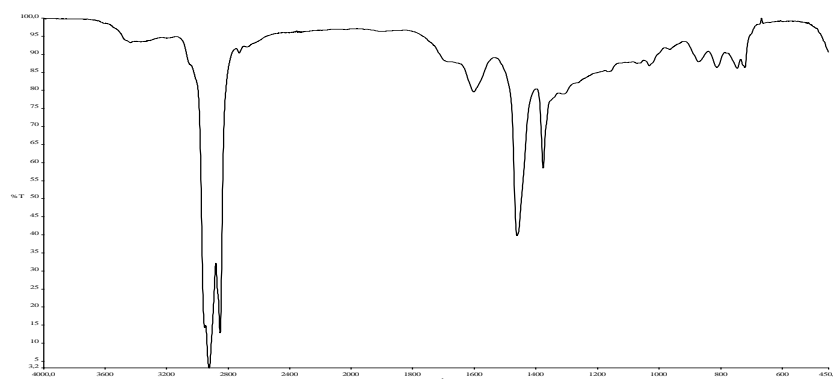
Кесте 18 – BND 100/130 және BND 70/100 маркалы битумдарды элементтік талдауы

Битум маркасы	Күлділік, %	Мөлшері, мас. %				
		C	H	S	N	O
BND 100/130	0,632	81,00	10,63	2,767	0,456	4,515
		81,08	10,70	2,691	0,457	4,440
BND 70/100	0,301	85,17	10,88	2,918	0,659	0,072
		84,82	11,01	2,916	0,509	0,444
		84,98	11,08	2,704	0,568	0,367

Битумдардағы күкірттің төмен мөлшері құрамында күкірт бар өнімдерді азайту үшін мұнайды алдын ала гидротазарту жүргізілмегенін көрсетеді. BND 100/130 маркалы битумдар құрамындағы оттегінің салыстырмалы түрде жоғары мөлшері ауыр мұнайдың тотығуы кезінде карбон қышқылдары түзілетінін көрсетеді.

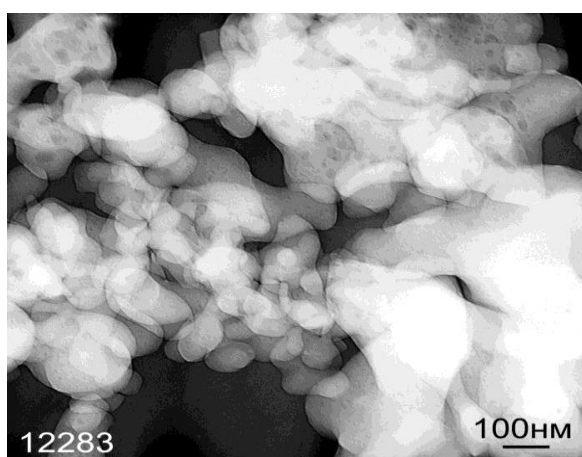
BND 70/100 жол битумына ИҚ-спектроскопиялық талдау жүргізілді. Талдау нәтижелері 10-суретте көрсетілген.

Алынған битумның ИҚ спектрі 1378, 1463 және 2851 см⁻¹ секілді қарқынды сіңіру жолақтарымен сипатталады, олар метил және метилен топтарының, қаныққан С-Н құрылымдарының байланыстарына жатады. 748, 812 және 872 см⁻¹ байқалатын сіңіру жолақтарының тобы хош иісті сақинаның алмастырылған құрылымдарының болуына байланысты. Орташа қарқындылығы 1602 см⁻¹ болатын сіңіру жолағы да хош иісті құрылымдармен ұсынылған.

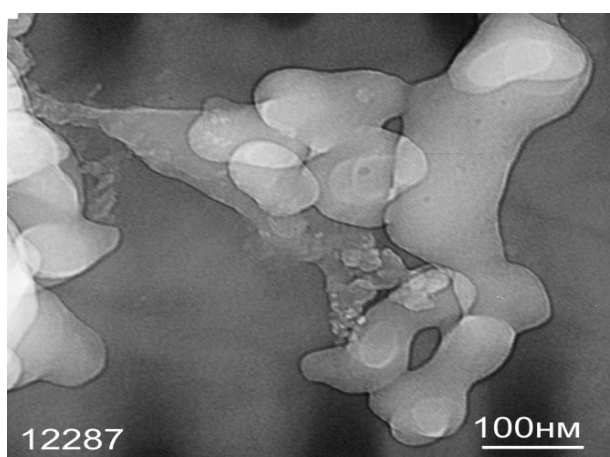


Сурет 10 - BND 70/100 битумның ИҚ-спектрі

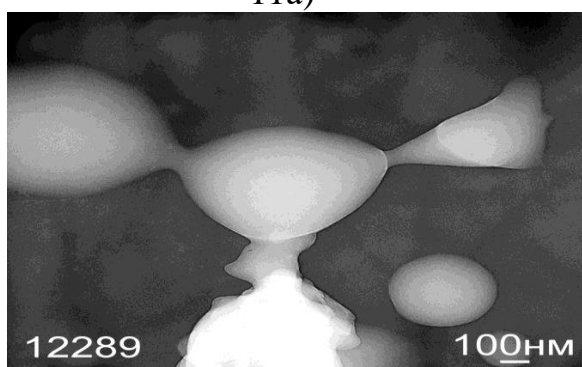
BND 70/100 битумының асфальттарының негізінен дөңгелектелген бөлшектерден тұрады, олардың көпшілігі өте кішкентай (11а-сурет, № 12283). Үлкен дөңгелек бөлшектер мен жеткілікті тығыз бөлшектер жиі кездеседі (11б және 11в суреті, №12287, 12289). Монокристалды бөлшектер мен бөлшектердің өзгеру іздері байқалмайды. Үлгідегі заттың құрылымдық реттілігі жоқ – аморфты, механикалық қоспаның іздері көрінбейді (11г сурет, № 12284).



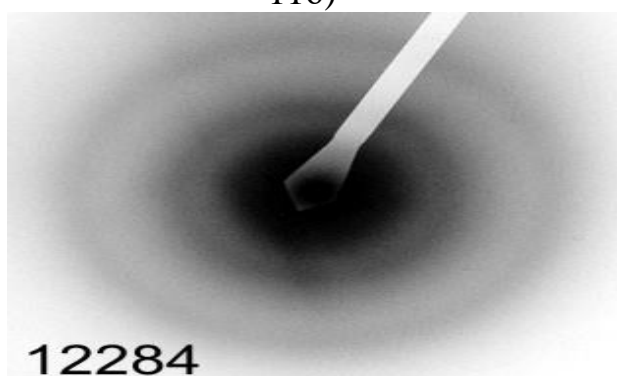
11а)



11б)



11в)



11г)

Сурет 11 - BND 70/100 битум асфальттарының электронды-микроскопиялық суреттері

BND 70/100 маркалы битумның егжей-тегжейлі физика-химиялық сипаттамалары Г қосымшасында келтірілген.

Сондай-ақ, BND-ға сынақтар жүргізілді, ол өнімнің ҚР СТ 1373-2013 "Битумдар мен битумды байланыстырғыштар. Мұнай жол тұтқыр битумдары. Техникалық шарттар" стандартына сай келетінін анықтау үшін жүргізілді. BND 100/130 маркалы мұнай жол байланыстырғыш битумының сынамалары ҚР СТ 1288 "Битумдар мен битум байланыстырғыштар" стандартының талаптары бойынша сынамаларды іріктеу және сынамаларды дайындау әдістері"-не сай.№ Т224 резервуардан алынды. Сынақ нәтижелері 19-кестеде келтірілген.

Кесте 19 – BND 100/130 маркалы мұнай жол тұтқыр битумының сипаттамасы

№	Көрсеткіштің атауы	BND 100/130 нормативтік көрсеткіштері	Нақты мәндер	Сынақ әдісі
1	2	3	4	5
1	25 °С-тағы иненің өту тереңдігі, мм, төмен емес	101-130	113	ҚР СТ 1226
	0 °С-тағы иненің өту тереңдігі, мм төмен емес	30	32	
2	СЖШ бойынша жұмсарту температурасы, °С төмен емес	43	44	ҚР СТ 1227
3	25°С температурада созылыңқылығы, см төмен емес	90	>150	ҚР СТ 1374
	0°С температурада созылыңқылығы, см төмен емес	4,0	6,9	
4	60 °С температурада динамикалық тұтқырлығы, Па*с төмен емес	120	138	ҚР СТ 1211
5	135 °С температурада динамикалық тұтқырлығы, мм ² /с төмен емес	180	352	ҚР СТ 1210
6	Тұтану температурасы,°С төмен емес	230	282	ҚР СТ 1804
7	Фраас бойынша сынғыштық температурасы, жоғары емес	– 22	– 24	ҚР СТ 1229
8	Пенетрации индексі	от – 0,1 до + 1,0	– 0,7	
9	Ерігіштік %, төмен емес	99,0	99,9	ҚР СТ 1228
10	Парафиндердің мөлшері %, жоғары емес	2,5	0,4	ҚР СТ 1230

Сынақ нәтижелері көрсеткендей, BND 100/130 көрсеткіштері мынадай, сақина мен шардың жұмсарту температурасы 44°С, 25 °С – ≥ 150 см, 0°С – 6,9 см, динамикалық тұтқырлығы 60°С – 138 Па*с, кинематикалық тұтқырлығы

135°C – 352 мм²/с, тұтану температурасы – 282°C, Фраас бойынша сынғыштық – 24°C, парафиндердің құрамы – 0,4% және ҚР СТ 1373-2013 талаптарына сәйкес келеді.

BND 100/130 маркалы битумның неғұрлым егжей-тегжейлі физика-химиялық сипаттамалары келтірілген (Г қосымша).

Таза гудронның сынақ нәтижелері 20-кестеде келтірілген. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, таза гудронның көрсеткіштері мынадай: созылғыштығы 10°C – 141,4 см-ден, 15°C-та 150 см-ден жоғары, динамикалық тұтқырлығы 60°C – та -217,95 Па*с, жарқыл температурасы 306°C-тан жоғары.

Кесте 20 – Гудронның сипаттамасы

№	Көрсеткіштің атауы	Мәні	Нормативті көрсеткіштер
1	15 °C-тағы тығыздық, г/см ³	1,0078	нормаланбайды
2	СжШ бойынша жұмсару температурасы, °C	46,34	45 төмен емес
3	25 °C температурада ену (пенатрация), мм	68,12	71-100
4	15 °C температурада созылғыштығы, см	> 150	нормаланбайды
5	60 °C температурада динамикалық тұтқырлық, Па*с	217,95	145 жоғары
6	Ерігіштік, %	99,98	99,0 жоғары
7	Жарқыл температурасы, °C	306,12	230 жоғары
8	Салмақтың өзгеруі, %	0,26	0,6 жоғары емес

Таза гудронның элементтік құрамы 21-кестеде келтірілген. Гудрон аз гетероатомдармен сипатталады (О және N). Элементтік құрамның жалпы мазмұны бойынша гудрон битумдардың құрамына жақын. Битумның элементтік құрамы бізге өңдеу процестерінің материалдық баланстарын құру әдісін таңдау туралы ақпарат береді. Сондай-ақ, отынның жану жылуы битумның элементтік құрамына байланысты, бұл маңызды көрсеткіш. Сутегі мен көміртектің жоғары мөлшері және ауыр мұнайдың төмен күлділігі отынның жоғары жану жылуын көрсетеді.

Кесте 21 – Таза гудронның элементтік талдауы

Атауы	Күлділік, %	Мөлшері, мас. %				
		C	H	S	N	O
Гудрон	0,944	82,18	10,86	3,325	0,539	2,152
		81,59	10,96	2,946	0,520	3,040
		81,29	10,83	2,967	0,529	3,440

Осылайша, физикалық-механикалық көрсеткіштер бойынша

битумдардың барлық маркалары нормативтік көрсеткіштерге сәйкес келеді. Бірақ, жұмыс температурасының диапазондық шектеуі жақсартуды қажет етеді. Битум жоғары температурада жеткілікті түрде қатты болуы керек. Ақырында, ол термиялық крекингке төтеп беру үшін төмен температурада жұмсақ және серпімді болуы керек. Аталған талаптардың барлығы дерлік қарама-қайшы және қол жетімді таза битумдардың көпшілігі бір уақытта барлық қажетті өнімділікті қамтамасыз етпейді. Сонымен қатар, кейбір жағдайларда қарапайым таза битумдардың өнімділігі қажетті техникалық қасиеттерді ескере отырып қанағаттанарлықсыз болуы мүмкін, өйткені олар суық ортада нәзік және жылы ортада оңай жұмсарады. Жұмыс температурасының бұл диапазондық шектеуі таза битумның негізгі кемшілігі болып табылады, бұл оны пайдалануды шектейді. Қозғалыс жылдамдығы мен жүктеме күрт өскендіктен, жоспарланбаған шамадан тыс жүктеме асфальтбетонның қызмет ету мерзімін айтарлықтай қысқартты, оған техникалық қызмет көрсету шығындарын арттырды. Демек, таза битумның өнімділігін жақсарту үшін бүгінгі күнге дейін әртүрлі қоспалар енгізілді, ал кейбіреулері сәтті қолданылды.

4.2 Мұнай шламдарын қолдана отырып, жол жабыны үшін битумдарды алу бойынша эксперименттік зерттеулер жүргізуге арналған әдістеме және қондырғы

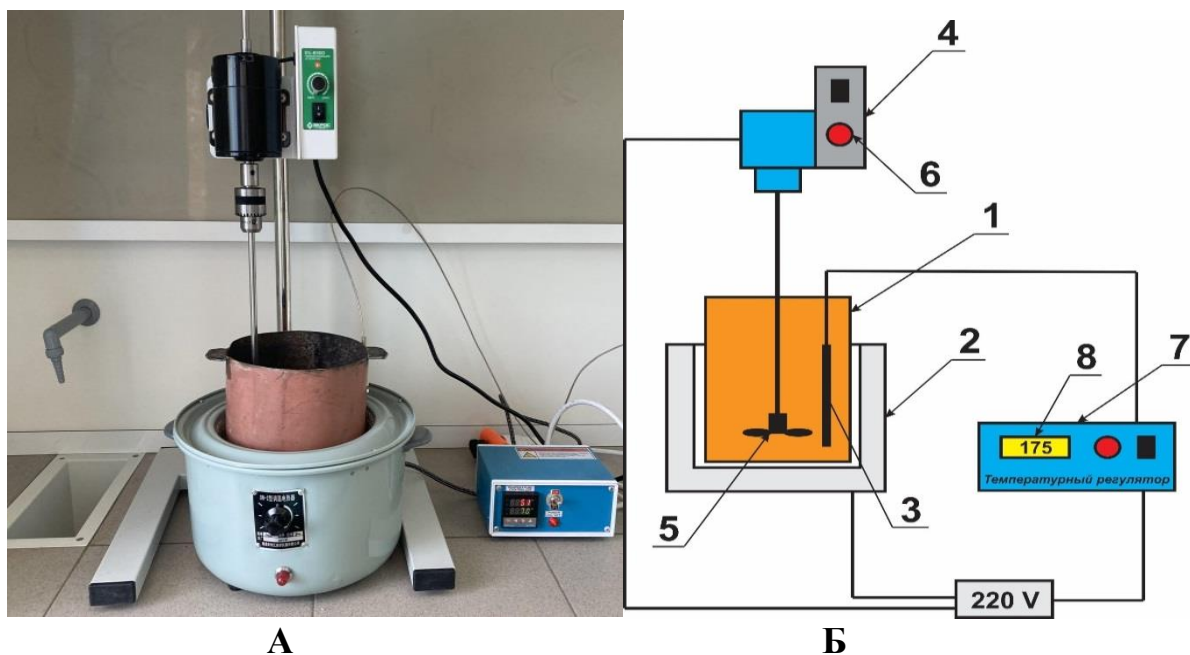
Битумды модификациялау битумды модификациялайтын қондырғыда жүргізілді (12А-сурет), оның схемасы 12Б-суретте келтірілген.

Қондырғы ұзындығы 20 см және ішкі диаметрі 15 см болатын цилиндрлік реактордан (1) тұрады. Реактор электр пешінің көмегімен қызады (2). Температураны анықтау және қолдау үшін реакторда температура реттегішіне қосылған термометр бар (3). Битумды полимермен араластыру жылдамдығы араластырғышпен реттеледі (4). Араластырғыш металл бұрандадан (5), бұранданың айналу жылдамдығын реттегіштен (6) тұрады. Жылуды реттеу пештің кернеуін температура реттегіші арқылы жоғарылату арқылы жүзеге асырылады (7), процестің температурасы сандық дисплей арқылы бақыланады (8).

Модификацияланған битумның ілмегі орта есеппен 200 г құрады, талдау үшін сынама дайындау келесі тәртіпте өтті. Модификация процесін бастамас бұрын битум үлгісі жылжымалы күйге дейін балқытылды (105°C жоғары емес температурада) және баяу мұнай шламдарына қосылды. Содан кейін полимер битум мен мұнай шламына қосылды, қоспасы үнемі араластыра отырып, тегіс болғанша қыздырылды. Температура 165-170°C аралығында сақталды, материалдар модификатордың түріне байланысты 60 минуттан 180 минутқа дейін араластырылды.

Модификатор ретінде дайын жоғары серпімді SBS-01-10 полимері (стирол-бутадиен-стирол) және дайын эмульсия латексі қолданылды. Кәдімгі битумнан өзгертілген битумды дайындау оның қасиеттерін жақсартатын жасанды полимерлерді қосу нәтижесінде өзгертіледі. Битумды өзгерту үшін қолданылатын ең көп таралған полимерлердің бірі-стирол-бутадиен-стирол

(SBS). Бұл модификаторды битумға енгізген кезде полимер-битум қоспасы төмен температурада жұмсақ және икемді болады, ал жоғары температурада тұтқыр болады. Тиісінше, модификацияланған битумның адгезиясы артады.



Сурет 12 - Битумды мұнай шламымен модификациялау қондырғысының схемасы және суреті

Латекс біртіндеп және біркелкі енгізіледі, модификаторды енгізу жылдамдығы судың қаншалықты қарқынды булануына байланысты болды. Үлкен енгізу жылдамдығымен латекстегі су битум бетінде көбік қабатын түзуі мүмкін. Битум модификаторының қатынасы модификатор түріне және жақсартуды қажет ететін битум сипаттамаларына байланысты таңдалды. Бұл жұмыста алынған модификацияланған битумның сипаттамаларын бақылау жұмсарту температурасы бойынша жүргізілді [МЕМСТ 11506-73]. Бұрын жүргізілген зерттеулердің нәтижелеріне сәйкес [172] -170°с диспергирлеу температурасы 180 минут ішінде таңдалды (битумды 180 минуттан аз өзгерткен кезде жоғары молекулалық қосылыс толығымен ерімейді) және полимерлі латекс қосылған кезде 60 минут ішінде диспергирлейді.

Жүргізілген эксперименттер сериясының нәтижесінде екі мұнай шламының үлгілерінен модификацияланған битумдардың партиялары алынды. Алынған модификацияланған битумның нормативтік құжаттама талаптарына сәйкестігін тексеру мақсатында әртүрлі араластыру уақытын ескере отырып, мұнай шламы мен модификатордың екі үлгісін қолдана отырып, модификацияланған битумдардың алынған үлгілеріне кешенді талдау жүргізілді.

Алынған модификацияланған битумның барлық үлгілері үшін жұмсарту температурасы, иненің ену тереңдігі, созылу (дуктильділік) және сынғыштық температурасы анықталды.

Модификацияланған битумның ілмегі орта есеппен 200 г құрады, талдау үшін сынама дайындау келесі тәртіпте өтті. Модификация процесін бастамас

бұрын битум үлгісі жылжымалы күйге дейін балқытылды (105°C жоғары емес температурада) және баяу мұнай шламдарына қосылды. Содан кейін полимер битум мен мұнай шламына қосылды, қоспасы үнемі араластыра отырып, тегіс болғанша қыздырылды. Температура 165-170°C аралығында сақталды, материалдар модификатордың түріне байланысты 60 минуттан 180 минутқа дейін араластырылды.

Модификатор ретінде дайын жоғары серпімді SBS-01-10 полимері (стирол-бутадиен-стирол) және дайын эмульсия латексі қолданылды. Кәдімгі битумнан өзгертілген битумды дайындау оның қасиеттерін жақсартатын жасанды полимерлерді қосу нәтижесінде өзгертіледі. Битумды өзгерту үшін қолданылатын ең көп таралған полимерлердің бірі-стирол-бутадиен-стирол (SBS). Бұл модификаторды битумға енгізген кезде полимер-битум қоспасы төмен температурада жұмсақ және икемді болады, ал жоғары температурада тұтқыр болады. Тиісінше, модификацияланған битумның адгезиясы артады.

Латекс біртіндеп және біркелкі енгізіледі, модификаторды енгізу жылдамдығы судың қаншалықты қарқынды булануына байланысты болды. Үлкен енгізу жылдамдығымен латекстегі су битум бетінде көбік қабатын түзуі мүмкін. Битум модификаторының қатынасы модификатор түріне және жақсартуды қажет ететін битум сипаттамаларына байланысты таңдалды. Бұл жұмыста алынған модификацияланған битумның сипаттамаларын бақылау жұмсарту температурасы бойынша жүргізілді [МЕМСТ 11506-73]. Бұрын жүргізілген зерттеулердің нәтижелеріне сәйкес [172] -170 °с диспергирлеу температурасы 180 минут ішінде таңдалды (битумды 180 минуттан аз өзгерткен кезде жоғары молекулалық қосылыс толығымен ерімейді) және полимерлі латекс қосылған кезде 60 минут ішінде диспергирлейді.

Жүргізілген эксперименттер сериясының нәтижесінде екі мұнай шламының үлгілерінен модификацияланған битумдардың партиялары алынды. Алынған модификацияланған битумның нормативтік құжаттама талаптарына сәйкестігін тексеру мақсатында әртүрлі араластыру уақытын ескере отырып, мұнай шламы мен модификатордың екі үлгісін қолдана отырып, модификацияланған битумдардың алынған үлгілеріне кешенді талдау жүргізілді.

Алынған модификацияланған битумның барлық үлгілері үшін жұмсарту температурасы, иненің ену тереңдігі, созылу (дуктильділік) және сынғыштық температурасы анықталды.

4.3 Мұнай шламдарының битумды модификациялауда онтайлы мөлшері мен технологиялық параметрлерін (қысым, уақыт, температура) анықтау

Біз мұнай шламдарының полимерлі модификацияланған битумдарды алу кезіндегі әсерін зерттедік. Эксперименттер 2.3-тарауда ұсынылған әдістеме бойынша жүргізілді. Мұнай шламының онтайлы қатынасы зерттелді. 22 және 23-кестелерде 5 мас. % SBS модификаторы бар модификацияланған битумдардың алынған үлгілерінің физика-механикалық сипаттамалары келтірілген. Зерттеулерде Өзен (ӨМШ) және Жетібай (ЖМШ) кен

орындарының мұнай шламдары әртүрлі арақатынаста қарастырылды. SBS полимері мұнай шламын битуммен жақсы араластыру үшін қоспа ретінде қолданылды.

22-кестеден көріп отырғанымыздай, мұнай шламының азаюымен иненің ену тереңдігінің жоғарылауы, содан кейін төмендеуі байқалады. Мұнай шламының ұлғаюымен битумды байланыстырғыштардың созылуы төмендейді. СЖШ бойынша битумды байланыстырғыштарды жұмсарту 35% мұнай шламы болған кезде азаяды, содан кейін күрт артады. Сынақ нәтижелері Өзен кен орындарының мұнай шламы бар модификацияланған битумдардың алынған үлгілерінің 40%-ы қамтылған кезде техникалық шарт бойынша ПМБ 40 нақты көрсеткіштерге сәйкес келетіндігін көрсетті. Көрсеткіштер бойынша 20% мұнай шламы бар тұтқыр ПМБ 90-ға ТШ талаптарын техникалық қанағаттандырады.

Кесте 22 – Өзен кен орындарының мұнай шламымен модификацияланған битумдардың физика-механикалық сипаттамалары

Көрсеткіштің атауы	ӨМШ қоспасымен модифицирленген битум					ПМБ 40	ПМБ 90
	40 %	35 %	30 %	25 %	20 %		
Жұмсарту температурасы, °С	59	46	58	63	71	56 аз емес	51 аз емес
Ену (пенетрация)	40	96	100	86	87	40	90
25 °С -тағы созылғыштығы, см	14	17	27	24	30	15 аз емес	30 аз емес

Жетібай кен орнының мұнай шламы (ЖМШ) құрамында парафинді көмірсутектер көп болатын отырықшы масса болып табылады. Талдау нәтижелері мұнай шламының битумға қатысты 30% - дан астам мөлшерінің артуы оң нәтижелерге әкелмегенін көрсетеді (Кесте 23).

Кесте 23 – Жетібай кен орындарының мұнай шламымен модификацияланған битумдарының физика-механикалық сипаттамалары

Көрсеткіштің атауы	Жұмсарту температурасы, °С	Ену (пенетрация)	25 °С –тағы созылу, см	
1	2	3	4	
ЖМШ жалпы мөлшері	5 %	54	49	21
	10 %	67	45	17
	15 %	53	40	22
	20 %	57	79	27
	25 %	73	61	20
	30 %	74	57	13
	35 %	78	51	9
	40 %	85	46	8

23-кестенің жалғасы

1	2	3	4
ТШ ПМБ 40 бойынша талаптар	56 аз емес	40	15 аз емес
ТШ ПМБ 60 бойынша талаптар	54 аз емес	60	25 аз емес

Қоспада 25% мұнай шламы болғанда, ТШ көрсеткіштер бойынша тұтқыр ПМБ 60 талаптарын техникалық қанағаттандырады. Кестелік мәліметтер көрсеткендей, қосылған мұнай шламының мөлшерінің артуымен жұмсару температурасы аздап көтеріледі, бірақ содан кейін 15-20% қосқанда төмендейді. Битумды тұтқыр иненің ену тереңдігі төмендейді, бірақ содан кейін 20% қоспамен жоғарылайды. Алынған үлгілердің созылуы 20% мұнай шламын қосқанда максималды мәнге жетеді. Техникалық көрсеткіштер бойынша құрамында 15% - дан аз мұнай шламы бар тұтқыр зат ПМБ 40 нормативтік мәндеріне сәйкес келеді.

Бұл мәліметтер парафин-нафтен көмірсутектерінің мұнай шламының полимерлі компонентімен әрекеттесуінен туындаған битумды құрылымдау процестерінің жүруіне байланысты болуы мүмкін. Бірақ мұнай шламының мөлшерінің 30% - дан астам жоғарылауы полимерлердің ісінуіне және көмірсутек еріткіштерінде битум құрылымының бұзылуына әкелуі мүмкін. Айта кету керек, мұнай шламының ұлғаюымен битумдардың созылуының минималды мәндері дайын өнімде парафинді қосылыстардың болуын көрсетеді. Мұнай шламының көбеюі битумның ең күшті коллоидтық жүйесінің пайда болуына әкеледі.

Әрі қарай стирол-бутадиен дисперсиясы (Butonal) негізінде сұйық полимерлі модификаторды қолдану арқылы зерттеулер жүргізілді. Бұл қолданылатын модификатор битумның, битум эмульсияларының және асфальтбетонның қасиеттерін жақсарту үшін қолданылады. Модификатор SBR (Styrene Butadiene Rubber) типті термоэластопласт класына жатады, оның құрамы полимердің жалпы массасының 63-71% құрайды. Butonal модификаторы бар мұнай шламдарымен модификацияланған битумдардың физика-механикалық сипаттамалары 24-кестеде келтірілген.

24-кестеде құрамында 1% мөлшеріндегі Butonal модификаторымен модификацияланған битумды байланыстырғыштарды сипаттайды. Ол ПМБ 90 ТШ талаптарын қанағаттандырады және алынған өнімнің физика-механикалық сипаттамаларын жақсартады. Модификатордың мөлшерін жоғарылатқанда жұмсару температурасының 42°C-ға дейін төмендеуіне әкелді, ал иненің ену тереңдігі 194 бірлікке дейін өседі. 25°C температурада талдау нәтижелері битумда модификатордың болуы битумның парафинді көмірсутектермен берік байланысуына жол бермейді және битумның күл-гель құрылымын құрайды.

Кесте 24 – Өзен кен орындарының мұнай шламы және Butonal модификаторы бар модификацияланған битумдардың физика-механикалық сипаттамалары

Көрсеткіштің атауы	Арақатынас, салм. %: Битум/ӨМШ/Butonal					PBV 90
	75/25/5	70/30/3	70/30/1	80/20/3	80/20/1	
Жұмсару температурасы, °C	47	42	45	40	71	51 аз емес
Иненің ену тереңдігі (пенетрация)	157	194	165	107	103	90
25 °C -тағы созылу, см	48	46,5	33	85	35,5	30 аз емес

25-кестеде Жетібай кен орындарынан мұнай шламы бар модификацияланған битумдарды және Butonal модификаторын талдау нәтижелері көрсетілген. Бұрын Өзен кен орындарының мұнай шламымен Butonal модификаторының нашар үйлесімділігіне байланысты зерттеулер Butonal модификаторының әртүрлі құрамындағы битум/мұнай шламы (80/20) қатынасында жүргізілді. 13-кестеден модификатордың 3% құрамындағы битум/мұнай шламы (80/20) қатынасында модификацияланған битум ПМБ 90 ТШ талаптарын дерлік қанағаттандыратынын көруге болады.

Кесте 25 – Жетібай кен орындарының мұнай шламы және Butonal модификаторы бар модификацияланған битумдардың физика-механикалық сипаттамалары

Көрсеткіштің атауы	Арақатынас, салм. %: Битум/ЖМШ/Butonal			PBV 90
	80/20/5	80/20/3	80/20/1	
Жұмсару температурасы, °C	57	46	42	51 аз емес
Иненің ену тереңдігі (пенетрация)	80	88	107	90
25 °C -тағы созылу, см	61	86,5	142	30 аз емес

Әрі қарай SBS LG-501 (LG Luprene, Оңтүстік Корея), SBS Luprene LG-501S (LG Chem, Оңтүстік Корея), SBS T6302L (Shanghai Fuyou International Trading Co., Қытай) және Elvaloy (АҚШ) сияқты әртүрлі модификаторлардың модификацияланған битумдардың қасиеттеріне тиімділігін анықтау бойынша эксперименттік зерттеулер жүргізілді. Битум/мұнай шламы (80/20) қатынасында және модификатордың әртүрлі мөлшерінде: Elvaloy – 1,5 %; SBS LG-501 – 4 %; SBS Luprene LG-501S – 4 %; SBS T6302L – 6% зерттелді.

26-кестеден көріп отырғанымыздай, 1,5% Elvaloy модификаторы бар модификацияланған битум иненің ену тереңдігі, жұмсару температурасы және сынғыштық температурасы бойынша ПМБ 130 ТШ талаптарын

қанағаттандырады, бірақ битумды байланыстырғыштардың созылғыштығы ПМБ 130 талаптарына сәйкес келмейді.

Бұл құбылыс қолданылатын мұнай шламының концентрациясының жоғарылауына байланысты (20%), соның салдарынан МШ құрамындағы парафинді қосылыстар битум компоненттерімен реакцияға түспейді, бірақ битум массасында толтырғыш рөлін атқарады. Сынақ нәтижелері SBS LG-501 және SBS Luprene LG-501S модификаторлары бар модификацияланған битумдардың алынған үлгілері ПМБ 90 ТШ талаптарының нақты көрсеткіштеріне сәйкес келетінін көрсетті, бірақ тек жұмсару температурасы ПМБ 90 техникалық шарттардың талаптарына қарағанда 4-ке төмен. Көрсеткіштер бойынша SBS T6302L модификаторының 6% мөлшері болғанда ПМБ 60 ТШ талаптарын техникалық қанағаттандырады. Сынғыштық температурасының жоғарылауы полимердің мөлшерінің жоғарылауына сәйкес битум компоненттерінің берік аяқасуына әкелетіндігімен түсіндіріледі.

Кесте 26 – Өзен кен орындарының мұнай шламы және әртүрлі модификаторлары бар модификацияланған битумдардың физика-механикалық сипаттамалары

Көрсеткіштің атауы	Модификатора құрамы, мас. %				ПМБ 60	ПМБ 90	ПМБ 130
	1,5% Elvaloy	4% SBS LG-501	4% SBS Luprene	6% SBS T6302L			
Иненің ену тереңдігі (пенетрация)	131	99	103	75	60	90	91-130
Жұмсару температурасы, °C	56	47	47	58	54 аз емес	51 аз емес	51 аз емес
25 °C -тағы созылу, см	41,5	39	63	31,5	25 аз емес	30 аз емес	65 аз емес
Сынғыштық температурасы, °C	-23,8	-21,1	-23,7	-23,9	-20 аз емес	-25 аз емес	-25 аз емес

27-кестеде Жетібай кен орнының мұнай шламдары бар битумдарды модификатордың әртүрлі құрамындағы (Elvaloy – 1,5 %; SBS LG-501 – 4 %; SBS T6302L – 6 %) битум/мұнай шламы (80/20) қатынасында модификациялау зерттеу нәтижелері келтірілген.

Зерттеу нәтижелері битум/мұнай шламы жүйесінің Elvaloy модификаторымен үйлеспейтіндігін және ол ПМБ 90 ТШ талаптарын тек екі көрсеткіш бойынша қанағаттандыратынын көрсетті: иненің ену тереңдігі және сынғыштық температурасы.

Кесте 27 – Жетібай кен орындарының мұнай шламы және әртүрлі модификаторлары бар модификацияланған битумдардың физика-механикалық сипаттамалары

Көрсеткіштің атауы	Содержание модификатора, мас. %			ПМБ 60	ПМБ 90
	1,5% Elvaloy	4% SBS LG-501	6% SBS T6302L		
Ену (пенетрация)	83	70	68	60	61-90
Жұмсару температурасы, °С	52	54	54	54 аз емес	54 аз емес
25 °С -тағы созылу, см	51,5	77	29	25 аз емес	65 аз емес
Сынғыштық температурасы, °С	- 19,4	- 18,2	- 23	- 20 аз емес	- 25 емес

27-кестеден көріп отырғанымыздай, SBS LG-501 және SBS T6302L модификаторлары бар модификацияланған битумдардың алынған үлгілері барлық көрсеткіштер бойынша ПМБ 60 ТШ талаптарына жауап береді, бірақ тек сынғыштық температурасы полимер-битумды байланыстырғыштардың техникалық шарттарына қойылатын талаптардан 3 көрсеткішке жоғары.

Жүргізілген эксперименттік зерттеулерден битумдарды модификациялау кезінде толтырғыш ретінде мұнай шламдарын қолдануға болатындығы анықталды. Бірнеше үлгілерде қоспаның сапасының жоғарылауы көрсетілген, беріктігі артады, сонымен қатар қоршаған ортаға ең аз экологиялық жүктемелермен мұнай өндірісінің қалдықтарын кәдеге жарату бойынша экологиялық мәселелер шешіледі [211].

4.4 Мұнаймен ластанған топырақты қайта өңдеу арқылы жол битумдарын алу зерттеулері

Бұл зерттеудің мақсаты модификацияланған битумды алу кезінде биоремедиация арқылы мұнай шламдарынан бөлінген мұнай қоспасының шикізат сапасына әсерін зерттеу болып табылады.

Зерттеулердің жаңалығы-жол битумын алу үшін биоремедиация арқылы мұнай шламынан бөлінген мұнай қолданылады.

Зерттеу объектілері ретінде Маңғыстау облысының (Қазақстан) Өзен және Жетібай кен орындарының мұнай шламдары пайдаланылды. Мұнай шламдарының физика-химиялық сипаттамалары 28-кестеде көрсетілген.

Кесте 28 – Мұнай шламдарының физика-химиялық сипаттамалары

№	Көрсеткіштің атауы	Мұнай шламдарының кен орны		Сынақ тәсілі
		Узень	Жетібай	
1.	Судың мөлшері, % масс.	0,0	30,8	МЕМСТ 2477
2.	Органикалық бөліктің (көмірсутектердің) құрамы, масс. % олардың ішінде: - парафиндер, масс. % - асфальт-шайырлы заттар, масс. % - басқа көмірсутектер, масс. %	91,49 16,0 35,7 39,7	31,4 22,5 8,9 -	МЕМСТ 11851
3.	Механикалық қоспалардың құрамы, % масс.	8,51	37,8	МЕМСТ 6370

28-кестенің нәтижелері бойынша Өзен кен орынының мұнай шламы негізінен массаның 91,49% органикалық бөліктен (көмірсутектерден) тұрады. Оның ішінде массаның 16,0% парафиндер, 35,7 % асфальт-шайырлы заттар және 39,7 % басқа көмірсутектер құрайды. Механикалық қоспалардың мөлшері массаның 0,6 % құрайды, ал су мөлшері жоқ. Сондай-ақ, Жетібай кен орнының МШ құрамында механикалық қоспалар 37,8% және су 30,8 %, мұнай мөлшері массаның 31,4% құрайтыны анықталды, оның ішінде массаның 22,5% парафиндер және массаның 8,9% асфальт-шайырлы заттар.

Әрі қарайғы зерттеулерді Өзен кен орнының мұнайшлам үлгілері алынды, өйткені онда көмірсутектер басым. Сонымен қатар мұнайшламдарынан мұнайды бөлу бойынша зерттеу жүргізу үшін *Lactobacillus spp. UMBK-1T* микроорганизмдер консорциумымен мұнай шламын биоремедиациялау, бактерияларды жергілікті әктас-ұлтас қалдықтарымен иммобилизациялау эксперименттері жүргізілді [211].

Биоремедиация эксперименті зертханалық жағдайда мұнай шламын биологиялық өніммен және тасымалдаушымен араластырудан тұратын технология бойынша жүргізіледі. Эксперимент барысында зертханада тұрақты жағдайлар сақталды: ауа температурасы – 20 ± 2 °C, бөлмедегі ылғалдылығы-60-70%. Парафинді мұнаймен ластанған топырақты бөлме температурасында биопрепаратпен ремедиациялау экспериментінің нәтижелері 21°C температурада 3 тәулікте мұнайдың жойылуы 88,63% [212] болатынын көрсетті, сондықтан су-мұнай эмульсиясын бөлу 24 сағат тұндырудан кейін жүргізілді.

Мұнайдың деградациясы май дақтарының өзгеруі және биомассаның жиналуы бойынша көзбен бағаланды. Әктас құрамындағы CaCO_3 кальциті

эмульсияның қарқынды бөлінуіне ықпал етеді. Бұл жағдайда ортаның бетінде майлы пленка байқалмады. Яғни, май негізінен біртекті эмульсияға айналды. Бұл жағдайда 6-9% - дан аспайтын ұсақ бөлшектер тұнбаға түседі.

Сондай-ақ, бөлгіш вовронка көмегімен бөлінген эмульсияның физика-химиялық қасиеттерін анықтау бойынша зертханалық зерттеулер жүргізілді. Талдау нәтижелері 29-кестеде келтірілген.

Эмульсия негізінен 75,8% мұнай өнімдерінен, судың мөлшері – 11,5%, тұнбаның мөлшері –12,7% құрайды. Су-мұнай эмульсиясынан мұнайды бөліп алу тұндыру әдісі арқылы жүзеге асырылады. Әрі қарай, бөлінген мұнай процестің барысына әсерін зерттеу үшін модификацияланған битумды дайындау кезінде қосылды.

Кесте 29 – Су-мұнай эмульсиясының құрамы

№	Су құрамы	Өлшем бірлігі	№1 сынама	№2 сынама	№3 сынама	Сынақ тәсілі
1	Мұнай өнімдерінің мөлшері	% масс.	11,5	8,4	9,2	МЕМСТ 31734-2012
2	Тұнбалардың мөлшері	% масс.	75,8	76,6	76,1	МЕМСТ 26449.1-85
3	Су құрамы	% масс.	12,7	15,0	14,7	МЕМСТ 31734-2012

Зерттеуде модификацияланған битумды дайындау үшін "CASPI BITUM "БК" ЖШС өндірген ПМБ 100/130 маркалы битум қолданылды. ПМБ 100/130 маркалы мұнай жол битумының сипаттамасы 30-кестеде келтірілген.

Кесте 30 – ПМБ 100/130 маркалы жол мұнай битумының сипаттамасы

№	Көрсеткіштің атауы	нақты мәні	сынақ әдісі
1	СжШ бойынша жұмсару температурасы, °С	44,00	ҚР СТ 1227
2	25°С температурада иненің ену тереңдігі (пенатрация), 0,1 мм	118,00	ҚР СТ 1226
3	0°С температурада иненің ену тереңдігі (пенатрация), 0,1 мм	31,00	
4	25°С температурада созылуы, см	>150	ҚР СТ 1374
5	Фраас бойынша сынғыштық температурасы, °С	-22	ҚР СТ 1229
6	Жарқыл температурасы, °С	280,0	ҚР СТ 1804
7	Пенетрации индексі	-0,6	

Модификацияланған битумды дайындау үшін битумның арақатынасы эксперименталды түрде таңдалды: мұнай шламынан алынған мұнай: модификатор (SBS, латекс) және полимер. Ол үшін BND 100/130 битум қоспасына әр түрлі арақатынастағы мұнай қосылады (NSH механикалық бөлігін мұнайдан бөлу үшін биоремедиациямен алдын-ала өңделеді).

Эксперимент әдістемесі мен қондырғы құрылымы [213] жұмыста көрсетілгенге ұқсас. Битум сынамасы орта есеппен 200 г құрады, талдау үшін сынама дайындау келесі тәртіпте өтті: модификация процесін бастамас бұрын битум үлгісі жылжымалы күйге дейін балқытылды (105°C-тан аспайтын температурада) және баяу мұнай қосылды. Содан кейін полимер битум мен мұнайға қосылады, қоспаны үнемі араластыра отырып, консистенциясы біріңғай болғанша қыздырылады. Температура 165-170°C аралығында сақталды, материалдар модификатордың түріне байланысты 60 минуттан 180 минутқа дейін араластырылды.

Жүргізілген эксперименттер сериясының нәтижесінде ПМБ 100/130 маркалы битумнан модификацияланған битумдардың үлгілері және мұнаймен ластанған топырақтан бөлінген мұнай алынды. Модификатор ретінде дайын жоғары серпімді SBS-01-10 полимері (стирол-бутадиен-стирол) және дайын эмульсия латексі қолданылды. Кәдімгі битумнан модификацияланған битумды дайындау оның қасиеттерін жақсартатын жасанды полимерлерді қосу нәтижесінде өзгертіледі.

Модификатор ретінде - латекс біртіндеп және біркелкі енгізіледі. Модификаторды енгізу жылдамдығы судың қаншалықты қарқынды булануына байланысты. Жоғары жылдамдықта енгізу кезінде латекстегі су битум бетінде көбік қабатын түзуі мүмкін. Бұрын жүргізілген [214] зерттеулердің нәтижелері бойынша дисперсия температурасы 170°C және уақыты 180 минут ретінде таңдалды. Битумды 180 минуттан аз модификациялаған кезде жоғары молекулалық қосылыстар толығымен ерімейді, ал полимерлі латекс қосылған кезде ол уақыт 60 минутты құрайды.

Алынған модификацияланған битумның нормативтік құжаттама талаптарына сәйкестігін тексеру мақсатында әр түрлі араластыру уақытын ескере отырып, мұнаймен ластанған топырақтан бөлініп алынған мұнаймен модификацияланған битумдардың алынған үлгілеріне кешенді талдау жүргізілді. Алынған модификацияланған битумның барлық үлгілері үшін жұмсару температурасы, иненің ену (пенетрация) тереңдігі анықталды.

Бұрын біз полимерлі - модификацияланған битумдарды ала отырып, мұнай шламдарын кәдеге жарату әдісін зерттедік, ПМБ 100/130:МШ:Latex оңтайлы параметрлері зерттеліп оңтайлы 80:20:5 арақатынастары анықталды [215].

Бұл жұмыста биоремедиация арқылы мұнай шламын бөлу арқылы алынған мұнай қоспасының модификацияланған битумды алу үшін шикізат сапасына әсерін зерттеу нәтижелері келтірілген.

31-кестеде SBS модификаторымен және мұнай шламынан бөлінген мұнаймен модификацияланған битумдардың алынған үлгілерінің физика-механикалық сипаттамалары келтірілген.

Битум:мұнайшлам:модификатор және битум:мұнай:модификатор қатынасы модификатор түріне және битум сипаттамаларына, сондай-ақ бұрын зерттелген жұмыстарға байланысты таңдалды [217]. SBS полимері ең жақсы битум қоспасы ретінде 100:5 қатынасында модификацияланған битум үлгілерін дайындау үшін қолданылды. Пайыздық қатынасты өзгерту арқылы «битум : мұнай шламы» (бақылау үлгісі ретінде) «битум : мұнай» жүйесінде модификатордың тұрақты мәнімен битум мен мұнайдың оңтайлы қатынасы зерттелді. Сақина мен шар бойынша жұмсарту температурасы мен иненің ену тереңдігіне арналған сынақтар барлық мұнай үлгілерінде жүргізілді.

Кесте 31– SBS модификаторы бар модификацияланған битумдардың физика-механикалық сипаттамалары

Көрсеткіштің атауы	Модификацияланған битумды дайындау		
	арақатынасы	СЖШ бойынша жұмсарту температурасы, °С	иненің ену тереңдігі (пенетрация) 25 °С температура, 0,1 мм
BND 100/130:МШ:SBS	60:40:5	59,00	40,00
	65:35:5	46,00	96,00
	70:30:5	58,00	100,00
	75:25:5	63,00	86,00
	80:20:5	71,0	87,0
BND 100/130:М:SBS	60:40:5	44,00	69,00
	65:35:5	51,00	97,00
	70:30:5	64,00	69,00
	75:25:5	63,00	87,00
	80:20:5	65,00	91,00

Ескертпе: BND - мұнай жол битумы; МШ-мұнай шламы; М (мұнай шламынан биорегулятормен бөлінген мұнай), SBS-стирол-бутадиен-стирол.

31-кестеде көрсетілген сынақ нәтижелері BND 100/130:МШ:SBS = 75:25:5 қатынасында Өзен кен орындарының мұнай шламы бар полимерлі-модификацияланған битумдардың (ПМБ) алынған үлгілерінің 25°С температурада 0,1мм ену мәні 86 ға тең және ол ПМБ 70/100 нақты көрсеткіштеріне сәйкес келетіндігін көрсетті (ҚР СТ 1226 сынау әдісі) және сақина және шар бойынша жұмсарту температурасы 63°С (ҚР СТ 1227 сынау әдісі) құрайды. Ал мұнай шламынан биоремедиациямен бөлінген мұнаймен BND 100/130:М:SBS=70:30:5 қатынасында 25°С температурада, 0,1 мм ену мәні 69, яғни ПМБ 50/70 полимерлі-модификацияланған битумының нақты көрсеткіштеріне сәйкес келеді, сақина мен шар бойынша жұмсарту температурасы 69°С-қа тең, ол ҚР СТ 2534-2014 талаптарына сәйкес келеді.

Битум:мұнай оңтайлы қатынасы 70:30, 75:25 және 80:20 ретінде таңдалды. Қосылған мұнайдың арақатынасының 30% және одан да көбейткенде

оң нәтижелерге әкелмеді, себебі талдау нәтижелері ҚР СТ 2534-2014 талаптарына сәйкес келмеді. Сондай-ақ, зерттеу нәтижелері бойынша биоремедиациямен мұнай шламынан бөлінген мұнайды қосуы мұнай шламын қолдану нәтижелеріне сәйкес келетіні анық. Бұдан шығатын қорытынды-мұнайды мұнай шламынан шығарудың қажеттігі жоқ екені анықталды, бұл биопрепараттың қосымша шығындарын талап етеді.

Сондай-ақ, битумның оңтайлы қатынасын таңдау бойынша зерттеулер жүргізілді. Ол үшін мұнай шламы:латекс және битум:мұнай:латекс арақатынастары қарастырылды (Кесте 32). Латекс қатынасы сынақ нәтижелері бойынша таңдалды.

Зерттеу нәтижелерін талдаудан латекс полимерінің арақатынасының төмендеуі көптеген технологиялық көрсеткіштердің айтарлықтай жақсаруына әкелетінін көруге болады, яғни латекс неғұрлым аз болса, нәтиже соғұрлым жақсы болады. Атап айтқанда, ену жақсарды, созылу 25°C температурада 35-тен 150 см - ге дейін, жұмсару температурасы 39-дан 71 °C-қа дейін өзгереді.

Физика-механикалық сипаттамаларға сәйкес, құрамында 25%-ға дейін мұнай шламы және 1-5% полимері бар полимерлі модификацияланған битумдар үшін, демек, 25-30%-ға дейін мұнайшламмен және 1-5% полимермен барлық көрсеткіштердің ең оңтайлы арақатынасына қол жеткізілді деген қорытындыға келеміз.

Кесте 32 – Латекс модификаторымен оңтайлы қатынасты таңдау нәтижелері

Көрсеткіштің атауы	Өлшем бірлік	Модификацияланған биум дайындау			Сынақ әдісі
		BND100/130 : МШ:латекс			
Үлестік қатынас		80:20:5	80:20:3	80:20:1	
СжШ бойынша жұмсару температурасы, төмен емес	°C	71,00	40,0	47,2	ҚР СТ 1227
25°C температурада ену (пенатрация), төмен емес	0,1 мм	68,00	106,3	102,6	ҚР СТ 1226
25°C температурада созылғыштығы, төмен емес	см	142,0	- более 150	35,5	ҚР СТ 1374
Фраас бойынша сынғыштық температурасы, жоғары емес	°C	-23,7	-23,7	-18,5	ҚР СТ 1229
		BND100/130:М:латекс			
Үлестік қатынас		80:20:5	80:20:3	80:20:1	ҚР СТ 1227
СжШ бойынша жұмсару температурасы, төмен емес	°C	61,00	48,0	39,0	ҚР СТ 1226
25 °C температурада ену (пенатрация), төмен емес	0,1 мм	87,00	101,3	126,0	ҚР СТ 1374

32-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6
25 °С температурада созылғыштығы, төмен емес	см	150 артық	150 артық	42,0	ҚР СТ 1229
Фраас бойынша сынғыштық температурасы, жоғары емес	°С	-22,0	-20,0	-18,0	ҚР СТ 1229

Осылайша, орындалған жұмыстарды талдау Өзен кен орындарының мұнай шламынан және одан биоремедиация арқылы бөлген мұнай үлгілерінен әртүрлі маркалы ПМБ 100/130, ПМБ 70/100, ПМБ 50/70, ПМБ 35/50 сияқты полимерлі-модификацияланған битумдарды алуға болатындығын көрсетті.

Сонымен қатар, сынақ нәтижелері BND 100/130:МШ:латекс қатынасы 80:20:5 кезде Өзен кен орындарынан алынған мұнай шламы бар полимерлі-модификацияланған битумдардың алынған үлгілерінің ПМБ 50/70 полимерлі-модификацияланған битумның нақты көрсеткіштеріне сәйкес келетіндігін көрсетті.

Сондай-ақ, Өзен кен орындарының мұнай шламынан биоремедиациямен бөлінген мұнаймен BND100/130:М:латекс қатынасы 80:20:5 кезінде алынған битум ҚР СТ 2534-2014 талаптарына сәйкес ПМБ 50/70 полимерлі-модификацияланған битумының нақты көрсеткіштеріне сәйкес келеді.

Осыдан битумның технологиялық көрсеткіштері екі нұсқада да бірдей деген қорытынды шығады. Мұнай шламын өндеудің ұсынылған әдісін қолдану қоршаған ортаның экологиясын жақсарту тұрғысынан орынды және мұнай өнімдерінің қосымша мөлшерін алу арқылы экономикалық тұрғыдан да негізді.

4.5 Мұнай қалдықтарын полимерлі-битумды байланыстырғыштарды өндіру кезінде тиімді пайдалану нұсқаларының ұсыныстары

Соңғы жылдары біздің елімізде қоршаған ортаны ластанудан қорғау және табиғи ресурстарды үнемді пайдалану маңызды міндет болып тұр. Өнеркәсіптің негізгі салаларында жыл сайын жаңа азқалдықты және қалдықсыз технологиялар құрылып, енгізілуде. Мұндай өндірістерге толығымен көшу үшін мыналарды ескеру қажет [218,219]:

1. Қалдықтарды қайта өңдеу мен кәдеге жаратудың белгілі тәсілдеріне талдау жүргізу;
2. Тауарлық өнімдерді алу үшін қалдықтарды пайдалану бойынша ресурс үнемдейтін технологияларды әзірлеу және мұнай шламдарын қайталама шикізат ретінде пайдалануға мүмкіндік беретін факторларды ашу;
3. Алынған өнімдердің сипаттамаларын экология тұрғысынан бағалау;
4. Ұсынылатын технологиялардың әлеуметтік-экономикалық тиімділігін белгілеу;
5. Өндіріс қалдықтарын кәдеге жарату үшін жаңа және жетілдірілген

технологиялық процестерді енгізуді жүзеге асыру.

Мұнайшлам қалдықтарының күрделі физика-химиялық құрамына байланысты оларды қайта пайдалану қиын міндет болып табылады, өйткені олар су эмульсияларынан тұрады, сонымен қатар құрамында тұрақты асфальтендер, шайырлар мен парафиндер секілді табиғи тұрақтандырғыштарға байланысты.

Зерттеудің бірінші кезеңінде битумның бір бөлігін мұнай шламына ауыстыру үшін мұнай шламдарының физика-химиялық құрамы анықталды.

Зерттеудің екінші кезеңінде мұнай шламдары қосылған бірнеше модификацияланған битумдар дайындалды және сыналды, битум мен мұнай шламының модификациясы 175 °C температурада, 180 минут ішінде, 1000 айн/мин араластырумен және модификатордың қатысуымен арнайы қондырғыда жүргізілді.

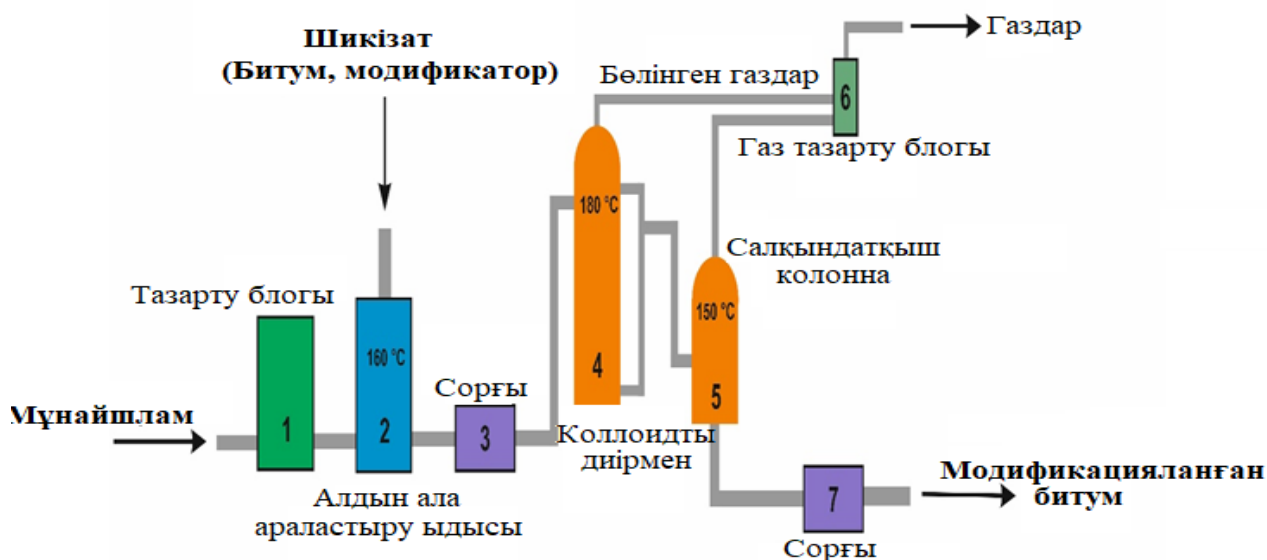
Зерттеу нәтижелері бойынша битумды тұтқыр компонентті алмастырғыш ретінде мұнай шламдарын, битумдарды модификациялау үшін тек полимерлі модификатордың қатысуымен қолдануға болады деген қорытынды жасалды. Барлық үлгілерде жұмсару температурасы мен созылу деңгейі төмендейді, иненің ену тереңдігі артады. Мұнай шламының 20 масс. %-дан жоғары мөлшері қосылғанда, битум тұрақсыз әрекет етеді, бұл көрсеткіштердің құбылмалылығына әкеледі. Сондықтан мұнайшламның 20% мөлшері оңтайлы болып есептеледі.

Өзен кен орындарының мұнай шламын қосу арқылы битумды байланыстырғыштарды дайындаудың ең қолайлы рецепті: мұнай шламы 20 салм. % құрайды., SBS полимер 5% және модификатор ретінде таңдалатынына байланысты келесілердің біреуін (1% Butonal; 1,5% Elvaloy; 4% SBS LG-501; 4% SBS Luprene; 6% SBS T63021) қосады, қалғаны битум массасы.

Зертханалық зерттеулерге сүйене отырып, мұнай шламын PBV алу үшін модификатор ретінде қолдануға болады, бірақ ол полимер-битумды байланыстырғыштың пайдалану қасиеттерін түбегейлі жақсартпайды. Битумдарды модификациялауда мұнай шламын қолданудың мақсаты - битумды байланыстырғыштың рецептурасын арзандату және қоршаған ортаның экологиялық қауіпсіздігін арттыру үшін өнеркәсіптік қалдықтарды кәдеге жарату. Мұнай шламдарын қолданған кезде топтық құрамды, механикалық қоспалар мен металдардың құрамын мұқият талдау, егер битумдарды тікелей түрлендіру кезінде қолданылса, мұнай шламын судан тазарту қажет.

Жүргізілген зерттеулердің нәтижелеріне сүйене отырып, битумдар мен битум композициялары түрінде қайталама өнім ала отырып, құрамында мұнай бар қалдықтарды өңдеудің кешенді технологиясы жасалды. Мұнай шламын өңдеу процесінің технологиялық схемасын таңдау өңделетін шикізат түріне байланысты. Принципті технологиялық схема 13-суретте көрсетілген. Технологиялық схема келесі секциялардан тұрады: 1-мұнай шламын тазарту блогы; 2-бастапқы шикізатты араластыруға арналған араластырғыш ыдыс; 3-дайын қоспаны айдау сорғысы; 4-битумдарды өзгертуге арналған коллоидты диірмен; 5-модификацияланған битумдардың салқындату колоннасы; 6-газ тазарту блогы; 7-дайын модификацияланған битумды айдау сорғысы.

Осы технология бойынша битумдарды мұнай шламдарымен модификациялау келесідей жүзеге асырылады: мұнай шламдары қыздырылған бункерге (1) түседі, онда олар сұйық күйге дейін қызады және одан механикалық қоспалар мен су бөлінеді. Содан кейін тұтқыр мұнай шламы кассета сүзгілері арқылы алдын ала араластырғыш ыдысқа жіберіледі (2). Араластыру контейнеріне бастапқы шикізат (жол битумы және модификаторлар) мұнай шламымен бірге беріледі, мұнда қоспасы біртекті күйге дейін 160°C температурада алдын ала араластырылады. Осыдан кейін қоспаны сорғымен (3) қоспаны коллоидты диірменге айдайды. Коллоидты диірменде (4) 180°C температурада атмосфералық қысымда битумдарды модификациялаудың негізгі процесі жүреді. коллоидты диірменнен Модификацияланған битум вакуумды газсыздандыру арқылы газдардан толық тазарту үшін салқындату бағанына (5) жіберіледі. Битумдарды салқындатқыш колоннадағы мұнай шламдарымен модификациялау нәтижесінде жеңіл мұнай шламдары фракцияларынан газдар алынады. Пайда болған газдар күкіртті және басқа зиянды газдардан тазарту және отын газын алу үшін газды тазарту қондырғысына (6) түседі. Салқындату бағанынан газдарды толығымен алып тастағаннан кейін модификацияланған битумды сорғымен битумды байланыстыруға дайын (7) битум контейнерлеріне айдалады.



Сурет 13. Битумдарды мұнай шламдарымен модификациялаудың принципті технологиялық схемасы

Мұнай шламы битумдарын модификациялаудың ұсынылған қағидатты технологиялық схемасы жол құрылысы үшін қайталама битум алу арқылы мұнай шламдарын тиімді кәдеге жаратуға және қайта өңдеуге мүмкіндік береді. Осы технологиялық шешімді қолданудың арқасында полимерлі-битумды байланыстырғышты ала отырып, мұнай қалдықтарын кәдеге жарату мәселесін теңестіруге болады және мұнай шламдарында қамтылған Ресурстық әлеуетті технологиялық процеске қайтаруға мүмкіндік береді.

Статистикаға сәйкес, әлемде қайталама шикізатты пайдалану тұрақты түрде өсуде. Қайта өңделетін қорлар кейбір көрсеткіштер бойынша қолда бар бастапқы материалдардың санынан асып түседі. Бүгінгі таңда Еуропа елдерінде қайта өңделген пластик қалдықтарының (қайталама ПЭТ) шамамен 70% - ы киімді оқшаулау, ұйықтайтын сөмкелерді толтыру және жұмсақ ойыншықтар үшін қолданылатын полиэфир талшығын жасау үшін қолданылады. Сондай-ақ, екінші реттік ПЭТ материалы пленкаларға, құрылыс материалдарына (плиткалар, тротуарлардағы плиткалар және т.б.) және тұрмыстық химияға арналған контейнерлер жасау үшін қолданылады. Дегенмен, барлық елдердің ғалымдары қалдықтардың әртүрлі түрлерін қайта өңдеу технологияларын әзірлеуде және жетілдіруде.

ҚОРЫТЫНДЫ

Жүргізілген диссертациялық зерттеу мұнай қалдықтарын битумды модификациялау кезінде қолдану мүмкіндігін анықтау үшін олардың физика-химиялық құрамдары мен сипаттамаларын зерттеуге және мұнай қалдықтарын қайта өңдеуге бағытталған.

Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелерінен келесідей қорытындылар жасалды:

1. Шығу тегі әртүрлі мұнай шламдарының физика-химиялық құрамдары зерттелді. "CaspiBitum "БК" ЖШС-де мұнайды өңдеу кезінде алынатын мұнай шламында судың және механикалық қоспалардың едәуір мөлшері бар екені анықталды және механикалық қоспалар мен суды алып тастағаннан кейін битумдық негізді ішінара алмастырғыш ретінде қолданылу мүмкіндігі көрсетілді.

2. Өзен кен орнының мұнай шламдары әр түрлі қоспалардың құрамы жағынан ең қолайлысы, ол су мен механикалық қоспалардың аздығымен ерекшеленді, бұл мұнай шламын алдын ала дайындаусыз тікелей битуммен қосуды жеңілдетеді.

3. Жоғары қатаю температурасы бар амбар шламының парафинінің ерігіштігі зерттелді және алынған мәліметтер негізінде экстракция әдісімен химиялық реагенттерді қолданып, мұнай қалдықтарын төменгі температурада жеңіл фракцияларын сақтай отырып бөліп алу үшін ең тиімді еріткіш ұсынылды.

4. Мұнаймен ластанған топырақтың биоремедиациялаудың далалық тәжірибенің нәтижелері мұнаймен ластанған үлкен аумақтарды тазарту әдісінің қолданылуын мүмкіндігін көрсетті. Зерттелген әдіс топырақтағы парафинді мұнай мөлшерін 15-30 күн ішінде күрт төмендетуге мүмкіндік береді.

5. Мұнаймен ластанған топырақтың деструкциялау процесіне иммобилизациялаушы ретінде жергілікті әктас-ұлутас қалдықтарын қолданып, микроорганизмдер консорциумының әсері зерттеліп, тиімді параметрлерін анықталды. Мұнаймен ластанған топырақты тазартудың жоғары дәрежесін (88,63%) көрсетті.

6. Өзен кен орындарының мұнай шламынан биоремедиациямен бөлінген мұнаймен BND100/130:М:латекс қатынасы 80:20:5 кезінде алынған битум ҚР СТ 2534-2014 талаптарына сәйкес ПМБ 50/70 полимерлі-модификацияланған битумының нақты көрсеткіштеріне сәйкес келеді.

7. Мұнай қалдықтарын өңдеуге қолдану үшін "CaspiBitum" БК " ЖШС-де өндірілетін түрлі маркалы битумдардың физика-химиялық құрамдары зерделенді, олардың ҚР СТ 1373-2013 "битумдар және битум тұтқыр заттар" стандарты мен «Мұнай жол тұтқыр битумдары» техникалық шарттары талаптарына сәйкестігін анықтауға арналған физика-механикалық көрсеткіштері белгіленді. Таза битумның жұмыс температурасының шектеулі диапазоны оның қолданылуын шектейтін негізгі кемшілік болып табылады. Сондықтан таза битумның өнімділігін жақсарту үшін оны өзгерту

қажет.

8. Мұнай шламы бар битумдарды модификациялау процесін жүргізуге арналған қондырғы жинақталды. Қондырғы электр тогы арқылы қыздырылатын болат цилиндрлік реактор, ал қыздыру температурасы термостатпен жүргізіледі. Реакторға жоғарыдан араластырғыш қосылған, бұл шикізатты механикалық араластыруға процесті жылдамдатуға мүмкіндік береді.

9. Жол құрылысы үшін модификацияланған битумдарды алу кезінде битумның өзіндік құнын төмендету мақсатында мұнай шламын шикізат ретінде пайдалану мүмкіндігі көрсетілді. Мұнай шламдарымен модификацияланған битумдардың оңтайлы арақатынасы мен физикалық-механикалық сипаттамалары анықталды. Өндірістік процестер үшін мұнай шламын қосу арқылы келесі рецепт ұсынылады: 20 мас. % мұнай шламы, 5% SBS модификаторы немесе 1% Butonal; 1,5% Элвалой; 4% SBS LH-501; 4% SBS Luprene; 6% SBS T6302L, қалғаны битум массасы.

10. Құрамында мұнай бар қалдықтарды кәдеге жарату және әртүрлі қасиеттері бар полимер-битумды байланыстырғыштарды алу мақсатында битумдарды модификациялаудың принципті технологиялық схемасы әзірленіп, жол битумын алудың жаңа әдісі жасалды.

Қойылған міндеттерді шешудің толықтығын бағалау. Қойылған мақсат пен міндеттер, жүргізілген эксперименттік зерттеулерге сәйкес, толығымен шешілді. Осылайша, мұнай битумдарын модификациялау және қоршаған ортаға техногендік жүктемені азайту үшін микроорганизмдерді қолдана отырып, мұнаймен ластанған топырақты жою кезінде мұнай шламдарын өңдеудің ғылыми негізделген технологиясы жасалды. Полимерлі-битумды байланыстырғыштарды өндіруде мұнай-шлам қалдықтарын тиімді пайдалану нұсқалары ұсынылды.

Зерттеу нәтижелерін нақты пайдалану бойынша ұсыныс. Алынған ғылыми нәтижелер битумды өзгерту үшін мұнай шламдарын қолдану теориясы мен практикасына белгілі бір үлес қосады. Битумдарды модификациялауда мұнай шламдарын қолдану жол төсемінің пайдалану қасиеттерін жақсартады.

Осы саладағы үздік жетістіктермен салыстырғанда орындалған диссертациялық жұмыстың ғылыми-техникалық деңгейін бағалау нәтижелері. Саласындағы ең жақсы жетістіктер модификацияланған битумдарды алу үшін мұнай шламын пайдалану жұмысында жариялаған қоспаны битум мен мұнай шламынан алуды, қоспаны 180 °С дейін қыздыруды қамтиды.

Бұл ретте қоспадағы мұнай шламының мөлшері 5-12, 5 % құрайды. SBS - стирол-бутадиен-стирол полимерін минутына 7500 айналым жылдамдығымен 30 минут бойы дисперсті құрылғыны пайдаланып араластырған кезде битум мен мұнай шламының қоспасына 2-5% мөлшерінде қосу. Бұл әдістің кемшілігі битум құрамындағы мұнай шламының 5-7,5% төмен болуы, оның құрамының 7,5% - дан асуы битумның тұтану температурасының 204-165 °С дейін төмендеуіне әкелді.

Біз материалдық шығындарды азайту және битум өндірісінде мұнай шламдарын тиімді кәдеге жарату үшін ұсынылған әдісте битум өндірісіне мұнай шламдарын тарту қарастырылатындығына қол жеткіземіз: судың құрамы 0,3% дейін, механикалық қоспалар - 5,99% дейін, хлорид тұздары – 1744,7 мг / дм³ дейін, шайырлар-10,9%, асфальтендер- 0,7% және парафиндер 16,0%. Мұнай шламындағы судың аз болуына байланысты қалдықтар сусыздандыру процесін алдын-ала дайындамай, битуммен қоспаға енгізіледі. Битум мен мұнай шламын 105°С-тан аспайтын температурада араластыру битум мен мұнай шламы арасындағы бірқатар химиялық реакциялардың жүруіне жол бермейді, бұл битум тұрақтылығының төмендеуіне және газдардың тұтануына әкеледі.

ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Афанасьев О.М., Панин А.В. Переработка жидких нефтесодержащих отходов в топливный экологический композит // Экологический вестник России. – 2010 – № 10 – С.24.
2. Курочкин А.К. Установка переработки нефтяных шламов – высокорентабельное решение экологических проблем // Экологический вестник России. – 2012 – № 4 – С.16.
3. Котов С.В. Влияние группового углеводородного состава гудронов на физикохимические свойства битумов / С. В. Котов, С. В. Леванова, З.Р. Мадумарова // Нефтехимия. - 2008. - Т.48, № 1. - С. 45-49.
4. Гохман Л.М., Гурарий Е.М., Давыдов А.Р., Давыдова К.И. Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства. - М.: Инфрмавтодор, 2002. - Вып. 4. - 112 с.
5. A.P. Kuriakose, S. Kochu Baby Manjooran. Utilization of Refinery Sludge for Lighter Oils and Industrial Bitumen // Energy Fuels. - 1994. – Vol.8, No 3. – P. 788-792.
6. Prithvi Singh Kandhal. Quality Control Requirements For Using Crumb Rubber Modified Bitument in Bituminous Mixtures // Paper published in the Journal of the Indian Roads Congress. - 2006. – No. 522. - P. 67-100.
7. Razali M.N, Effendi M., Musa L.H., Yunus R.M. Formulation of Bitumen from Industrial Waste // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. - 2016. - Vol. 11, No. 8. - P. 5244-5250.
8. European Committee for Standardization EN 12597: Bitumen and Bituminous Binders-Terminology; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2000. 01.07.2014.
9. Сургучев, М.Л. Методы извлечения остаточной нефти/ М. Л. Сургучев, А. Т. Горбунов, Д. П. Забродин. – М.: Недра, 1991. – 308 с.
10. Применение современных методов увеличения нефтеотдачи в России: важно не упустить время. <http://www.ey.com/> 2013.
11. Sheng, J. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and PracticeFront Cover/ J.Sheng// -Gulf Professional Publishing: Technology & Engineering, 2010. -648 p.
12. Rapier, R Power Plays: Energy options in the oge of peak oil front cover/ R. Rapier . –Apress: Business & Economics, 2012. - 272 p.
13. Henry, A. Oilfield chemistry and its environmental impact front cover/ A. Henry,J.Craddock // -Wiley & Sons: Science, 2018. - 576 p.
14. Xu, N. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling / N. Xu, W. Wang, P. Han, X. Lu // Journal of Hazardous Materials, – 2009. –№171.–P. 914-917.
15. Mrayyan, B. Biodegradation of total organic carbon (TOC) in Jordanian petroleum sludge / B. Mrayyan, M.N. Battikhi // Journal of Hazardous Materials– 2005. –№120.–P. 127-134.
16. Greg M.H. Paraffinic sludge reduction in crude oil storage tanks through the use of shearing and resuspension / M.H. Greg, A.H. Robert, D. Zdenek // Acta Montan. Slovaca.–2004. –№9.–P.184-188.

17. EPA, Безопасная, экологически приемлемая рекуперация ресурсов из шлама нефтеперерабатывающего завода, Охрана окружающей среды США Агентство (EPA), Вашингтон, округ Колумбия, 1991 год.
18. Wang, X. Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge / X. Wang, et. al // *Bioresource Technology*–2012. –№111.–P. 308-315.
19. Moritis, G. Future of EOR & IOR: New companies, infrastructure, projects reshape landscape for CO₂ EOR in the United States/ G.Moritis// *Oil Gas Journal*. - 2001.- №99.P. 68–73.
20. Андреев, В.Е. Моделирование кислотного воздействия на карбонатные коллекторы с использованием композиционных составов, регулирующих профили отдачи и приемистости скважин/ В.Е.Андреев, Г.С.Дубинский, К.М.Федоров, А.В.Андреев// *Нефтегазовые технологии и новые материалы. Проблемы и решения: сб. науч. тр.* -Уфа: УГНТУ, 2014. -С. 216-223.
21. Алтунина, Л.К. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов/ Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов // *Вестник Санкт-петербургского университета*. -2013. -№ 2. –С.46-76.
22. Алтунина, Л.К. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений (обзор)/ Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. // *Успехи химии*. -2007. -№ 10. P. 1034–1052.
23. Алтунина, Л.К. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ/ Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов. -Новосибирск: Наука, 1995. -196 с.
24. Рузин, Л.М. Методы повышения нефтеотдачи пластов (теория и практика) [Текст] : учеб.пособие / Л. М. Рузин, О. А. Морозюк. – Ухта: УГТУ, 2014. – 127 с.
25. Ильина, Г.Ф. Методы и технологии повышения нефтеотдачи для коллекторов Западной Сибири: Учебное пособие/ Г.Ф.Ильина, Л.К.Алтунина. - Томск: Томский политехнический университет, 2006. -166 с.
26. Басалаева, А.Ш. Перспективные методы повышения нефтеотдачи пластов/ А.Ш.Басалаева, С.М. Гусева // *Современные технологии разработки нефтяных и газовых месторождений*. –С.49-51.
27. Friedmann, F. Steam-foam mechanistic field trial in the Midway-sunset field/ F.Friedmann, M. Smith, W.Guice// *SPE Reservoir Evaluation &Engineering* .- 1994. -№ 9 (4). –С. 297–304
28. Jabbour, C. Oil recovery by steam injection: three phase flow effects/ C.Jabbour, M.Quintard, H.Bertin, M.Robin// *Journal of Petroleum Science and Engineering*.-1996. -№16(1-3).-P. 109-130.
29. Patzek, T.W., Field applications of steam foam for mobility improvement and profile control. *SPE Reservoir Engineering*, 1996. 11(02): p. 79-86.
30. Fatemi, S.M. and B.Y. Jamaloei, Preliminary considerations on the application of toe-to-heel steam flooding (THSF): Injection well–producer well configurations/ S.M. Fatemi, B.Y. Jamaloei//*Chemical Engineering Research and Design*.-2011. -№89(11).-P. 2365-2379.
31. Кулюкин, М.В. Применение комплексных методов увеличения

- нефтеотдачи пластов/ М.В.Кулюкин, Н.М.Сапронов, Ю.М.Рыбальченко//Сборник статей Булатовские чтения – 2018:–С.207-209.
32. Xu, N. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling / N. Xu, W. Wang, P. Han, X. Lu // Journal of Hazardous Materials, – 2009. –№171.–P. 914-917.
33. Mrayyan, B. Biodegradation of total organic carbon (TOC) in Jordanian petroleum sludge / B. Mrayyan, M.N. Battikhi // Journal of Hazardous Materials–2005. –№120.–P. 127-134
34. Лагутенко М.А., Литвинова Т.А., Косулина Т.П. Разработка способа обезвреживания нефтешламов и нефтегрунтов термическим методом сполучением продуктов для промышленного строительства // Экологический вестник научных центров черноморского экономического сотрудничества. 2014 №1. С.52-58.
35. Абдибаттаева М.М., Рысмаганбетова А.А. Мұнай өндірісінің қалдықтарын өңдеудің баламалы әдісі. ҚазҰУ хабаршысы. Экология сериясы. №21(44). -2015.-43-47б.
36. Wang, X. Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge / X. Wang, et. al // Bioresource Technology–2012. –№111.–P. 308-315.
37. У.Ж. Джусипбеков, Р.М. Чернякова, Р.А. Кайынбаева, Г.Ш.Султанбаева, А.А.Агатаева. Методы обезвреживания и утилизации нефтешламов. Химический журнал Казахстана, Алматы. -2020, № 1. 15-30с.
38. Yang, X. Demulsification of asphaltenes and resins stabilized emulsions via the freeze/thaw method / X. Yang, W. Tan, Y. Bu // Energy & Fuels–2009. – №23.–P. 481-486.
39. Kralova, I. Heavy crude oils/particle stabilized emulsions / I. Kralova, et. al // Advances in Colloid and Interface Science –2011. –№169.–P. 106-127.
40. Ramaswamy, D. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation / D. Ramaswamy, D.D. Kar, S. De // Journal of Environmental Management –2007. –№85.–P. 150-154.
41. Liu, J. Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis / J. Liu,X.Jiang, L.Zhou, X. Han, Zh.Cui // Journal of Hazardous Materials–2009. – №161.–P. 1208-1215.
42. Mater, L. Proposal of a sequential treatment methodology for the safe reuse of oil sludge-contaminated soil / L. Mater, R.M. Sperb, L.A. Madureira, A.P. Rosin, A.X. Correa, C.M.Radetski // Journal of Hazardous Materials. –2006. – №136.–P. 967-971.
43. Zubaidy, E.A.H. Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction / E.A.H. Zubaidy, D.M. Abouelnasr // Process. Saf. Environ.–2010. –№88. –P.318-326.
44. Li, C.T. PAH emission from the incineration of waste oily sludge and PE plastic mixtures / C.T. Li, W.J. Lee, H.H. Mi, C.C. Su // Science of the Total Environment–1995.–№170.–P.171-183.
45. Hahn, W.J. High-temperature reprocessing of petroleum oily sludges/ W.J. Hahn //SPE Production and Facilities. -1994. -№9:3. –P. 179-182.
46. Al-Zahrani,S.M.Used lubricating oil regeneration by various solvent

extraction techniques / S.M. Al-Zahrani, M.D. Putra // *J. Ind.Eng. Chem.* –2013. –№19.–P.536-539.

47. Gazineu, M.H.P. Radioactivity concentration in liquid and solid phases of scale and sludge generated in the petroleum industry / M.H.P. Gazineu, A. A. Araujo, Y.B. Brandao, C.A. Hazin, J.M. Godoy // *Journal of Environmental Radioactivity.* – 2005. –№81(1).–P. 47-54.

48. El Naggar, A.Y. Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge / A.Y. El Naggar, E.A. Saad, A.T. Kandil, H.O. Elmoher // *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*–2010. –№1.–P. 10-19.

49. Taiwo, E. A. Oil Recovery from Petroleum Sludge by Solvent Extraction/ E.A.Taiwo, J.A.Otolorin// *Petroleum Science and Technology.* -2009.- №27. –P. 836- 844.

50. Pat. 0042661 US, Oil tank sludge removal method / Meyer D.S., Brons G.B., Perry R., Wildemeersch S.L.A., Kennedy R.J.; –0042661/2006; publ.2006.

51. Taiwo, E.A. Oil recovery from petroleum sludge by solvent extraction / E.A. Taiwo, J.A. Otolorin // *Petroleum Science and Technology.* –2009. –№27.– P. 836-844.

52. Cambiella, A. Centrifugal separation efficiency in the treatment of waste emulsified oils / A. Cambiella, J.M. Benito, C. Pazos, J. Coca // *Chemical Engineering Research and Design.* –2006. –№84.–P. 69-76.

53. Christofi, N. A review: Microbial surfactants and their use in field studies of soil remediation / N. Christofi, I.B. Ivshina, // *Journal of applied microbiology.*– 2002. –№93.–P. 915-929.

54. Grasso, D. Micellar desorption of polynuclear aromatic hydrocarbons from contaminated soil / D. Grasso, K.Subramaniam, J.Pignatello, Y. Yang, D. Ratte, // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* –2001.– №194.–P. 65-74.

55. Cuypers, C. The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl-beta-cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques / C. Cuypers, T. Pancras, T. Grotenhuis, W. Rulkens // *Chemosphere.*– 2002. –№46.–P. 1235-1245.

56. Prak, D.J.L. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons dissolved in Tween 80 surfactant solutions by *Sphingomonas paucimobilis* EPA 505 / D.J.L. Prak, P.H. Pritchard // *Canadian Journal of Microbiology.* –2002. –№48.–P. 151-158.

57. Abdel Azim, A.A. Demulsifier systems applied to breakdown petroleum sludge / A.A. Abdel Azim, A.-R. M. Abdul-Raheim, R. K.Kamel, M.E. Abdel-Raouf // *Journal of Petroleum Science and Engineering.* –2011. –№78.–P. 364-370.

58. Chen, G.H. Separation of water and oil from water-in-oil emulsion by freeze/thaw method / G.H. Chen, G.H. He // *Separation and Purification Technology*– 2003. –№31.–P. 83-89.

59. Jean, D.S. Expression deliquoring of oily sludge from a petroleum refinery plant / D.S. Jean, D.J. Lee // *Waste Management.* –1999.–№19.–P. 349-354.

60. Lin, C. Freeze/thaw induced demulsification of water-in-oil emulsions with loosely packed droplets / C. Lin, G. He, X. Li, L. Peng, C. Dong, S. Gu, G. Xiao // *Separation and Purification Technology* –2007. –№56.–P. 175-183.

61. Jean, D.S. Separation of oil from oily sludge by freezing and thawing / D.S. Jean, D.J. Lee, J.C.S. Wu // *Water Research*. –1999. –№33.–P. 1756-1759.
62. Isabel, F. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review / F. Isabel, G. Gloria, A. Manuel, A. Javier, A. Jesus // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. –2012.–№16.–P. 2781-2805.
63. Shen, L. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low- temperature pyrolysis in a fluidised-bed / L. Shen, D.K. Zhang // *Fuel*. –2003. – №82.– P. 465-472.
64. Schmidt, H. Pyrolysis of oil sludge in a fluidised bed reactor / H. Schmidt, W. Kaminsky // *Chemosphere*. –2001. –№45.–P. 285-290.
65. Chang, C.Y. Major products obtained from the pyrolysis of oil sludge / C.Y. Chang, J.L. Shie, J.P. Lin, Ch.H. Wu, D.J. Lee, Ch.F.Chang // *Energy & Fuels*–2000. –№14.–P. 1176-1183.
66. Czernik, S. Overview 1364 of applications of biomass fast pyrolysis oil / S. Czernik, A.V. Bridgwater // *Energy & Fuels* –2004. –№18.–P. 590-598.
67. Chiaramonti, D. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass / D. Chiaramonti, A. Oasmaa, Y. Solantausta // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. –2007. –№11.–P. 1056-1086.
68. Appleton, T.J. Microwave technology for energy-efficient processing of waste / T.J. Appleton, R.I. Colder, S.W. Kingman, I.S. Lowndes, A.G. Read // *Applied Energy*. –2005.–№81.–P. 85-113.
69. Tan, W. Study on demulsification of crude oil emulsions by microwave chemical method / W. Tan, X. Yang, X. Tan // *Separation Science and Technology*. – 2007. –№42.–P. 1367-1377.
70. Fang, C.S. Microwave heating and separation of water-in-oil emulsion /C.S. Fang, P.M.C. Lai // *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*. – 1995. –№30.–P. 46-57.
71. Fortuny, M. Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsion / M. Fortuny, C.B. Z. Oliveira, R.L. F. V. Melo, M.Nele, R.C.C. Coutinho, A.F. Santos // *Energy & Fuels*–2007. – №21.– P. 1358-1364.
72. Ali, M.F. The role of asphaltenes, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields / M.F. Ali, M.H. Alqam // *Fuel*. –2000. –№79.–P. 1309-1316.
73. Virkutyte, J. Electrokinetic soil 1409 remediation - critical overview / J. Virkutyte, M. Sillanpaa, P. Latostenmaa // *Science of the Total Environment*. –2002. –№289.–P. 97-121.
74. Yang, L. Electro-kinetic dewatering of oily sludges / L. Yang, G. Nakhla, A. Bassi // *Journal of Hazardous Materials*. –2005. –№125.–P. 130-140.
75. Elektorowicz, M. Effect of electrical potential on the electro-demulsification of oily sludge / M. Elektorowicz, S. Habibi, R. Chifrina // *Journal of Colloid and Interface Science*. –2006. –№295.–P. 535-541.
76. Elektorowicz, M. Sustainable waste management: recovery of fuels from petroleum sludge / M. Elektorowicz, S. Habibi // *Canadian journal of civil engineering*. –2005. –№32.–P. 164-169.

77. Li, J. Ultrasonic de-sorption of petroleum hydrocarbons from crude oil contaminated soils / J. Li, X. Song, G. Hu, R.W. Thring // *Journal of environment Science and Health*. –2013. –№48. –P. 1378-1389.
78. Pilli, S. Ultrasonic pretreatment of sludge: A review / S. Pilli, et. al // *Ultrason. Sonochem.*–2011. –№18.–P. 1-18.
79. Chung, H.I. Ultrasonically enhanced electrokinetic remediation for removal of Pb and phenanthrene in contaminated soils / H.I. Chung, M. Kamon // *Engineering Geology*. –2005. –№77.–P. 233-242.
80. X. Yang, W. Tan, X. Tan, Demulsification of crude oil emulsion via ultrasonic chemical method / X. Yang, W. Tan, X. Tan // *Petroleum Science and Technology*–2009. –№27.–P. 2010-2020.
81. Swamy, K.M. Intensification of leaching process by dual-frequency ultrasound / K.M. Swamy, K.L. Narayana // *Ultrasonic Sonochemistry* –2001.–№8.–P. 341-346.
82. Kim, Y.U. Effect of ultrasound on oil removal from soils / Y.U. Kim, M.C. Wang // *Ultrasonic Sonochemistry* –2003. –№41.–P. 539-542.
83. Zhang, J. Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw / J. Zhang, J.Li, R.W. Thring, X. Hu, X. Song // *Journal of Hazardous Materials*. –2012. –№203-204.–P. 195-203.
84. Jin, Y.Q. Oil recovery from oil sludge through combined ultrasound and thermochemical cleaning treatment / Y.Q. Jin, X. Zheng, X. Chu, Y. Chi, J. Yan, K. Cen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*–2012. –№51.–P. 9213-9217.
85. Canselier, J.P. Ultrasound emulsification-an overview / J.P. Canselier, H. Delmas, A.M. Wilhelm, B. Abismail // *Journal of Dispersion Science and Technology*. –2007. –№23.–P. 333-349.
86. Scala, F. Fluidized bed combustion of alternative solid fuels / F. Scala, R. Chirone // *Experimental Thermal and Fluid Science*. –2004. –№28.–P. 691-699.
87. Zhou, L. Characteristics of oily sludge combustion in circulating fluidized beds / L. Zhou, X. Jiang, J. Liu // *Journal of hazardous materials*. –2009. –№170.–P. 175-179.
88. Liu, J. Co-firing of oil sludge with coal-water slurry in an industrial internal circulating fluidized bed boiler / J. Liu, X. Jiang, L. Zhou, H. Wang, X. Han // *Journal of Hazardous Materials*. –2009. –№167.–P. 817-823.
89. Wang, R. The slurring properties of slurry fuels made of petroleum coke and petrochemical sludge / R. Wang, J. Liu, F. Gao, J. Zhou, K. Cen // *Fuel Processing Technology*. –2012. –№104.–P. 57-66.
90. Sankaran, S. Experimental investigation on waste heat recovery by refinery oil sludge incineration using fluidised-bed technique / S. Sankaran, S. Pandey, K. Sumathy // *Journal of environmental science and health*. –1998. –№33.–P. 829-845.
91. Bhattacharyya, J.K. Treatment and disposal of refinery sludges: Indian scenario / J.K. Bhattacharyya, A.V. Shekdar // *Waste Management & Research*. –2003. –№21.–P. 249-261.
92. Al-Futaisi, A. Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman / A. Al-Futaisi, A. Jamrah, B. Yaghi, R. Taha //

Journal of Hazardous Materials. –2007. –№141.–P. 557-564.

93. Shiva, H. A new electrokinetic technology for revitalization of oily sludge/ The Department of Building,Civil, and Environmental Engineering. – Concordia University, Montreal, Quebec, Canada, 2004.–P. 29.

94. Malviya, R. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review / R. Malviya, R. Chaudhary // Journal of Hazardous Materials. –2006. –№137.–P. 267-276.

95. Боранбаева А.Н., Ақботаева Ж.М. Мұнай шламдары мен оларды қайта өңдеу әдістерін зерттеу және анализдеу//«Экологиялық мәдениет пен сананы қалыптастыру атты республикалық ғылыми-тәжірибелік конференциясының материалдары, 24 мамыр, 2019.-41-43б.

96. CHMIEL HORST DE Patent N 10022104. 2000.

97. Masaaki S. JP Patent N 2011084676. 2011.

98. Воробьев Н.Г., Аюпов Т.А., Даутов О.Ш., Петров А.В. Патент РФ № 2333418. 2007.

99. Морозов, Г.А. Микроволновые технологические комплексы с адаптивным управлением для обработки водонефтяных эмульсий/ Морозов Г.А., Анфиногентов В.И., Морозов О.Г., Румянцев Д.С./ Физика волновых процессов и радиотехнические системы. - Т. 10. - №3. - 2007. - С. 125-129.

100. Смолянов В.М. Ресурсосберегающие экологический чистые технологии утилизации нефтешламов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2002. № 8. С. 29-31.

101. Журавлев, А.П. Технология комплексной безотходной переработки нефтешламов Астраханского газоперерабатывающего завода (АГПЗ)/ А.П. Журавлев// Хим. техн. - 2005. -№11.- С.24-25.

102. Жаров, О.А. Современные методы переработки нефтешламов / О.А. Жаров, В.Л. Лавров // Экология производства. – 2004. – №5. – С. 43 – 51.

103. ГОСТ 17.4.3.01-83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. – М.: Изд-во стандартов, 2004. – 4 с.

104. ГОСТ 6258-85. Метод определения условной вязкости. – М.: Изд-во стандартов. – 2002. – 23 с.

105. Ягафарова, Г.Г. Экологическая биотехнология в нефтегазодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности: учеб. пособие / Г.Г. Ягафарова. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2001. – 214 с.

106. Genet, G. Bacterium livin in petroleum / G. Genet // Eng. and Biotechnol. Monit. – 1995. – 2, №3. – P. 65.

107. Стабникова, Е.В. Применение биопрепарата “Лестан” для очистки почвы от углеводородов нефти / Е.В. Стабникова, М.В. Селезнева, А.Н. Дульгеров, В.Н. Иванов // Прикладная биохимия и микробиология. – 1996. – Т.32. – №2. – С. 219 – 223.

108. Заявка РФ 2004112995. Препарат для ликвидации аварийных разливов нефти ЛАРН, способ его приготовления и применения / Г.Н. Позднышев, В.В. Король, А.Н. Котов // Опубл. 10.10.05. – 2005.

109. Янкевич, М.И. Биоремедиация природных и промышленных территорий с применением нефтеокисляющих препаратов / М.И. Янкевич, В.В.

Хадеева, К.В. Квитко, А.Б. Лизунов // Микробиология почв и земледелие: тез. докл. Всерос. конф. – СПб. – 1998. – С. 102 с.

110. Янкевич, М.И. Технология очистки нефтезагрязненных территорий с помощью биопрепаратов / М.И. Янкевич, В.В. Хадеева, А.С. Яненко // Освоение Севера и проблемы рекультивации: тез. докл. III Междунар. конф. – Сыктывкар, – 1996. – С. 236 – 237.

111. А.с. 1805097 СССР, МПК 5 C02F3/34, E02B15/04. Штамм бактерий *Rhodococcus erythropolis*, используемый для очистки воды и почвы от нефти и нефтепродуктов/ Г.Г. Ягафарова, И.Н. Скворцова, А.П. Зиновьев, И.Р. Ягафаров; Уфимский нефтяной институт. – №5015475; заявл. 06.12.91; опубл. 30.03.93.

112. Ягафарова, Г.Г. Испытания биопрепарата “Родотрин” для ликвидации нефтяных загрязнений на территории Татарстана / Г.Г. Ягафарова, Р.Н. Хлесткин, В.Б. Барахнина // Нефтехимия и нефтепереработка. – 1998. – №7 – С. 21 – 23.

113. Пат. РФ 2093478. Способ очистки почвы и воды от нефти, нефтепродуктов и полимерных добавок в буровой раствор / Г.Г. Ягафарова, Э.М. Гатаулина, М.Р. Мавлютов, А.И. Спивак, М.Ю. Абызгильдина // Опубл. 20.10.97. – 1997.

114. Пат. РФ 2126041. Штамм микромицета *Fusarium species 56* для очистки воды и почвы от нефти и нефтепродуктов/ Г.Г. Ягафарова, Э.М. Гатаулина, В.Б. Барахнина, И.Р. Ягафаров, А.Х. Сафаров // Опубл. 10.02.99. – 1999.

115. Лагутенко М.А., Литвинова Т.А., Косулина Т.П. Направления совершенствования технологии термического обезвреживания нефтесодержащих отходов // Научный журнал КубГАУ. – 2013 – № 93(09). Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2013/09/pdf/113.pdf>

116. Лapidус А.Л., Голубева И.А. Газовая сера в России: проблемы и перспективы / Газохимия. – № 3–4 (19–20), 2011. – М.: ЗАО «Метапроцесс», 2011. – С. 61 – 73.

117. Литвинова, Т.А. Экологические аспекты обезвреживания и утилизации углеводородсодержащих отходов нефтегазового комплекса: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08. – Краснодар, 2011. – 24 с.

118. Фетисов, Д.Д. Утилизация нефтешламов и древесных опилок путем использования в производстве топливных брикетов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08. – Пенза, 2013. – 22 с.

119. СП 2.1.7.1386-03. Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления.

120. Технология переработки сероводородсодержащего природного газа и конденсата / Под ред. В.И.Вакулина. – Оренбург. – 1990. – 96 с.

121. Жаров, О.А. Современные методы переработки нефтешламов / О.А. Жаров, В.Л. Лавров // Экология производства. – 2004. – №5. – С. 43 – 51.

122. Пивоварова, В.Ф. Переработка и использование маслосодержащих отходов металлургического производства / В.Ф. Пивоварова // Сталь. – 2002. – №2. – С. 90 – 91.

123. Соколов, Л.И. Регенерация нефтесодержащих отходов на машиностроительных предприятиях / Л.И. Соколов, А.Г. Козлова // Экология и промышленность России. – 2002 (февр.). – С. 8 – 11.
124. Пальгунов П.П. Утилизация промышленных отходов. М.: Стройиздат. 1990. 352с.
125. Аюпов Д.А., Потапова Л.И., Мурафа А.В., Фахрутдинова В.Х., Хакимуллин Ю.Н., Хозин В.Г. Исследование особенностей взаимодействия битумов с полимерами // Известия КазГАСУ. – 2011. – № 1 (15). – С. 140-146.
126. Руководство к практическим занятиям по микробиологии / Под ред. Н.С. Егорова. – М.: МГУ, 1995. – 224 с.
127. Пат. 4233584 ФРГ, МПК C10C3/00C, C10G1/04E. Hydrocarbon contg. inorganic sludge sepn.-esp. for treating settling pond sludge in bitumen prodn. from tar sands / Gossel Christian; Preussag Noell Wassertech // Оpubл. 16.09.93. – 1993.
128. Пат. РФ 2154515. Способ обработки нефтешламов / Е.Н. Сафонов, А.А. Калимуллин, В.А. Рыгалов, Д.М. Бриль, В.М. Фердман, Р.М. Тухтеев // Оpubл. 20.08.00. – 2000.
129. Заявка РФ 97101023. Способ обработки нефтесодержащих отходов (нефтешламов) / В.Н. Манырин, Г.Н. Позднышев, А.Г. Савельев // Оpubл. 10.04.99. – 1999.
130. Бакастова, Н.В. Решение проблем по переработке нефтешламов методом центробежной сепарации / Н.В. Бакастова // Экологическая и промышленная безопасность. – 2005. – №3 – С. 36 – 37.
131. Смыков, В.В. О проблеме утилизации нефтесодержащих отходов / В.В. Смыков, Ю.В. Смыков, А.И. Ториков // Экологическая и промышленная безопасность. – 2005. – №3 – С. 30 – 33.
132. Андресон, Р.К. Биотехнологические методы ликвидации загрязнений почв нефтью и нефтепродуктами / Р.К. Андресон // Обзор. информ. Сер. Защита от коррозии и охрана окружающей среды. – М.: ВНИИОЭНГ, 1993. – С. 24.
133. Каменщиков, Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. – М.: Изд-во Институт компьютерных исследований, регулярная и хаотическая динамика, 2005. – 268 с.
134. Хаустов, А.П. Охрана окружающей среды при добыче нефти / А.П. Хаустов, М.М. Редина. – М.: Дело. – 2006. – 552 с.
135. Балтернас, П.Б. Исследование поглощения нефтепродуктов / П.Б. Балтернас, В.И. Вайшис // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2004. – № 1. – С. 37–39.
136. Т.Губкина, К.Украинская, Н.Фокина, В.Миязин. Биотехнологический способ очистки воды и почвы от загрязнения нефтепродуктами. Современные проблемы загрязнения почв/ Международная научная конференция. –Москва. -2013г. – С. 1–4.
137. Векилов, Э.Х. Методы борьбы с разливами нефти и нефтепродуктов при освоении углеводородных ресурсов шельфа / Э.Х. Векилов // Газовая промышленность. – 2008. – Спец. выпуск. – С. 38 – 40.

138. Чугунов, В.А. Разработка и испытание биосорбента «Экосорб» на основе ассоциации нефтеокисляющих бактерий для очистки нефтезагрязненных почв / В.А. Чугунов // Прикладная биохимия и микробиология. – 2000. – Т.36. – № 6. – С. 661 – 665.
139. Сахабутдинов Р.З., Хамидуллин Р.Ф. Формирование и разрушение устойчивых водо-нефтяных эмульсий в промежуточных слоях. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. 2009. 60 с.
140. Ягафарова, Г.Г. Комплексная технология очистки нефтеш-ламов / Г.Г. Ягафарова, С.В. Леонтьева, А.Х. Сафаров [и др.] // Нефтепереработка-2008 : матер, междунар. науч.-практич. конф. - Уфа, 2008.-С. 330 - 331.
141. В.А.Гладких, Е.В.Королев, Д.Л.Хусид. Асфальтобетоны, модифицированные комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов. Технологии.Строительные материалы, оборудование, технологий XXI века. №3. -2015. .-С. 30-33.
142. Qinga Y, Yefeia W, Weia Z, Fulin Z (2008) The application of oily sludge in Chinese oil field. *J Petrol Sci Technol* 28:190–197
143. Lewandowski LH (1994) Polymer modification of paving asphalt binders. *J Rubber Chem Technol* 67:447–451
144. Котов, С.В. Влияние группового углеводородного состава гудронов на физикохимические свойства битумов / С.В. Котов, С.В. Леванова, З.Р. Мадумарова // Нефтехимия. – 2008. – Т.48, № 1. – С. 45-49.
145. Haddadi H, Joseph A, Tqygnjy D, Khosravi M (2007) Bitumen blends suitable for various coating applications. *J Color Sci Technol* 1:7–18.
146. Bissada A (1985) Rheological characteristics of sulfur-extended asphalts used for road pavements. *J Sulphur Res Dev* 9:2–14.
147. Kandhal PS (1982) Evaluation of sulphur-extended asphalt binders in bituminous paving mixtures. *J Assoc Asphalt Paving Technol* 51:2–14.
148. Filippis PD (1998) Sulphur-extended asphalt, reaction kinetics of H₂S evolution. *Fuel* 77:459–463
149. Miller L.J. (1981) A technical review of sulphur. *J Assoc Asphalt Paving Technol* 42:386–417.
150. Tayfur S, Ozen H, Aksoy A (2007) Investigation of rutting performance of asphalt mixtures containing polymer modifiers. *J Constr Build Mater* 21:328–331.
151. Airey GD (2004) Styrene butadiene styrene polymer modification of road bitumens. *J Mater Sci* 39:951–959.
152. Shirkavand Hadavand B, Aznavah Yazdi E (2011) Modified asphalt coatings. *Polysulfde Polymer Sci Polymer Chem J* 3:241–249.
153. Yildim Y (2007) Polymer modified asphalt binders. *J Constr Build Mater* 21:66–72.
154. Chang CY, Shie JL, Lin P, Wu CH, Lee DJ, Chang CF (2000) Major products obtained from the pyrolysis of oil sludge. *J Energy Fuel* 14:2145–2156.
155. Chen JS, Huang CC (2007) Fundamental characterization of SBS—modified asphalt mixed with sulfur. *J Appl Polym Sci* 103:2817–2825.

156. Mozafari S, Tchoukov P, Mozafari A, Atias J, Czarnecki J, Nazemifard N (2015) Effect of asphaltene aggregation on rheological properties of diluted Athabasca bitumen. *Energy Fuels* 29:5595–5599.
157. Mozafari S, Tchoukov P, Mozafari A, Atias J, Czarnecki J, Nazemifard N (2017) Capillary driven flow in nanochannels—application to heavy oil rheology studies. *Colloids Surf A* 513:178–187.
158. Frank, J. Tank-based bioremediation of petroleum waste sludges / J. Frank, P.E. Castaldi // *Environmental Progress*. –2003. –№22.–P. 25- 36.
159. Электронный ресурс: Типы биореакторов, конструкция, детали, области применения, ограничения (microbiologynote.com).13.01.2023.
160. Pat. 6652752 US, Biodegradation of oil sludge / Ward O.P., Singh A.; publ. 2003.
161. Bassam, M. Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge / M. Bassam, N.B. Mohammed // *Journal of Hazardous Materials*. – 2005. –№120.–P. 127-134.
162. Ward, O. Accelerated biodegradation of petroleum hydrocarbon waste / O. Ward, A. Singh, J. van Hamme // *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*. –2003. –№30.–P. 260-270.
163. Rahman, K.S.M. Enhanced bioremediation of n-alkane in petroleum sludge using bacterial consortium amended with rhamnolipid and micronutrients / K.S.M. Rahman, T.J. Rahman, Y. Kourkoutas, I. Petsas, R. Marchant, I.M. Banat. // *Bioresource Technology*–2003. –№90.–P. 159-168.
164. Rajaković, V. Separation of water-in-oil emulsions by freeze/thaw method and microwave radiation / V. Rajaković, D. Skala // *Separation and Purification Technology*. –2006. –№49.–P. 192-196.
165. Shie, J.L. Oxidative thermal treatment of oil sludge at low heating rates / J.L. Shie, J.P. Lin, Ch.Y. Chang, Ch.H. Wu, D.J. Lee, Ch.F. Chang, Y.H. Chen // *Energy & Fuels*–2004. –№18.–P.1272-1281.
166. Курочкин, А.К. Нефтешламы - ресурсное сырье для производства светлых моторных топлив и дорожных битумов / А.К. Курочкин [и др.] // *Сфера нефтегаз*. - 2010. - №4. - С.72-75.
167. Иманбаев Е.И., Серикбаева А.К., Бусурманова А.Ч., Аккенжеева. К вопросу применения нефтешламов при модификации битума // *Международная научно-практическая конференция «Наука и образование: теория и практика», г. Нефтекамск, Республика Башкортостан*. -17.12.2020,-с.79-83.
168. Боранбаева А.Н. Өзен мұнай шламдарының физика-химиялық қасиеттерін зерттеу және оларды биоөңдеу// *Ғылым қызметкерлері күніне арналған ғылыми-тәжірибелік онлайн-конференциялардың материалдар жинағы*, Т.ІІ, -Ақтау, 17-29 сәуір, 2020.-203б.
169. Магриб, А.Б. Технологии переработки нефтешламов с получением товарных продуктов // *Мир нефтепродуктов*. - 2003. - №3. - С.24-26
170. Серикбаева А.К., Боранбаева А.Н., Хисметуллина А.М. Исследование амбарной нефти // *Интернаука: электрон. научн. журн*. 2021. № 16(192). – часть 1. - С. 90-92.

171. Серикбаева А.К., Иманбаев Е.И., Боранбаева А.Н. Исследование физико-химических составов нефтешлама // Международная научно-практическая конференция «Каспий в XXI веке: региональные и глобальные проблемы, сотрудничество и безопасность», 25 декабря, 2020 - 235б.
172. Серикбаева А.К., Иманбаев Е.И., Боранбаева А.Н., Бусурманова А.Ш., Аккенжеева А.Ш. Снижение нагрузки на окружающую среду с утилизацией нефтешламов на дорожный битум // Экология промышленного производства: -межотраслевой научно-практический журнал.,-Москва, №1(117),2022.13-17с.
173. Н.К. Надиров Высоковязкие нефти и природные битумы. В 5 т. Т.3 Нетрадиционные методы переработки. – Алматы: Ғылым, 2001. 415 с.
174. Elektorowicz, M. Removal of heavy metals from oil sludge using ion exchange textiles / M. Elektorowicz, Z. Muslat // Environmental Technology–2008. – №29. –Р. 393-399.
175. Abbas, S. The dematallization of residual fuel oil and petroleum residue / S. Abbas, Z.T. Maqsood, M.F. Ali // Petroleum Science and Technology –2010.– №28.– Р. 1770-1777.
176. Mahboobeh, N. Vanadium recovery from oil refinery sludge using emulsion liquid membrane technique / N. Mahboobeh, S. Mansooreh, K. Ali // International journal of chemical and environmental engineering –2012. –№3.–Р. 149-152.
177. Audrone, Z. Impact of heavy metals on the oil products biodegradation process / Z. Audrone, J. Viktorija // Waste Management & Research –2008. –№26.– Р. 500-507.
178. Т.Даугалиева, Е.В. Кухар, Т.Ш. Исанов. Результаты NGS-секвенирования консорциума микроорганизмов нового пробиотического препарата// В сб. Актуальные проблемы биоразнообразия и биотехнологии: мат. Межд. научно-практ. конф., посвящ. Году молодежи в РК. – Нур-Султан, 2019. – С. 78-79.
179. Кенжетаев Г.Ж. Ахмеджанов Т.К. Диханова Ж. К вопросу извлечения сливных нефтяных отходов из амбаров-накопителей. // Материалы семинара-совещания «Инновационный потенциал Мангистауской области». Актау-2005. 13.12.05. С 150-160.
180. Богданов Н.Ф. Физико-химические основы процесса кристаллизации и отложения парафина. Тр. ГрозНИИ. «Проблемы переработки нефти» Гостехиздат. 1940 с. 26-29.
181. Боранбаева А.Н.,Серикбаева А.К., Хисметуллина А.М. К вопросу растворимости парафинов в нефти // Современная наука: актуальные вопросы, достижения и инновации, сборник статей XIX международной научно-практической конференции. В 2ч. Ч.1.– г.Пенза. -2021. -264-266с.
182. ГОСТ 03.23.1.03-78. Методы определения массовой доли парафина в нефти. С изменениями и дополнениями.
183. Переверзев А.Н.Депарафинизация нефти в промысловых трубах. Гостоптехиздат., М.: Недра. 1997. -112 с.
184. Фокеев В.М., Иванов В.С. Методы борьбы с отложениями

- парафина в отечественной и зарубежной практике. ВНИИ, № 5. 2002. -101 с.
185. Vassanasak L., Pawinee Ch. Decolorization of molasses melanoidins and palm oil mill effluent phenolic compounds by fermentative lactic acid bacteria // *Journal of environmental Sciences*. 2010. № 22 (8). P. 1209–1217
186. Pleshakova E.V. Introduction of oil-oxidizing microorganisms into polluted soil: problems and prospects. // *Izvestiya Saratovskogo universiteta*. 2011. № 2. С. 102-111
187. Das N., Chandran P. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview // *Biotechnol Res. Int*. 2011. № 2. P. 1–13
188. Silva F.S., Almeida D.G., Rufino R., Luna J., Santos V.A., Sarubbo L.A. Applications of biosurfactants in the petroleum industry and the remediation of oil spills // *Int. J. Mol. Sci*. 2014. №15. P. 12523–12542.
189. Liu W., Luo Y., Teng Y., Zhengao L., Lena Q. Bioremediation of oily sludge-contaminated soil by stimulating indigenous microbes // *Environ Geochem Health*. 2010. №32. P. 23–29.
190. Saha R.C., Reza, A., Hasan, M.S. A review –bioremediation of oil sludge contaminated soil // *International Conference on Environment Pollution and Prevention*. 2019. № 96. P. 6-11.
191. Hassan Gh., Hamid M., Seyed Mohammad M.D. Evaluation of heavy petroleum degradation using bacterial-fungal mixed // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018. № 164. P. 434-439.
192. Патент РК №35149. Консорциум микроорганизмов *Lactobacillus* spp. УМВК-1Т, используемый для получения биопрепаратов/Исанов Т.Ш., Кухар Е.В., Шерьязданова Т.Т., Исанов М.Ш. Оpubл.18.06.2021, бюл.№2020/0135.1
193. A.N. Boranbaeva, G.Zh. Kenzhetaev. Study of the deposition of paraffin from crude oil, and the selection of solvent extraction method/ *Каспий в XXI веке: региональные и глобальные проблемы, сотрудничество и безопасность», посвященную 70-летию профессора, доктора технических наук Кенжетаева Г.Ж. –Актау, 23 декабря, 2020. -91-96с.*
194. П.А.Таңжарықов, З.М.Керімбекова, Н.Б.Ермуханова, А.А.Ташимова. Мұнай қалдықтары мен радиоактивтік заттармен ластанған топырақты тазалау үлгілері. *Нефть и газ: Экология*. -2021.№1(121). -118-129б.
195. E.J. Guttierz et.al. *Pseudomonas fluorescens*: A Bioaugmentation Strategy for Oil-Contaminated and Nutrient-Poor Soil. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 17(19). -2020.p.2-14.
196. Kenzhetaev G.Zh., Suleimenova N.Sh., Permyakov V.N., Nurbayeva F.K. Investigation into the Physico-Chemical Properties of Soils of Caspian Sea Coastal Areain Mangystau Province // *Oriental journal of chemistry*. 2014. V. 30. No. 4. P. 1631-1638.
197. Kumari S., Regar R.K., Manickam N. Improved polycyclic aromatic hydrocarbon degradation in a crude oil by individual and a consortium of bacteria // *Bioresource Technology*. 2018. V. 254. P.174-179.
198. Xu X., Liu W., Tian S., Wang W., Qi Q., Jiang P., Gao X., Li F., Li H. Yu H., *Petroleum Hydrocarbon-Degrading Bacteria for the Remediation of Oil*

Pollution Under Aerobic Conditions: A Perspective Analysis // *Frontiers in Microbiology*. 2018. № 9. P. 2885-2891.

199. Pleshakova Ye.V., Belyakov A.Yu., Deev D.V. Characteristics of Hydrocarbon Degradation by Bacteria Isolated from Drill Cuttings // *Biology Bulletin*. 2018. Vol. 45. Issue 10. P.1174–1181.

200. L. Boqun J., Meiting L., Jinpeng W., Wentao X, Xiaojing L. Isolation, identification, and crude oil degradation characteristics of a high-temperature, hydrocarbon-degrading strain// *Marine Pollution Bulletin*. 2016. Volume 106, Issues 1–2. P. 301-307.

201. Röling W.F., Head I.M., Larter S.R. The microbiology of hydrocarbon degradation in subsurface petroleum reservoirs: perspectives and prospects // *Research Microbiology*. 2003. V. 154. Issue 5. P. 321-328.

202. Патент РК №35103. Мұнаймен ластанған топырақты биоремедиациялау тәсілі /Исанов Т.Ш., Кенжетаев Г.Ж., Боранбаева А.Н., Койбакова С.Е., Сырлыбекқызы С., Исанов М.Ш., Шерьязданова Т.Т., Куандыков Б.М. Оpubл.04.06.2021, бюл.№2020/0141.1

203. Hepziba S., Shabnam M., Sriswarna S., Ramani K. Enhanced biodegradation of hydrocarbons in petroleum tank bottom oilsludge and characterization of biocatalysts and biosurfactants // *Journal of Environmental Management*. 2018. № 220. P. 87-95.

204. Боранбаева А.Н.,Сырлыбекқызы С., Кенжетаев Г.Ж., Баямирова Р.У. Серикбаева А.К. Remediation of soils contaminated with oil with a biological product with immobilization of bacteria by carriers from local soils//*IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Volume 1043, International Scientific and Practical Conference "Environmental Problems of Food Security" 21/02/2022 - 22/02/2022 Voronezh, Russia, Citation A N Boranbayeva et al 2022 *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 1043. p.1-8

205. Боковикова Т.Н., Шпербер. Е.Р. Использование нефтешламов при строительстве дорог // *Экология и промышленность России: Научно-технический журнал*. – 2010. – № 4. – С. 34-35.

206. Давыдова Л.С., Тагасов В.И. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде: учебное пособие // – М.: Изд-во РУДН, 2004. – 263 с.

207. Дикинис А.В., Илларионов А.В., Шилов Д.В. Аспекты выбора технологий обезвреживания и утилизации опасных отходов // *Экология и промышленность России*. – 2010. – № 11. – С. 52-55.

208. Интернет ресурс: <https://lsm.kz/kak-v-kazahstane-razbirayutsya-s-neftyanyumi-othodami>. Дата обращения:17 ноября 2020г.

209. Юшков Б.С., Минзуренко А.А. О применении отходов нефтяной отрасли в дорожном строительстве // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. – 2010. – № 6. – С. 41-45

210. Бухгалтер Э.Б., Голубева И.А., Лыков О.П., Мазлова Е.А., Мещеряков С.В. Экология нефтегазового комплекса: учебное пособие в 2 т. Т.1. // – М.: Изд-во: Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003. – 416 с.

211. Y.Imanbayev, T.J. A.Boranbayeva, A.Akkenzheyeva, A.Bussurmanova, A.Serikbayeva. Preparation of polymer bitumen binder based on mixtures of

petroleum products in the presence of a stabilizer // Processes,-Vol.9, Issue 1, -2021- p.182.

212. I.A. Al Zubaidy, A.K. Al-Tamimi. Production of sustainable pavement with oil sludge. Road Materials and Pavement Design. – Vol. 15, Issue 3. – 2014. – P. 691-700.

213. L.J. da Silva, F.C. Alves, F.P. de França. A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. Waste Management & Research. – Vol. 30 (10). – 2012. – P. 1016-1030.

214. Боранбаева А.Н., Иманбаев Е.И., Серикбаева А.К., Бусурманова А.Ч., Аккенжеева А.Ш. Получение битумов с применением промышленных нефтяных шламов // Технологии нефти и газа (научно-технологический журнал), «Экология», –Москва, №1,2022.46-48с.

215. Патент РК №36090. Способ утилизации нефтешламов с получением полимерно- модифицированных битумов / Иманбаев Е.И., Серикбаева А.К., Боранбаева А.Н., Аккенжеева А.Ш., Бусурманова А.Ч., Бурханбеков К.Е., Изтлеу Н.Н., Мусабеева Ж.Г., Сыдыков С.У. Оpubл.10.02.2023, бюл.№2022/0016.1

216. Fatemi, S.M. and B.Y. Jamaloei, Preliminary considerations on the application of toe-to-heel steam flooding (THSF): Injection well–producer well configurations/ S.M. Fatemi, B.Y. Jamaloei//Chemical Engineering Research and Design.-2011. -№89(11).-P. 2365-2379.

217. A.Serikbayeva, A.Boranbayeva M.Abdibattayeva, F. Nurbayeva, S.Cherkeshova, A Mirzabekova. Minimization of the Negative Environmental Impact of Oil Sludge by Using it in the Production of Bitume. Sciendo: Environmental and Climate Technologies 2022, vol. 26, pp.1337-1349.

218. T.B. Moghaddam, M. Soltani, M.R. Karim. Evaluation of permanent deformation characteristics of unmodified and Polyethylene Terephthalate modified asphalt mixtures using dynamic creep test. Materials & Design. – Vol. 53. – 2014. – P. 317-324

219. E. Karami, T. Jafari Behbahani Upgrading Iranian petroleum sludge using polymers // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology (2018) 8:1319–1324 <https://doi.org/10.1007/s13202-017-0416-1>)

ҚР өнертабысқа патенті №35103 "Мұнаймен ластанған топырақты биоремедиациялау тәсілі"



ҚР өнертабысқа патенті №36090 "Мұнай шламдарын полимерлі модификацияланған битум алу арқылы залалсыздандыру тәсілі"

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 36090

ӨНЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION



(21) 2022/0016.1



(22) 17.01.2022



(45) 10.02.2023

(54) Мұнай шламдарын полимерлі модификацияланған битум алу арқылы залалсыздандыру тәсілі
Способ утилизации нефтешламов с получением полимерно-модифицированных битумов
Method of utilizing oil sludge to produce polymer-modified bitumens

(73) «Ш.Есенов атындағы Каспий технологиялар және инженеринг университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)
Некоммерческое акционерное общество «Каспийский университет технологий и инженеринга имени Ш.Есенова» (KZ)
«S. Yessenov Caspian University of Technologies and Engineering» Non-profit Joint-Stock Company (KZ)

(72) Иманбаев Ержан Иманбайұлы (KZ) Imanbayev Yerzhan Imanbayuly (KZ)
Серикбаева Акмарал Кабылбековна (KZ) Serikbayeva Akmaral Kabyzbekovna (KZ)
Боранбаева Асия Нурлыбаевна (KZ) Boranbayeva Assiya Nurlubayevna (KZ)
Аккенжеева Анар Шынабаевна (KZ) Akkenzheeva Anar Shynabaevna (KZ)
Бусурманова Аккенже Чаншаровна (KZ) Busumanova Akkenzhe Chansharovna (KZ)
Бурханбеков Кайрат Едилбекович (KZ) Burkhanbekov Kairat Edilbekovich (KZ)
Изтелеу Нурлан Нахимжанұлы (KZ) Izteleu Nurlan Nakimzhanuly (KZ)
Мұсабекова Жансая Ғабиденқызы (KZ) Musabekova Zhansaya gabidenkyzy (KZ)
Сыдықов Серик Умирбекович (KZ) Sydykov Serik Umirbekovich (KZ)



ЭЦҚ кол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

Н. Әбілқайыров
Н. Абулкаиров
N. Abulkairov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ директорының м.а.
И.о. директора РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Executive director of RSE «National institute of intellectual property»

Сынақ актiсi. "AllMeу integrated" ЖШС амбар мұнайын тазарту сынақтарының нәтижелерi



АКТ

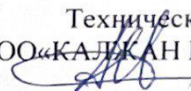
Опытно-промышленного испытания и экспериментальных лабораторных исследований по очистке загрязненной амбарной нефтью почвы по инициативному проекту на тему: «Очистка нефтешлама и загрязненной амбарной нефтью почв» со степенью очистки до 89 % и полного устранения запаха углеводородов с возможностью использования очищенной почвы для высаживания растений в сельском хозяйстве и очищенного бурового шлама изготовления дорожных плит и строительных материалов. Мы, нижеподписавшиеся, представители ТОО «AllMeу integrated» и Каспийского государственного университета технологий и инжиниринга имени Ш. Есенова, в лице научного руководителя проекта, доктора технических наук, профессора Г.Ж. Кенжетаяна, в лице генерального директора ТОО «AllMeу integrated» А.У. Сатханов, инженера доктора PhD Е.И. Иманбаева и лаборанта А. Боранбаевой составили настоящий акт в том, что были проведены опытно-промышленного испытания по очистке загрязненной амбарной нефтью почв и нефтешлама. По результатам испытания, достигнуты следующие результаты: уровень устранения запаха углеводородов составил 83 %, степень очистки почвы от нефти 89 %.

В работе применялся биорегулятор Биохил-Ойл и эффективные микроорганизмы (ЭМ) Шер-Ойл научно-производственное предприятие «Алтай-Агро-Фарм». Образцы эмульсии и очищенной почвы направлены в аналитическую лабораторию ТОО «Кен-Сарь». После выдачи лабораторией результатов анализов, будет исследована возможность использования очищенной почвы и нефтешлама по указанному выше назначению.

Генеральный директор ТОО «AllMeу integrated»	20.05.2019		А.У. Сатханов
Научный руководитель проекта Д.т.н., профессор	20.05.2019		Г.Ж. Кенжетаяев
Инженер доктор PhD	20.05.2019		Е.И. Иманбаев
Главный специалист	20.05.2019		А.К. Серикбаева
Лаборант	20.05.2019		А. Боранбаева

ҚОСЫМША Г

Сынақ актісі. "Қалжанқұрылыс" ЖШС өндіріс қалдықтарын қайта өңдеу кешенінде тәжірибелік-өндірістік сынақ нәтижесі

Утверждаю
Технический директор
ТОО «КАЛЖАН КУРЫЛЫС»

М.Жанкеев
« 06 » 12 2019г.

АКТ

о проведении производственных испытаний по применению универсальной микробиологической культуры для очистки почв от нефти

Мы, нижеподписавшиеся, технический директор ТОО «Калжан Курылыс» Жанкеев М., генеральный директор ТОО «Алтай Агро Фарм ЛТД» Исанов Т.Ш., д.т.н., профессор кафедры «ЭХИ», Каспийского государственного университета имени Ш. Есенова Кенжетаяев Г.Ж., докторант специальности «6D080600-Экология» Боранбаевой А.Н. составили настоящий акт в том, что выполнена апробация действия биопрепарата *Lactobacillus* spp. UMBK-1T (универсальная микробиологическая культура), на процессы деструкции углеводов в загрязненных нефтью почвах.

Экспериментальные исследования процесса очистки почв, выполнены, в условиях комплекса (полигона переработки нефтедобычи) 4 декабря 2019 г.

Были использованы нефтезагрязненные почвы (НЗП) и нефтешламы.


Результаты полевых экспериментов, по очистке НЗП и нефтешламов показали, что универсальные микробные штаммы биопрепарата UMBK-1T, способны эффективно утилизировать углеводороды всех фракций нефти, с высоким содержанием парафина. Обоснованные результаты экспериментов, по степени очистки почв и нефтешламов, а также эффективности действия препарата UMBK-1T будут представлены, после завершения аналитических исследований в аккредитованной лаборатории.

Подписи:


/ Технический директор
ТОО «Калжан Курылыс»

 Жанкеев М.


Генеральный директор
ТОО «Алтай Агро Фарм»

 Исанов Т.Ш.

Д.т.н., профессор
Кафедры «ЭХИ»

 Кенжетаяев Г.Ж.

Докторант специальности
6D080600-«Экология»

 Боранбаева А.Н.

Физико-химическое свойства амборная нефти после очистки
«15» мамыр / май 2019ж / г.

Сұрыптау орны / Место отбора: Отдел экология
 Сұрыптау күні / Дата отбора: 15.05.2019ж / г.
 Сынама көлемі / Объем пробы: 0.3 литр / 0.3 литра
 Талдау өткізілген күні / Дата проведения анализа: 15.05.2019ж / г.

№ п/п	Параметрлердің атауы / Наименование параметров	Сынау әдісінің нормативтік құжаты / Нормативный документ на метод испытаний	Сынақ нәтижесі / Результат испытаний	Өлшем бірлігі / Единица измерения
1	Температурсы 20 ⁰ С дағы мұнай тығыздығы / Плотность нефти при температуре 20 ⁰ С,	ҚР СТ 2.153-2008/ СТ РК	920,3	кг/м ³
	Температурасы 15 ⁰ С дегі мұнай тығыздығы / Плотность нефти при температуре 15 ⁰ С,	ҚР СТ 2.153-2008/ СТ РК	924,1	кг/м ³
2	Судың массалық құрамы / Массовое содержание воды	ГОСТ 2477-65	0,00	% масс
3	Хлорлы тұздардың шоғырлануы / Концентрация хлористых солей	ГОСТ 21534-76	21,5	мг/дм ³
4	Қаныққан бу қысымы / Давление насыщенных паров	ГОСТ 1756-2000	-	кПа
5	Күкірттің массалық құрамы / Массовое содержание серы	ГОСТ Р 51947	1,19	% масс.
6	Механикалық қоспалардың массалық құрамы / Массовое содержание механических примесей	ГОСТ 6370-83	0,0025	% масс.
7	Акқыштық кемуінің температурасы / Температура потери текучести	ГОСТ 20287-91	-6.0	°С
8	Кинематикалық тұтқырлық / Вязкость кинематическая 50 ⁰ С дегі / при	ГОСТ 31391-2009	140,4	мм ² /сек
9	Фракциялардың шығуы / Выход фракций:	ГОСТ 2177-99		
	200 ⁰ С дейін / до		21,5	% об
	300 ⁰ С дейін / до		38,2	% об
10	Күкіртті сутектің массалық құрамы / Массовое содержание сероводорода	ҚР СТ 1473-2005/ СТ РК	0,0	млн ⁻¹ (ppm)
11	Метил және этилмеркаптандардың массалық құрамы / Массовое содержание метил - и этилмеркаптанов	ҚР СТ 1473-2005/ СТ РК	0,0	млн ⁻¹ (ppm)
12	Хлорорганикалық қосындылардың құрамы / Содержание хлорорганических соединений	ҚР СТ 1529-2006/ СТ РК	0,0	млн ⁻¹ (ppm)

Талдау «Кен-Сары» ЖШС, «Арыстан» кен орнының химиялық зертханасында жүргізілді. / Анализ проведен в химической лаборатории ТОО «Кен-Сары», месторождение «Арыстановское».

Испытание проводили/ Сынаудан өткізгендер:

Зертханашы/ Лаборант:

Хим.зертхананың меңгерушісі/ Заведующий хим. лабораторией:



Оралов Ж.

Копесов Т.

Паспорт
«14» маусым / июнь 2019ж / г.

Сұрыптау орны / Место отбора: Отдел экология
 Сұрыптау күні / Дата отбора: 11.06.2019ж / г.
 Сынама көлемі / Объем пробы: 3 литр / 3 литра
 Талдау өткізілген күні / Дата проведения анализа: 11.06-14.06.2019ж / г.

№ п/п	Параметрлердің атауы / Наименование параметров	Сынау әдісінің нормативтік құжаты/ Нормативный документ на метод испытаний	Сынақ нәтижесі/ Результат испытаний	Өлшем бірлігі/ Единица измерения
1	Температурсы 20 ⁰ С дағы мұнай тығыздығы/ Плотность нефти при температуре 20 ⁰ С,	ҚР СТ 2.153-2008/ СТ РК	923,6	кг/м ³
	Температурасы 15 ⁰ С дегі мұнай тығыздығы/ Плотность нефти при температуре 15 ⁰ С,	ҚР СТ 2.153-2008/ СТ РК	926,9	кг/м ³
2	Судың массалық құрамы/ Массовое содержание воды	ГОСТ 2477-65	33,6	% масс
3	Хлорлы тұздардың шоғырлануы/ Концентрация хлористых солей	ГОСТ 21534-76	5380,7	мг/дм ³
4	Қаныққан бу қысымы/ Давление насыщенных паров	ГОСТ 1756-2000	-	кПа
5	Күкірттің массалық құрамы / Массовое содержание серы	ГОСТ Р 51947	1,24	% масс.
6	Механикалық қоспалардың массалық құрамы / Массовое содержание механических примесей	ГОСТ 6370-83	0,25	% масс.
7	Акқыштық кемуінің температурасы/ Температура потери текучести	ГОСТ 20287-91	-8,0	⁰ С
8	Парафиннің массалық құрамы/ Массовое содержание парафина	ГОСТ 11851-85	5,3	% масс.
9	Фракциялардың шығуы/ Выход фракций:	ГОСТ 2177-99		
	200 ⁰ С дейін / до		26,3	% об
	300 ⁰ С дейін / до		43,5	% об

Талдау «Кен-Сары» ЖШС, «Арыстан» кен орнының химиялық зертханасында жүргізілді. / Анализ проведен в химической лаборатории ТОО «Кен-Сары», месторождение «Арыстановское».

Испытание проводили/ Сынаудан өткізгендер:

Зертханашы/ Лаборант:

Хим.зертхананың менгерушісі/ Заведующий хим. лабораторией:



Нурбаев А.

Аманжолов Ж.

ҚОСЫМША Д

Мұнай қалдықтарының сынамаларын сынақтау нәтижелері

ин-см цнли-10-23



ЦЕНТР НАУЧНЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ Филиал ТОО «КМГ Инжиниринг» «КазНИПИмұнайгаз»

г. Ақтау, микрорайон 35, здание 6
тел.: 8(7292) 470 290 (внутр.3116)
факс: 8(7292) 470 280

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ

от 12 марта 2020 г.

Испытательная лаборатория исследования нефти и нефтепродуктов

Заявитель: Каспийский государственный университет технологий и инжиниринга
имени Ш. Есенова

Договор: По заданию руководства

Объект испытания: Водонефтяная эмульсия

Идентификационный код пробы: -

Дата поступления проб в лабораторию: 11.03.2020 г.

Дата отбора проб: -

Дата проведения испытания: 11.03.2020 г.

Место отбора: Пробы №1, №2

Цель испытания: Определение состава

Условия окружающей среды: T= 23,8 °C, относительная влажность 67 %, давление 103,0 кПа;

№ п/п	Наименование показателя	Метод испытания	Единица измерения	Результаты	
				№1	№2
1.	Содержание воды	ГОСТ 1314	%	11,5	8,4
2.	Содержание нефтепродуктов	-	%	75,8	76,6
3.	Содержание осадка	-	%	12,7	15,0

Заведующий лабораторией

Ведущий инженер

Инженер



А. Тарбанов

Б. Серкебаева

Ж. Уалиханова

Результаты испытания распространяются только на образцы, подвергнутые испытанию.
Перепечатка протокола испытаний без разрешения Лаборатории запрещена.

1 из 1

Сертификаттар

